



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

LITHIUM - IONTOVÝ AKUMULÁTOR: ZÁPORNÉ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY ZALOŽENÉ NA GRAFITU

LITHIUM-ION BATTERY: NEGATIVE ELECTRODE MATERIALS BASED ON GRAPHITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Vencelides

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2018

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Lukáš Vencelides

ID: 182869

Ročník: 3

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Lithium - iontový akumulátor: Záporné elektrodové materiály založené na grafitu

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte problematiku lithium-iontových akumulátorů, zaměřte se na jejich vývoj, technologie a používané materiály. Seznamte se s operačním principem lithium-iontových akumulátorů, s jejich charakteristickými vlastnostmi, výhodami a nevýhodami. Věnujte důraz na zápornou elektrodu (anodu) v lithium-iontovém akumulátoru, seznamte se detailně s její funkcí a elektrochemickým chováním. Změřte a vyhodnoťte kapacitní charakteristiky vybraných vzorků přírodního grafitu. Popište jejich elektrochemické vlastnosti, najděte korelaci mezi elektrochemickými a strukturními vlastnostmi daných grafitových materiálů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 31.5.2018

Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá problematikou lithium-iontových akumulátorů. V práci je popsána historie vývoje lithium-iontových akumulátorů, aktuální komerčně dostupné a vyvíjené typy. Práce se detailně věnuje popisu charakteristických vlastností a operačního principu lithium-iontových akumulátorů s důrazem na zápornou elektrodu a záporné elektrodové materiály. Cílem práce je technologická a elektrochemická charakterizace záporných elektrodových materiálů na bázi grafitu. V práci jsou použity dva typy přírodního grafitu, oba dva typy jsou potenco-galvanisticky analyzovány z pohledu kapacitních a proudových charakteristik.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium, akumulátor, grafit, záporná elektroda, interkalace, lithium-ion

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the issues related to the lithium-ion batteries. The history of development of lithium-ion batteries, current commercially available and developed types are described in the thesis. The thesis deals in detail with the description of the characteristics and operating principle of lithium-ion accumulators with emphasis on negative electrode and negative electrode materials. The goal of the thesis is technological and electrochemical characterization of graphite negative electrode materials. Two types of natural graphite are used in the thesis, both are potenti-galvanistically analyzed from the point of view of capacitance and current characteristics.

KEYWORDS

Lithium, accumulator, graphite, negative electrode, intercalation, lithium-ion

VENCELIDES, L. *Lithium - iontový akumulátor: Záporné elektrodové materiály založené na grafitu* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 60 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Lithium iontový akumulátor: elektrodové materiály založené na grafitu jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

1	Úvod do lithium-iontových akumulátorů	6
1.1	Historie lithium-iontových akumulátorů	6
1.2	Lithium jako prvek.....	6
1.3	Typy li-ion akumulátorů a porovnání s ostatními typy baterií	7
1.4	Výhody lithium-iontových akumulátorů	8
1.5	Nevýhody lithium-iontových akumulátorů.....	9
2	Materiály pro zápornou elektrodu	10
2.1	Přírodní grafit.....	10
2.1.1	Vločkový grafit	10
2.1.2	Žilní grafit	11
2.1.3	Amorfní grafit	12
2.1.4	Expandovaný grafit.....	12
2.2	Syntetický grafit.....	13
2.3	Kovové lithium (Li-metal).....	15
2.4	Lithium titanát (LTO-lithium titan oxide)	16
2.5	Křemík	17
3	Operační princip lithium-iontového akumulátoru	18
4	Skladba li-ion akumulátoru	20
4.1	Separátor	20
4.2	Elektrolyt	20
5	SEI vrstva (solid electrolyte interface layer)	22
6	Interkalace lithných iontů do grafitu a sloučenina LiC₆	23
7	Výroba elektrod a elektrochemická měření	25
7.1	Příprava elektrodové hmoty	27
7.2	Nanášení elektrodové hmoty	29
7.3	Vysekávání elektrod	29
7.4	Lisování elektrod	30
7.5	Sušení elektrod.....	31
7.6	Sestava elektrochemické cely	32

7.7	Měřicí metody.....	33
7.7.1	Cyklická voltametrie (CV).....	34
7.7.2	Galvanostatické cyklování (GCPL).....	34
7.8	Měření CV charakteristik.....	35
7.9	Galvanostatické cyklování GCPL.....	37
8	Zhodnocení naměřených výsledků	48
9	Závěr	49
	Literatura	50
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	53
	Seznam obrázků	54
	Seznam tabulek	56
	Příloha A : Datasheet 280h	57
	Příloha B : Datasheet 3806	58

1 ÚVOD DO LITHIUM-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ

1.1 Historie lithium-iontových akumulátorů

První pokusy s lithiovými bateriemi byly prováděny již v roce 1912 pod vedením G. N. Lewise. Avšak komerčně se začaly lithiové baterie vyrábět až v sedmdesátých letech. Tyto baterie byly ale nedobíjitelné a byly založeny na kovovém lithiu. Vyráběly se ve formě knoflíkových baterií a používaly se například v menších elektrických zařízeních jako jsou kalkulátory a hodinky. Kovové lithium se používalo jako materiál pro zápornou elektrodu, ale jeho nevýhodou je vysoká nestabilita. V osmdesátých letech bylo zjištěno, že při používání dobíjitelných baterií, které měly zápornou elektrodu z kovového lithia, se na anodě tvořily jehličky. Tyto jehličky pak perforovaly separátor a způsobovaly zkraty v akumulátoru. Zkraty způsobovaly zvýšení teploty akumulátoru, která mohla dosáhnout až teploty tavení lithia. Právě kvůli těmto problémům s kovovým lithiem se výzkum začal soustředit na jiné materiály pro zápornou elektrodu. V roce 1979 J. Goodenough zveřejnil objev nového materiálu, kobaltitanu lithného, který se dal použít v lithium-iontových akumulátorech jako katodový materiál a zároveň umožnil použití jiného anodového materiálu než-li kovového lithia. Nejpoužívanější anodový materiál spatřil světlo světa v roce 1980, kdy R. Yazami předvedl první reverzibilní interkalaci lithných iontů do grafitu. Grafit byl pro použití v akumulátorech mnohem vhodnější než kovové lithium, především díky své nižší reaktivnosti. V roce 1991 uvedla na trh společnost Sony první komerčně vyráběný lithium-iontový akumulátor. Tento akumulátor byl tvořen zápornou elektrodou z grafitového materiálu a kladnou elektrodou z LiCoO_2 . V současnosti je záporná elektroda většinou vyráběna z grafitového materiálu [1,2].

V roce 1994 byla výrobní cena lithium-iontového akumulátoru o kapacitě 1100 mAh 10 amerických dolarů. V roce 2001 stoupla kapacita na 1900 mAh a cena klesla na 3 dolary. Dnes se již vyrábí akumulátory s kapacitou přes 3000 mAh a cena nadále klesá. Výrobní postupy se zdokonalují a trh neustále roste. Novinkou je využití lithium-iontových akumulátorů k pohánění elektromobilů [1].

1.2 Lithium jako prvek

Lithium má výborné elektrické vlastnosti. Dobře vede proud a teplo. Je to nejlehčí a lehce tvarovatelný kov. Patří mezi alkalické kovy. Jeho relativní atomová hmotnost je $6,941 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Avšak vlastnost, která je pro nás nejdůležitější, je bezesporu jeho vysoká energetická hustota na jednotku hmotnosti a objemu. Díky těmto vlastnostem byl tento kov vybrán jako jeden z nejlepších kandidátů pro využití v akumulátorech. Tyto vlastnosti nám dále zaručují, že výsledný lithium-iontový akumulátor má nízkou hmotnost a může být vyroben v mnoha různých tvarech.

V přírodě se lithium nachází pouze ve sloučeninách, ve kterých je výhradně jednomocné. Vyskytuje se ve dvou izotopech ${}^6\text{Li}$ a ${}^7\text{Li}$. Uměle bylo vytvořeno dalších pět izotopů. Mezi nejdůležitější minerály lithia patří například eucryptit (LiAlSiO_4) nebo spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Největší zásoby lithia se nachází v Chile, Bolívii a USA. Významné zásoby lithia se nachází i v ČR a to především kolem Cínovce. Těžba zde probíhala v letech 1953 až 1967, ale byla ukončena kvůli vysokým přepravním nákladům [3].

Lithium bylo objeveno v roce 1817 Johanem Augustem Arfwedsonem v minerálu petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). Nejdříve se získávalo elektrolyzou oxidu lithného, poté elektrolyzou chloridu lithného. Jeho průmyslová výroba začala v roce 1923. V druhé světové válce se používalo ve formě stearanu lithného jako přísada maziv pro letecké motory [4].

1.3 Typy li-ion akumulátorů a porovnání s ostatními typy baterií

Nejpoužívanější typ lithium-iontových akumulátorů je ten, který jako katodový materiál používá kobaltitan lithný (LiCoO_2) a jako anodový materiál grafit. Jedná se o Lithium Kobalt Oxid. Má vysokou měrnou hustotu energie, ale na druhou stranu nižší životnost a bezpečnost. Nominální napětí článku je 3,6 V. Používá se hlavně v noteboocích a mobilních telefonech.

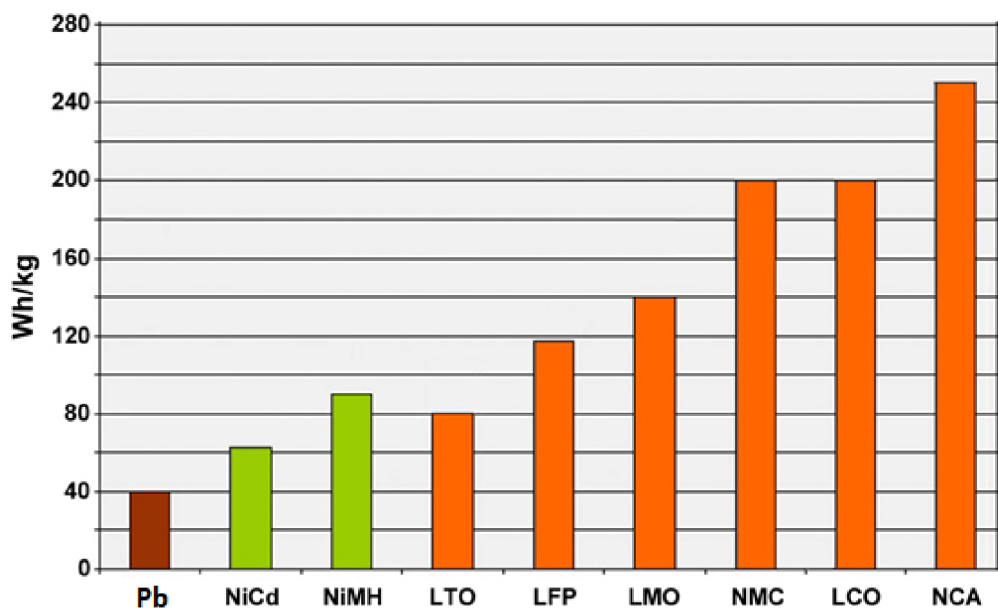
Dalším typem je akumulátor s katodovým materiálem Lithium Mangan Oxid (LiMn_2O_4). Tyto akumulátory se rychleji nabíjí a mají zvýšenou stabilitu. Oproti Kobalt Oxidu mají však nižší hustotu energie a nižší životnost. Používají se například v elektromobilech.

Akumulátor, který používá katodu z Lithium Nikl Mangan Kobalt Oxidu (NMC) je jedním z nejuspěšnějších lithium-iontových akumulátorů. Kombinuje výhody niklu a manganu. Katoda se skládá v poměru 1:1:1 z niklu, kobaltu a manganu. Mají velmi vysokou měrnou hustotu, dobrou bezpečnost a dlouho životnost. Cena se pohybuje relativně nízko díky nízkému zastoupení kobaltu. Využívá se v elektrovozidlech a lékařských přístrojích.

Dalším typem li-ion akumulátoru je ten, který používá jako katodový materiál Lithium Železo Fosfát (LiFePO_4). Je velmi bezpečným akumulátorem a má vysokou životnost. Nevýhodou je jeho nízká kapacita. Má nízké nominální napětí článku 3,2 V.

Posledním typem li-ion akumulátoru je NCA (LiNiCoAlO_2). Má velice podobné vlastnosti jako NMC, ale je zde přidán hliník pro zvýšení stability. Používá se od roku 1999 především pro speciální aplikace. Může dosahovat hustoty energie až 300 Wh/kg teoreticky. Společnost Tesla je využívá pro pohon svých elektromobilů.

V porovnání s ostatními typy baterií mají lithium-iontové akumulátory nejvyšší hustotu energie a vysoké napětí článku. Na Obr. 1 je zobrazeno porovnání hustot energií u jednotlivých typů akumulátorů. Mají dobrou životnost a nízké samovybíjení. Jejich nevýhodou může být citlivost na pracovní teplotu (minimální teplota $-20\text{ }^\circ\text{C}$) a vyšší cena, která ale každým rokem klesá [5,6].



Obr. 1. Porovnání hustot u různých typů baterií [7]

1.4 Výhody lithium-iontových akumulátorů

- Vysoké napětí článku 3,7 V (například oproti NiCd akumulátorům s napětím 1,2 V)
- Nízké samovybíjení (pohybuje se kolem 8% za měsíc)
- Dlouhá životnost (dosahuje až 1500 cyklů)
- Nízká hmotnost
- Vysoká hustota energie
- Nemají „paměťový efekt“ (vyskytuje se u NiCd akumulátorů, kdy baterie není úplně vybita, čímž se výrazně snižuje kapacita baterie)
- Neobsahují toxické prvky (rtuť, olovo)
- Změna napětí v průběhu vybíjení je větší oproti NiCd nebo NiMH akumulátorům (možnost snadnější indikace stavu baterie) [1,2,8]

1.5 Nevýhody lithium-iontových akumulátorů

- Pracovní teplota jen do - 20 °C (oproti - 40 °C u NiCd akumulátorů)
- Velký vnitřní odpor (až 10x větší než u NiCd akumulátorů)
- Vysoká náchylnost na přebíjení a podvybíjení (většina baterií musí obsahovat řídicí elektronické obvody (Battery Management System), při poklesu napětí při vybíjení pod povolenou mez dochází k trvalému zničení akumulátorové baterie)
- Snižování kapacity baterie při nepoužívání (doporučeno skladovat při 20 °C a nabití baterie asi 40%)
- Vyšší cena oproti ostatním typům akumulátorů
- Vyšší nároky na kvalitu konstrukce kvůli bezpečnosti (může dojít ke zkratu nebo dokonce výbuchu) [1,2,8]

2 MATERIÁLY PRO ZÁPORNOU ELEKTRODU

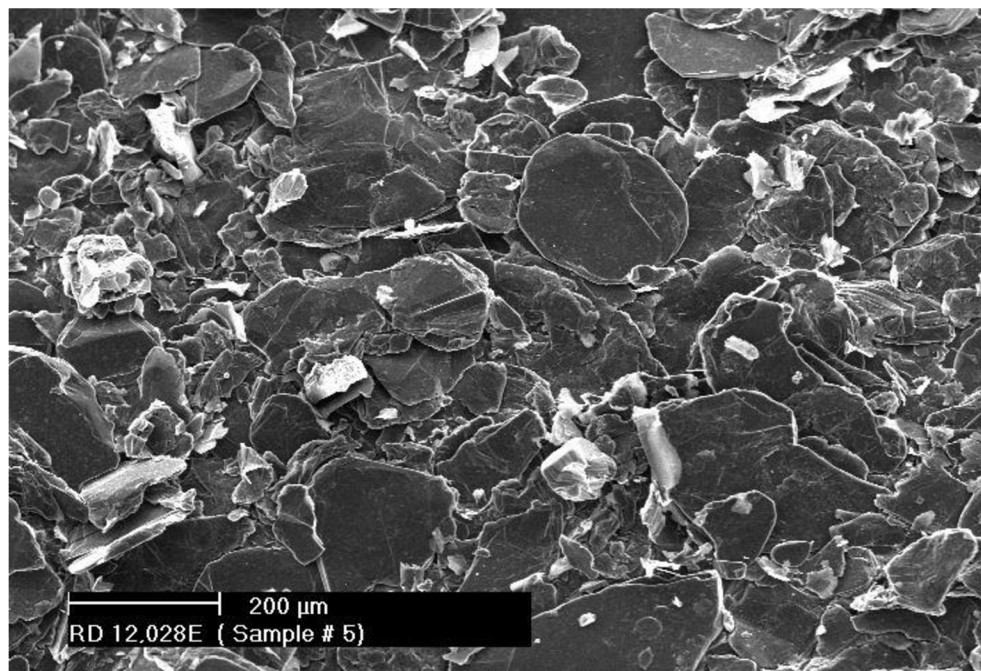
2.1 Přírodní grafit

Grafit je jednou z krystalických forem uhlíku. Druhou a mnohem cennější formou je diamant. Starším názvem pro grafit je tuha. Je hojně využíván v mnoha různých odvětvích, především kvůli své žáruvzdornosti a chemické stabilitě. Grafit je dnes nejpoužívanějším materiálem pro zápornou elektrodu v lithium-iontových akumulátorech a to kvůli své nízké změně objemu při nabíjení a vybíjení a nízké ceně. Jeho teoretická kapacita je 372 mAh/g.

Přírodní grafit se nachází běžně v přírodě. Jeho cena je nižší než cena grafitu syntetického, a to především díky méně krokům při jeho výrobě. Zdroje přírodního grafitu můžeme rozdělit do tří kategorií podle struktury, ve které se vyskytují, a to na vločkový, amorfni a žilni. Procesem purifikace je možno dosáhnout vysoce krystalického grafitu, který má vysokou elektrickou a tepelnou vodivost [9,10].

