



# 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

## **ELEKTROCHEMICKÁ PŘÍPRAVA GRAFEN OXIDU A JEHO VYUŽITÍ V ELEKTRODOVÝCH KOMPOZITECH S LIFEP04**

ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF GRAPHENE OXIDE AND ITS UTILIZATION IN LIFEP04  
COMPOSITES

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Pavel Krejčí**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Ondřej Čech, Ph.D.**

**BRNO 2018**

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**  
Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Pavel Krejčí

**ID:** 161719

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2017/18

**NÁZEV TÉMATU:**

## Elektrochemická příprava grafenu a jeho využití v elektrodo- vých kompozitech s LiFePO<sub>4</sub>

### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Zpracujte literární rešerši na téma použití grafenových materiálů pro zlepšení vlastností elektroaktivního LiFePO<sub>4</sub> pro lithno-iontové akumulátory. Vyberte elektrochemickou metodu exfoliace grafitu na vrstvy grafenu nebo grafenu oxidu, materiál touto metodou připravte, charakterizujte a použijte jako podpůrný materiál do kompozitu s LiFePO<sub>4</sub>. Proveďte elektrochemickou charakterizaci takto připravených kompozitních elektrodo-  
vých materiálů.

### DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 5. 2. 2018

**Termín odevzdání:** 22. 5. 2018

**Vedoucí práce:** Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
předseda oborové rady



### UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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:**

Tato práce se zabývá využitím grafenových struktur v oblasti kompozitních materiálů pro elektrody elektrochemických zdrojů proudu. Předkládá základní charakterizaci grafenu, přehled možností výroby elektrodových kompozitů lithno-železnatý-fosfát/grafen (LFP/G) a konkrétní výsledky, kterých dosáhly jednotlivé studie. Má za cíl čtenáře seznámit s rozvíjejícími se možnostmi využití kompozitů na bázi grafenu v oblasti skladování elektrické energie. Experimentální část se zabývá elektrochemickou exfoliací grafitu a následnou přípravou kompozitu LFP/G s rozličným množstvím grafenového materiálu a s rozličnými grafenovými materiály. Dále jsou prováděna měření rentgenové difrakční spektroskopie a hodnoceny vlivy grafenových struktur na výsledné parametry elektrochemického zdroje proudu.

## **Abstract:**

This work deals with issues of application of the graphene material in the field of electrochemical energy storage. It includes basic graphene properties, the overview of methods for the production of lithium-iron-phosphate/graphene composites and results of different research approaches. The general aim is to present growing opportunity of application of graphene based composites in the electrochemical energy storage field. In the experimental part of this work, a electrochemical exfoliation of graphite and a production of LFP/G composites with different amount of graphene material and with different types of graphene material are carried out. This work includes also x-ray diffraction spectroscopy measurements and the evaluation of impacts of graphene additives on final properties of the electrochemical energy storage.

## **Klíčová slova:**

Lithium-železo-fosfát,  $\text{LiFePO}_4$ /grafen, LFP/grafen, grafen, grafen oxid, elektrochemická exfoliace, grafenem-modifikované  $\text{LiFePO}_4$  elektrody, lithium iontové baterie

## **Keywords:**

Lithium-iron-phosphate,  $\text{LiFePO}_4$ /graphene, LFP/graphene, graphene, graphene oxide, electrochemical exfoliation, graphene-modified  $\text{LiFePO}_4$  electrode, lithium ion battery

## **Bibliografická citace díla:**

KREJČÍ, P. *Elektrochemická příprava grafen oxidu a jeho využití v elektrodových kompozitech s  $LiFePO_4$* . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 96 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Čech, Ph.D..

## **Prohlášení autora o původnosti díla:**

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma Elektrochemická příprava grafen oxidu a jeho využití v elektrodových kompozitech s  $\text{LiFePO}_4$  jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové 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 diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové 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:**

Své díky směřuji vedoucímu diplomové práce Ing. Ondřeji Čechovi, Ph.D. za vysvětlování odborných znalostí, pomoc při orientaci se v množství vědeckých článků a vstřícný přístup. Tež jsem vděčný svým vyučujícím z Gymnázia Matyáše Lercha a všem, kdo pomáhají rozvíjet svobodné kritické myšlení.

# OBSAH

ÚVOD .....	- 1 -
<b>1 CHARAKTERIZACE GRAFENU .....</b>	<b>- 2 -</b>
1.1 NÁZVOSLOVÍ GRAFENOVÝCH MATERIÁLŮ .....	- 3 -
1.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI .....	- 4 -
1.3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI .....	- 4 -
<b>2 VÝROBA GRAFENOVÝCH MATERIÁLŮ .....</b>	<b>- 8 -</b>
2.1 MECHANICKÁ EXFOLIACE .....	- 10 -
2.2 EXFOLIACE V KAPALNÉ FÁZI .....	- 10 -
2.3 SYNTÉZA GRAFENU Z GRAFIT OXIDU POMOCÍ OXIDACE GRAFITU .....	- 12 -
2.4 ELEKTROCHEMICKÁ EXFOLIACE .....	- 14 -
2.5 CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE .....	- 15 -
2.6 RŮST GRAFENU TEPELNOU DEKOMPOZICÍ KARBIDU KŘEMÍKU .....	- 18 -
<b>3 KOMPOZITY GRAFENU A LIFEPO<sub>4</sub> JAKO KATODOVÉ MATERIÁLY PRO LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE .....</b>	<b>- 20 -</b>
3.1 KOMPOZITY LFP/G PŘIPRAVOVANÉ FYZICKÝM MÍCHÁNÍM .....	- 21 -
3.2 RŮST LFP ČÁSTIC IN SITU NA GRAFEN .....	- 22 -
3.3 RŮST GRAFENOVÝCH ČÁSTIC IN SITU NA LFP .....	- 23 -
3.4 REDUKCE EXFOLIOVANÉHO GRAFENOVÉHO MATERIÁLU MIKROVLNNÝM ZÁŘENÍM .....	- 24 -
3.5 VÝROBA KOMPOZIT LFP/G MIKROVLNNÝM OZAŘOVÁNÍM .....	- 27 -
3.5.1 Příprava kompozit LFP/C zahříváním mikrovlnným ozařováním .....	- 28 -
3.5.2 Příprava kompozit LFP/G solvotermální metodou pomocí mikrovlnného ozařování .....	- 29 -
3.5.3 Přímá syntéza kompozit LFP/G polyolovou reakcí pomocí mikrovlnného ozařování .....	- 30 -
3.5.4 Porovnání kompozit LFP/G syntetizovaných klasickým žháním a pomocí mikrovlnného ozařování .....	- 31 -
3.5.5 Porovnání kompozit LFP/C syntetizovaných klasickým žháním a pomocí mikrovlnného ozařování .....	- 32 -
3.6 VLIV STRUKTURY A MORFOLOGIE GRAFENOVÝCH VRSTEV NA ELEKTRICKOU A ELEKTROCHEMICKOU ÚČINNOST KOMPOZITŮ LFP/GRAFEN .....	- 33 -
3.7 SHRNUÍ .....	- 35 -

<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>- 36 -</b>
4.1 SYNTÉZA GRAFENOVÉHO MATERIÁLU .....	- 36 -
4.1.1 <i>Elektrochemická exfoliace v roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	- 36 -
4.1.2 <i>Elektrochemická exfoliace v roztoku LiClO<sub>4</sub></i> .....	- 38 -
4.2 SYNTÉZA KOMPOZITNÍ ELEKTRODY LFP/G .....	- 44 -
4.2.1 <i>LFP/grafen 61A, 60B, Gopaz2</i> .....	- 44 -
4.2.2 <i>LFP/grafen 61A</i> .....	- 50 -
4.2.3 <i>LFP/grafen elektrochemicky syntetizovaný</i> .....	- 53 -
4.3 OZAŘOVÁNÍ GRAFENOVÝCH MATERIÁLŮ A KOMPOZIT MIKROVLNNÝM ZÁŘENÍM ....	- 57 -
4.3.1 <i>Ozařování grafenových materiálů</i> .....	- 57 -
4.3.2 <i>Ozařování grafenových kompozit</i> .....	- 59 -
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>- 62 -</b>
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>- 64 -</b>
<b>SEZNAM UŽITÝCH ZKRATEK.....</b>	<b>- 91 -</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>- 92 -</b>
<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>- 96 -</b>

# Úvod

S ohledem na nezbytnost postupného přechodu k obnovitelným zdrojům energie je očekáván nárůst množství zdrojů, které nepřeměňují energii soustavně a je tudíž nutné ji ukládat a skladovat pro pozdější použití. Mimo jiné i tento fakt vede v posledních letech k intenzivnějšímu zkoumání nových možností v oblasti technologie skladování elektrické energie, potažmo v oblasti elektrochemických zdrojů proudu. Tato problematika je významnou výzvou pro výzkum nových materiálů a nových konstrukčních řešení. Obecně je třeba se zaměřit zejména na čtyři hlavní priority: snižování ceny, zvyšování životnosti, zvyšování energetické hustoty elektrochemických zdrojů proudu a současná šetrnost a udržitelnost užívaných technologií a materiálů k životnímu prostředí.

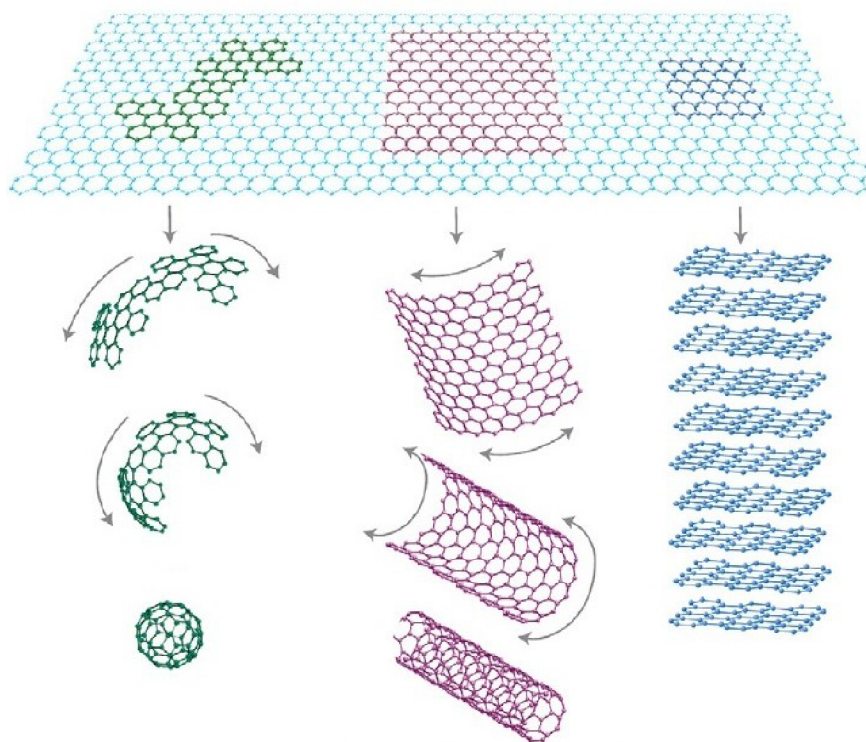
Lithno-železnatý-fosfát (LFP) s olivínovou strukturou je jeden z nejslibnějších elektrodoových materiálů pro lithium-iontové baterie díky vysoké hodnotě teoretické kapacity ( $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ), přijatelnému pracovnímu napětí (3,4 V), stabilitě při cyklování, nízké úrovni toxicity, dobré tepelné stabilitě a nízké ceně. Avšak bez příměsí vykazuje LFP poměrně nízkou elektrickou ( $\sim 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ) a iontovou ( $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ) vodivost, což omezuje jeho elektrochemické vlastnosti, zejména pak odezvu na zátěž vyššími proudy. Možným řešením mohou být kompozity na bázi dobře vodivých materiálů tvořícími nanoporózní strukturu. Jako dosti perspektivní v elektrochemických aplikacích se jeví uhlíkové materiály díky jejich dostupnosti, zpracovatelnosti, stabilitě či poměrně nízkému dopadu na životní prostředí. Konkrétně chemická stabilita v širokém rozsahu teplot v kyselých i zásaditých roztocích činí uhlíkové materiály velmi zajímavé pro využití v kompozitech pro elektrody elektrochemických zdrojů proudu. Velký potenciál skýtají grafenové materiály díky svým mimořádným mechanickým a elektrickým vlastnostem. Pro výrobu komerčně dostupných kompozitních materiálů na bázi grafenu pro elektrochemické zdroje proudu je nutné hledat metody umožňující syntézu grafenového materiálu s dostatečnými vlastnostmi pro danou aplikaci, ve velkých objemech a s nízkými náklady.

Předmětem této práce je zkoumání možností elektrochemické exfoliace grafitu pro využití grafenových materiálů v oblasti elektrodoových kompozitů lithno-železnatý-fosfát/grafen (LFP/G) pro lithium iontové baterie. Perspektivním směrem se též jeví možnost potenciálně žíhat a redukovat grafenový materiál, potažmo grafenové kompozity, pomocí mikrovlnného ozařování. Pro bližší pochopení problematiky je nutné se seznámit se základní charakterizací grafenu, možnostmi syntézy grafenu a výroby kompozit LFP/G a s výsledky, kterých dosáhly jednotlivé studie.



# 1 Charakterizace grafenu

Grafenové struktury byly poprvé připraveny týmem André Geima a Konstantina Novoselovova v roce 2004 na University of Manchester [1; 2], za což později v roce 2010 získali Nobelovu cenu za fyziku za „průlomové experimenty týkající se 2D materiálu grafenu“ [3]. Byla použita metoda oddělování grafitových vrstev mechanickou exfoliací pomocí lepicí pásky, následně byly vrstvy přeneseny na křemíkový substrát. Tuto metodu zkoušela již skupina R. Ruoffa [4], nicméně nebyla schopna identifikovat monovrstvu. Také nutno poznamenat, že vlastnostmi grafenových vrstev se experimentálně zabývali také další vědecké skupiny [5; 6; 7]. Jednoatomární vrstva grafitu, tedy struktura grafenu, byla známa a studována již v druhé půli 20. století. Teoretická studie Philipa R. Wallace [8] poukazující na výjimečné vlastnosti monovrstvy grafitu byla publikována již v roce 1947. Později se stala základem pro pochopení dalších uhlíkových alotropů (formy s různou krystalovou strukturou). Nicméně přetrvávaly potíže se separováním jediné vrstvy tak, aby bylo možno charakterizovat a ověřit její vlastnosti. Taktéž přetrvávaly pochybnosti, zda je vůbec reálně možné grafen separovat, neboť bylo předpokládáno, že krystalová vazba nemůže vzniknout v 2D materiálu z důvodu termodynamické nestability [9; 10]. Nicméně, jak se později prokázalo, díky zvlnění povrchu struktury grafenu na atomové úrovni, které snižuje hodnotu povrchové energie, může být grafenová struktura stabilní [11].