2.1.1 Vločkový grafit

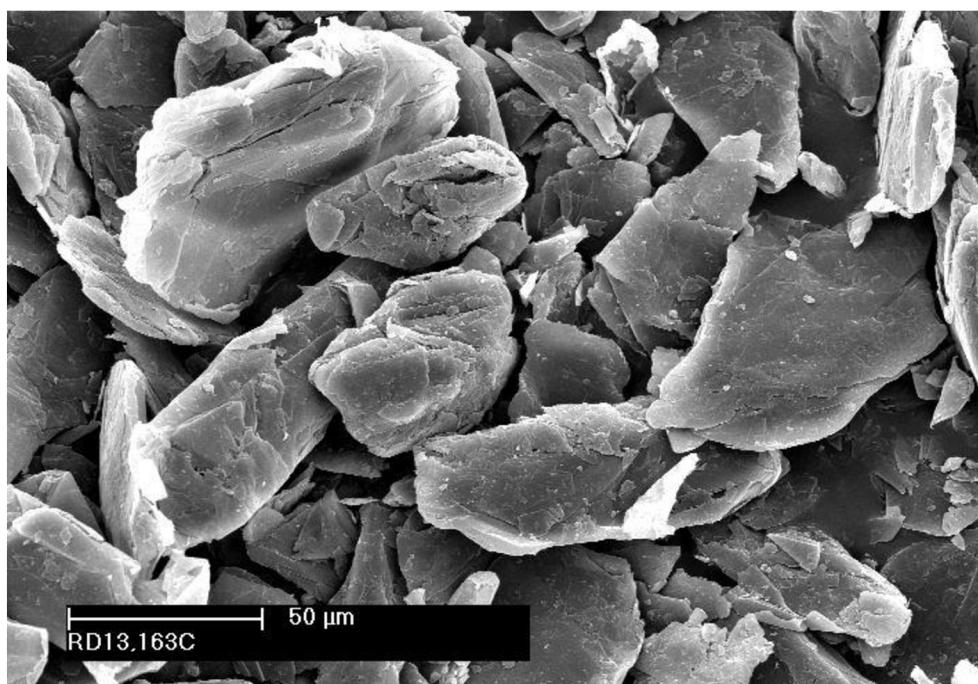
Vločkový grafit je ze všech druhů přírodního grafitu ten nejrozšířenější. Skládá se z malých vloček či šupinek o velikosti od 2 μm do 800 μm . Velká ložiska se nachází například v USA, Rusku, Číně nebo Africe. Velikost vloček je zásadním parametrem. Při těžbě je kladen důraz na získání co největších vloček, jelikož jejich velikost se dá zmenšit, ale ne naopak. Od velikosti vloček se odvíjí i cena. Podle serveru www.northerngraphite.com se ceny v závislosti na velikosti vloček pohybují od 700 USD/t do 1750 USD/t. Čistota komerčně prodávaného vločkového grafitu se pohybuje od 80% až do 99%. Jeho struktura je zobrazena na obrázku č. 2. [10,11].



Obr. 2. SEM snímek vločkového grafitu [10]

2.1.2 Žilní grafit

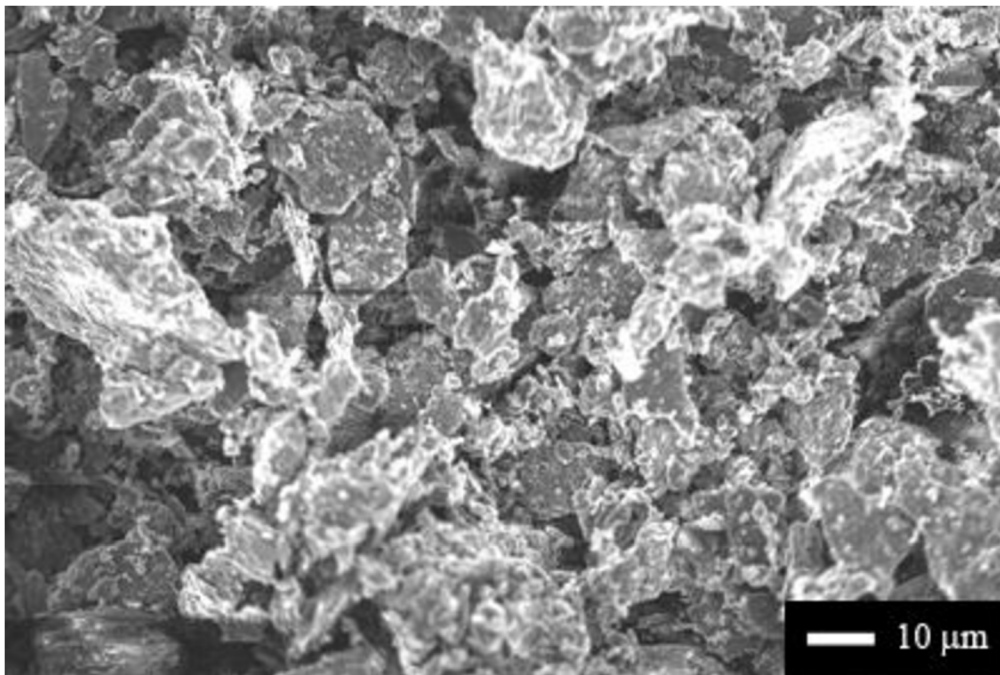
Žilní grafit je nejcennější formou přírodního grafitu. Nachází se v čistotách nad 90 % a některé žíly mohou mít čistotu až 99,5%. Jeho těžba probíhá především na Srí Lance, a proto se mu v angličtině někdy říká „Sri Lankan graphite“ nebo „Ceylon graphite“. Je mezi výrobci velice žádan, jelikož se díky své čistotě nemusí dále zpracovávat. Na Obr. 3 je jeho struktura zachycena pomocí SEM [12].



Obr. 3. Struktura žilního grafitu [12]

2.1.3 Amorfni grafit

Amorfnímu grafitu se někdy také říká mikrokrystalický. Je tomu tak, protože žádný grafit nemůže být amorfni a jeho struktura je vždy krystalická. Avšak amorfni grafit má tak malé krystaly, že je nelze rozeznat pouhým okem nebo standardním optickým mikroskopem. Vzhledem spíše připomíná antracit. Jeho struktura je zachycena na Obr. 4. Má ze všech typů přírodního grafitu nejnižší čistotu a je tím pádem i nejméně cenný. Obsahuje vysoké množství popela. Prodává se v čistotách od 75 % do 85% [13].

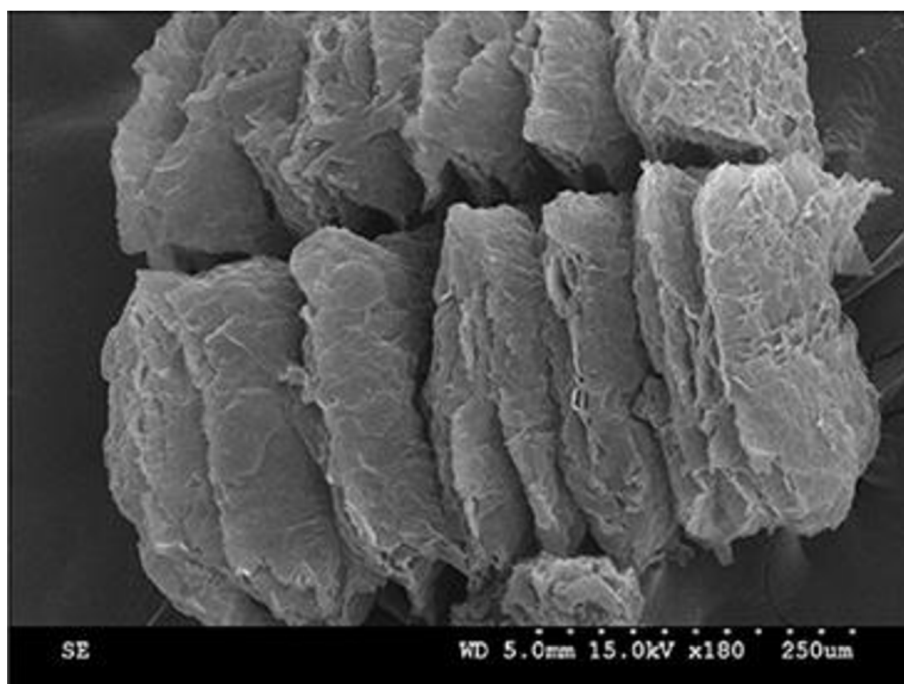


Obr. 4. Struktura amorfniho grafitu [14]

2.1.4 Expandovaný grafit

Jedná se o nabobtnaný vločkový grafit se sníženou hustotou. Toho je dosaženo zvětšením vzdálenosti mezi jednotlivými grafénovými vrstvami ve struktuře grafitu. Tímto se může objem zvětšit až 300krát. To je zřetelné na Obr. 5, kde je vidět, jak jsou od sebe jednotlivé grafénové vrstvy vzdálené. Při výrobě se používá interkalační činidlo (např. H_2SO_4), které proniká mezi grafénové vrstvy vločkového grafitu a vytváří s hostem stabilní interkalát. Po prudkém zvýšení teploty ($800 - 900\text{ }^{\circ}C$) se začnou tvořit produkty plynné fáze, které zvýší tlak mezi grafénovými vrstvami natolik, aby se posunuly. Velikost expanze grafitu závisí na velikosti vloček vločkového grafitu a rychlosti změny teploty. Obecně platí, že čím větší vločky, tím větší expanze lze dosáhnout. Na velkou částici totiž připadá velké množství plynu, který uniká malou plochou a vzniká tak větší tlak než u menších vloček. Při nedostatečné rychlosti změny teploty může dojít i k nulové expanzi grafitu [15,16].

Výroba se skládá z interakce grafitu s oxidačním činidlem a poté s interkalátem. Reakcí grafitu s oxidačním činidlem dostáváme v povrchových grafitových vrstvách C^{+1} . Díky tomuto je snížena aktivační energie grafitu a snáze se pak redukuje pomocí aniontů (například SO_4^{-II}) interkalačních činidel. Jako interkalační činidla se používají organické kyseliny, halogenidy, alkalické kovy a jiné sloučeniny [2].



Obr. 5. Morfologie expandovaného grafitu [17]

2.2 Syntetický grafit

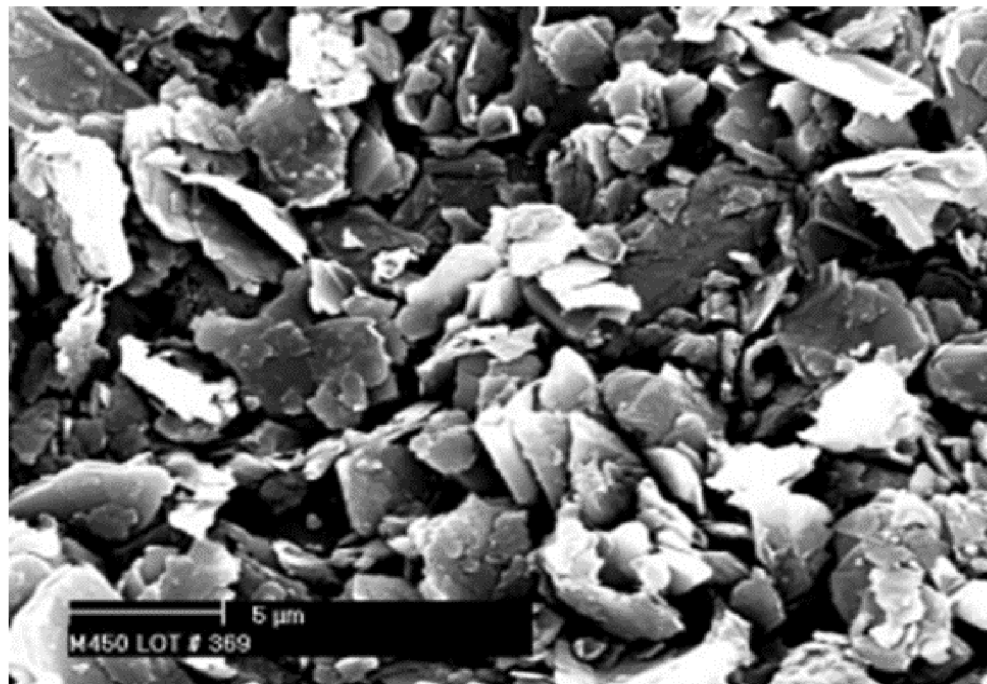
Syntetický grafit je, jak už bylo zmíněno dříve, mnohem dražší než přírodní. Jeho výroba se skládá z podstatně více kroků. Z tohoto důvodu se syntetický grafit používá jen u těch nejlepších lithium-iontových akumulátorů, kde se tolik nepřihlíží k jeho vysoké ceně.

Výroba syntetického grafitu se nazývá proces grafitizace. Základem při výrobě jsou prekurzory, které můžeme rozdělit do dvou skupin podle původu na měkký a tvrdý uhlík. Takto je rozdělujeme podle toho, jak snadno lze daný materiál grafitizovat. Měkký uhlík lze grafitizovat snadněji během tepelného žhání, kdežto tvrdý uhlík vůbec, a nebo jen částečně. Rozlišujeme několik typů prekurzorů, ale tím nejpoužívanějším pro výrobu syntetického grafitu je petroleum coke.

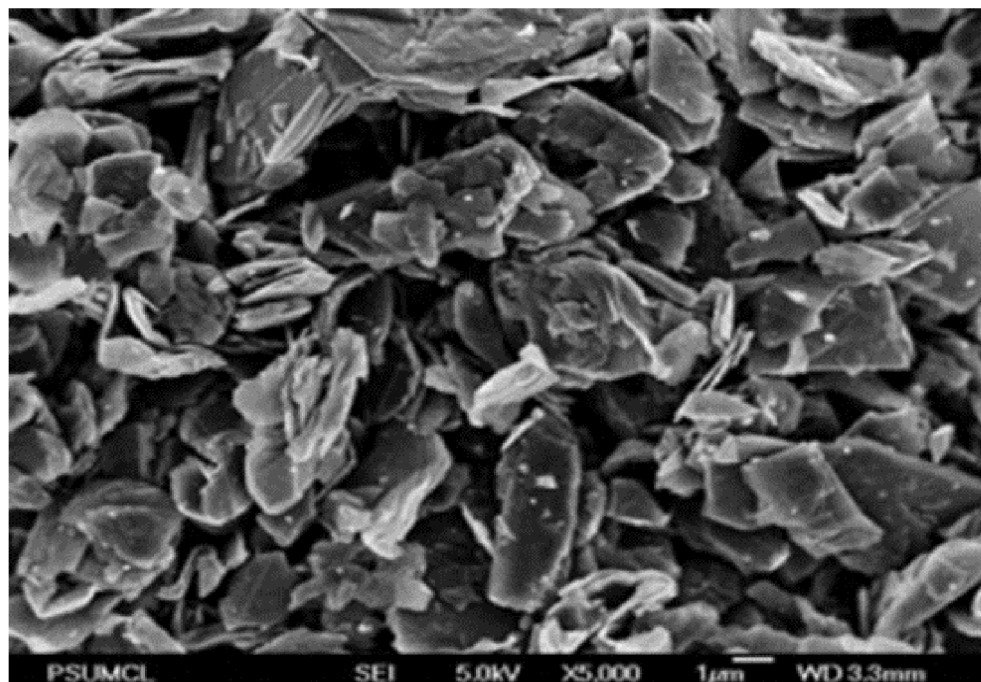
Petroleum coke získáváme při zpracování surové ropy. Při výrobě syntetického grafitu je nejdříve nutné odstranit z něj různé těkavé složky jako je voda a organické látky. Tohoto docílíme v procesu zvaném kalcinace. Po kalcinaci následuje zahřívání, při kterém se začíná formovat grafitová struktura. Tímto jsme získali kalcinovaný petroleum coke. Ten nadále zahříváme a při teplotách nad $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází ke konečné

grafitizaci. Fáze konečné grafitizace může trvat až několik týdnů. Jako poslední krok upravíme výsledný produkt pomocí mletí, drcení a přesívání tak, aby měl námi požadovanou morfologii [18,2].

Na Obr. 6 je zobrazen syntetický grafit v porovnání s vločkovým grafitem vyskytujícím se v přírodě na Obr. 7. Na první pohled je velice obtížné, až skoro nemožné, rozeznat, který grafit byl vyroben uměle z petroleum coke, a který se nachází v přírodě.



Obr. 6. Syntetický grafit vyrobený z petroleum coke [19]



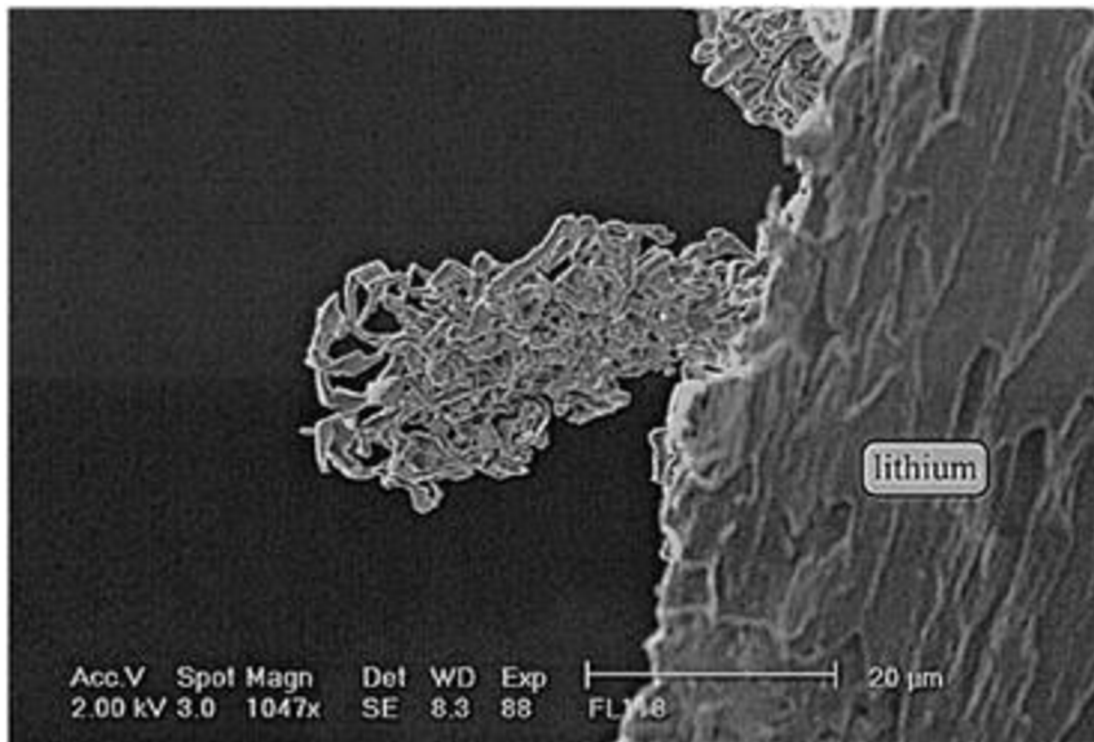
Obr. 7. Vločkový grafit [19]

2.3 Kovové lithium (Li-metal)

Kovové lithium se jako anodový materiál používalo již v osmdesátých letech. Od jeho používání se upustilo kvůli jeho vysoké nestabilitě. Při cyklování se na anodě tvořily jehličky, které mohly perforovat separátor a zapříčinit tak zkratky v akumulátoru. Takováto jehlička je vidět na Obr. 8. Výzkum se však v nedávné době opět zaměřil na kovové lithium. Důvodem je jeho velmi vysoká teoretická kapacita pohybující se kolem 300 Wh/kg. Například společnost Tesla využívá ve svých elektromobilech akumulátory NCA (LiNiCoAlO_2) o kapacitě 250 Wh/kg.