*Obr. 1.1: Grafen (nahore) jakožto základní struktura pro další uhlíkové alotropy: zleva fulleren, uhlíková nanotrubiice a grafit [12]*

Z fyzikálního hlediska je grafen jednoatomární vrstva uhlíku, která je uspořádána do hexagonální struktury s hybridizací  $sp^2$ . Tento materiál velmi přitahuje pozornost zejména díky svým mimořádným mechanickým a elektrickým vlastnostem. Alotropické modifikace uhlíku jako fulereny, uhlíkové nanotrubicе či grafit jsou tvořeny strukturou grafenu, jak je znázorněno na Obr. 1.1 [1; 3; 13].

Nutno poznamenat, že není-li uvedeno jinak, vlastnosti grafenu popisované dále v kapitole Mechanické vlastnosti a Elektrické vlastnosti jsou pozorovány u struktury tvořené jedinou atomární vrstvou (téměř) bez defektů, jejíž výroba je zatím finančně velmi nákladná. Jakékoliv nečistoty či dislokace se projevují zhoršením vlastností.

### 1.1 Názvosloví grafenových materiálů

Grafen, rozuměno jediná vrstva uhlíku v hexagonálním uspořádání bez defektů, je základní struktura mnohem obsáhlejší skupiny 2D uhlíkových materiálů [14]. Definice jednotlivých grafenových struktur jsou sumarizovány např. v článcích [15] a [16]. Různé typy 2D uhlíkových materiálů se mohou výrazně lišit vlastnostmi (morfologie, laterální rozměry, počet vrstev či úroveň defektů). Právě tyto vlastnosti a zejména pak úroveň defektů ovlivňují kvalitu daných materiálů, potažmo jejich potenciál pro elektrochemické využití [14].

Thickness (n, number of layers)		Lateral dimension D (nm)		Aspect ratio (length:width)	
1	$2 \leq n \leq 10$	$D \leq 100$	$100 \leq D \leq 10^5$	$\leq 10$	$> 10$
Single-layer monolayer	Few-layer multilayer	Nano-	Micro-	-Sheet -Flake -Plate -Platelet	-Ribbon

Obr. 1.2: Názvosloví grafenových materiálů v závislosti na jejich rozměrech [12; 15; 17]

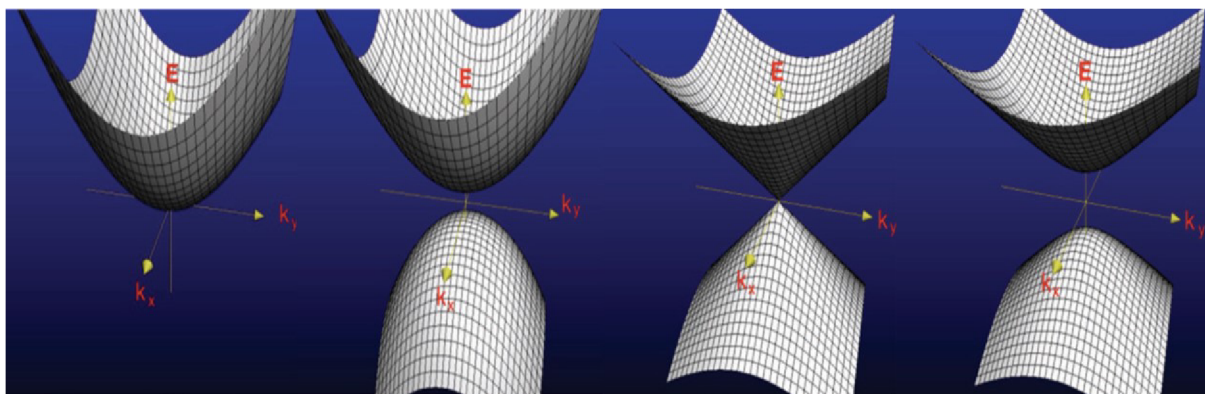
Velký zájem o grafenové materiály vede k používání množství pojmů označujících rozličné struktury grafenu. Nutno rozlišovat, jak 2D materiál definujeme. Za 2D krystal považujeme jednoatomární rovinnou vrstvu, 100 atomárních vrstev bychom pak měli považovat za tenkou vrstvu 3D materiálu. Naskytá se otázka, kde je hranice, kolik vrstev je potřeba, abychom již považovali strukturu za 3D materiál. V případě grafenu bylo zjištěno, že elektrické vlastnosti se velmi mění s rostoucím počtem vrstev. Za hranici je obecně považováno 10 vrstev (tedy tloušťka  $\sim 100$  nm), kdy již považujeme strukturu za grafit, tedy 3D materiál [12; 18]. Jednoatomární vrstva grafenu (monolayer) a dvě vrstvy grafenu (bilayer) se chovají jako polovodiče s nulovou šířkou zakázaného pásu. Pro tři a více vrstev začíná být pás složitější, valenční pás a vodivostní pás se začínají postupně překrývat. I na základě toho můžeme rozlišovat mezi monovrstvou, dvojevrstvou a vícevrstvou (od 3 vrstev do 10) strukturou rozličných typů grafenových materiálů [12; 18].

## 1.2 Mechanické vlastnosti

Výjimečné mechanické vlastnosti grafenu jsou dány zejména 2D strukturou s velmi silnými vazbami v  $sp^2$  hybridizaci tvořícími hexagonální mřížku s velmi těsným uspořádáním (délka vazby uhlík-uhlík je 0,142 nm). Díky tomu vykazuje grafen extrémní tuhost. Je považován za nejpevnější objevený materiál. Jeho pevnost v tahu se pohybuje kolem 130 Gpa [19], což je asi 200 krát vyšší hodnota, než je pevnost v tahu oceli a asi 350 krát vyšší než aramid. Dále vykazuje vysoký Youngův Modul pružnosti kolem 1 Tpa [19], tedy asi 5 krát vyšší hodnota nežli u oceli. Zároveň je grafen extrémě lehký, jeden gram tohoto materiálu by pokryl plochu 2630  $m^2$  [20]. Tepelná vodivost se pohybuje přibližně kolem 5000  $W m^{-1} K^{-1}$  [21], což je asi 10 krát více, než je tepelná vodivost mědi. Dle výpočtů se bod tání grafenu pohybuje mezi 4000 K a 6000 K [22]. Grafen je průhledný, absorbuje pouze 2,3 % viditelného spektra [3; 23], oproti křemennému sklu, které absorbuje kolem 7 % viditelného spektra. Dále je grafen zcela nepropustný pro plyny [24], ohebný a chemicky inertní. [1; 3; 25]

## 1.3 Elektrické vlastnosti

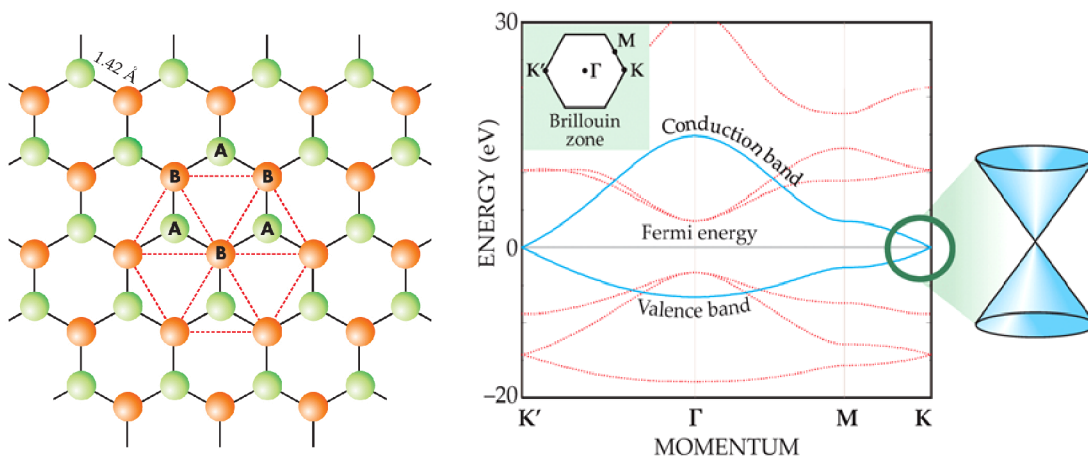
Grafen se chová velmi odlišně od běžných 3D materiálů. Jedna vrstva vykazuje mimořádnou elektrickou vodivost (teoretická pohyblivost elektronů při pokojové teplotě až 250 000  $cm^2 V^{-1} s^{-1}$  [2; 26]), více vrstev grafenu se pak svým chováním přibližuje vlastnostem polovodiče. Se zvyšováním vrstev se pak blíží vlastnostem grafitu. Jednoatomární vrstva grafenu (monolayer) a dvě vrstvy grafenu (bilayer) se přibližují chováním polovodiči s nulovou šířkou zakázaného pásu. Pro tři a více vrstev začíná být pás složitější, valenční pás a vodivostní pás začínají postupně překrývat [12; 18].



Obr. 1.3: Pásový model závislosti energie ( $E$ ) na hybnosti ( $k_x, k_y$ ) pro odlišné typy materiálů, zleva: kov, polovodič, grafen a grafen s nemulovou šířkou zakázaného pásu [13]

Hexagonální mřížka grafenu znázorněná na Obr. 1.4 vlevo se skládá ze dvou trojúhelníkových podmřížek. Plocha jedné trojúhelníkové podmřížky (zelená) je ve středu trojúhelníku definovaného druhou podmřížkou (oranžová). Každá jednotlivá mřížka se tedy

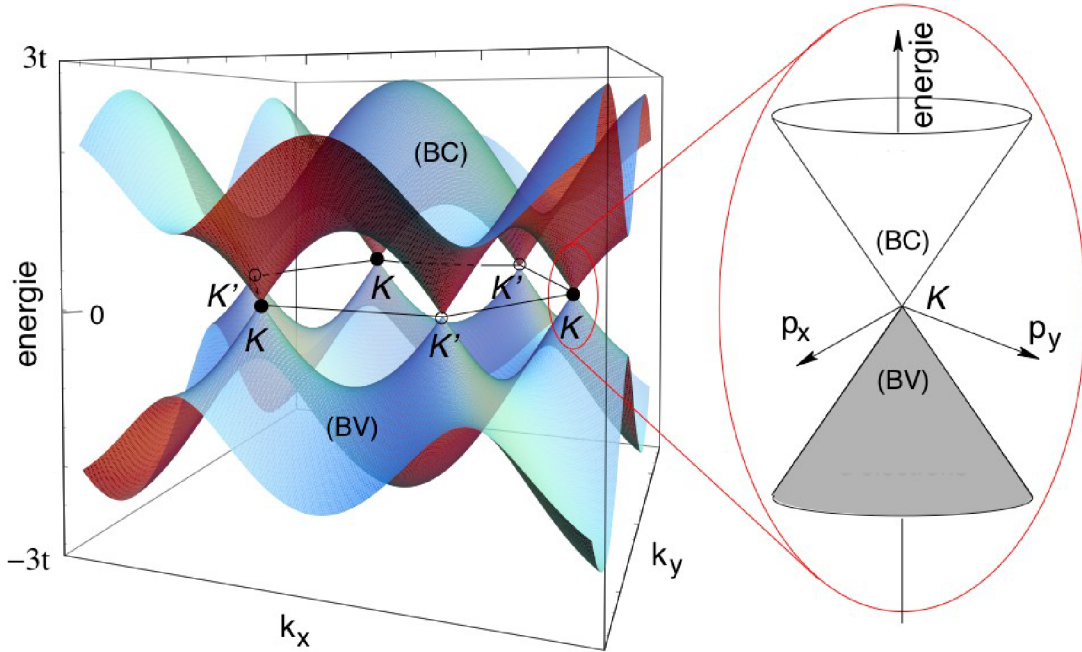
skládá ze dvou trojúhelníkových podmřížek s uhlíkovým atomem A (zelená) nebo atomem B (žlutá) v jednotkové buňce. Mřížka je při otočení o  $120^\circ$  invariantní [27]. Tyto dvě nezávislé podmřížky vedou ke vzniku dvou typů energiových pásů, které se protínají na okrajích Brillouinovy zóny (reciproký prostor definovaný vektory krystalové mřížky) v bodech vysoké symetrie, tzv. Diracových bodech (K, K'), jak je znázorněno ve 2D na Obr. 1.4 vpravo a ve 3D na Obr. 1.5 [28].



Obr. 1.4: Znázornění grafenové hexagonální mřížky a podmřížky obsahující dva atomy uhlíku (A, B) na elementární buňku (vlevo) a pásová struktura grafenu s vyznačeným Diracovým bodem (vpravo) [27]

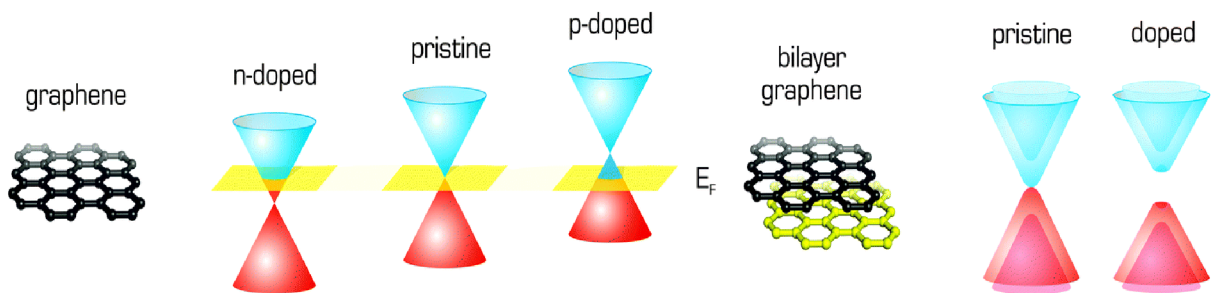
Elektrické vlastnosti grafenu vycházející z elektronové pásové struktury jsou dány chemickými vazbami ve 2D struktuře. V případě grafenu, tři ze čtyř valenčních elektronů atomu uhlíku vytváří pevnou  $sp^2$  vazbu, tedy jeden elektron ve stavu 2s a dva ve stavu 2p. Na každý atom uhlíku jsou navázány kovalentně další tři a nepřispívají k vodivosti grafenu. Zbýlý čtvrtý valenční elektron ve stavu 2p směřující kolmo z roviny grafenu tvoří v trojrozměrných alotropických modifikacích výrazně slabší vazby. V grafenu tento čtvrtý valenční elektron v  $\pi$  orbitalu způsobuje elektrickou vodivost. V podstatě, mimořádné elektrické vlastnosti grafenu jsou způsobeny překryvem vazebního a antivazebního  $\pi$  orbitalu. Pásová struktura grafenu je tvořena symetrií mezi vodivostním a valenčním pásem vzhledem k Fermiho energii v 0 eV. Vodivostní pás se s valenčním protíná v šesti bodech v oblasti tzv. Diracova bodu v úrovni Fermiho hladiny (Obr. 1.5), což má za následek polovodičové vlastnosti s nulovým zakázaným pásem. Tyto body jsou označovány K a K' v Brillouinově zóně. V blízkosti těchto Diracových bodů má rozložení energie kuželovitý tvar s lineární disperzí (tzv. kuželovitá disperze, Obr. 1.5), narušil od polovodičů, u kterých rozložení energie závisí kvadraticky, nikoliv lineárně. A jelikož efektivní hmotnost je dána zakřivením energiových pásů, lineární závislost odpovídá nulové efektivní hmotnosti. Tedy tato lineární závislost energie elektronů či děr na hybnosti ukazuje, že v grafenu se chovají částice, jako

by byly nehmotné relativistické částice s konstantní rychlostí nezávislou na hybnosti. Podobně jako fotony s konstantní rychlostí světla, ačkoliv se elektrony v grafenu pohybují rychlostí 300 krát menší než je rychlost světla. Toto chování dokázali experimenty [2; 29] anomálií kvantového Hallova efektu v roce 2005. [13; 28; 30; 31]