V roce 2010 německá firma DBM Energy nasadila tuto baterii do experimentálního elektromobilu Audi A2. Vozidlo ujelo vzdálenost přes 450 km z Mnichova do Berlína pouze na jedno nabití. Dlouhodobá bezpečnost zůstává však i nadále hlavním problémem.

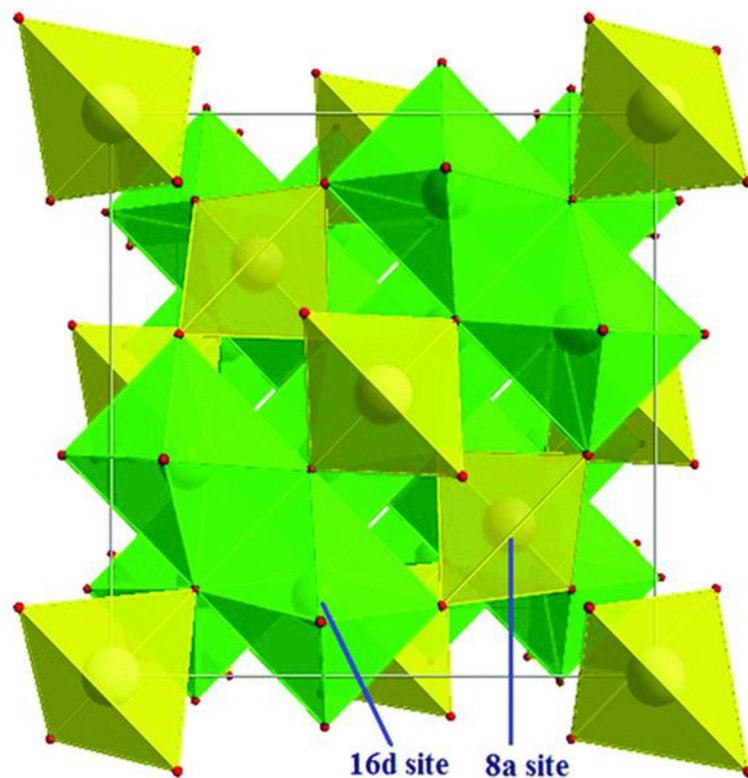
Řešením, jak zastavit růst jehliček, by mohlo být například použití diamantových nanočástic jako přísada do elektrolytu. Lithium se pak začne absorbovat na povrchu těchto částic a nedochází tak k perforaci separátoru. Testy potvrdily stabilní cyklování po dobu 200 hodin, ale to je stále málo pro použití např. v mobilních telefonech nebo noteboocích. Výzkum musí ujít ještě dlouhou cestu, aby se akumulátory s kovovým lithiem mohly znovu komerčně prodávat bez bezpečnostních rizik [20].



Obr. 8. Vytvářející se jehlička na lithiové anodě [21]

2.4 Lithium titanát (LTO-lithium titan oxide)

LTO se používá jako anodový materiál již od 80. let. Jeho hlavní nevýhodou je vysoká cena oproti grafitu, a tak je jeho zastoupení na trhu velice nízké. LTO formuje na rozdíl od grafitu spinelovou strukturu, která je zobrazena na Obr. 9. Životnost baterie s LTO je vysoká, dosahuje až 7000 cyklů. Objemová změna při cyklování se pohybuje kolem 2%, což je přibližně desetkrát menší než u grafitu. Další výhodou je jeho stabilita, baterie s LTO jsou jedny z nejbezpečnějších lithium iontových baterií. Nominální napětí článku je 2,4 V, což vede k nižší teoretické kapacitě než u klasické lithium-iontové baterie 50 – 80 Wh/kg. Při použití LTO jako anodového materiálu se jako katodový materiál používá např. LiMn_2O_4 (Lithium Mangan Oxid) nebo LiNiMnCoO_2 (Lithium Nikl Mangan Kobalt Oxid) [22].



Obr. 9. Spinelová struktura LTO [23]

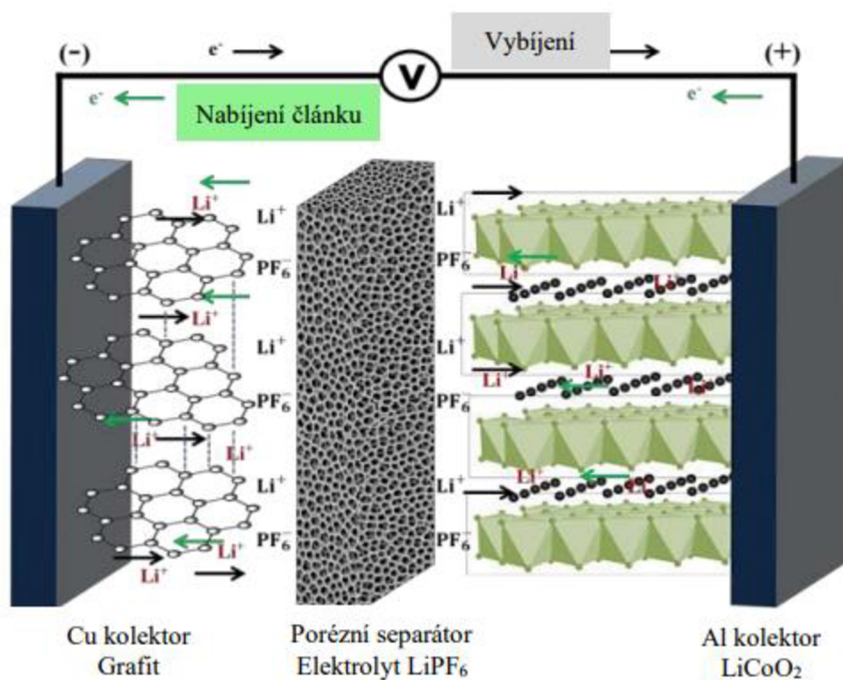
2.5 Křemík

Křemík se jeví jako velice nadějný anodový materiál pro lithium-iontové akumulátory. Je tomu tak především díky jeho rekordní teoretické kapacitě až 3579 mAh/g, což je kapacita skoro desetkrát vyšší než u klasické grafitové elektrody. Velkým problémem je však jeho velká objemová změna při lithiaci a delithiaci přibližně 300 %. Křemík tak v dnešní době nelze použít v komerčních aplikacích. Výzkum se však nevzdává a existuje již několik způsobů, jak zlepšit elektrochemické chování křemíku v akumulátorech. Jako efektivní způsob se ukázalo být použití nanočástic křemíku. Syntéza nanočástic křemíku je ale velice drahý proces. Dalším způsobem může být zvýšení poréznosti pomocí uhlíku za účelem vytvoření stabilní SEI vrstvy, kde vnitřní póry poskytují dostatek prostoru pro expanzi křemíku při lithiaci a delithiaci [24].

3 OPERAČNÍ PRINCIP LITHIUM-IONTOVÉHO AKUMULÁTORU

Lithium-iontový akumulátor se skládá ze záporné elektrody, kladné elektrody, elektrolytu a separátoru. Na Obr. 10 je znázorněn operační princip lithium-iontového akumulátoru. Jedná se o přenos iontů lithia v závislosti na tom, jestli se zrovna článek nabíjí nebo vybíjí. Tomuto jevu se anglicky říká „rocking chair“.

U sekundárního článku (opakovaně dobíjitelného) rozlišujeme dvě operační fáze – nabíjení a vybíjení. U primárního článku tomu tak není, protože produkty reakcí, probíhající při vybíjení článku, není možné převést na výchozí reaktanty pomocí chemických reakcí. Tudíž se nedají znovu nabít. Při nabíjení sekundárního článku dochází na kladné elektrodě k oxidaci a následkem toho se odštěpí prvek Li^+ , kterému říkáme host. Ten se pak na záporné elektrodě redukuje na Li^0 a je začleněn do struktury hostitele - ve většině případů grafit. Grafit má schopnost bezpečně opakovaně vkládat a vyjmát lithium v rámci stovek cyklů. Tomuto jevu se říká interkalace. Při interkalaci Li^+ do vrstevové struktury grafitu nedochází ke změně jeho oxidačního čísla (C) a jeho struktura tak zůstává výchozí. Při vybíjení dochází přesně k opačnému ději [16].



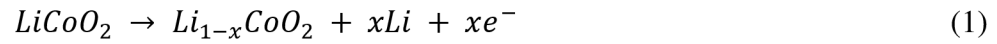
Obr. 10. Operační princip lithium-iontového akumulátoru [25]

V následujících rovnicích (1-4) jsou popsány poloreakce probíhající na jednotlivých elektrodách při nabíjení a vybíjení lithium-iontového akumulátoru. Jako materiál pro kladnou elektrodu je zde použit kobaltitan lithný LiCoO_2 a pro zápornou

elektrodu C₆ grafit [2].

Děje probíhající při nabíjení lithium-iontového akumulátoru:

- Kladná elektroda

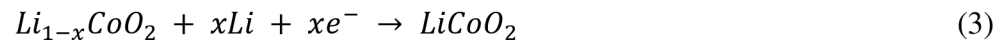


- Záporná elektroda



Děje probíhající při vybíjení lithium-iontového akumulátoru:

- Kladná elektroda

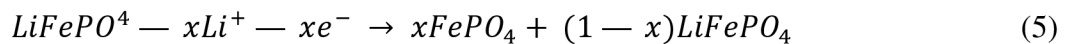


- Záporná elektroda

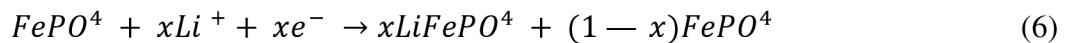


Při použití LiFePO₄ jako katodového materiálu a grafitu jako anodového materiálu jsou chemické reakce při vybíjení a nabíjení popsány v rovnicích (5-6) [26].

- Nabíjení



- Vybíjení



4 SKLADBA LI-ION AKUMULÁTORU

Lithium-iontový akumulátor se kromě záporné a kladné elektrody, jak jsme si mohli všimnout na Obr. 10, skládá také ze separátoru a elektrolytu, které se nacházejí mezi elektrodami. Elektrody lithium-iontového akumulátoru se skládají také z elektronových kolektorů. U záporné elektrody se jedná o měď a u kladné o hliník. Měď se používá z důvodu vysokého oxidačního potenciálu a nedochází u ní k pasivaci. Hliník se používá naopak právě proto, že u něj dochází k pasivaci už při nízkých napětích a dochází k formování lithných sloučenin [16].

4.1 Separátor

Separátor izoluje obě elektrody a zároveň zajišťuje průchod iontů mezi nimi. Jedná se o nevodivý porézní materiál. Může přes něj ale procházet malé množství proudu při samovybití. Velikost jeho pórů se pohybuje mezi 30 a 100 nanometry a doporučená poréznost je 30-50 %. To zaručuje dostatečné množství kapalného elektrolytu v separátoru.

Separátor funguje také jako pojistka. Při velmi vysoké teplotě dochází k uzavírání pórů v důsledku tání separátoru. Tím je zabráněno průchodu iontů. Například u separátoru z polyethylenu se tak stane při teplotě 130 °C. Bez této pojistky by mohlo dojít až ke vzplanutí akumulátoru.

Nejpoužívanějším materiálem je polyolefin. Tento materiál má výborné mechanické vlastnosti, dobrou chemickou stabilitu a je relativně levný. Polyolefin se vyrábí z polyethylenu a polypropylenu. Většina baterií pro mobilní telefony obsahuje jako separátor polyethylen [27].

4.2 Elektrolyt

Elektrolyt slouží jako zprostředkovatel přenosu iontů mezi elektrodami. Používá se několik typů elektrolytu: kapalný, gelový a suchý. Kapalné elektrolyty jsou organického původu, skládají se z lithných solí a rozpouštědel. Přidáním dalších solí je možno zlepšit jejich vlastnosti. Gelové elektrolyty potřebují hodně příměsí, aby bylo dosaženo dobré vodivosti. Suché elektrolyty se stávají vodivými jen při zvýšených teplotách, a tak už se dnes nepoužívají v komerčních aplikacích.

Problémem elektrolytů je jejich hořlavost. Je snaha vyrobit nehořlavý elektrolyt kombinováním různých přísad. Výzkum je také veden k provozu li-ion při nízkých teplotách.

V této bakalářské práci je jako elektrolyt použit jednomolární lithium-hexafluorfosforečnan (LiPF_6). Zároveň je to nejpoužívanější elektrolyt v lithium-iontových akumulátorech.

Nejpoužívanějšími rozpouštědly jsou EC (Ethylen karbonát) a DMC (Dimethyl karbonát). EC je málo toxické rozpouštědlo. Je to bezbarvá látka bez zápachu. Disponuje vysokou permitivitou a dobrou rozpustností ve vodě. Naproti tomu DMC není toxické vůbec. Je také bezbarvé a bez zápachu. Jeho nevýhodou je vysoká těkavost při pokojové teplotě. Používá se také směs EC a DMC v poměru 1:1 [16,28].

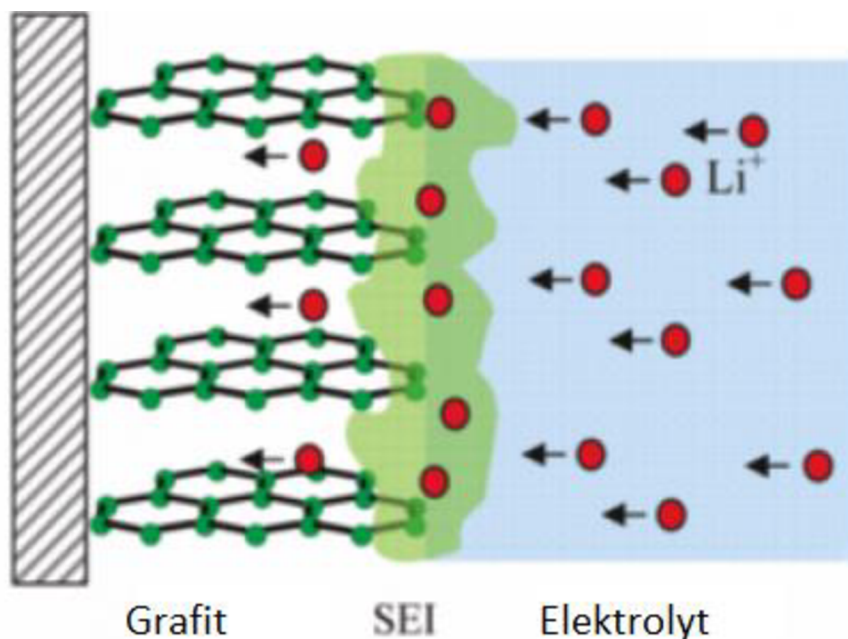
5 SEI VRSTVA (SOLID ELECTROLYTE INTERFACE LAYER)

SEI vrstva je vrstva, která vzniká na rozhraní jak záporné, tak i kladné elektrody a elektrolytu po reakcích lithia s elektrolytem. Na Obr. 11 je znázorněna mezi elektrolytem a zápornou elektrodou z grafitu. Formování SEI vrstvy je esenciální pro správnou funkci lithium-iontového akumulátoru. Ovlivňuje množství vlastností akumulátoru, jako jsou například životnost nebo bezpečnost. Její podoba má tak výrazný vliv na celkový výkon akumulátoru. Při jejím vzniku dochází k nevratné ztrátě kapacity způsobené spotřebou lithných iontů. Její kladná vlastnost však spočívá v tom, že jí mohou procházet ionty, ale ne elektrony. Nedochozí tak k zpětné redukci lithných iontů nacházejících se v elektrodě a náboj tak zůstává uvnitř elektrody [29,6,30].

Vrstva se začíná formovat již při prvním cyklu a po její formaci je již stabilní a nedochází k dalšímu rozpadu elektrolytu. Při velkém namáhání akumulátoru může ale dojít k popraskání SEI vrstvy. Tento jev je velice nežádoucí, protože při její opravě dochází k další spotřebě lithných iontů a to vede k další ztrátě kapacity [2].

Při prvním cyklu je SEI vrstvou spotřebováno přibližně 10 % celkové kapacity akumulátoru. Ztrátu kapacity můžeme snížit snížením měrného povrchu elektrody - bude spotřebováno menší množství lithia na vytvoření SEI vrstvy [29].

Složení SEI vrstvy se odvíjí od použitých aprotických rozpouštědel v elektrolytu. Nejčastěji se používají ethylen-karbonát (EC), dimethyl-karbonát (DMC) a jejich směs. Při použití EC se pak SEI vrstva skládá především z Li_2O (oxid lithný) a Li_2CO_3 (uhličitan lithný). U DMC se jedná z velké části o LiOCH_3 a CO . Můžou vznikat ale i látky jako Li_2O , $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$, Li_2CO_3 a LiCH_3 . U směsi EC a DMC je dominantní složkou Li_2O [2].