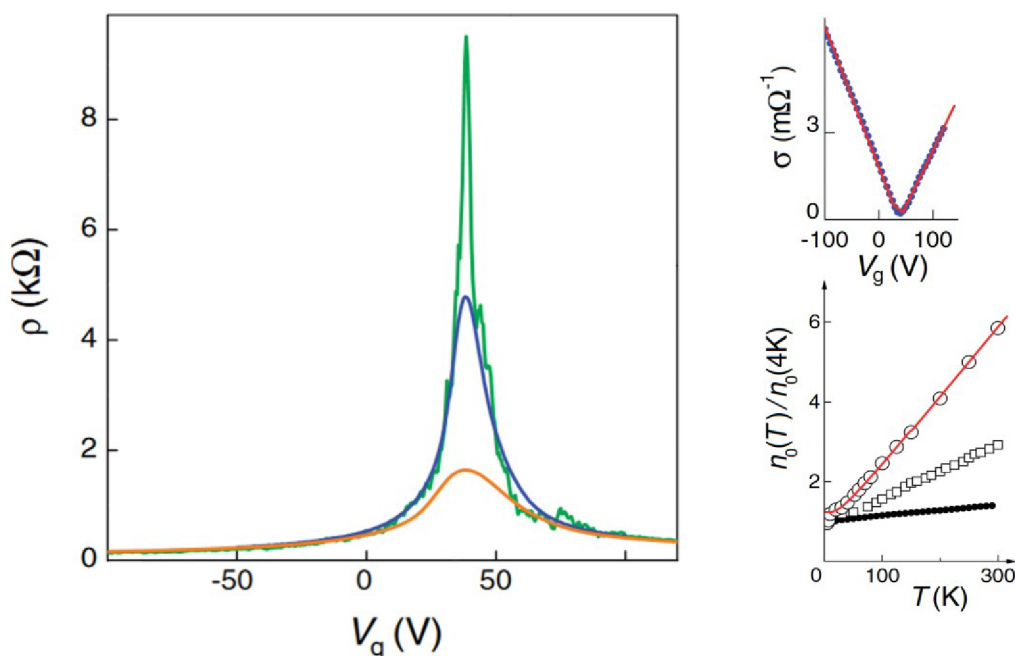
Obr. 1.5: 3D zobrazení energetické pásové struktury grafenu – závislost energie ( $E$ ) na hybnosti ( $k_x, k_y$ ) s vyznačeným detailem pásové struktury v okolí Diracova bodu ( $K, K'$ ), tzv. kuželovitá disperze, kde se protíná pás valenční (BV) a vodivostní (BC) [32]

Intrinsický (nedopovaný) grafen má nulovou šířku zakázaného pásu a Fermiho hladina se nachází v tzv. Diracově bodě. Vzhledem k nulové hustotě stavů v tomto bodě, elektrická vodivost intrinsického grafenu je poměrně nízká. Vodivost grafenu je možno měnit v širokém rozsahu, a to buď chemickým dotováním, nebo elektrickým polem. Elektrická vodivost dotovaného grafenu je pak poměrně vysoká.



Obr. 1.6: Pásová struktura grafenu znázorňující grafen bez defektů (pristine), elektronové ( $n$ -doped) a děrové ( $p$ -doped) dotování s ohledem na změnu Fermiho hladiny ( $E_F$ ) a pásová struktura vícevrstvého (bilayer) grafenu bez defektů (pristine) a s dotováním (doped) [33]

Při aplikaci elektrického napětí na povrch grafenu a tedy při změně úrovně Fermiho hladiny se dotace liší dle přiloženého potenciálu [3; 12]. Zvyšováním Fermiho energie nad Diracův bod přivedením kladného potenciálu vzniká dotování elektrony (dotace typu N). Naopak snižováním Fermiho energie pod Diracův bod přivedením záporného potenciálu vznikají neobsazené stavy, tedy díry (dotace typu P), jak je znázorněno na Obr. 1.6. Při dotování vícevrstvého grafenu se postupně rozšiřuje zakázaný pás (Obr. 1.6 vpravo). Dalšími možnostmi dotování grafenu je dotace organickými sloučeninami obsahujícími dusík, kovy či polokovy, adsorbci na povrch grafenu např. vodou či čpavkem, nebo bombardováním povrchu grafenu iontovým svazkem dusíku, či bóru s energií okolo 50 eV [3; 30; 33; 34]. Úroveň překryvu vodivostního a valenčního pásu více vrstev grafenu se mění v závislosti na počtu vrstev. Čím menší počet vrstev, tím menší překryv pásů v souladu s předpokladem, že monovrstva má právě nulovou šířku zakázaného pásu, tedy vodivostní a valenční pás se dotýká v Diracově bodě [1].

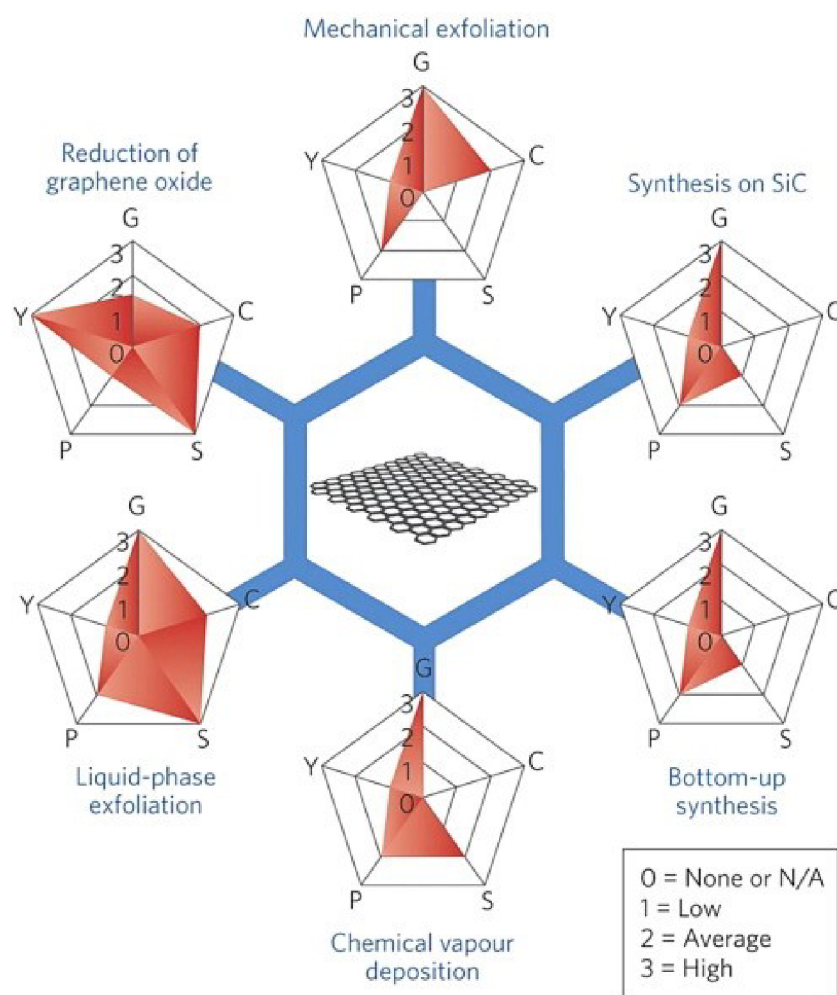


Obr. 1.7: Závislost elektrického odporu ( $\rho$ ) několika vrstev grafenu na velikosti přiloženého napětí ( $V_g$ ) pro různé teploty ( $T= 5$  K, 70 K a 300 K od nejvyššího k nejnižšímu peaku), závislost vodivosti ( $\sigma$ ) vrstev grafenu na hodnotě napětí ( $V_g$ ) pro 77 K (vpravo nahoře) a teplotní závislost koncentrace nosičů (vpravo) [1]

Dále je pro chování grafenu typická tzv. ambipolární závislost elektrického odporu na napětí vykazující ostré maximum, jak je znázorněno na Obr. 1.7. V tomto případě byl elektrický odpor měřen v závislosti na hodnotě elektrického pole působícího kolmo na vzorek grafenu. Průběh odporu má ostré maximum s výrazným poklesem na obou stranách. Je to důsledkem zvyšování úrovně dotace elektrony (pokles doprava od maxima) či děrami (pokles doleva od maxima) přiloženým elektrickým potenciálem. [3; 1]

## 2 Výroba grafenových materiálů

Jednou z širokých oblastí zkoumání současného výzkumu je hledání způsobů výroby, pomocí kterých by bylo možno vyrábět grafen s danou kvalitou, definovanými vlastnostmi, ekonomicky a ve velkém, tak aby bylo možno využít grafenové materiály v komerčních aplikacích. Některé z možných metod výroby grafenové struktury jsou mechanická exfoliace [1], chemická depozice z plynné fáze (CVD) [35; 36; 37], epitaxní růst z karbidu křemíku (SiC) [38], karbidu titanu (TiC) [39] či dalších kovových substrátů (např. Ni, Cu, Pt, Ru, Ir [40; 41]), exfoliace grafenu v kapalně fázi (LPE) [42], elektrochemická exfoliace v kapalně fázi, vysokorychlostní smykové míchání v kapalně fázi [43], či syntéza grafenu z grafit oxidu pomocí oxidace grafitu [44]. Dalšími méně rozšířenými metodami je např. anodické bondování [45; 46], rozbalování uhlíkových nanotrubiček [47], metody kulového mlýnu [48] či laserová ablace a exfoliace [49; 50] a další.



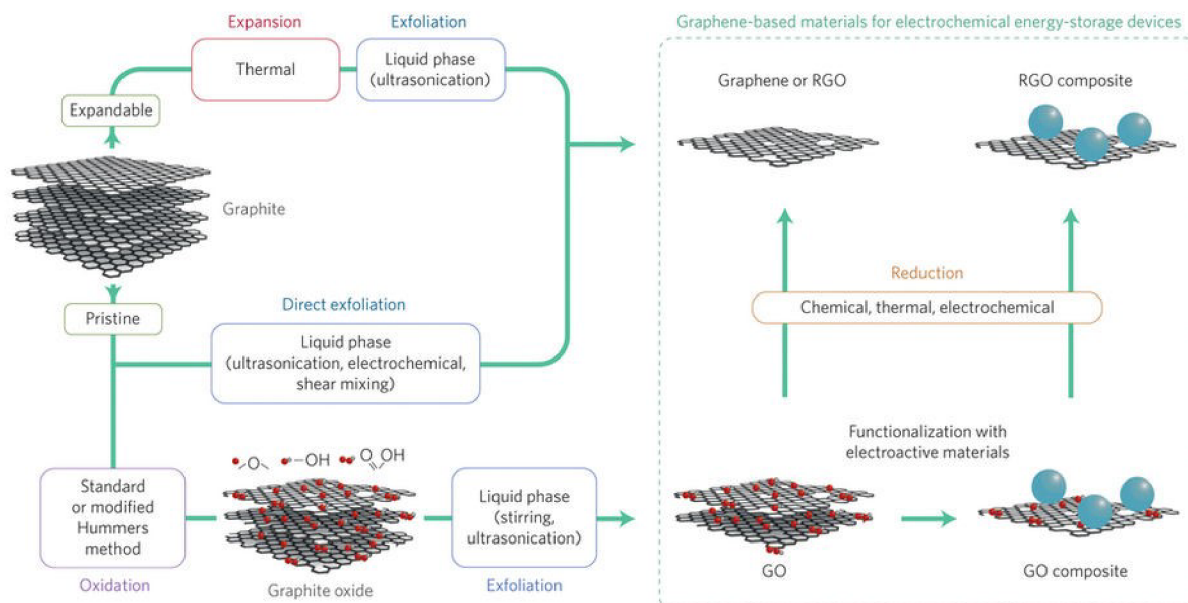
Obr. 2.1: Porovnání některých užívaných metod výroby grafenu s ohledem na kvalitu grafenu (G), cenu metody (C), potenciál možnosti výroby ve velkém (S), čistotu (P) a výtěžnost (Y) dané metody [14]

Výsledné struktury grafenového materiálu se liší dle užití metody vlastnostmi, cenou a tedy i vhodnou oblastí aplikace. Porovnání hlavních užívaných způsobů přípravy grafenových materiálů je znázorněno na Obr. 2.1. Články [45; 51; 25] popisují detailněji přehled různých metod přípravy grafenových struktur. Výhody a nevýhody jednotlivých metod jsou pak přehledně sumarizovány v literatuře [14].

Vzhledem k malému potenciálu výroby ve velkém a vysokým nákladům jsou momentálně metody mechanické exfoliace či růstu z karbidu křemíku spíše určeny pro laboratorní zkoumání a specifické aplikace (např. růst z SiC pro dotykové obrazovky a vysokofrekvenční tranzistory [52; 53]). Podobně CVD se nezdá být vhodná pro masovou produkci grafenu určeného k výrobě kompozitních materiálů v elektrochemických zdrojích proudu, zejména vzhledem k vysokým nákladům procesu a poměrně nižší výtěžnosti [14]. Nicméně CVD byla úspěšně použita např. při výrobě grafenových elektrod kapacitorů [54] či průhledných elektrod dotykových obrazovek [36]. Pro výrobu komerčně dostupných kompozitních materiálů pro elektrochemické zdroje proudu je nutné hledat metody umožňující produkci grafenu s definovanými vlastnostmi, ve velkém a s nízkými náklady. Dvě metody se jeví v tomto směru poměrně perspektivní [14]: exfoliace grafenu v kapalně fázi (ať už cestou pomocí ultrazvuku [55], elektrochemicky [56] či vysokorychlostním smykovým mícháním [43]) a syntéza grafenu z grafit oxidu pomocí oxidace grafitu. Exfoliace v kapalně fázi sice nemá vysokou výtěžnost, a tedy disperze obsahuje nemalé množství kousků neexfoliovaného grafitu, kterou je třeba separovat. Nicméně, možnost výroby ve velkém a nízké náklady této metody vyvažuje zmíněné negativum [55]. Druhá zmíněná metoda- syntéza grafenu z grafit oxidu pomocí oxidace grafitu [57] produkuje grafenový materiál s nízkou či střední kvalitou výsledného materiálu, nicméně je možná výroba ve velkém s vysokou výtěžností a s nízkými výrobními náklady.