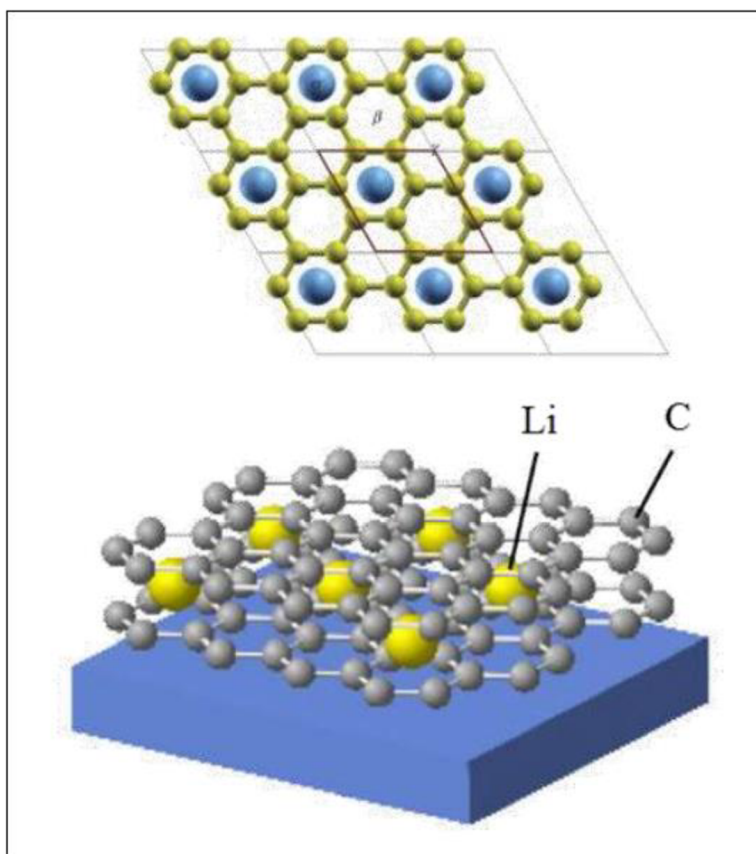


Obr. 11. Poloha SEI vrstvy [31]

6 INTERKALACE LITHNÝCH IONTŮ DO GRAFITU A SLOUČENINA LiC_6

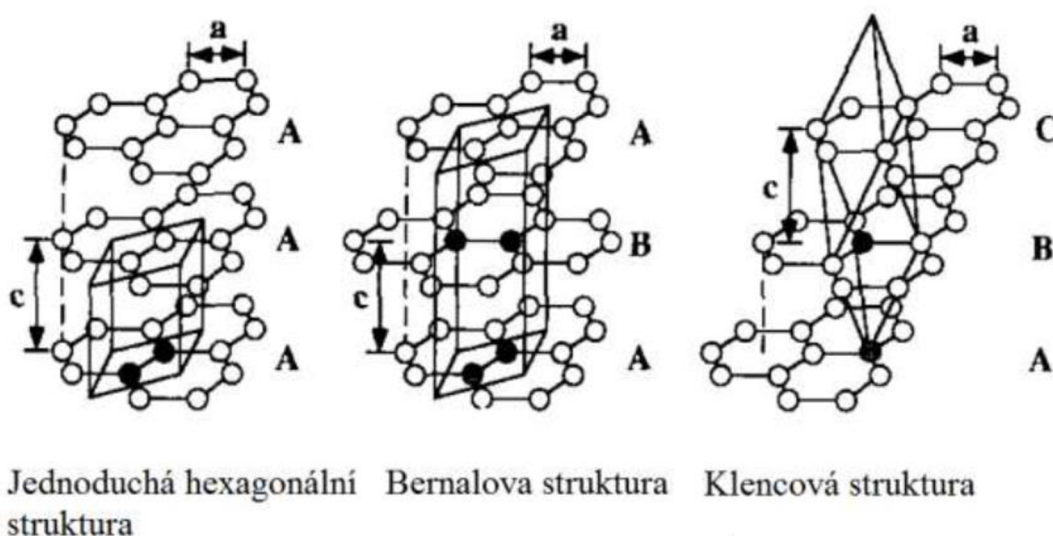
Při nabíjení lithium-iontového akumulátoru dochází na záporné elektrodě k procesu zvaném interkalace. Grafit v záporné elektrodě se při nabíjení a vybíjení rozpíná a opětovně smršťuje. Jeho objem se mění v řádech jednotek procent. Při interkalaci se jedná o začleňování kationtů Li^+ mezi grafénové vrstvy grafitu. Zde dochází k jejich redukci a vzniká nestechiometrická sloučenina LiC_6 . Její struktura je zobrazena na Obr. 12. Spolu se sloučeninou LiC_6 však dochází i k vzniku dalších sloučenin, které můžeme souhrnně označit jako LiC_x . Mezi přechodné hypotetické sloučeniny, které vznikají při interkalaci a za standardních podmínek nejsou stabilní, řadíme LiC_2 , LiC_4 a LiC_8 . Sloučeniny, které jsou stabilní a přetrvávají spolu s LiC_6 jsou LiC_{12} a LiC_{18} [2].

Při interkalaci se lithiové kationty dostanou jen do určité vzdálenosti od rozhraní elektroda-elektrolyt a úroveň lithiace se se vzdáleností snižuje. Nejbližší k rozhraní vzniká LiC_6 , tu následuje LiC_{12} a pak LiC_{18} . Fáze LiC_6 disponuje nevyšší saturací a nejvyšší specifickou měrnou energií ze všech stabilních fází [16].



Obr. 12. Struktura sloučeniny LiC_6 [2]

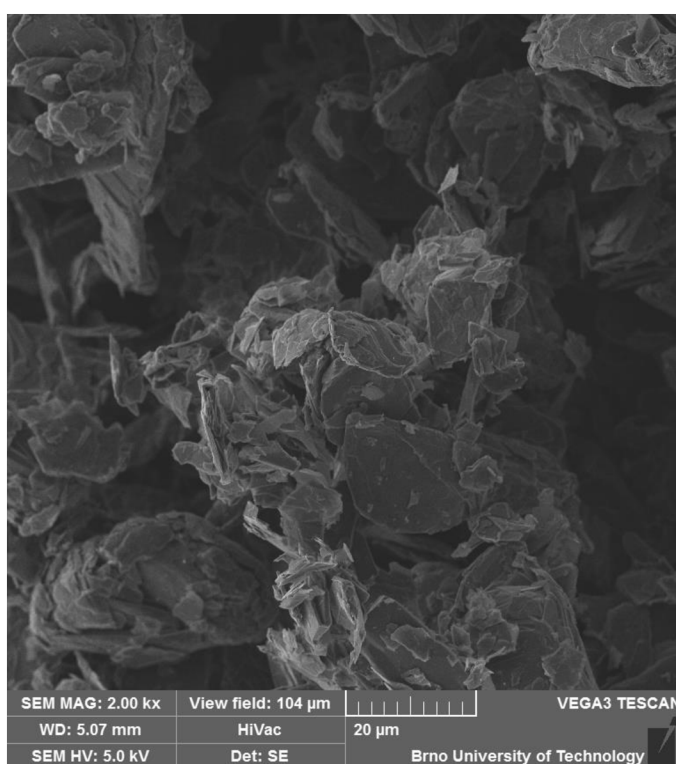
Schopnost interkalovat lithné ionty určuje pozice jednotlivých grafénových rovin v grafitu. Uspořádáním těchto rovin se říká „stacking“. Pomocí „stackingu“ odlišujeme různé typy struktur grafitu. Vrstvy grafenu označujeme pomocí indexů A, B a C, podle toho jak jsou orientovány proti sobě. Jednotlivé kombinace jsou zobrazeny na Obr. 13. Nejstabilnější je tzv. Bernalova struktura (ABAB...) následovaná klencovou strukturou (ABCA...). Nejvíce zastoupena v přírodě je právě Bernalova struktura. Nejméně stabilní je jednoduchá hexagonální struktura (AAAA...), u které jsou jednotlivé uhlíky v grafénové vrstvě uloženy přesně nad sebou. Tato struktura se nejčastěji rozpadá na klencovou nebo jinou hybridní strukturu a v přírodě se vůbec nevyskytuje [2].



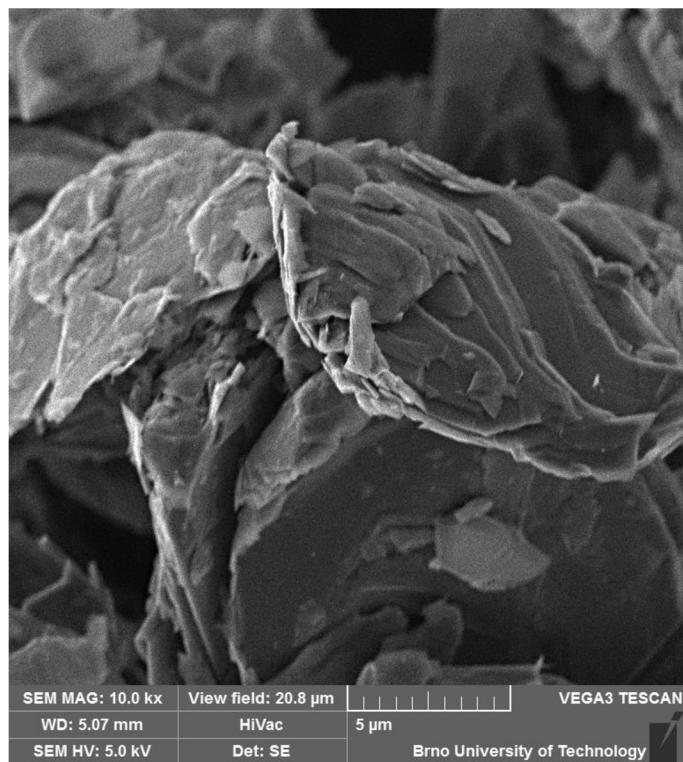
Obr. 13. Základní struktury grafitu [32]

7 VÝROBA ELEKTROD A ELEKTROCHEMICKÁ MĚŘENÍ

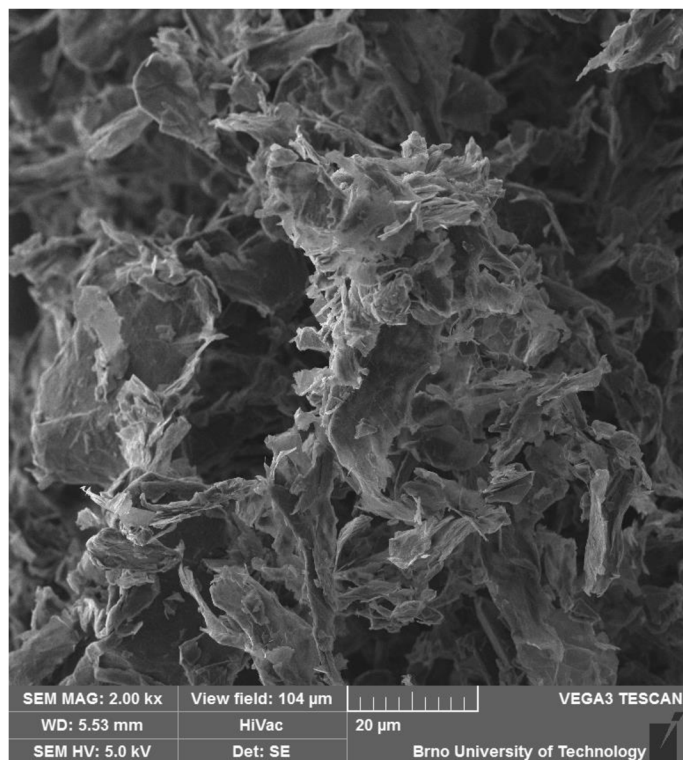
Úkolem bylo vyrobit záporné elektrody z dvou různých aktivních elektrodových hmot, proměřit jejich kapacitní a proudové charakteristiky a porovnat mezi sebou jednotlivé materiály. Jednalo se o grafitové materiály od firmy Asbury Carbons Inc. s kódovým označením 280H a 3806. Jejich specifikace jsou uvedeny v příloze A a B a SEM snímky těchto materiálů jsou na Obr. 14, Obr. 15, Obr. 16 a Obr. 17. Vzorky se liší především velikostí měrného povrchu. Materiál 280H má měrný povrch $3 \text{ m}^2/\text{g}$, kdežto materiál 3806 přibližně $23 \text{ m}^2/\text{g}$. Veškeré parametry potřebné při výrobě byly stanoveny vedoucím bakalářské práce.



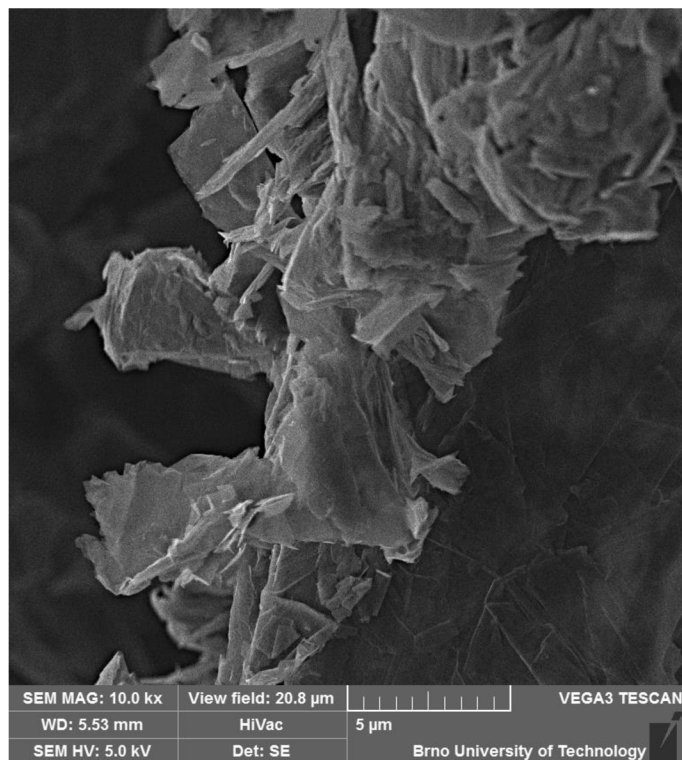
Obr. 14. SEM snímek grafitového materiálu 280H zvětšený 2000x



Obr. 15. SEM snímek grafitového materiálu 280H zvětšený 10000x



Obr. 16. SEM snímek materiálu 3806 zvětšený 2000x



Obr. 17. SEM snímek materiálu 3806 zvětšený 10000x

7.1 Příprava elektrodové hmoty

Elektrodová hmota měla celkovou hmotnost 400 mg. Nejprve se navázilo PVDF (polyvinyliden fluorid), které slouží jako pojivo. Tvořilo 8 % hmotnostního poměru celkové hmoty. Tudiž bylo naváženo přibližně 32 mg. Dále bylo přidáno 2,5 ml NMP (n-methyl 2-pyrrolidon) pomocí mikropipety. NMP se používá jako rozpouštědlo. Následně se hmota nechala míchat po dobu 24 hodin. Poté bylo přidáno 48 mg SUPER C65, což je 12 hmotnostních procent elektrodové hmoty. Jedná se o amorfni uhlík, který se přidává pro zlepšení vodivosti materiálu. Na Obr. 18 jsou zobrazeny všechny potřebné přísady. Jako poslední se po 72 hodinách míchání přidala aktivní elektrodová hmota 280H a 3608. Bylo přidáno přibližně 320 mg, což je 80 % hmotnostního poměru elektrodové hmoty. Zhruba po deseti minutách míchání bylo nutné přidat do vialky další množství NMP, aby měla hmota lepší viskozitu při nanášení. U vzorku 3806 se jednalo o 1,4 ml a u 280H o 0,65 ml NMP. Výsledná hmota byla míchána dalších 144 hodin. Na Obr. 19 jsou znázorněny vialky s hotovou hmotou.



Obr. 18. Přísady pro výrobu elektrodové hmoty s grafitovým materiálem 3806



Obr. 19. Vialky obsahující elektrodovou hmotu

7.2 Nanášení elektrodové hmoty

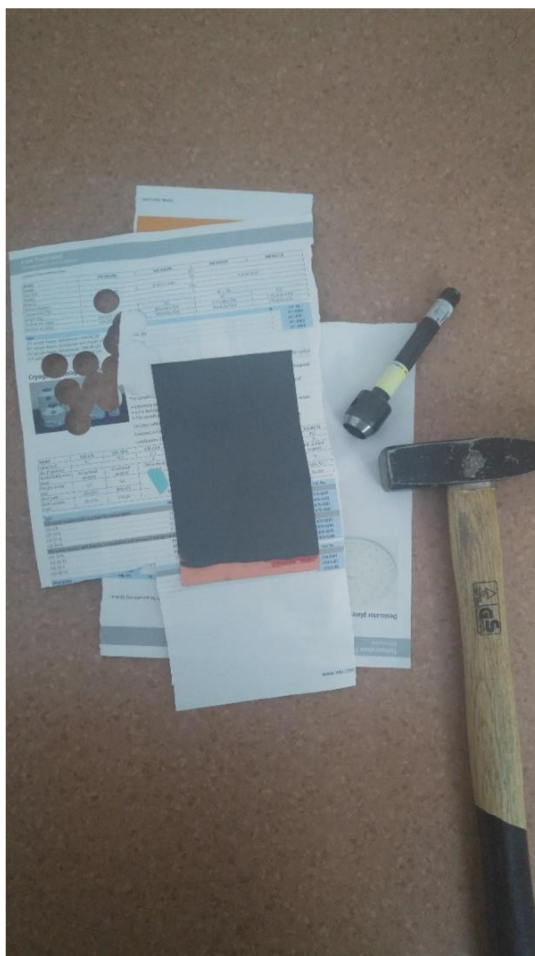
Hotová elektrodová hmota byla nanášena na měděnou folii pomocí speciální tyče, která zajišťovala homogenní nanášení hmoty s požadovanou výškou 60 μm pro oba vzorky. Tato tyč je zobrazena na Obr. 20. Výška vrstvy závisí u těchto tyčí na hustotě závitů. Takto nanesená hmota se dala sušit při teplotě 50 $^{\circ}\text{C}$.



Obr. 20. Tyč pro nanášení hmoty o výšce 60 μm

7.3 Vysekávání elektrod

Po dostatečném vysušení hmoty a odpaření rozpouštědla NMP se pokračilo k vysekávání. Vysekávání probíhalo pomocí kruhového výsečníku o průměru 16 mm a kladívka. Tyto pomůcky jsou zobrazeny na Obr. 21.