Pro výrobu kompozit byly nejčastěji grafenové materiály získávány z grafitu [58]. Jak je schematicky znázorněno na Obr. 2.2, grafit je možno tepelně expandovat a následně exfoliovat, čímž získáme grafenový materiál. Nebo je možno grafit přímo exfoliovat metodami exfoliace v kapalně fázi a získat grafenový materiál, nebo grafit oxidovat čímž získáme grafen oxid (a částečně grafit oxid) a případně jej následně redukovat na rGO. Během procesu oxidace jsou do struktury zaváděny defekty, které nelze zcela odstranit ani redukčním procesem, nicméně pro přípravu kompozitních materiálů je cesta GO poměrně perspektivní. Narozdíl od grafenu (včetně rGO), GO může být jednoduše rozptýlen v celé řadě kapalin [59]. Toto specifikum grafen oxidu umožňuje užitím rozličných chemických cest funkcionalizaci GO elektroaktivními materiály (např. vodivé polymery a metal oxidy) a tedy produkci kompozit na bázi GO [60]. Tyto kompozity mohou být použity bez dalších úprav, nebo může následovat redukční proces, kterým jsou získány kompozity na bázi rGO [61]. [14]





Obr. 2.2: Nejčastěji užívané cesty produkce materiálů na bázi grafenu (GO, rGO, GO-kompozity a rGO-kompozity) pro užití jako elektrodové aktivní materiály v elektrochemických zdrojích proudu [14]

## 2.1 Mechanická exfoliace

Princip metody, někdy též označované jako mikromechanické odtrhávání, je založen na mechanickém oddělování jednotlivých grafitových vrstev. Novoselov a Geim [1] použili v roce 2004 oddělování grafitových vrstev opakovanou mechanickou exfoliací pomocí lepicí pásky. Následně byly vrstvy přeneseny na křemíkový substrát. Jako zdroj grafitu byl použit HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite). Je-li adheze zdroje grafitu k pásce použité k exfoliaci dostatečná, oddělují se opakovaným přilepováním a odlepováním vrstvy grafitu a je možno takto separovat i monovrstvu, tedy grafen [62].

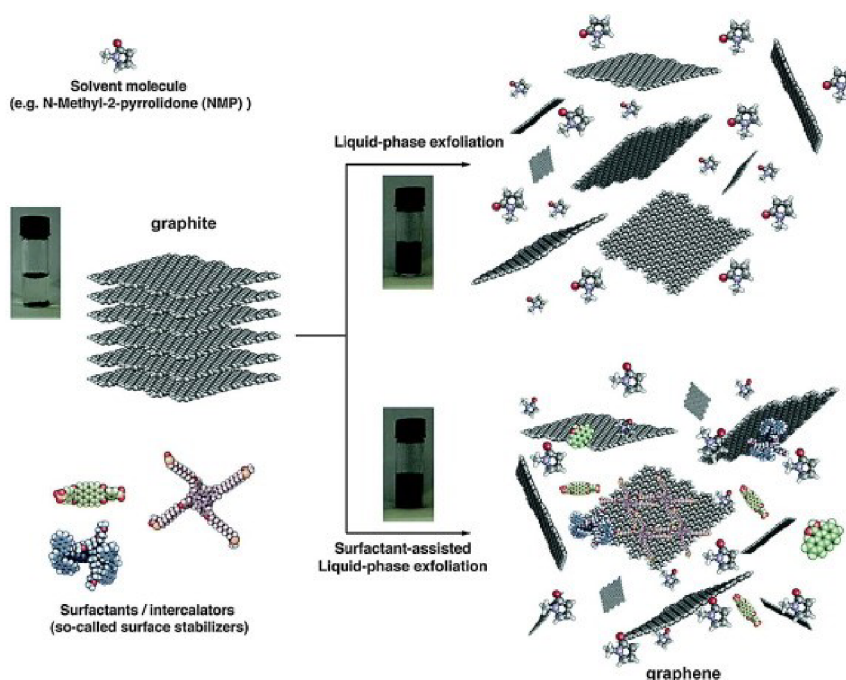
Výhodou zmíněné metody je poměrná jednoduchost či nízká úroveň defektů takto získaných vzorků, nicméně velikost připravených vzorků je malá. Díky zmíněné vysoké kvalitě grafenu je mechanická exfoliace užívána zejména ve výzkumu [45; 51; 25]. Podrobnější popis různých způsobů mechanické exfoliace grafenu je uveden v článku [63]. Nutno poznamenat, že některé metody uváděné v článku [63] jako vysokorychlostní smykové míchání, metoda kulového mlýnu či exfoliace pomocí ultrazvuku jsou někdy zařazovány do metod exfoliace v kapalně fázi.

## 2.2 Exfoliace v kapalně fázi

Exfoliace grafenu v kapalně fázi (LPE - liquid-phase exfoliation) se jeví jako poměrně levná metoda, která má pro přípravu grafenu velký potenciál mimo jiné díky možnosti výroby

ve velkém [64]. Princip metody spočívá v disperzi grafitu ve vhodné rozpouštědle, samotném procesu exfoliace pomocí ultrazvuku a čištění výsledné disperze [42; 25; 45].

Mezi jednotlivými vrstvami grafenu tvořícími dohromady grafit, který je používán při LPE jako výchozí surovina, jsou slabé van der Waalsovy síly. Aby bylo možno vrstvy exfoliovat, je třeba tyto síly překonat. Povrchová energie grafenu se pohybuje kolem  $46,7 \text{ mN m}^{-1}$  [65]. Tudiž kapalně médium používané při exfoliaci by mělo mít podobnou hodnotu povrchové energie, čímž je snižována hodnota povrchového napětí mezi kapalinou a grafenem [42]. Pokud by bylo napětí na rozhraní mezi grafitem a rozpouštědlem příliš vysoké, budou mít grafitové vločky tendenci reagregovat do větších celků. Jako roztok pro vytvoření disperze grafitu se používá např. N-methylpyrrolidon (NMP) či N,N-dimethylformamid (DMF) [66; 67]. Přehled vhodných kapalin je uveden v literatuře [42]. Nicméně většina je toxická [45], a proto se hledají alternativní rozpouštědla, jako např. voda upravená vhodným tenzidem, který zabraňuje zpětné reagregaci kousků grafenových struktur [68]. Během vlastní exfoliace grafenu je disperze vystavena ultrazvuku, díky kterému na grafitové vločky působí hydrodynamické smykové síly související s kavitacemi, tedy formováním a zanikáním bublinek v kapalině způsobené tlakovými fluktuacemi [45]. Zmíněné smykové síly působící na disperzované grafitové vločky zapříčiňují exfoliaci mono či vícevrstvých struktur grafenu [64]. Posledním krokem metody je čištění získané disperze. Je třeba separovat požadovaný exfoliovaný materiál (nejběžněji pomocí centrifugace) od neexfoliovaného. Případně jsou také odstraňovány rozpouštědlové stopy, chceme-li získat výsledný materiál v prášku [42; 25; 45].



Obrázek 2.1: Schematické znázornění exfoliace v kapalně fázi (LPE) grafitu bez užití molekul tenzidů (nahore) a s užitím molekul tenzidů (dole) [69]

Hlavním problémem popsané metody výroby grafenu je náročnost kontrolování velikosti produkovaných grafenových vloček během samotného procesu [64]. Taktéž je obtížné najít ideální kompromis při volbě procesních parametrů. Koncentraci získaných grafenových struktur v disperzi je možno zvýšit prodloužením času procesu exfoliace. Avšak prodlužováním času procesu exfoliace je taktéž zmenšována laterální velikost exfoliovaných grafenových vloček a je zvyšována úroveň defektů získaného grafenu [70; 71; 72]. Vrstvy grafenu připravované touto metodou mají omezenou velikost kvůli exfoliační proceduře, při které se vrstvy nejen exfoliují, ale i lámou. Je to taktéž způsobeno procesem čištění, kdy jsou separovány větší (hmotnější) struktury, tedy jak struktury mající větší počet vrstev, tak monovrstvy mající větší plochu. Běžně se velikost vrstev grafenu získaných metodou LPE pohybuje pod hodnotou  $1 \mu\text{m}^2$  [45].

Navzdory zmíněným problémům, jednoduchost, nízká cena či potenciál pro výrobu ve velkém, činí tuto metodu exfoliace grafenu velmi perspektivní pro určité aplikace [51]. Poznamenejme také, že z grafenu připraveného touto metodou je možno poměrně dobře vyrábět např. různé pasty [73], tenké vrstvy [42] či kompozity [74].

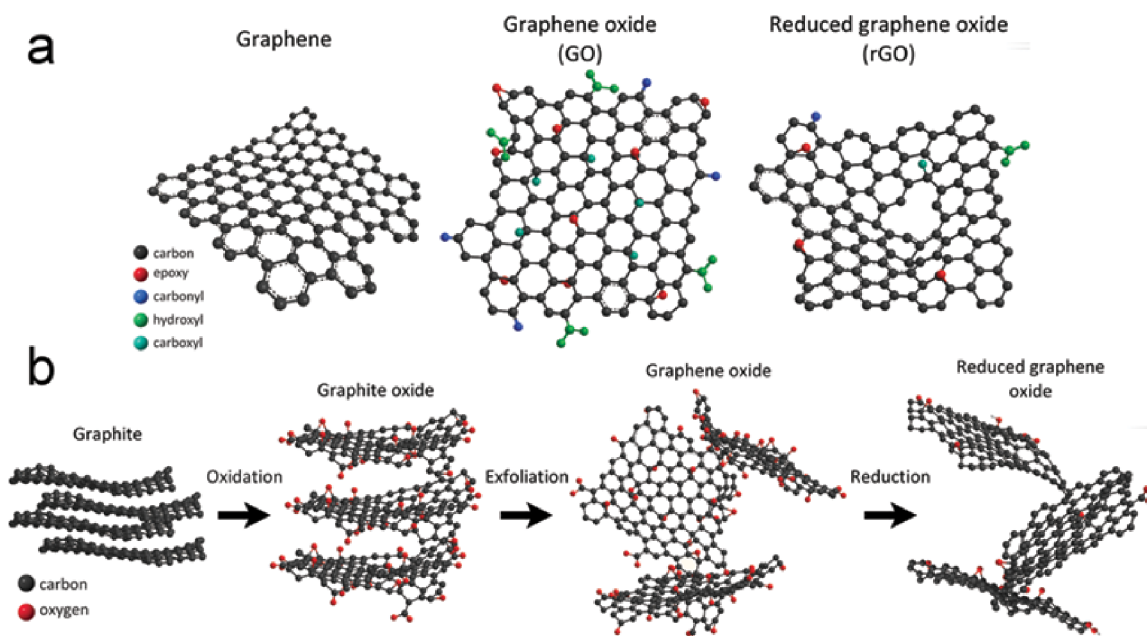
### **2.3 Syntéza grafenu z grafit oxidu pomocí oxidace grafitu**

Další cestou, jak vyrobit struktury blízké dokonalé struktuře grafenu je chemická exfoliace grafen oxidu z grafit oxidu a následné získání redukovaného grafen oxidu (rGO) [75]. Výhodou této metody (také označované graphene via graphite oxide) je nízká cena, potenciál pro výrobu ve velkém objemu (scalability), výtěžnost a možnost disperze grafenu v rozličných rozpouštědlech [76]. Tato metoda je založena na syntéze grafen oxidu (GO – graphene oxide), pomocí oxidace grafitu a následné redukci na redukovaný grafen oxid (rGO – reduced graphene oxide) [25; 45; 51], jak je znázorněno na Obr. 2.3.

Metoda vyžaduje interkalaci grafitu pomocí oxidantu (např. kyseliny sírové), který zavádí funkční hydroxylové a jiné skupiny do grafenových vrstev, grafit je oxidován a vzniká GO (případně grafit oxid). Interkalované funkční skupiny napomáhají rozptýlení (disperzi) a stabilizují grafen oxid ve vodě [76]. Výroba grafen oxidu pomocí oxidace grafitu je běžně prováděna tzv. Hummerovou metodou (Hummers method) [77] reakcí s použitím práškového grafitu, manganistanu draselného a dusičnanu sodného v koncentrované kyselině sírové. Po oxidaci je grafit oxid rozptýlen ve vodě a je vystaven působení ultrazvuku, což vede k vytvoření rozptýlených grafen oxidových vrstev ve vodě. Proces je podrobněji popsán v literatuře [57].

Redukovaný grafen oxid je získán z grafen oxidu redukčním procesem (tedy odstraňováním hydroxylových případně jiných funkčních skupin navázaných na grafenové vrtvě). Oxidace grafitu zavádí defekty do grafenových vrstev. Některé z nich mohou být

částečně odstraněny redukčním procesem. Nicméně, žádná z doposud známých metod není schopna odstranit redukčním procesem kompletně všechny defekty zavedené do vrstev během oxidace [78]. Jsou užívány rozličné metody pro tuto redukci grafen oxidu a existuje mnoho studií, zabývajících se touto problematikou [72; 57; 79]. Způsob redukce má vliv na kvalitu a výsledné vlastnosti grafenu. Existují tři hlavní metody, užívané pro redukci grafen oxidu: chemická, tepelná a mikrovlnná. U chemické metody, GO je chemicky ošetřeno redukčními činidly jako např. hydrazin hydrát, kyselina jodovodíková, tetrahydridoboritan sodný, kyselina askorbová [80; 81]. GO může být také vystaven vysokým teplotám za vzniku tepelně redukovaného grafenu [82; 83]. Funkční hydroxylové skupiny jsou rozloženy na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Také je k redukci používáno mikrovlnné záření [84; 85]. Většina materiálů užívá chemickou redukci, protože tepelná a mikrovlnná vyžaduje lokálně vysoké teploty převyšující někdy i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , což může některé materiály nevratně poškodit. Redukční metody jsou detailněji studovány v práci [86; 78].