Obr. 21. Pomůcky pro vysekávání elektrod

7.4 Lisování elektrod

Elektrody byly lisovány pomocí hydraulického lisu, který je na Obr. 22. Tlak byl zadán 800 kg/cm^2 pro oba materiály. Doba působení tlaku byla přibližně 3 sekundy. Na lisu je však ciferník ukazující sílu F v kN, tudíž bylo nutné přepočítat tlak na sílu pomocí výpočtů znázorněných v rovnicích (7) a (8). Průměr elektrody je 16 mm.

$$S = \pi r^2 = \pi * 8^2 = 201 \text{ mm}^2 \quad (7)$$

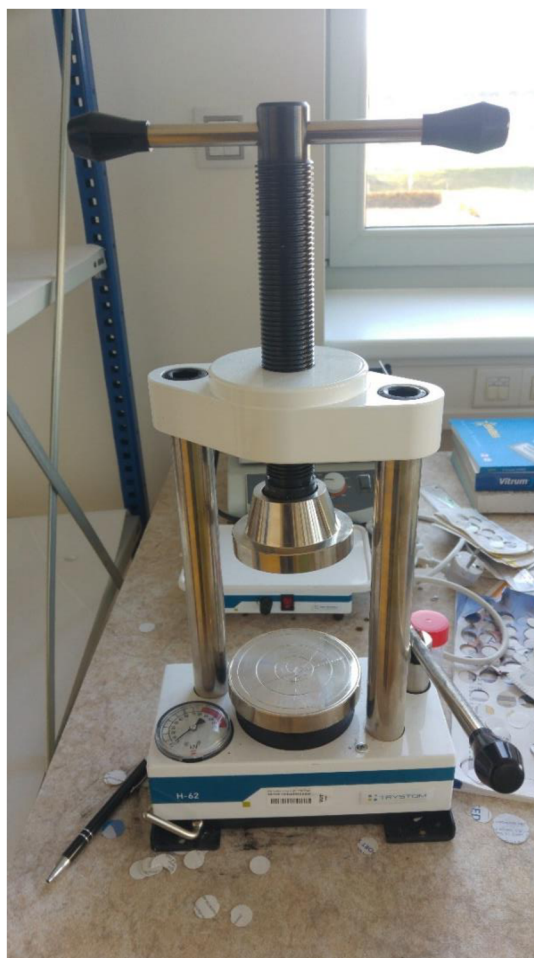
$$F = p * S * g = 800 * 2,01 * 10^{-2} * 9,81 = 15,85 \text{ kN} \quad (8)$$

Kde

S - plocha elektrody [mm^2]

F - velikost síly působící na elektrodu [N]

p - zadáný tlak [Pa]



Obr. 22. Hydraulický lis

7.5 Sušení elektrod

Sušení elektrod je poslední fází jejich výroby. Probíhalo ve vakuové komoře při tlaku jedné atmosféry. Elektrody zde zůstaly minimálně 24 hodin.

7.6 Sestava elektrochemické cely

Nejprve se všechny části el.cely, které jsou zachyceny na Obr. 23, důkladně umyly a nechaly se sušit ve vysoušecí peci. Poté byl těsnicí kroužek obmotán parafilmem. Všechny tyto části byly následně vloženy do rukavicového boxu s argonovou atmosférou, který je na Obr. 24, kde byla cela skládána.

Z lithiového proužku byla pomocí kruhového výsečnicku vyseknuta kladná elektroda o průměru 16 mm, která byla umístěna do spodní části cely, tak aby se nedotýkala stěn cely. Na lithium byl umístěn separátor ze skelného vlákna o průměru 18 mm. Poté bylo pomocí mikropipety přidáno 142 ml elektrolytu LiPF_6 o koncentraci 1 mol/l. Na separátor byla následně položena záporná grafitová elektroda, která byla nejdříve zvážena na analytických vahách. Cela byla uzavřena, vyjmuta z boxu a připojena k potenciostatu.



Obr. 23. Části elektrochemické cely



Obr. 24. Box s argonovou atmosférou

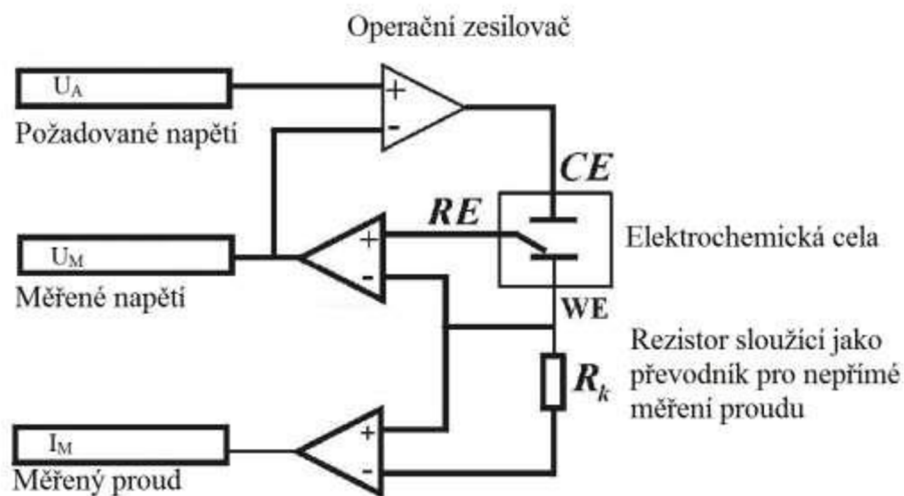
7.7 Měřicí metody

Pro měření proudových a kapacitních charakteristik materiálů byl použit potenciostat-galvanostat od firmy BioLogic. Díky tomuto zařízení bylo možno přesně provádět elektrochemická měření. Přístroj se používá ve dvou až čtyřelektrodovém zapojení. Na Obr. 25 je schéma potenciostatu zapojeného v tříelektrodovém zapojení, které se používá nejvíce. Dvouelektrodové zapojení se používá například u měření výkonových akumulátorů, kde není potřeba vysoká přesnost. Čtyřelektrodové zapojení se používá v případě, že odpor mezi pracovní elektrodou a vzorkem není zanedbatelný.

Elektrody v systému jsou pojmenovány podle jejich funkce a to následovně:

- WE – Working Electrode (pracovní elektroda)
- RE – Reference Electrode (referentní elektroda)
- CE – Counter Electrode (protielektroda)
- SE – Sense Electrode (senzitivní elektroda)

V práci byly použity měřicí režimy CV a GCPL [2].



Obr. 25. Schéma potenciostatu v tříelektrodevém zapojení [33]

7.7.1 Cyklická voltametrie (CV)

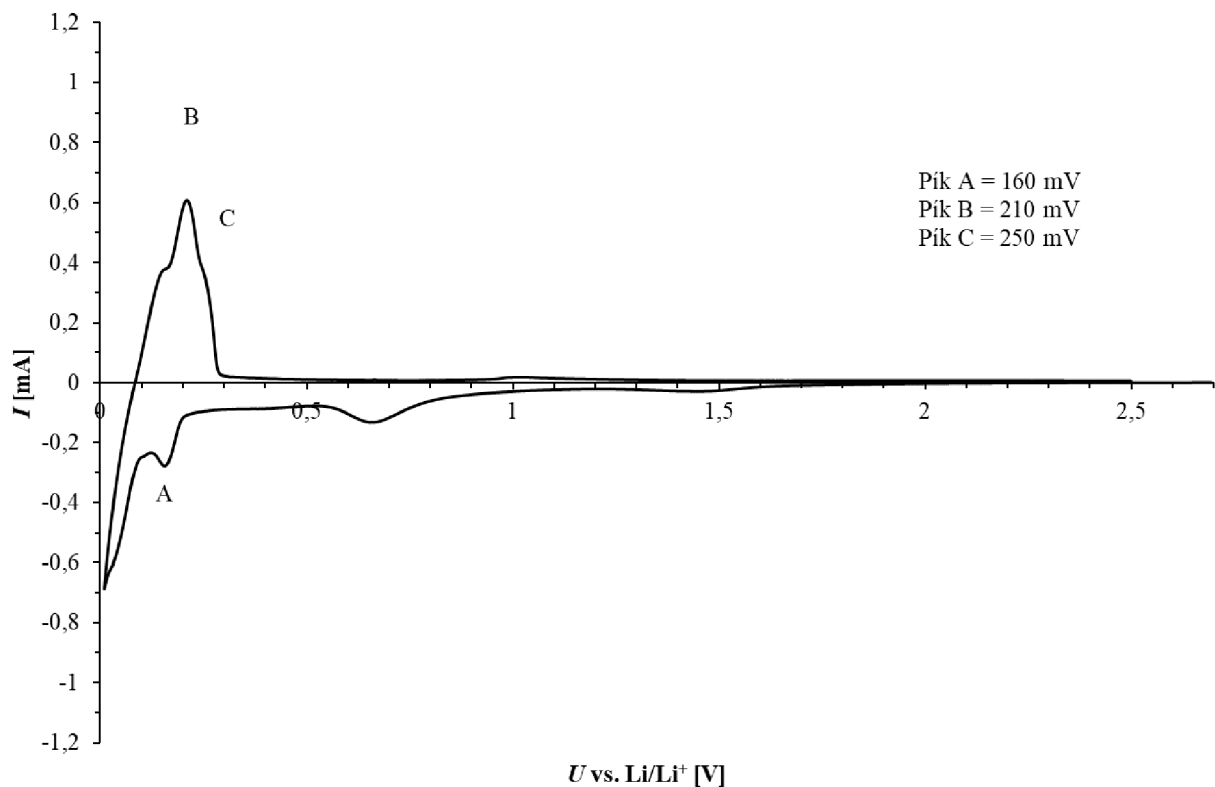
Jedná se o jednu ze základních metod pro měření elektrochemických dějů. Spočívá v nastavování potenciálu na pracovní elektrodě a sledování proudové odezvy na vzorku. Potenciál se pohybuje v určených mezích a určenou rychlostí. Výsledkem je polarizační křivka, což je závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu. Je z ní možno vyčíst proudotvorné reakce ve vzorku a jejich velikost [2].

7.7.2 Galvanostatické cyklování (GCPL)

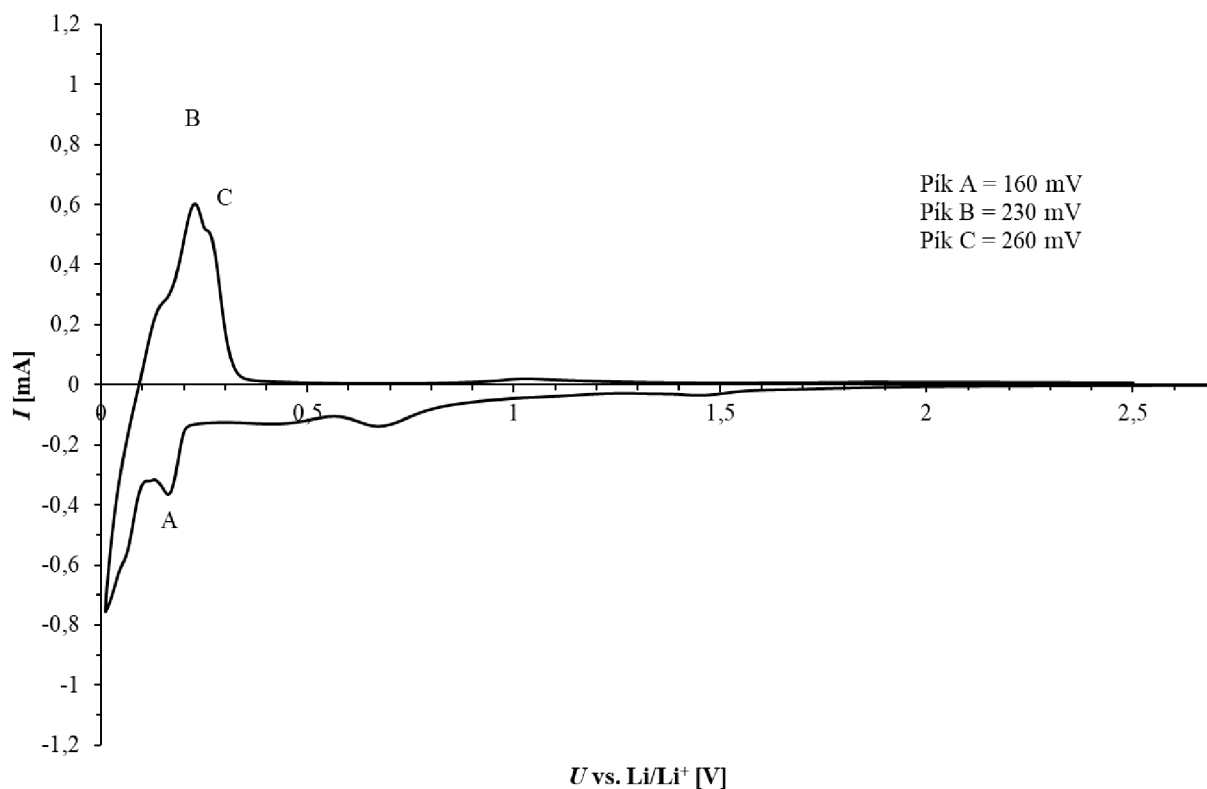
Jedná se o simulaci cyklického nabíjení a vybíjení nezatíženého akumulátoru. Při měření probíhá vzorkem definovaná velikost proudu s potenciálovým omezením. Během cyklování probíhá zaznamenávání potenciálu nezatíženého článku tzv. Open Circuit Voltage (napětí naprázdno). Díky této metodě lze zjistit informace o stabilitě akumulátoru (cyklovatelnosti) či jeho kapacitě [2].

7.8 Měření CV charakteristik

Před každým měřením byla spuštěna OCV (Open Circuit Voltage) analýza, která sledovala změnu napětí po určitý čas. OCV slouží ke stabilizaci článku a napětí se při ní stabilizuje na určitou rovnovážnou hodnotu. Poté byla spuštěna CV analýza. V programu EC-lab byly ponechány výchozí hodnoty rychlosti polarizace a mezní hodnoty potenciálu. Výsledné polarizační křivky pro oba materiály jsou zobrazeny na Obr. 26 a Obr. 27. Základní průběh je pro všechny vzorky přírodního grafitu podobný.



Obr. 26. CV charakteristika materiálu 3806



Obr. 27. CV charakteristika materiálu 280H

Jednotlivé píky nám dávají představu o tom, kdy dochází k interkalaci lithných iontů do grafitu. Pík A je nabíjecí píky a dochází k oné interkalaci. Píky B a C jsou vybíjecí, což znamená, že dochází k deinterkalaci lithných iontů z grafitu. Pík B představuje oxidaci nestechiometrické sloučeniny LiC_6 , která obsahuje nejvíce elektronů. Pík C představuje oxidaci sloučeniny LiC_{12} [2].

7.9 Galvanostatické cyklování GCPL

Po OCV analýze, která probíhala 12 hodin, byly vzorky dále podrobeny analýze GCPL, kde se nastavovala velikost nabíjecího a vybíjecího proudu I_5 a počet cyklů. Nejprve byly měřeny první dva cykly a bylo nabíjeno a vybíjeno pětihodinovým proudem I_5 . Výpočet tohoto proudu je zobrazen ve vzorci (9).

$$I_5 = \frac{m_{akt} \cdot C_{teor}}{5} \quad [\text{mA}] \quad (9)$$

Kde

m_{akt} - aktivní elektrodová hmota [g]

C_{teor} - teoretická kapacita grafitu [$372 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$]

Příklad výpočtu pro elektrodu z materiálu 280H, jejíž hmotnost byla 24 mg je zobrazen v rovnicích (10) a (11).

$$m_{akt} = m_{el} - m_{kol} = 24 - 22,4 = 1,6 \text{ mg} \quad (10)$$

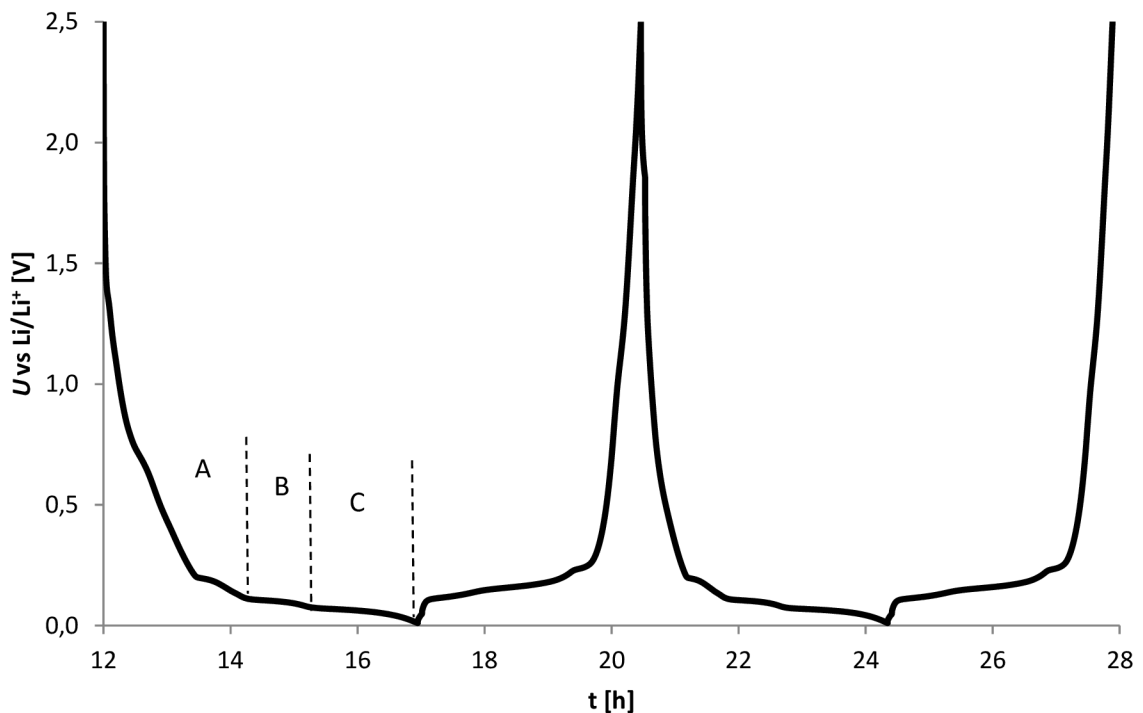
Kde

m_{kol} - hmotnost měděného kolektoru [22,4 mg]

m_{el} - hmotnost elektrody [mg]