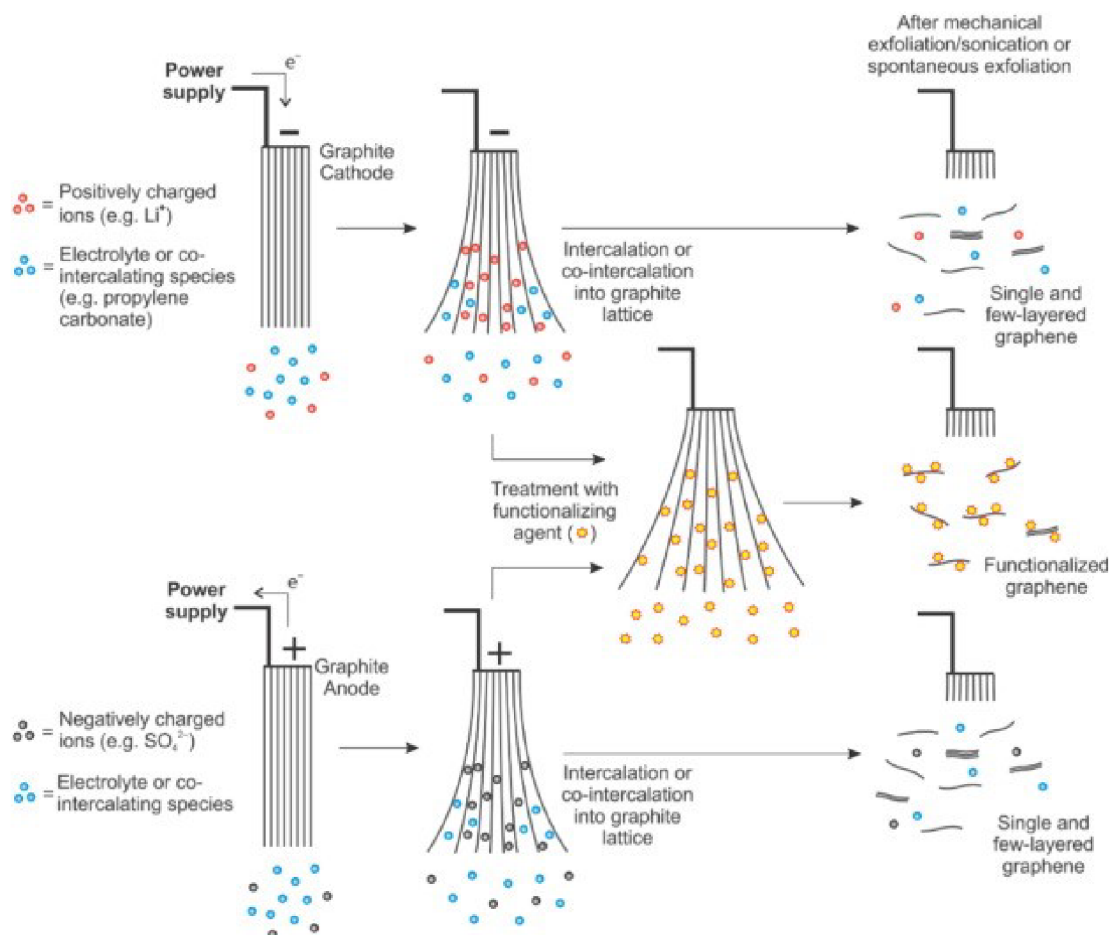


Obr. 2.3: Schematické znázornění struktur grafenu, grafen oxidu, redukovaného grafen oxidu (a) a postupná výroba z grafitu k redukovanému grafen oxidu (b) [75]

Potenciál chemické exfoliace grafit oxidu a získání redukovaného grafen oxidu (rGO) je pro produkci grafenu nezanedbatelný. Hlavními výhodami je nízká cena a možnost výroby ve velkém. Nicméně zavádění funkčních skupin na povrch grafenu omezuje užívání grafenu v aplikacích, kde je vyžadována nízká úroveň defektů. Ačkoliv některé je možno odstranit redukčními procesy, vlastnosti a kvalita redukovaného grafen oxidu bývají obecně horší oproti jiným metodám [51; 25]. Avšak syntéza grafenu z grafit oxidu pomocí oxidace grafitu se zdá dosti perspektivní pro kompozitní materiály díky možné výrobě ve velkém s vysokou výtěžností a s nízkými výrobními náklady [14].

## 2.4 Elektrochemická exfoliace

Mechanismus katodické a anodické elektrochemické exfoliace je znázorněn na Obr. 2.4. Proces zahrnuje redukční a oxidační procesy na katodě a anodě v kapalném elektrolytu a aplikaci elektrického napětí, které pomáhá rozložit grafitovou elektrodu [25]. Jedna z elektrod je grafit, pomocná elektroda je běžně z platiny. Proces probíhá anodickou oxidací, či katodickou reakcí grafitové elektrody [14]. Tedy kladný, nebo záporný náboj (dle zvolené metody exfoliace) je přiložen na grafitovou pracovní elektrodu. Ta přitahuje opačně nabitě ionty z elektrolytu, které se interkalují do vrstev grafitu. Také další interkalační molekuly se mohou v roztoku vyskytovat [87]. Existuje velké množství výzkumů hledajících nejvhodnější elektrolyty, které umožňují účinnou elektrochemickou exfoliaci grafitu [51]. Výběr adekvátního elektrolytu, hodnoty napětí a rychlosti změny potenciálu jsou hlavními procesními parametry ovlivňujícími exfoliaci grafitu, potažmo vlastnosti exfoliovaných struktur.



Obr. 2.4: Schematické znázornění katodického a anodického mechanismu exfoliace [87]

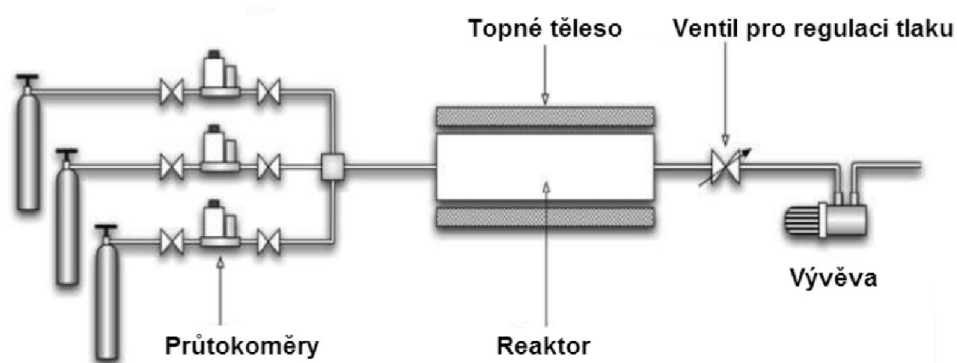
Metoda elektrochemické exfoliace grafenových vrstev z grafitové elektrody přitahuje nemalou pozornost a stále se rozvíjí [70]. Narozdíl od Hummerovi metody používající agresivní

oxidanty, elektrochemická metoda využívá výhody elektrické vodivosti grafitu k interkalování nabitých iontů a následně elektrochemicky iniciované reakci v elektrolytu [51]. Použití kapalného elektrolytu či tenzidů může činit proces ekologicky šetrnější a zároveň je možno elektrochemickou cestou vyrábět vrstvy velmi podobné grafen oxidu, např. za použití  $\text{LiClO}_4$  jakožto elektrolytu [88]. Tedy na rozdíl od metody přípravy chemické exfoliace grafit oxidu nejsou používány nebezpečné a toxické chemikálie [25]. Další výhodou metody oproti ostatním zmíněným je možnost masové produkce grafenu při mnohem nižší ceně [89]. Je to i díky poměrné jednoduchosti procesu a časové nenáročnosti. Samotná exfoliace probíhá v rámci minut až hodiny. Velmi důležitým parametrem pro kompozity je laterální velikost vyrobených grafenových vloček, která záleží na grafitovém zdroji a podmínkách interkalačního a exfoliačního procesu [25]. Produkt interkalací s neoxidačními solemi může dosáhnout laterální velikosti 50  $\mu\text{m}$  a tloušťky cca 2-3 vrstvy [90]. Nicméně vzhledem k tomu, že exfoliaci nepodléhá pouze povrch grafitové elektrody, ale také její objem, nastává také exfoliace tlustších grafitových vrstev. Čím větší je plocha povrchu, který je vystaven elektrolytu, tím je větší pravděpodobnost toho, že roztok bude obsahovat větší kusy grafitu [51].

Elektrochemická cesta je velmi perspektivní pro výrobu grafenu ve velkém vzhledem k výhodám popsaným výše. Nicméně nevýhodou je, že některé kapaliny užívané k přípravě elektrochemickou cestou jsou momentálně poměrně drahé a také „pomačkaná“ morfologie grafenových vrstev může omezovat oblast aplikace takto získaného materiálu [91] [25].

## 2.5 Chemická depozice z plynné fáze

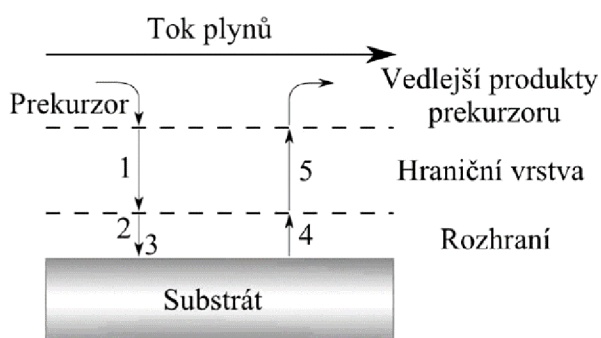
Chemická depozice z plynné fáze (CVD - Chemical Vapour Deposition) je procesem, kdy jsou chemickou reakcí plynů (prekurzorů, tedy zdrojů uhlíku) na povrchu vhodného substrátu (jakožto katalyzátoru) deponovány tenké vrstvy grafenového materiálu. Po definovanou dobu je do reaktoru přiváděno definované množství reakční směsi plynů. Uvnitř reaktoru je umístěn substrát při vhodné teplotě. [92]



Obr. 2.5: Schéma aparatury pro chemickou depozici z plynné fáze [92]

V roce 2009 se podařilo pomocí metody CVD připravit souvislou grafenovou vrstvu, která pokrývala kolem 95 % povrchu měděného substrátu při užití metanu jako prekurzoru [37]. Výzkumné skupiny zkoumající tuto problematiku postupně referovaly růst grafenových vrstev metodou CVD na různých kovových substrátech (nikl, měď, zlato, stříbro, iridium) [93]. Mechanismus růstu grafenové vrstvy se může velmi lišit dle použitého substrátu. Např. při použití niklu, jakožto základního substrátu, nastává při vyšších teplotách difuze uhlíkových atomů do objemu materiálu mnohem více, nežli v případě měděného substrátu. Z tohoto důvodu je pro výrobu grafenu vhodnější měď, u které je úroveň difuze atomů uhlíku do objemu materiálu při teplotě 1000 °C mnohem nižší a tedy vrstva grafenu je tvořena na povrchu přímo při pyrolytickém rozkladu prekurzoru a nedochází pak k nežádoucí precipitaci uhlíku z objemu mědi [37; 94; 95]. Nicméně důležité není pouze samotné chemické složení, ale taktéž čistota použitého materiálu, případně i způsob jeho přípravy [93]. Obecně vlastnosti výsledné struktury grafenu ovlivňuje morfologie zvoleného substrátu, teplota, tlak a tok plynu v reakční komoře, čas depozice, míra čistoty plynů či geometrické uspořádání. Pro výrobu grafenových vrstev je nejčastěji užíván metan, jako prekurzor a měď, jako substrát [23; 92; 28].

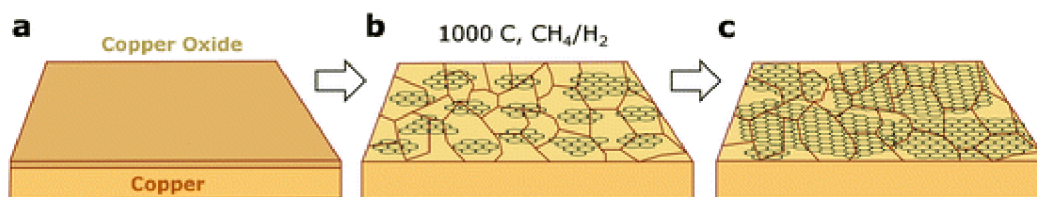
Na Obr. 2.6 je velmi zjednodušeně znázorněn proces tvorby grafenové struktury z atomů uhlíku metodou CVD na substrátu mědi. Prekurzor proniká hraniční vrstvou k povrchu substrátu (1), posléze je prekurzor adsorbován na substrát (2) a nastává chemická reakce (pyrolytický rozklad prekurzoru plynu na uhlík a zbytkový plyn (nejčastěji vodík)) (3), vedlejší produkty reakce jsou desorbovány z povrchu (4), pronikají hraniční vrstvou a jsou unášeny proudem směsi plynů (5).



Obr. 2.6: Proces depozice metodou CVD [28]

Při užití metody CVD za nízkých tlaků (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) je vhodný substrát umístěn do reaktoru, v komoře je odčerpáván vzduch na nízký tlak. Posléze je žhán substrát při vysokých teplotách (~1000 °C) v adekvátní atmosféře (např. vodíkové). Procesem žhání je zvětšována velikost zrn a jsou odstraněny poruchy na povrchu substrátu, je tedy zvyšována kvalita povrchu substrátu pro tvoření grafenové vrstvy. Po žhání substrátu

je přiváděn do reaktoru metan (či jiné vhodné uhlovodíky) a na povrchu substrátu začínají růst grafenové vrstvy. Dalším krokem je chlazení substrátu. Při užití metody CVD za atmosférického tlaku je přiváděn do komory spolu s prekurzorem argon, který zabraňuje oxidaci povrchu substrátu a zároveň zpomaluje růst grafenu. Pro další využití grafenových vrstev je nutné odstranit substrát (katalyzátor) a přenést grafenovou strukturu na jiný vhodný podklad. Samotná separace se obvykle provádí odleptáním substrátu. Katalyzátor je rozpuštěn v leptadle a plovoucí struktura grafenu je následně podebrána substrátem, na který má být nanášena. Nebo je před leptáním povrch grafenové struktury pokryt vrstvou polymethylmethakrylátu (PMMA), poté je rozpuštěn katalyzátor, vrstva PMMA s grafenem je vyjmuta z leptadla, přenesena a odstraněna acetonem či termickým rozkladem PMMA [96]. Grafenová struktura získaná první zmíněnou metodou vykazuje nižší kvalitu s vyšším množstvím defektů, nežli v případě použití druhé metody. [28; 92] Na Obr. 2.7 je zjednodušeně znázorněn růst grafenu na mědi metodou CVD: a) měděný substrát s vrstvou oxidu, kterou odstraníme žiháním b) expozice měděného substrátu směsi plynů vodíku a uhlovodíkového prekurzoru, která se při 1000 °C katalyticky rozkládá a vznikají grafenové ostrůvků, c) postupné narůstání grafenové vrstvy.