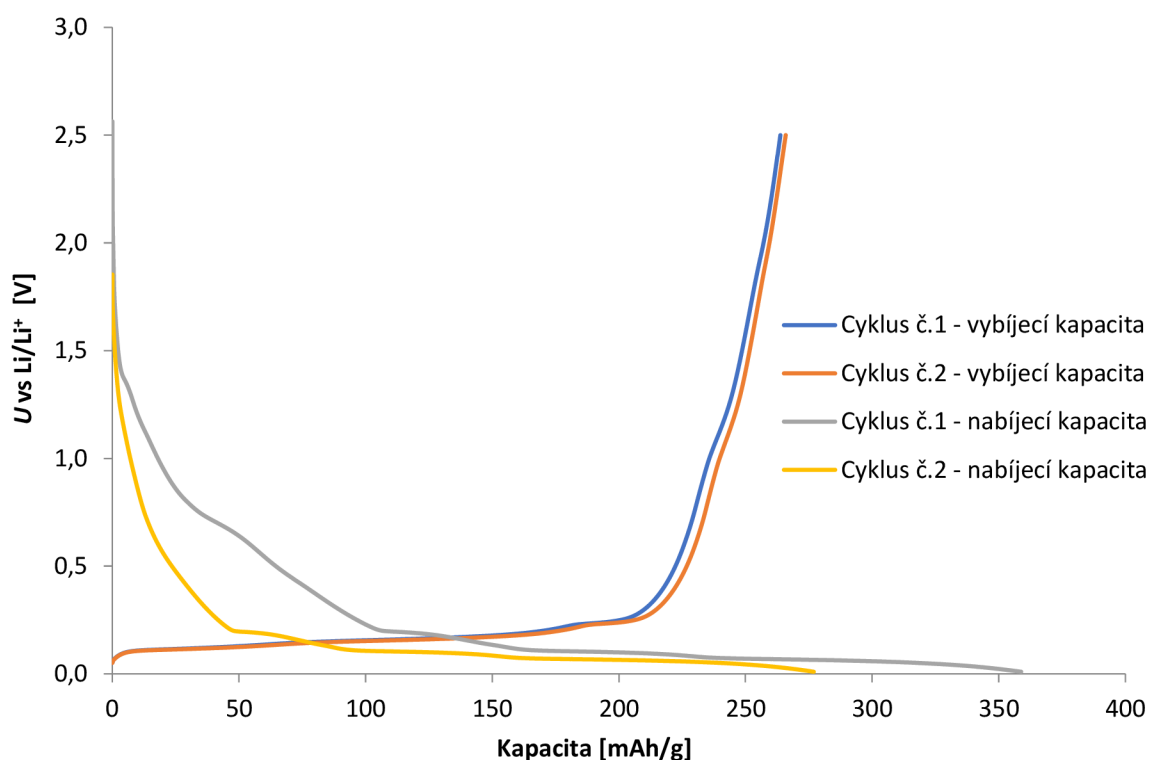
$$I_5 = \frac{m_{akt} \cdot C_{teor}}{5} = \frac{0,0016 \cdot 372}{5} = 0,119 \text{ mA} \quad (11)$$

Výsledky měření prvních dvou cyklů materiálu 280H jsou na Obr. 28 a Obr. 29. Výsledky materiálu 3806 jsou zobrazeny na Obr. 30 a Obr. 31.



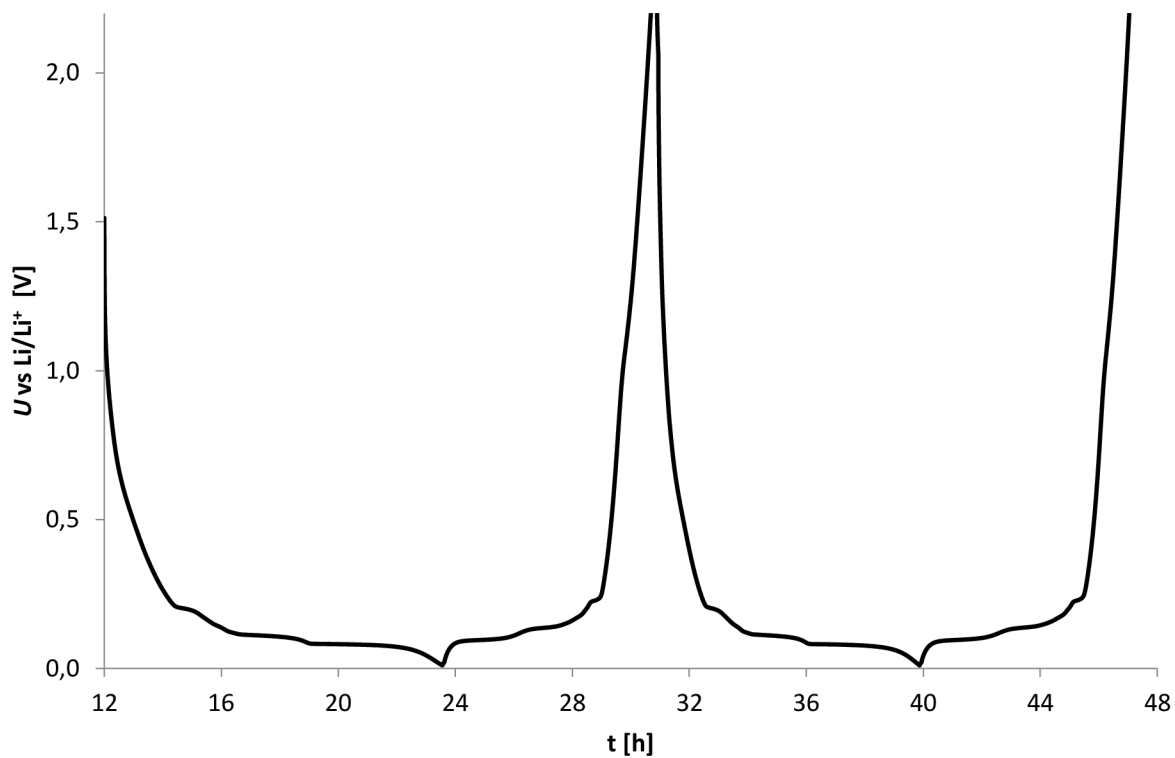
Obr. 28. První dva cykly materiálu 280H

Při prvních dvou cyklech se tvoří SEI vrstva a celý článek se formátuje. Těmto dvěma cyklům se proto také říká inicializační. Na Obr. 28 jsou také znázorněny tzv. plata, která znázorňují formování jednotlivých sloučenin LiC_x . Část A označuje počáteční lithiaci, kdy vznikají sloučeniny LiC_{18} a vyšší poměry. Část B znázorňuje vznik sloučeniny LiC_{12} a část C vznik sloučeniny LiC_6 .

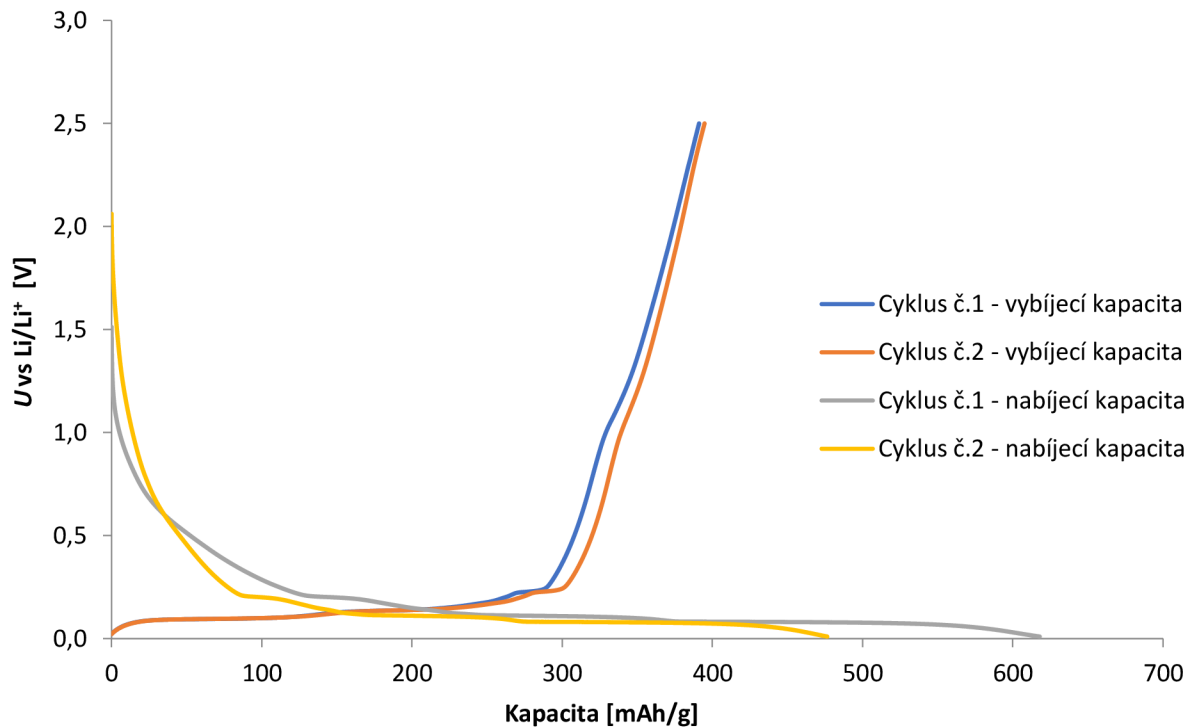


Obr. 29. Nabíjecí a vybíjecí kapacity prvních dvou cyklů materiálu 280H

Kapacitu na konci druhého vybíjecího cyklu nazveme jako specifickou kapacitu článku Q_{spec} . Tu to hodnotu budeme dále používat při výpočtu zatěžovacích proudů u další GCPL analýzy, kde bylo měřeno 20 cyklů.



Obr. 30. První dva cykly materiálu 3806



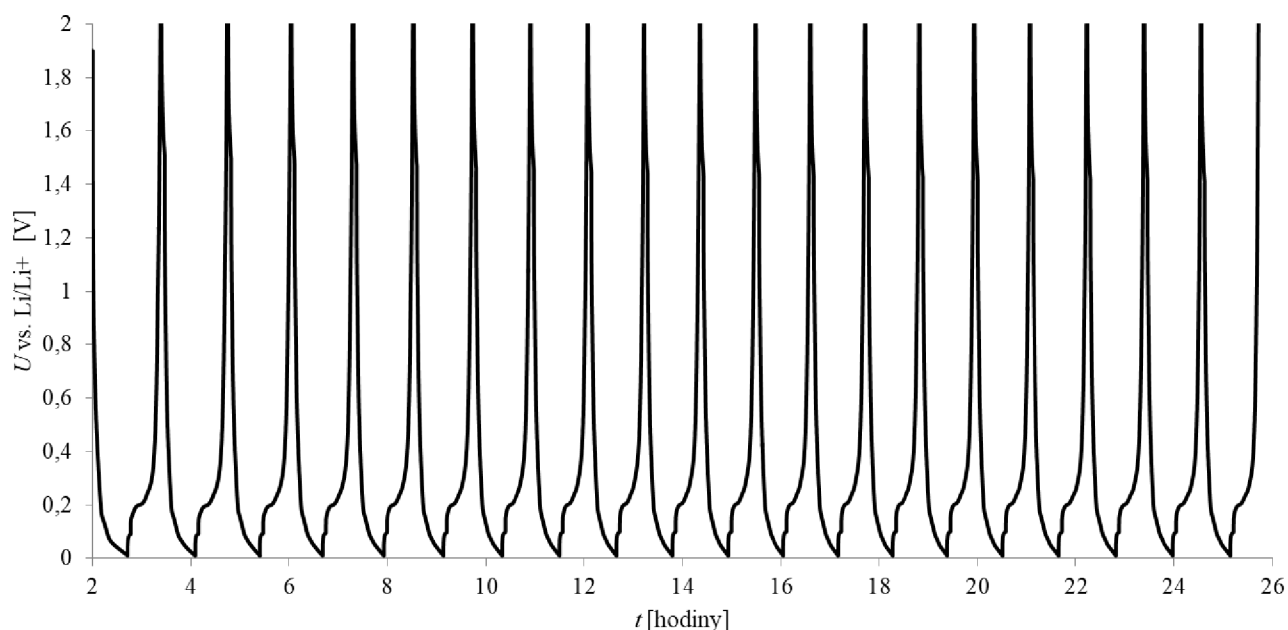
Obr. 31. Nabíjecí a vybíjecí kapacity prvních dvou cyklů materiálu 3806

Z grafů je patrné, že lepších kapacitních výsledků dosáhl materiál 3806. Je to očekávaný výsledek, protože se jedná o expandovaný grafit, který má mnohem větší měrný povrch. U obou materiálů byla vybíjecí kapacita druhého cyklu vyšší než u prvního.

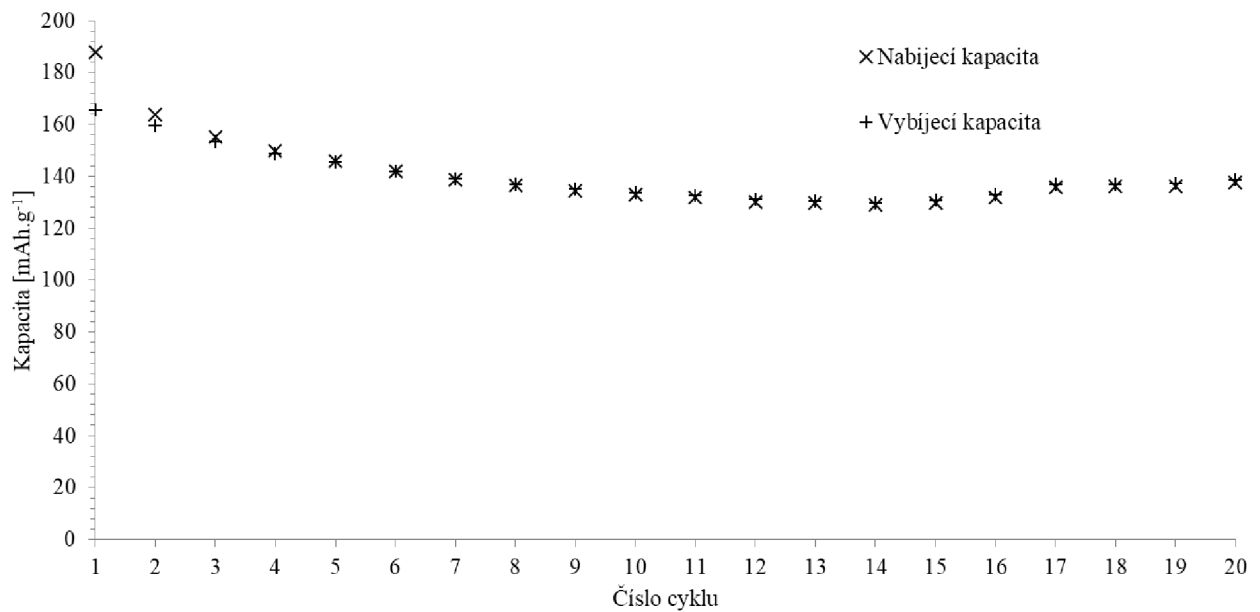
Po provedení GCPL analýzy inicializačních cyklů opět následovala OCV analýza po dobu 12 hodin. Poté byla spuštěna další GCPL analýza, a to tentokrát na 20 cyklů, kde byl článek zatěžován nabíjecím a vybíjecím hodinovým proudem I_1 , jehož výpočet pro materiál 280H je zobrazen v rovnici (12). Využijeme při něm hodnotu specifické kapacity Q_{spec} , která byla změřena na konci druhého vybíjecího cyklu.

$$I_1 = \frac{Q_{spec} * m_{akt}}{1} = \frac{265 * 0,0016}{1} = 0,424 \text{ mA} \quad (12)$$

Výsledky měření 20 cyklů materiálu 280H jsou z různých pohledů prezentovány na Obr. 32, Obr. 33, Obr. 34, Obr. 35 a Obr. 36. Výsledky materiálu 3806 jsou níže na Obr. 37, Obr. 38, Obr. 39, Obr. 40 a Obr. 41.



Obr. 32. Průběh měření dvaceti cyklů při zatěžování hodinovým proudem materiálu 280H

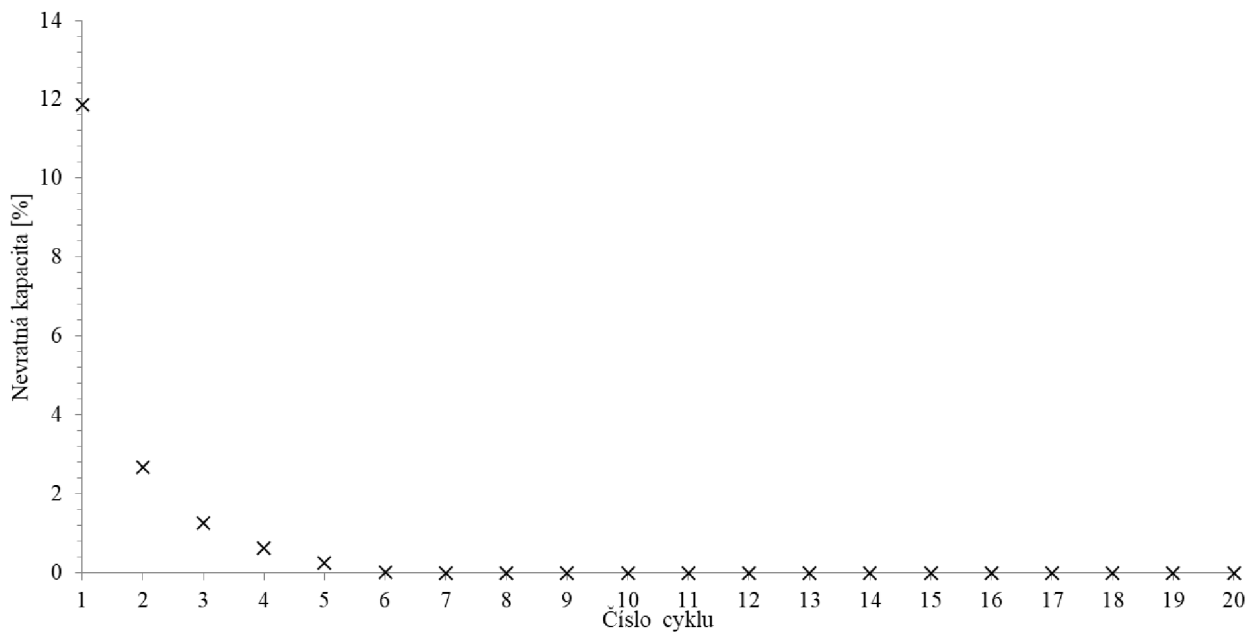


Obr. 33. Závislost nabíjecí a vybíjecí kapacity na jednotlivých cyklech materiálu 280H

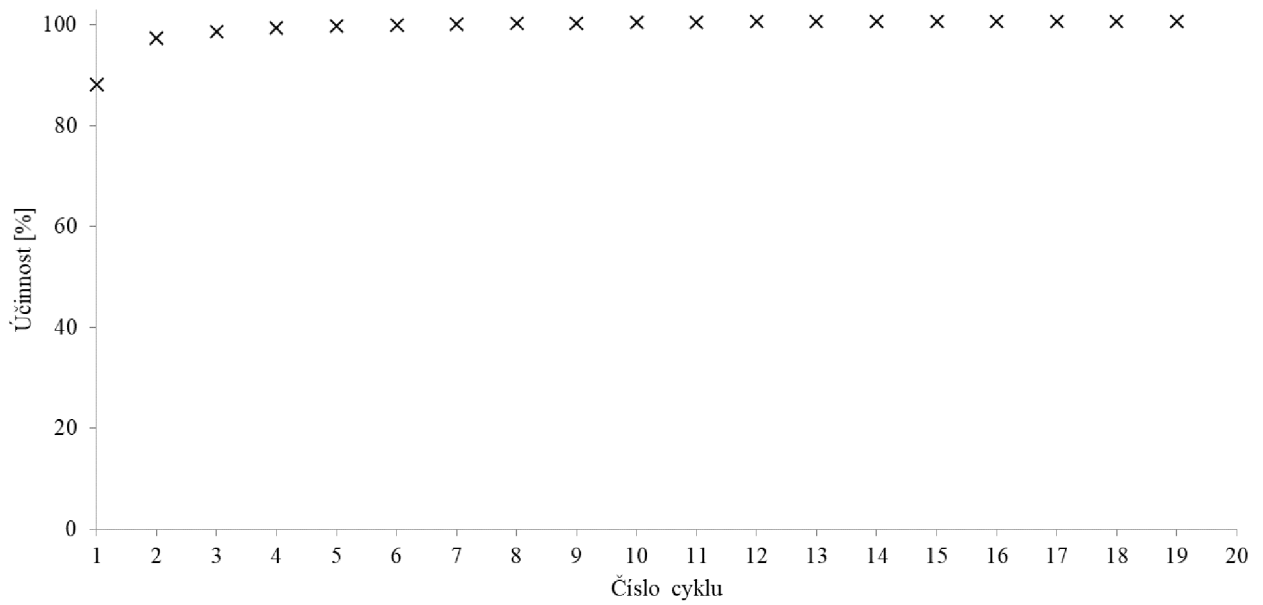
Na Obr. 33 je vidět, že hodnoty vybíjecí a nabíjecí kapacity se s postupným cyklováním aproximují na stejnou hodnotu. Největší rozdíl mezi nabíjecí a vybíjecí kapacitou je vidět v prvním cyklu a postupně se tento rozdíl zmenšuje. Je to způsobeno tím, že nevratná kapacita Q_{irr} se ustanovuje na určitou konečnou hodnotu. Příklad výpočtu nevratné kapacity prvního cyklu je uveden v rovnici (13).

$$Q_{irr} = \frac{Q_{nab} - Q_{vyb}}{Q_{nab}} * 100 = \frac{187 - 165}{187} * 100 = 11,8 \% \quad (13)$$

Závislost nevratné kapacity na čísle cyklu je zobrazena na Obr. 34. Můžeme si zde všimnout, že nevratná kapacita se od šestého cyklu pohybuje kolem 0 %. Největší rozdíl pozorujeme mezi prvním a druhým cyklem.



Obr. 34. Závislost nevratné kapacity na cyklu materiálu 280H

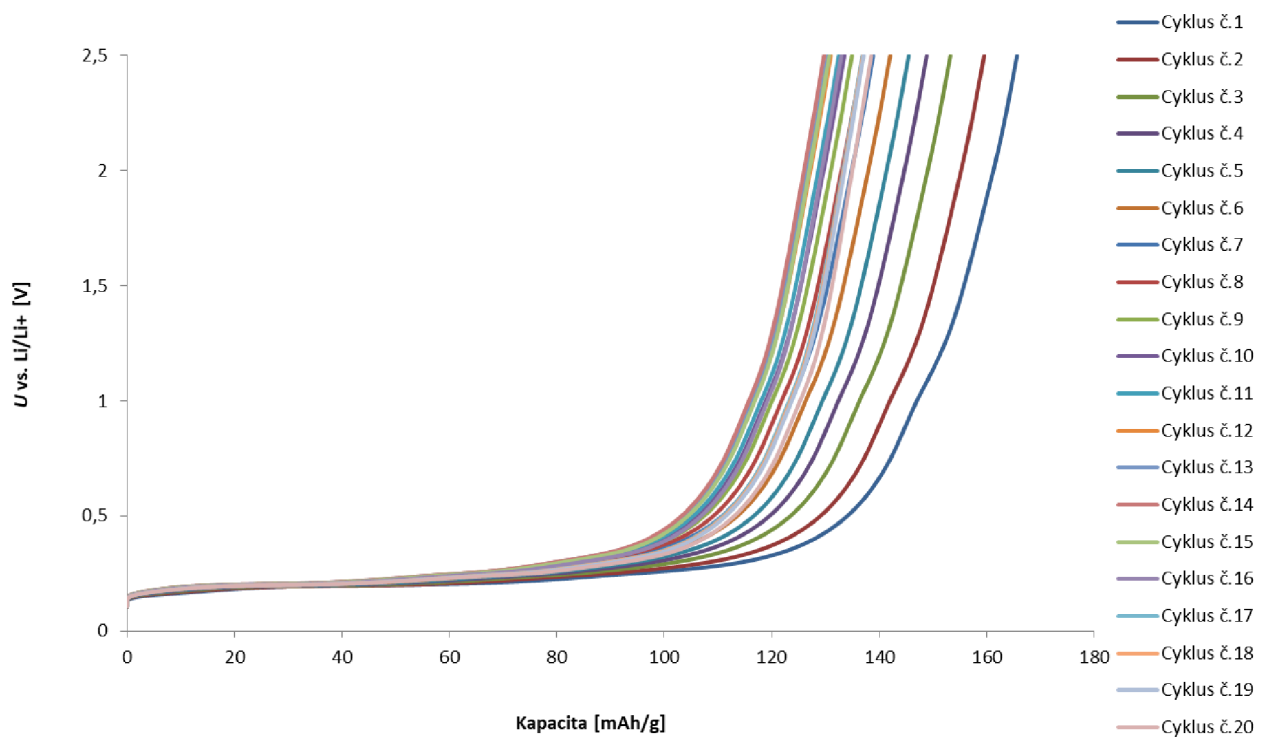


Obr. 35. Závislost účinnosti na cyklu materiálu 280H

Z výsledků měření vybíjecích a nabíjecích kapacit můžeme dále zjistit účinnost jednotlivých cyklů. Příklad výpočtu pro výpočet účinnosti prvního cyklu materiálu 280H je zobrazen v rovnici (14).

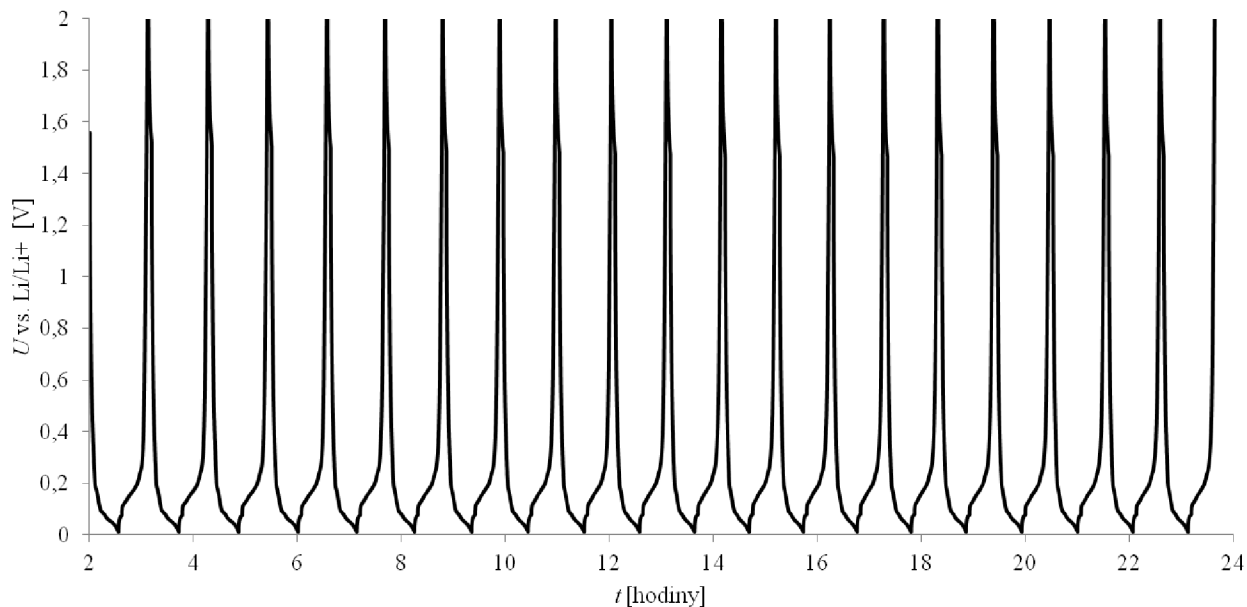
$$Eff = \frac{Q_{nab}}{Q_{vyb}} * 100 = \frac{165}{187} * 100 = 88\% \quad (14)$$

Výsledky účinnosti jednotlivých cyklů materiálu 280H jsou zobrazeny na Obr. 35. Účinnost se postupně zvyšuje od 88 % v prvním cyklu až ke 100% přibližně od šestého cyklu.

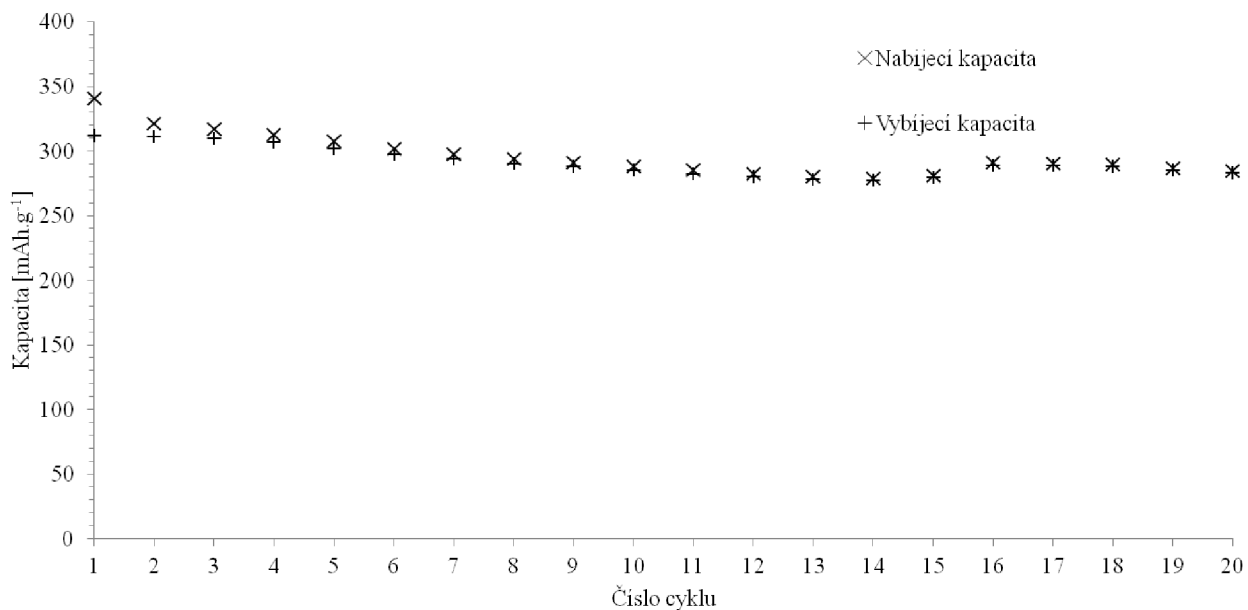


Obr. 36. Průběh kapacit všech dvaceti cyklů materiálu 280H

Na Obr. 36 jsou zobrazeny průběhy kapacit všech dvaceti cyklů materiálu 280H. Při prvním cyklu byla kapacita přibližně 165 mAh/g, která během těchto dvaceti cyklů klesla přibližně na hodnotu 145 mAh/g.

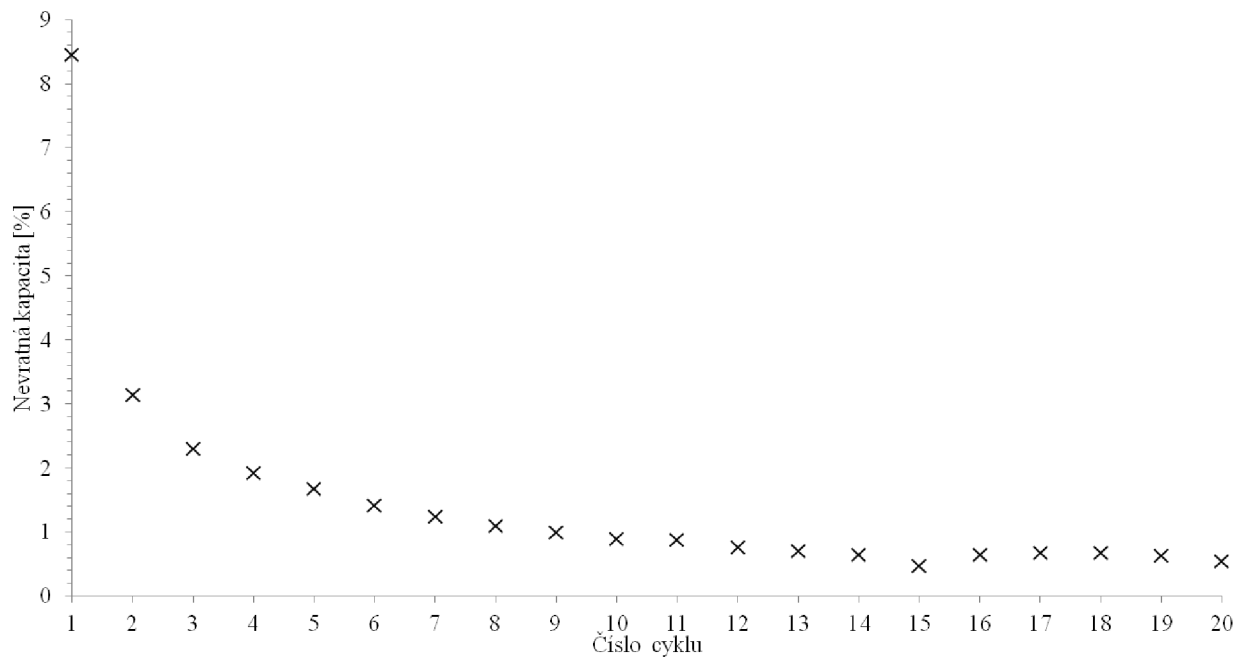


Obr. 37. Průběh dvaceti cyklů materiálu 3806



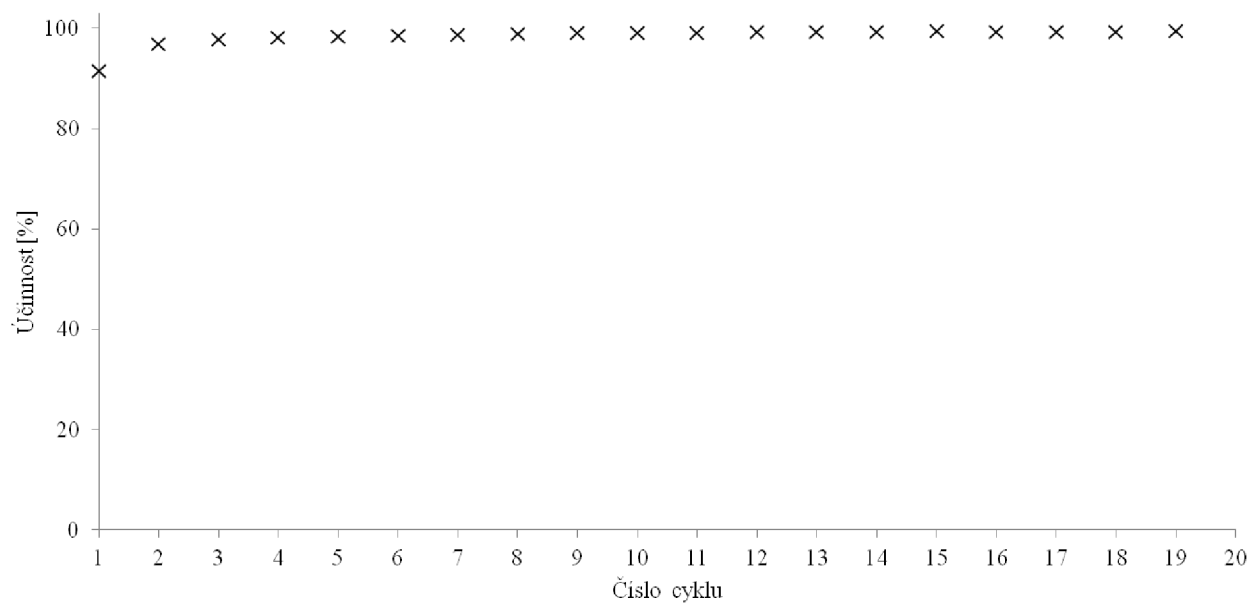
Obr. 38. Nabíjecí a vybíjecí kapacity jednotlivých cyklů materiálu 3806

V grafu na Obr. 38 je vidět, že nabíjecí kapacita prvního cyklu se pohybovala kolem 340 mAh/g, kdežto vybíjecí byla přibližně 310 mAh/g. Rozdíl mezi vybíjecí a nabíjecí kapacitou jednotlivého cyklu byl už od nějakého pátého nebo šestého cyklu zanedbatelný. Velikosti vybíjecích a nabíjecích kapacit se postupně s každým cyklem aproximovaly na určitou konečnou hodnotu.