Obr. 2.7: Schematické znázornění růstu grafenu na měděném substrátu metodou CVD: [97]

V roce 2009 byla referována [37] depozice rozměrné flexibilní plochy grafenových vrstev při užití měděných fólií s velkými zrny ( $\sim 100 \mu\text{m}^2$  po žihání), jakožto substrátu při procesu CVD. Samotná velikost zrn má vliv na výslednou kvalitu struktury grafenu [37], jelikož se uhlíkové atomy přednostně usazují v místě poruch a na hranici zrn. Dále v roce 2010 byly vytvořeny [36] převážně monovrstevné struktury grafenu s udávanou velikostí 30 palců (v úhlopříčce). Monovrstvy vyrobeného grafenu vykazovaly elektrický odpor  $\sim 125 \Omega/\square$  a propustnost  $\sim 97,4\%$  viditelného spektra. Při vytvoření struktury ze čtyř monovrstev (layer-by-layer stacking) připraveného grafenu vykazovala výsledná struktura  $\sim 30 \Omega/\square$  a propustnost  $\sim 90\%$  [36].

Dalším zkoumaným materiálem je ruthenium (Ru). Grafenová vrstva na povrchu substrátu Ru (0001) byla připravena metodou CVD s delší dobou žihání Ru ve vysokém vakuu při teplotách do 1400 K [98]. Takto žihané substráty Ru vykazovaly mimořádnou homogenitu (periodicita  $\sim 30 \text{ \AA}$ ). Se zvyšující se teplotou se začínaly tvořit ostrůvky grafenu a při teplotě vyšší než 1400 K, již grafen pokrýval celý substrát. Dle studie se jedná o monovrstvu grafenu

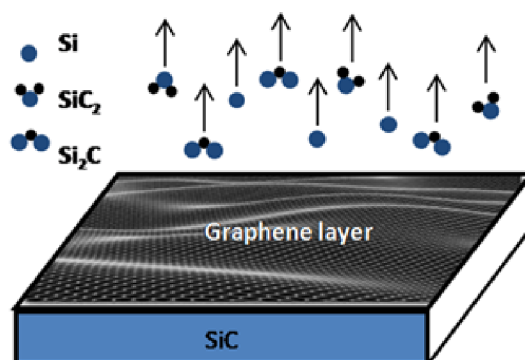


s překvapivě nízkou úrovní defektů a značnou homogenitou. Fakt, že se nevytvářela struktura s vícero vrstvami grafenu je možno vysvětlit rozdílnou silou vazeb. Vazby mezi grafenem a substrátem Ru jsou silnější, než vazby van der Waalsovy mezi jednotlivými vrstvami grafenu tvořícími pak vícevrstvou strukturu. [98]

Výhodou metody CVD je velmi vysoká úroveň kvality výsledného materiálu. Nicméně většinou je nutné vrstvy přenést na jiný vhodný substrát, čímž je zvyšována úroveň defektů a nečistot grafenových vrstev. V současné době se zkoumají způsoby přípravy grafenu metodou CVD přímo na vhodném substrátu tak, aby nebyla nutná separace [94], dále je zkoumán vliv nejrůznějších vrstev mezi základním substrátem a grafenem na výslednou strukturu [99].

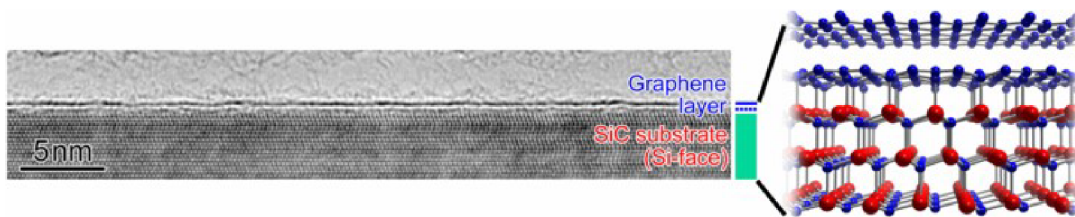
## 2.6 Růst grafenu tepelnou dekompozicí karbidu křemíku

Fenomén formování grafitu pomocí tepelné dekompozice karbidu křemíku byl znám již v roce 1965 [100]. Principem epitaxního růstu grafenových vrstev z karbidu křemíku, též označované jako tepelná dekompozice SiC či růst z SiC, je žhání substrátu při adekvátní teplotě ( $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ve vhodném prostředí (vysoké vakuum, nebo argonová atmosféra). Za těchto podmínek se začnou z povrchu SiC sublimovat atomy křemíku [101; 102] a na povrchu substrátu zůstává nadbytek atomů uhlíku. Tyto nadbytečné atomy postupně tvoří hexagonální strukturu grafenu [103; 92].



Obr. 2.8: Růst grafenu na waferu karbidu křemíku sublimací atomů křemíku [103]

Vzhledem k orientaci krystalografických rovin je pro výrobu grafenových struktur nejvhodnější monokrystalická forma 4-H karbidu křemíku a 6-H karbidu křemíku. Grafenová struktura roste odlišně dle toho, zda se jedná o růst na ploše zakončené křemíkovými (Si-face), či uhlíkovými (C-face) atomy. Lépe lze kontrolovat růst z povrchu zakončeného křemíkovými atomy, protože se grafen formuje mnohem rychleji při růstu na C-face než na Si-face [104]. Také na C-face se formují větší domény ( $\sim 200\text{ nm}$ ) vícevrstvého grafenu, které jsou méně homogenní [105]. Nutno poznamenat, že hlavním parametrem, který je nutno korigovat během procesu je míra sublimace atomů křemíku [103].



*Obr. 2.9: HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy) znázornění grafenu rostlého z karbidu křemíku [105]*

Hlavní výhodou oproti ostatním metodám je, že grafenové vrstvy je možno vyrobit přímo na substrátu křemíku a tedy v řadě aplikací není nutné přenášet výslednou strukturu, čehož se hojně využívá v oblasti výzkumu integrovaných obvodů (např. vysokofrekvenční tranzistory [52; 53]). Takto získaný grafen je velmi kvalitní a je možno grafenovou vrstvou pokrýt větší plochy. Nevýhodou pak je nákladný proces výroby [103; 45], nicméně vzhledem k jiným přednostem se metoda stále jeví velmi perspektivní cestou. Mimo jiné se pracuje na rozvinutí technologií zvyšujících kvalitu povrchu SiC, čímž je také zvyšována kvalita výsledných grafenových vrstev [105]. Pro výrobu kompozitních materiálů se tato metoda nyní jeví jako ne příliš perspektivní.

### 3 Kompozity grafenu a LiFePO<sub>4</sub> jako katodové materiály pro lithium-iontové baterie

Skupina Wu Haixia publikovala v roce 2014 studii [106], která shrnuje přehled směrů dosavadního výzkumu v oblasti katodových materiálů na bázi kompozit grafenu a LiFePO<sub>4</sub> (LFP). Byly sumarizovány zejména rozličné způsoby výroby kompozit LFP a grafenových materiálů (LFP/G) a jejich elektrochemické účinnosti.

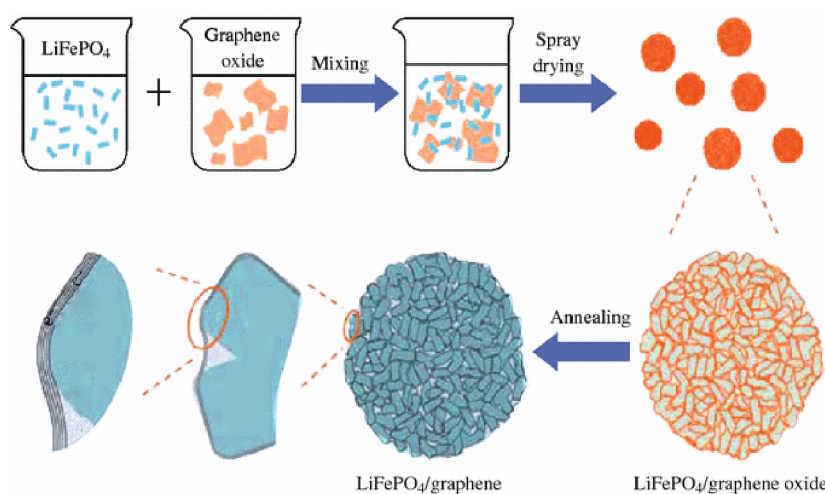
Lithno-železnatý-fosfát (LFP) s olivínovou strukturou je jeden z nejslibnějších katodových materiálů pro lithium-iontové baterie díky vysoké hodnotě teoretické kapacity (170 mAh g<sup>-1</sup>), přijatelnému pracovnímu napětí (3,4 V), stabilitě při cyklování, nízké úrovni toxicity, dobré tepelné stabilitě a nízké ceně. Výhodou LFP oproti LiMPO<sub>4</sub> (M = Co, Mn a Ni) je nízká toxicita [107]. Avšak bez příměsí LFP vykazuje nízký difuzní koeficient lithných iontů ( $\sim 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>), omezenou vybíjecí kapacitu při proudovém zatížení [108] a nízkou elektronovou vodivost ( $10^{-9}$  až  $10^{-10}$  S cm<sup>-1</sup>) [109; 110], což omezuje jeho elektrochemické parametry, zejména pak odezvu na zátěž vyššími proudy [111]. Bylo vedeno mnoho výzkumů s cílem zvýšit difuzní koeficient Li<sup>+</sup> iontů v krystalech LFP a také zvýšit elektrickou vodivost dotováním LFP jinými kovovými ionty [112], zmenšením částic LFP [113], potažením vodivou uhlíkovou vrstvou [114; 115; 116; 117] či aliovalentním dotováním (atomy s rozdílnými valenčními čísly) [112; 118; 119; 120]. Bylo prokázáno, že dotování ionty kovů zvyšuje difuzní transport Li<sup>+</sup> iontů, ale také zvyšuje výstupní napětí LFP. Zmenšování částic LFP může zkrátit difuzní dráhu, nicméně nevýhodou zvyšování měrné plochy je nárůst povrchové interakce s elektrolytem a případné SEI vrstvy [121]. Potažení uhlíkovou vodivou vrstvou je používáno ke zvýšení elektrické vodivosti LFP krystalu, na druhou stranu přidávání uhlíku do elektrodové pasty může snižovat celkovou energetickou hustotu lithium-iontových baterií [111]. Depozice uhlíkového povlaku na LFP je možno provést *in situ* pyrolýzou organických uhlíkových prekurzorů jako je sacharóza [122], glukóza [123], škrob [124], kyselina citronová [125; 126; 127], kyselina askorbová [128], kyselina adipová [129], uhlík z pryskyřic [122], polypropylen [128], polypyrrol [130], polyvinylalkohol [117], polythiophene [131] či polyacene [132]. Nicméně, složení, rozsah a míra grafitizace, tloušťka, funkcionalizace a uniformita uhlíkové vrstvy jsou parametry, které je velmi obtížné v praxi regulovat a všechny tyto činitele ovlivňují významně elektrochemické charakteristiky lithium-iontových baterií [133; 134; 135]. [106]

Grafen a jeho modifikace mají velký potenciál pro kompozitní materiály lithium-iontových baterií díky jejich vysoké pohyblivosti nosičů, dobrým mechanickým, chemickým a fyzikálním vlastnostem. Nemalé množství výzkumných prací se touto problematikou zabývá [1; 136].

### 3.1 Kompozity LFP/G připravované fyzickým mícháním

Krystalické částice LFP používané v katodě lithium-iontové baterie mohou být běžně připraveny metodou sol-gel (tedy transformací koloidní suspenze na gel, který je chemicky vyčištěn a následně žhán při vysoké teplotě, čímž získáme výsledný materiál o vysoké čistotě), hydrotermální reakcí, nebo reakcí v pevné fázi za použití rozličných prekurzorů [137; 138; 139]. Grafenové vrstvy mohou být připraveny mechanickou exfoliací grafitu [12], chemickou depozicí z plynné fáze (CVD) [98; 41; 35], chemickou redukcí grafen oxidu (GO) [140; 141; 142; 44] či elektrochemickou syntézou [143; 144; 145]. Pro výrobu grafenových vrstev ve velkém objemu je často používána chemická redukce grafen oxidu [140; 141; 142]. [106]

Jednou z možností přípravy kompozit LFP/G je jednoduchá metoda, založená na fyzickém míchání částic LFP a suspenze vrstev chemicky redukováného grafen oxidu (rGO) v určitém poměru za vzniku kašovité hmoty. Tato hmota je sprejově sušena a následně teplotně žhána v argonové atmosféře (Obr. 3.1) [146; 147]. U takto připravených kompozitů byly LFP částice pokryty (obaleny) homogenně vrstvami rGO tvořícími 3D síť, což zvyšovalo pohyblivost elektronů a iontů lithia ( $\text{Li}^+$ ) díky strukturní a tvarové modifikaci. Takto připravená elektroda li-ion baterie z kompozitu LFP/G vykazovala specifickou kapacitu  $70 \text{ mAh g}^{-1}$  při  $60 \text{ C}$  a vykazovala úbytek kapacity menší než  $15 \%$  po 1000 cyklech (nabíjení při  $10 \text{ C}$  a vybíjení při  $20 \text{ C}$ ) [146]. [106]



Obr. 3.1: Schematické znázornění navrhovaného procesu výroby mikrostruktury LFP/G kompozitu [146]

Vrstvy rGO mohou být poměrně jednoduše připraveny ve velkém množství, nicméně hlavní nevýhodou pro výrobu modifikací LFP katod lithium-iontových baterií je jejich nízká elektrická vodivost. Tudíž Yufeng Tang a jeho skupina [148] připravili nejprve vícevrstvý grafen se strukturou 3D za použití komerčně dostupného porézního Ni jakožto tvarové předlohy (preformy). Poté nadeponovala částice LFP na grafen, čímž byl získán kompozit LFP/grafen.

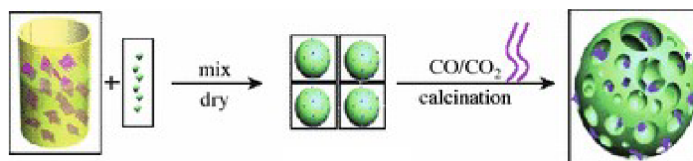
Díky vysoké elektrické vodivosti ( $\sim 600 \text{ S cm}^{-1}$ ) specifické 3D struktury vykazovaly tyto kompozity dobré elektrické a elektrochemické vlastnosti. V porovnání s katodami z materiálu LFP bez příměsí, vykazovala katoda vyrobená z kompozit 3D grafen/LFP vyšší specifickou kapacitu (158, 150, 144 a 135 mAh  $\text{g}^{-1}$  pro 0,2 C, 1 C, 2 C a 5 C). Nicméně pracný a drahý proces výroby může limitovat komerční využití tohoto typu kompozit. [106]

Modifikace grafenu a redukovaného grafen oxidu mohou zlepšit různými způsoby elektrochemickou účinnost LFP, zejména pak vybíjecí kapacitu při specifickém proudovém zatížení. Nutno poznamenat, že celkové vlastnosti kompozit na bázi LFP/G se zdají být výrazně závislé na způsobu přípravy a na vstupních materiálech užitých pro přípravu. [149; 150; 151; 152; 153]. Bi Hui a jeho skupina připravili grafenové vrstvy třemi různými způsoby- pomocí CVD, redukčním párováním pomocí wurtzitu (minerál obsahující siřník železa a zinku) (WRC-wurtzite-type reduction coupling) a chemickou redukcí grafen oxidu (rGO). Byly vyrobeny kompozity z LFP a těchto rozličně připravených vrstev grafenu [154]. Pro porovnání byla připravena i katoda z LFP potaženým vrstvou uhlíkového prášku (CB) tloušťky  $\sim 10\text{-}30 \text{ nm}$ . Výsledné kompozity vyrobené z grafenu připraveného pomocí CVD vykazovaly vynikající elektrickou vodivost ( $1097 \text{ S cm}^{-1}$ ), hodnoty elektrické vodivosti ostatních kompozit byly řádově nižší, u kompozit připravených z WRC grafenu ( $3,0 \text{ S cm}^{-1}$ ), z rGO ( $1,2 \text{ S cm}^{-1}$ ) a z CB ( $0,5 \text{ S cm}^{-1}$ ). Navíc, měření pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie ukázaly, že kompozita LFP/CVD grafen má hodnotu elektrického odporu kolem  $92 \Omega$ , což je výrazně méně než pro LFP s WRC grafenem ( $142 \Omega$ ), LFP s rGO ( $161 \Omega$ ) a LFP s vrstvou CB ( $199 \Omega$ ). Taktéž katody vyrobené z kompozit LFP a grafenu připraveného pomocí CVD vykazovali vyšší hustotu vratné kapacity 132 a 80 mAh  $\text{g}^{-1}$  i při vyšších zatěžovacích specifických proudech, tzn. od 1 C do 20 C [154]. [106]

### **3.2 Růst LFP částic *in situ* na grafen**

Vícero způsobů přípravy bylo navrženo pro růst LFP částic *in situ* na grafen [118; 155; 156; 157; 158]. Např. pomocí vysokoteplotní chemické reakci v pevné fázi Y. Wang a jeho skupina připravili LFP částice *in situ* na povrchu vrstev rGO [155]. Takto připravené kompozity vykazovaly počáteční kapacitu 161 mAh  $\text{g}^{-1}$  při 0,1 C a 70 mAh  $\text{g}^{-1}$  při velmi vysokém 50 C [155]. Obdobně H. Xu a jeho skupina [118] připravili strukturu grafenem obalených částic LFP pomocí reakce v pevné fázi za použití GO zapouzdřeného/obaleného FeOOH,  $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (v molárním poměru 1:1:1) jakožto výchozího materiálu. Ukázalo se, že LFP byly na lokální úrovni ( $\sim 20 \text{ nm}$  v průměru) těsně obaleny 3D grafenovou sítí. Takto připravené kompozity vykazovaly kapacitu 166,6 mAh  $\text{g}^{-1}$ , 108,6 mAh  $\text{g}^{-1}$  a 90,6 mAh  $\text{g}^{-1}$  při 0,1 C, 5 C, respektive 10 C a jejich kapacitní úbytek byl  $<9 \%$  po 300 cyklech při cyklování (nabíjení při 5 C a vybíjení při 10 C). [106]

LFP může také být vytvořeno *in situ* na grafenových vrstvách pomocí tzv. mokrého chemického postupu. L. Wang a jeho skupina [156] připravili suspenzi obsahující LiOH, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, kyselinu askorbovou a GO. Molární poměr Li:Fe:P byl 3:1:1, a hmotnostní poměr GO a LFP byl 8:92. Výsledná směs byla přenesena na teflonem obloženou nerezovou ocel v autoklávu a zahřána na teplotu 200 °C po dobu 5 h. Takto připravené kompozity katody LFP/rGO vykazovaly výbornou elektrochemickou účinnost s hodnotami kapacity 160,3 mAh g<sup>-1</sup> a 81,5 mAh g<sup>-1</sup> při 0,1 C respektive při 10 C. Podobně připravovala kompozity katody i skupina Y. Ding [158]. [106]



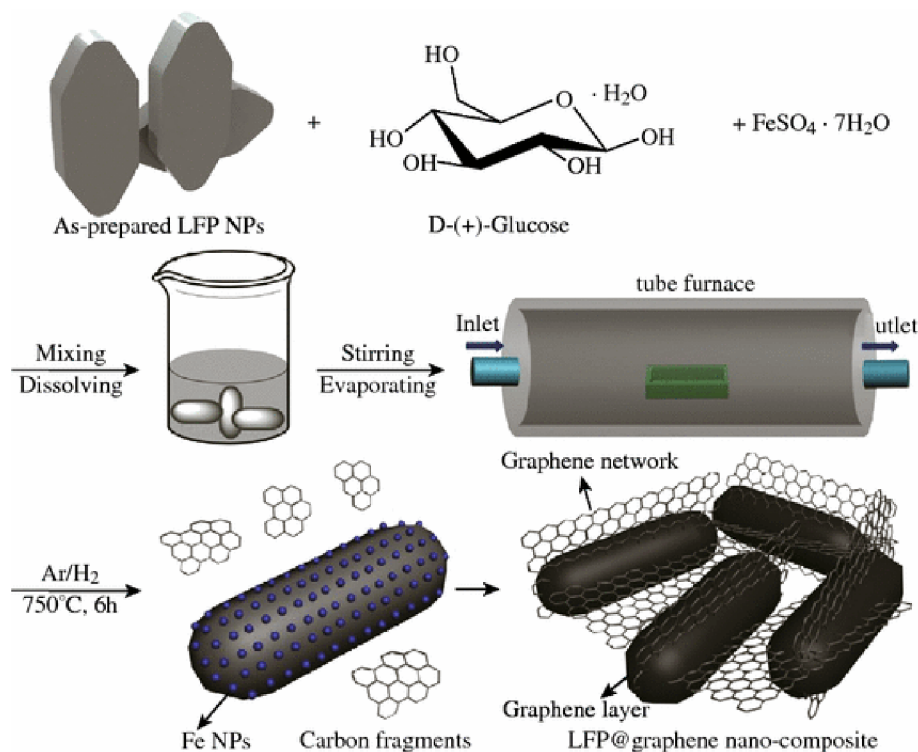
Obr. 3.2: Proces formace 3D porózní sítě pro LFP/grafen [159]

Postup výroby kompozit LFP/G schematicky znázorňuje Obr. 3.2. Nejprve je provedena disperze grafenových vrstev v deionizované vodě, následuje spojení grafenu s LFP prekurzory, dále proběhne krystalizace LFP/G prekurzorů. Uvolňující se CO a CO<sub>2</sub> vznikající při žhání pak v důsledku vytváří porózní 3D síť kompozitu LFP/G. [106]

### 3.3 Růst grafenových částic *in situ* na LFP

Samostatné grafenové vrstvy se shlukují dohromady poměrně snadno, což ovlivňuje distribuci grafenových vrstev v objemu kompozitu, což ve výsledku ovlivňuje elektrochemickou účinnost kompozitu [61; 160]. K růstu grafenových vrstev *in situ* na povrchu LFP byla tudíž použita metoda tzv. bottom-up. Deponováním dodecylaminových dvojevrstev jako prekurzoru uhlíku přímo na LFP byl vytvořen vícevrstvý grafen *in situ* na LFP povrchu za vysoké teploty grafitizace v inertní atmosféře [161]. Takto vytvořené kompozity LFP/G vykazují mimořádně vysokou hodnotu vodivosti 18,9 S cm<sup>-1</sup> (v porovnání s 10<sup>-9</sup> S cm<sup>-1</sup> pro LFP bez příměsí), vysokou hodnotu kapacity 168 mAh g<sup>-1</sup> (tedy hodnota velmi blízká teoretické kapacitě LFP 170 mAh g<sup>-1</sup>) při 0,5 C a 115 mAh g<sup>-1</sup> při 10 C. Navíc, takto připravené kompozity LFP/G vykazují vysokou stabilitu cyklování ve srovnání s kompozity připravenými jinými metodami. [106]

Obdobně, za použití glukózy, jakožto zdroje uhlíku a FeSO<sub>4</sub>, jakožto katalyzátoru, Jing Li a jeho skupina [135] připravili grafen na LFP metodou *in situ* pyrolýzy a grafitizace v atmosféře Ar/H<sub>2</sub> (95:5) při 750 °C (Obr. 3.3). Vytvořené grafenové vrstvy mají průměrnou tloušťku kolem 2,5 nm (tedy asi 8 až 9 grafenových vrstev). Kapacita takto vytvořených kompozit byla 167,7 mAh g<sup>-1</sup> při 0,1 C, respektive 94,3 mAh g<sup>-1</sup> při 100 C a vykazovala dlouhou životnost cyklování. [106]

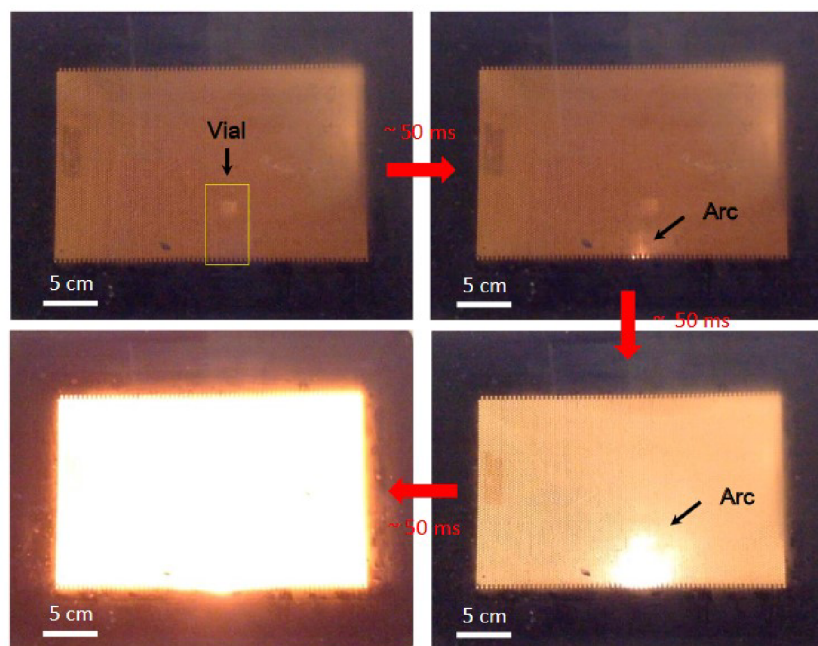


Obr. 3.3: Schematický náčrt přípravy kompozit LFP/G metodou růstu grafenu *in situ* na LFP [135]

### 3.4 Redukce exfoliovaného grafenového materiálu mikrovlnným zářením

Grafen oxid se jeví jako poměrně perspektivní materiál pro výrobu kompozit LFP/G. Narozdíl od grafenu (včetně rGO), GO může být jednoduše rozptýlen v celé řadě kapalin [60]. Práce skupiny Voiry et al [162] uvádí, že navzdory množství studií, nebylo možno kompletně odstranit kyslíkové funkční skupiny [163; 164] redukcí GO a tudíž tento rGO mívá obecně o dost horší vlastnosti, než grafenový materiál vyráběný pomocí CVD [165]. Ačkoliv rGO je pokládán za potenciálně vhodný materiál pro elektrochemické zdroje proudu [166; 167], účinnější redukce GO by měla vést k významnému zlepšení jeho vlastností. Studie [162] referuje o rychlé a jednoduché metodě redukování GO 1 až 2 vteřiny trvajícím pulzem mikrovlnného záření. Takto mikrovlnami redukováný grafen oxid (MW-rGO) vykazuje vlastnosti podobné grafenu vyrobenému pomocí CVD. Dle transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HR-TEM) je struktura vysoce uspořádaná a kyslíkové funkční skupiny jsou z ní téměř zcela odstraněny. Tyto výborné strukturální vlastnosti se projevují např. hodnotou pohyblivosti kolem  $\sim 1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [162] v FET tranzistoru s materiálem kanálu z MW-rGO (Obr. 3.5). Tento výsledek naznačuje, že redukce GO pomocí pulzu mikrovlnného záření je velmi účinná a mohla by být potenciálně možnou cestou, jak vyrábět grafenový materiál s výbornými vlastnostmi pomocí exfoliace grafitu v kapalně fázi.

Ve zmíněné studii [162] byla použita modifikovaná Hummerova metoda k oxidaci grafitu pomocí které vznikl, roztok GO vrstev ve vodě. Takto vytvořený GO je elektricky nevodivý kvůli přítomnosti kyslíkových funkčních skupin, které jsou kovalentně navázány na uhlíkové atomy [168]. Odstranění těchto kyslíkových funkčních skupin se dosahuje chemickou [163; 169; 81] nebo tepelnou [170] redukcí (např. zahřátím na teplotu přes 3000 K [171]). Různými optimalizacemi redukčních procesů je možno dosáhnout zajímavých optických [172; 173] a elektrických [173] vlastností rGO, které jsou značně odlišné od vlastností grafenu bez defektů (pristine graphene), protože odstraňování kyslíkových funkčních skupin během redukčního procesu vede k vytváření defektů v grafenové vrstvě [174]. Konkrétně ztrátou atomu uhlíku (jako CO a CO<sub>2</sub>) [175] dochází ke vzniku děr v řádech nanometrů v grafenové vrstvě a k přeuspořádání uhlíkových atomů, což vede k tvorbě tzv. Stone-Wales defektů [176]. Navíc kyslíkové funkční skupiny tvoří vysoce stabilní etherové a karboxylové funkční skupiny [177], které je těžké odstranit ze struktury a tudíž rGO obsahuje zbytkovou koncentraci kyslíku 15 až 25 atomových % [177]. Zmíněné faktory jsou důvody proč rGO je materiál s velkým množstvím defektů a s nižšími hodnotami elektronové pohyblivosti i kolem 1 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [178; 179; 180].