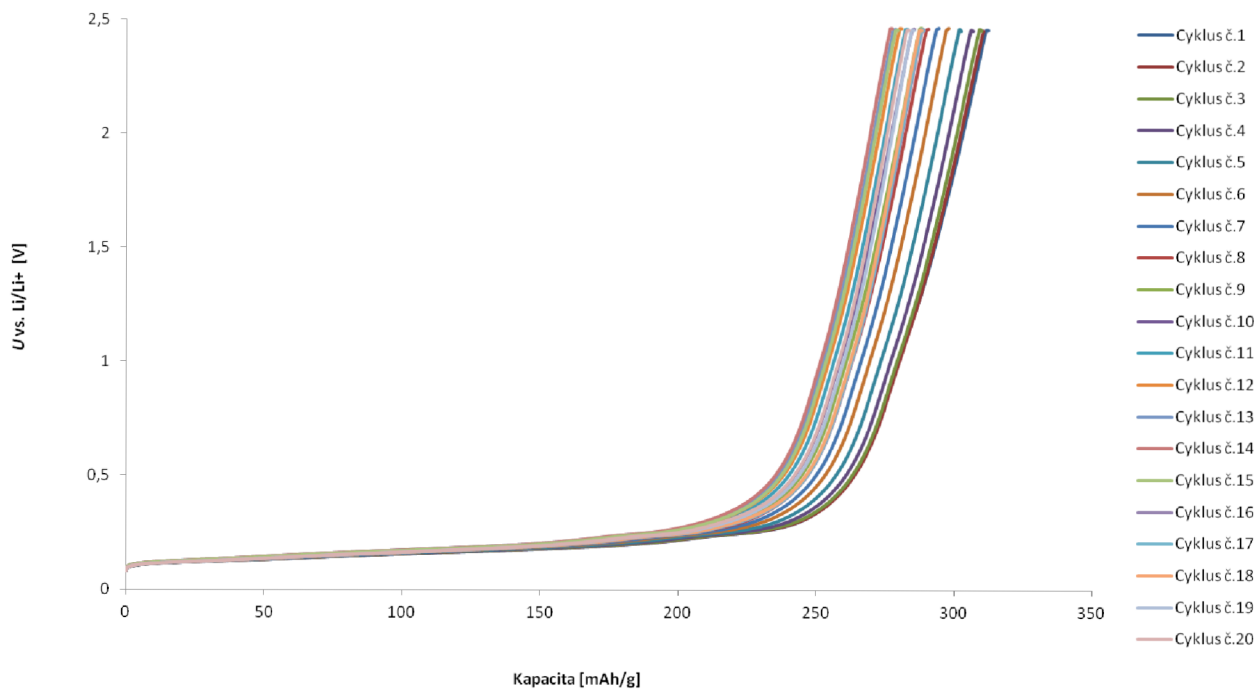
Obr. 39. Nevratné kapacity jednotlivých cyklů materiálu 3806

Na Obr. 39 je vidět, že nevratná kapacita prvního cyklu byla téměř 9 % a byla tím pádem nižší než u materiálu 280H. Nevratná kapacita poté postupně klesala přibližně až na hodnotu 0,7 %.



Obr. 40. Účinnost jednotlivých cyklů materiálu 3806

Účinnost materiálu 3806 byla v prvním cyklu větší než u materiálu 280H, a to přibližně 91 %, což je rozdíl 3 %. Na konci cyklování se účinnost pohybovala pod hranicí 100 %.



Obr. 41. Průběh kapacit všech dvaceti cyklů materiálu 3806

Kapacita materiálu 3806 se, jak můžeme vidět na Obr. 41, snížila během cyklování z hodnoty přibližně 310 mAh/g na hodnotu 280 mAh/g v posledním cyklu. Rozdíl kapacit v prvním a posledním cyklu se pro oba materiály pohyboval kolem 30 mAh/g.

8 ZHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ

Z GCPL analýzy inicializačních cyklů bylo zjištěno, že u obou materiálů byla vybíjecí kapacita druhého cyklu vyšší než prvního. Po porovnání materiálů mezi sebou bylo jasné, že lepších kapacitních výsledků dosáhl materiál 3806. Vybíjecí kapacita na konci druhého inicializačního cyklu byla u materiálu 3806 kolem 380 mAh/g, kdežto u materiálu 280H přibližně 270 mAh/g.

Poté proběhla GCPL analýza dalších dvaceti cyklů při zatěžování hodinovým proudem. Vybíjecí kapacita prvního cyklu materiálu 3806 byla asi 340 mAh/g a ta klesla až na hodnotu 310 mAh/g v posledním cyklu. Nevratná kapacita u materiálu 3806 klesla z hodnoty přibližně 9 % v prvním cyklu na asi 0,7 % v posledním cyklu a účinnost se od 5. cyklu pohybovala těsně pod hranicí 100 %. Oproti tomu materiál 280H vykazoval horší výsledky, když nevratná kapacita prvního cyklu byla asi 12 % a vybíjecí kapacita byla v posledním cyklu asi 145 mAh/g. Shrnutí výsledků obou materiálů je v Tab. 1.

Z těchto výsledků lze usoudit, že vhodnějším materiálem pro použití v lithium-iontových akumulátorech je materiál 3806. Je to způsobeno především jeho skoro desetinásobně větším měrným povrchem.

Tab. 1. Shrnutí výsledků obou materiálů

	3806	280H
Vybíjecí kapacita prvního cyklu [mAh/g]	340	165
Vybíjecí kapacita posledního cyklu [mAh/g]	310	145
Nevratná kapacita prvního cyklu [%]	9	12
Nevratná kapacita posledního cyklu [%]	>0	>0
Účinnost prvního cyklu [%]	91	88
Účinnost posledního cyklu [%]	<100	<100

9 ZÁVĚR

V teoretické části práce je věnována pozornost lithium-iontovým akumulátorům obecně. Jsou zde popsány jednotlivé typy a jejich vlastnosti v porovnání s ostatními typy akumulátorů. Dále jsou zde popsány materiály pro zápornou elektrodu se zaměřením na grafitové materiály. Je zde popsáno také pár perspektivních anodových materiálů, které jsou stále ve fázi výzkumu. Jejich problémem je především nízká bezpečnost a krátká životnost. Přírodní grafit je nepoužívanějším materiálem pro zápornou elektrodu především díky své nízké ceně, dobrým vlastnostem a snadné dostupnosti. Část práce se věnuje i SEI vrstvě. Ta je esenciální pro správné fungování akumulátoru, ale zároveň snižuje celkovou kapacitu. SEI vrstva má výrazný vliv na vlastnosti akumulátoru.

Praktická část popisuje výrobu grafitových záporných elektrod pro lithium-iontové akumulátory a poté jejich proměření z hlediska proudových a kapacitních charakteristik. Byly vyrobeny elektrody ze dvou elektrodových materiálů 280H a 3806. Lisovací tlak byl zadán 800 kg/cm^2 a tloušťka grafitové vrstvy $60 \text{ }\mu\text{m}$ pro oba materiály. Jako první byla provedena CV analýza u obou materiálů. Poté byla použita GCPL analýza ve dvou nastaveních. Nejprve byly proměřeny první dva inicializační cykly při zatěžování pětihodinovým proudem a následně dvacet cyklů při zátěži hodinovým proudem.

Z hlediska vybíjecích kapacit vyšel mnohem lépe materiál 3806, jehož kapacita v posledním cyklu byla 310 mAh/g , kdežto u materiálu 280H to bylo asi 145 mAh/g . Nevratná kapacita v prvním cyklu vyšla také lépe u materiálu 3806, a to asi o 3 % nižší než u 280H. Tím pádem i účinnost materiálu 3806 byla v prvním cyklem vyšší než u 280H, v posledních cyklech se u obou materiálů pohybovala pod hranicí 100%.

Z těchto výsledků můžeme usoudit, že lepším materiálem z hlediska kapacitních charakteristik je materiál 3806. Důvodem je jeho několikanásobně větší měrný povrch a také větší velikost částic.

LITERATURA

- [1] How do Lithium Batteries Work? [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries
- [2] LIBICH, Jiří. ZÁPORNÁ ELEKTRODA PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY [online]. Brno, 2015 [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=109533.
Doktorská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, DrSc.
- [3] Lithium: Chemické vlastnosti a reakce [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/3.html>
- [4] Lithium [online]. [cit. 2018-02-19]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/chemlat/lithium.html>
- [5] Types of Lithium-ion [online]. [cit. 2017-11-28]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [6] BIBIK, Maria. EXPANDOVANÝ GRAFIT JAKO ZÁPORNÁ ELEKTRODA PRO LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY [online]. Brno, 2017 [cit. 2017-11-28]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=152676.
Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [7] Types of Lithium-ion: Lithium Titanate [online]. In: . [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [8] Li-ion baterie: principy, provoz, rady: Klady a zápory lithiových akumulátorů [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1-cast/>
- [9] What is Graphite? [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <https://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [10] Natural Flake Graphite [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>
- [11] GRAPHITE PRICING [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://northerngraphite.com/graphite-pricing/>
- [12] Vein Graphite [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/vein-graphite/>
- [13] Amorphous Graphite [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://asbury.com/amorphous-graphite/>
- [14] SEM Image of Amorphous Graphite [online]. In: . [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <https://graphene-supermarket.com/Amorphous-Graphite-100-Grams.html>
- [15] Expandable Flake Graphite: Expandable Flake Graphite Intercalation [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/expandable-flake-graphite/>

- [16] ZAHÁLKA, Patrik. OPTIMALIZACE PROCESU VÝROBY ELEKTROD PRO LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY [online]. Brno, 2017 [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=152726.
Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [17] Expanded graphite morphology [online]. In: . [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: http://carbonlett.org/PublishedPaper/year_abstract.asp?idx=433
- [18] An Introduction to Synthetic Graphite [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>
- [19] Synthetic Graphite Advanced Topics; Morphology [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartII.pdf>
- [20] Future Batteries: Lithium-metal (Li-metal) [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/experimental_rechargeable_batteries
- [21] KIM, Hansu, Goojin JEONG, Young-Ugk KIM, Jae-Hun KIM a Cheol-Min PARK. Metallic anodes for next generation secondary batteries [online]. , 24 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cs/c3cs60177c/unauth#!divAbstract>
- [22] Types of Lithium-ion: Lithium Titanate [online]. In: . [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [23] SUN, Xiangcheng, Pavle V.RADOVANOVIC a Bo CUI. Advances in spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for lithium-ion batteries [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/NJ/C4NJ01390E>
- [24] TIAN, Huajun, Fengxia XIN, Xiaoliang WANG, Wei HE a Weiqiang HAN. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352847815000477>
- [25] ABRAHAM, K.M. Exploding Hoverboards Explained (And other lithium-ion battery devices) [online]. In: . [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: <http://www.electrochem.org/exploding-hoverboards-explained>
- [26] WU, Borong, Yonghuan REN a Ning LI. LiFePO₄ Cathode Material [online]. [cit. 2017-11-28]. Dostupné z: http://cdn.intechopen.com/pdfs/18671/InTech-Lifepo4_cathode_material.pdf
- [27] What is the Function of the Separator [online]. [cit. 2018-02-24]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_306_battery_separators
- [28] How does Electrolyte Work? [online]. [cit. 2018-02-24]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_307_electrolyte
- [29] JIN AN, Seong, Jianlin LI, Claus DANIEL, Debashis MOHANTY, Shrikant NAGPURE a David L. WOOD. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling [online]. [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316302676>

- [30] DRAHOKOUPIL, Petr. Výzkum záporných elektrod pro lithno-iontové akumulátory [online]. Brno, 2013 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=67326. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaíková, CSc.
- [31] Anode Passivation in Lithium-Ion Batteries [online]. In: . [cit. 2017-11-26]. Dostupné z: <https://chidseylab.stanford.edu/anode-passivation-lithium-ion-batteries>
- [32] ANEES, P, M C VALSAKUMAR, Sharat CHANDRA a B K PANIGRAHI. Ab initio study on stacking sequences, free energy, dynamical stability and potential energy surfaces of graphite structures. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering [online]. 2014, 22(3), 035016- [cit. 2017-11-28]. DOI: 10.1088/0965-0393/22/3/035016. ISSN 0965-0393. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/22/3/035016/meta>
- [33] Electrochemical Cells and Potentiostats [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-10.html>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

li-ion	Lithium-iontový
USD	Americký dolar
SEM	Scanning electron microscope
LTO	Lithium titanite oxide
SEI	Solid electrolyte interface layer
NMP	N-methyl 2-pyrrolidon
PVDF	Polyvinyliden fluorid
S	Plocha elektrody
r	Poloměr elektrody
p	Lisovací tlak

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Porovnání hustot u různých typů baterií [7]	8
Obr. 2. SEM snímek vločkového grafitu [10]	11
Obr. 3. Struktura žilního grafitu [12].....	11
Obr. 4. Struktura amorfního grafitu [14]	12
Obr. 5. Morfologie expandovaného grafitu [17].....	13
Obr. 6. Syntetický grafit vyrobený z petroleum coke [19]	14
Obr. 7. Vločkový grafit [19]	15
Obr. 8. Vytvářející se jehlička na lithiové anodě [21]	16
Obr. 9. Spinelová struktura LTO [23].....	17
Obr. 10. Operační princip lithium-iontového akumulátoru [25]	18
Obr. 11. Poloha SEI vrstvy [31]	22
Obr. 12. Struktura sloučeniny LiC_6 [2].....	23
Obr. 13. Základní struktury grafitu [32]	24
Obr. 14. SEM snímek grafitového materiálu 280H zvětšený 2000x	25
Obr. 15. SEM snímek grafitového materiálu 280H zvětšený 10000x	26
Obr. 16. SEM snímek materiálu 3806 zvětšený 2000x	26
Obr. 17. SEM snímek materiálu 3806 zvětšený 10000x	27
Obr. 18. Přísady pro výrobu elektrodové hmoty s grafitovým materiálem 3806	28
Obr. 19. Vialky obsahující elektrodovou hmotu.....	28
Obr. 20. Tyč pro nanášení hmoty o výšce 60 μm	29
Obr. 21. Pomůcky pro vysekávání elektrod.....	30
Obr. 22. Hydraulický lis	31
Obr. 23. Části elektrochemické cely	32
Obr. 24. Box s argonovou atmosférou	33
Obr. 25. Schéma potenciostatu v tříelektrodovém zapojení [33]	34
Obr. 26. CV charakteristika materiálu 3806	35
Obr. 27. CV charakteristika materiálu 280H	36
Obr. 28. První dva cykly materiálu 280H.....	37
Obr. 29. Nabíjecí a vybíjecí kapacity prvních dvou cyklů materiálu 280H	38
Obr. 30. První dva cykly materiálu 3806.....	39
Obr. 31. Nabíjecí a vybíjecí kapacity prvních dvou cyklů materiálu 3806	39

Obr. 32. Průběh měření dvaceti cyklů při zatěžování hodinovým proudem materiálu 280H.....	40
Obr. 33. Závislost nabíjecí a vybíjecí kapacity na jednotlivých cyklech materiálu 280H	41
Obr. 34. Závislost nevratné kapacity na cyklu materiálu 280H.....	42
Obr. 35. Závislost účinnosti na cyklu materiálu 280H	42
Obr. 36. Průběh kapacit všech dvaceti cyklů materiálu 280H.....	43
Obr. 37. Průběh dvaceti cyklů materiálu 3806	44
Obr. 38. Nabíjecí a vybíjecí kapacity jednotlivých cyklů materiálu 3806	44
Obr. 39. Nevratné kapacity jednotlivých cyklů materiálu 3806	45
Obr. 40. Účinnost jednotlivých cyklů materiálu 3806.....	46
Obr. 41. Průběh kapacit všech dvaceti cyklů materiálu 3806.....	47

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Shrnutí výsledků obou materiálů	48
---	----

PŘÍLOHA A : DATASHEET 280H



Product Data Sheet 280H

General Product Description

	Min	Max	Target
%-325 Mesh (44 Micron)	98	100	<input type="checkbox"/>
%Carbon (LOI)	96	100	<input type="checkbox"/>

Type: Sri Lankan

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	97.01
%Moisture	0.25
%+270 Mesh (53 Micron)	0.35
%+325 Mesh (44 Micron)	0.83
%-325 Mesh (44 Micron)	98.72
Scott Volume: g/in ³	5.32

Test Methods

CARB	E4-1
MOIS	E4-7
SC	E2-2
WT	E3-2

The PDS lists percentages which are only guaranteed following specific agreement between Asbury and the customer. They are listed here only to indicate approximate physical and chemical analysis. Purchasers should thoroughly test and independently verify satisfactory results before application. The user assumes the risk and liability for loss, damage, or injury arising from the application of the goods furnished.

UNCONTROLLED DOCUMENT: Prior to placing an order based on this PDS, contact the Asbury Sales Department to confirm that the information contained herein is current.

Revision Level: ISSUE

Revision Date:

10/4/1993

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.
Asbury, New Jersey 08802

Tel: (908) 537-2155 Fax: (908) 537-2108 [http:// www.asbury.com](http://www.asbury.com)

PŘÍLOHA B : DATASHEET 3806



Product Data Sheet 3806

General Product Description

	Min	Max	Target
%Carbon (LOI)	98	100	<input type="checkbox"/>
MT%50 (Microns)	16	22	<input type="checkbox"/>

Type: Surface Enhanced Flake Graphite

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	99.43
%Moisture	0.42
%Sulfur	0.06
%+325 Mesh (44 Micron)	0.01
%-325 Mesh (44 Micron)	99.99
MT%10 (Microns)	5.49
MT%50 (Microns)	19.02
MT%90 (Microns)	50.41
Surface Area m ² /g	23.39

Test Methods

%Carbon	E4-1
%Moisture	E4-7
%Sulfur	E4-9
Micrptrac	E3-5B
Sieve Analysis	E2-3
Surface Area	E3-9

The PDS lists percentages which are only guaranteed following specific agreement between Asbury and the customer. They are listed here only to indicate approximate physical and chemical analysis. Purchasers should thoroughly test and independently verify satisfactory results before application. The user assumes the risk and liability for loss, damage, or injury arising from the application of the goods furnished.

UNCONTROLLED DOCUMENT: Prior to placing an order based on this PDS, contact the Asbury Sales Department to confirm that the information contained herein is current.

Revision Level: REVISION 2

Revision Date:

7/9/2007

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.
Asbury, New Jersey 08802

Tel: (908) 537-2155 **Fax:** (908) 537-2108 **http://** www.asbury.com