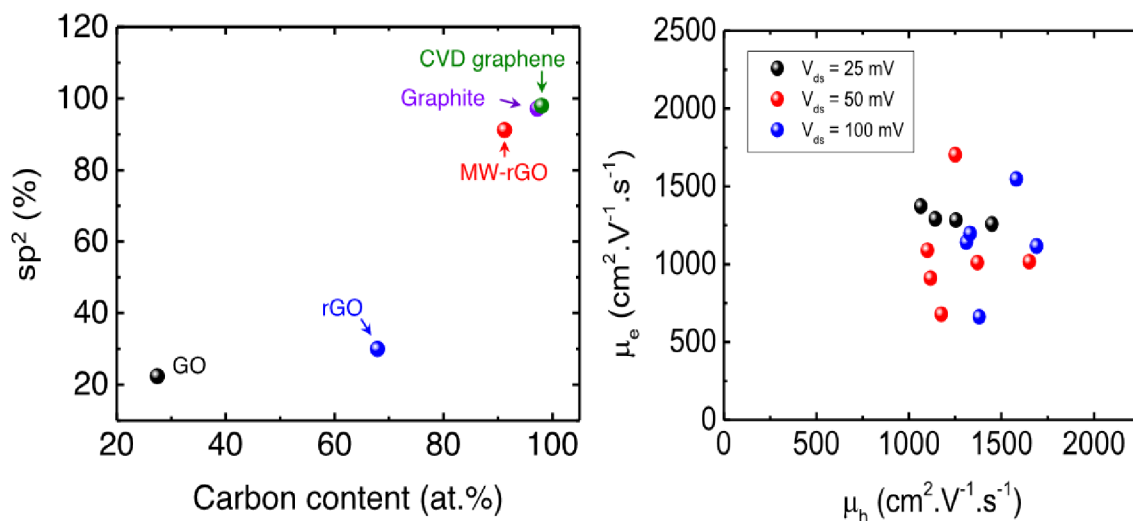
*Obr. 3.4: Fotografie zobrazující vznik elektrických oblouků během vystavení předredukovaného GO mikrovlnnému záření [181]*

Pro redukcí dle výsledků studie [162] byl připraven GO modifikovanou Hummerovou metodou. Roztok GO (5,7 mg/ml) byl přikapáván rychlostí 0,1 ml/min do srážecí lázně (1 hmotnostní % roztoku CaCl<sub>2</sub>). Sražený GO byl následně proprán deionizovanou vodou a vysušen vzduchem. Ozařování GO mikrovlnami bylo již referováno ve více výzkumech [182;



183; 184], nicméně účinnost redukce byla nízká. V práci [162] byl GO nejprve před vystavením mikrovlnnému záření mírně předredukován tepelným žháním při 300 °C po dobu 1 hodiny v argonové atmosféře. Díky tomuto předredukování se stal GO vodivým a tedy mohl lépe absorbovat energii mikrovlnného záření. Předredukováný GO byl v nádobě umístěn do mikrovlnné trouby. Pro následnou redukci byl použit pulz mikrovlnného záření běžné domácí mikrovlnné trouby (frekvence ~2,45 GHz, vlnová délka ~12,25 cm) s výkonem 1000 W po dobu 1 až 2 s v argonové atmosféře. Během expozice mikrovlnnému záření byly pozorovány elektrické oblouky (Obr. 3.4) kolem GO, trvaly typicky 50-100 ms, což naznačuje extrémně rychlé žhání, během kterého GO je zahřát zřejmě až na několik tisíc stupňů Celsia během jen několika málo desítek ms. Usuzuje se, že absorpce mikrovlnného záření vede k velmi rychlému zahřátí GO, což způsobuje odstranění kyslíkových funkčních skupin a znovuospořádání grafenové vrstvy. MW-rGO byl posléze nechán vychladnout po dobu několika minut. Žádné elektrické oblouky nebyly pozorovány během vystavení mikrovlnnému záření, když nebyl GO předžhán, což zdůrazňuje důležitost předžhání v tomto redukčním procesu [162].

Tepelně redukováný GO vykazuje neuspořádanou strukturu s děrami a kyslíkovými funkčními skupinami ve struktuře vrstvy. Narozdíl od toho MW-rGO vykazuje vysoce uspořádanou strukturu na atomové úrovni, což naznačuje určité znovuospořádání uhlíkových atomových vazeb během mikrovlnného redukčního procesu společně s odstraňováním kyslíku. Tento proces je patrně značně usnadněn dosažením mimořádně vysokých teplot během expozice mikrovlnnému záření [162].



Obr. 3.5: Srovnání procentuálního zastoupení  $sp^2$  atomů a obsahu uhlíkových atomů pro GO, rGO, MW-rGO, grafit a CVD grafen (vlevo) a hodnoty pohyblivosti nosičů MW-rGO (vpravo) [181]

Po vystavení působení mikrovlnnému záření, MW-rGO obsahuje vysoký podíl uhlíkových atomů (koncentrace kyslíku ~4 atomových % [162], což je mnohem méně než ~15 až ~25 atomových % pro rGO), podobně jako tomu je u grafitu a grafenu. Taktéž vysoké procentuální zastoupení vazeb  $sp^2$  naznačuje výrazné znovuospořádání struktury během vystavení mikrovlnnému záření, jak je naznačeno na Obr. 3.5. [181].

### **3.5 Výroba kompozit LFP/G mikrovlnným ozařováním**

Běžná syntéza kompozit LFP/G či LFP/C v konvenční peci se skládá ze dvou fází ohřevu. Každá zabere mezi 5 a 24 hod. Při první z nich je materiál zahřát na teploty kolem 350 °C, díky čemuž reaktanty formují LFP/G (LFP/C). Poté druhý krok (žihání) je prováděn při teplotách blízkých 800 °C, zde je LFP/G (LFP/C) formováno do krystalové struktury s aglomerací částic a zvětšováním částic. Během této fáze, reaktor (běžně pec) musí pracovat v inertní (či redukční) atmosféře (např. Ar či Ar/H<sub>2</sub> atmosféra). Je to z důvodu možné oxidace složky železa, čemuž je potřeba zabránit právě průtokem inertní či redukční atmosféry po dobu několika hodin, což je poměrně nákladné a vyžaduje nemalé nároky na vybavení. Jednou z možných alternativních cest je právě syntéza pomocí mikrovlnného ozařování. Syntéza pomocí mikrovlnného ozařování je zajímavá zejména díky možnému snížení množství použité energie a inertních plynů oproti konvenčnímu zahřívání, čímž mohou být sníženy celkové náklady syntézy. [185]

Rešerše [186] předkládá přehled výroby kompozit na bázi grafenu pro li-ion baterie pomocí mikrovlnného ozařování. Grafenový materiál pro kompozity bývá většinou získáván z GO vyrobeného modifikovanou Hummerovou metodou. Následná redukce GO bývá provedena chemickou metodou, ke které se užívá množství nebezpečných redukčních činidel (např. hydrazin či tetrahydridoboritan sodný). Tepelná redukce GO je ekologicky šetrnější díky absenci užívaných nebezpečných redukčních činidel. Je však nutno dosáhnout vyšších teplot, což bývá energeticky náročnější. Oproti tomu tepelná redukce pomocí mikrovlnného ozařování je méně nákladná (snížení množství použitých chemikálií a snížení spotřeby energie). Strukturu, množství reziduálních funkčních skupin či morfologii výsledného materiálu je možno měnit úpravou podmínek procesu mikrovlnného ozařování. Výhodou je také homogenní zahřátí materiálu v celém objemu díky mikrovlnnému záření. [186]

Experimentální práce zabývající se výrobou kompozit LFP a mikrovlnným ozařováním redukovaný grafen oxid LFP/MW-rGO (LFP/MW-rGO) zmiňují různé postupy a slibné výsledky [187; 188; 185; 189; 108]. Potenciálně výborné elektrochemické vlastnosti vzorku nabízejí možnost, jak levně a rychle syntetizovat kompozity na bázi grafenu pro li-ion baterie. [187] V dalších podkapitolách jsou uvedeny postupy přípravy kompozit a dosažené výsledky prací [187; 188; 185; 189; 108].

Tab. 3.1: Přehled teplotní, výkonnostní a časové náročnosti vybraných postupů syntézy kompozit LFP/MW-rGO

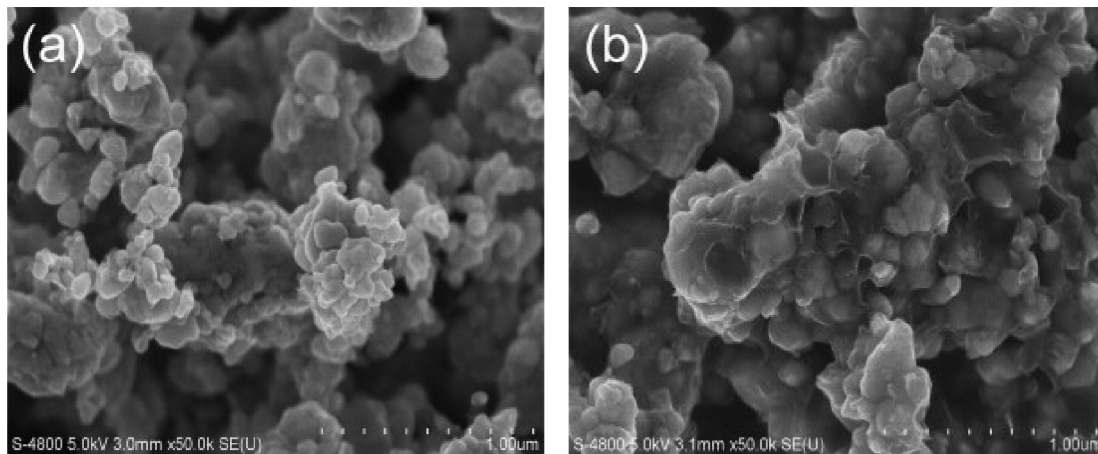
Zdroj	Sušení prekurzoru	Mikrovlnné ozařování	Sušení, předžhání a žhání	Sušení po smíchání a nanesení na Al fólii
[187]	60 °C (12 h)	700 W (5 min)	-	120 °C (12 h ve vakuu)
[108]	90 °C (12 h ve vakuu)	1200 W (10 min)	80 °C (12 h ve vakuu) 700 °C (1 h v H <sub>2</sub> /Ar)	90 °C (12 h ve vakuu) 90 °C (10 h ve vakuu)
[188]	-	1000 W (20 min)	120 °C (12 h ve vakuu) 600 °C (12h v H <sub>2</sub> /Ar)	120 °C (12 h ve vakuu)
[189]	Sprejově sušeno 200 °C / 110 °C	800 W (2 min)	-	120 °C (12 h)

### 3.5.1 Příprava kompozit LFP/C zahříváním mikrovlnným ozařováním

Práce [187] popisuje poměrně jednoduchou a rychlou syntézu grafenem modifikovaných kompozit LFP/C zahříváním pomocí mikrovlnného ozařování. Ozářením prekurzoru a grafen oxidu v komerční mikrovlnce po dobu několika minut může být získán kompozitní materiál LFP/C a redukovaný grafen oxid. Takto získaný materiál vykazuje dobrou vybíjecí kapacitu při vysokém proudovém zatížení a delší životnost při cyklování. Velikost syntetizovaných částic může být pomocí této metody dobře kontrolována. Dle obrazů SEM jsou LFP/C částice obaleny grafenovými vrstvami (Obr. 3.6), které mohou tvořit vodivou 3D síť, zlepšující mimo jiné vodivost kompozitu a zajišťující dobré elektrické spojení s aktivním materiálem. Dle výsledků studie [187], metodou zahřívání pomocí mikrovlnného záření může být vyrobeno LiFePO<sub>4</sub> s vysokou krystalinitou a čistotou, což jsou klíčové faktory pro elektrochemické vlastnosti katodového materiálu. Takto vyrobené grafenem modifikované kompozity LFP/C vykazovaly specifickou kapacitu 157,8 mAh g<sup>-1</sup> při 0,1 C, případně 155,3; 143,7; 133,1 a 116,6; 94,6 mA h g<sup>-1</sup> při 0,2; 0,5; 1,0 a 2,0; 5,0 C. [187]

Prekurzor byl připraven smícháním stechiometrického množství Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, kyseliny citronové (15 hmotnostních % získaného LiFePO<sub>4</sub>) a grafen oxidu (3 hmotnostní % získaného LiFePO<sub>4</sub>) v ethanolovém médiu v kulovém mlýnu za vysoké energie (high energy ball milling) po dobu 5 h. Poté byla směs vysušena v peci při 60 °C po dobu 12h. Po vysušení byla směs stlačena do pelet, vložena do tavicího kelímku, kde aktivovaný uhlík sloužil jako absorbér mikrovlnného záření. Takto bylo umístěno do mikrovlnné trouby. Směs byla vystavena mikrovlnnému záření 5 min při výkonu 700 W. Během procesu, aktivní uhlí (activated carbon) poskytovalo redukční atmosféru, což může

zabraňovat oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  a podpořit redukci grafen oxidu. Katoda byla připravena smícháním aktivního materiálu, super p a PVDF v hmotnostním poměru 90:5:5 v NMP rozpouštědle, čímž byla získána homogenní kašovitá hmota. Hmota byla uniformně nanесena na tenkou hliníkovou fólii a sušena ve vakuu při 120 °C po dobu 12 hodin. [187]



Obr. 3.6: SEM zobrazení  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (a) a grafenem modifikované  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (b) [187]

### 3.5.2 Příprava kompozit LFP/G solvotermální metodou pomocí mikrovlnného ozařování

Publikace [108] popisuje výrobu kompozit LFP/G s dobrou krystalinitou solvotermální *in-situ* syntézou disperzí GO v prekurzoru a mikrovlnným ozařováním po dobu 10 minut (teplota ~200 °C). I navzdory nízké teplotě syntézy, strukturální a morfologické vlastnosti takto připravených kompozit vykazují vysokou hodnotu specifické kapacity a vynikající vybíjecí kapacitu při proudovém zatížení a stabilní životnost při cyklování. Redukce GO a *in-situ* růst LFP na grafenových vrstvách bylo docíleno pomocí mikrovlnného ozařování a solvotermální syntézy s použitím glykolu jakožto rozpouštědla. Takto vyrobené kompozity vykazovali naměřené specifické kapacity 155,2; 155; 154,2; 149,1; 141,8; 122,4; 100,1 a 72,4 mAh  $\text{g}^{-1}$  při 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10 a 20 C. Po 45 cyklech udržely 99 % své původní kapacity. [108]

GO byl připraven z grafitového prášku modifikovanou Hummerovou metodou. 0,15 mol prášku  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bylo přidáno do 100 ml nádoby. Pro rozpuštění  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bylo do nádoby přidáno 60 ml deionizované vody. Následně 0,05 mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bylo pomalu přidáváno za magnetického míchání do roztoku  $\text{LiOH}$ . Suspenze  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  byla v nádobě sušena ve vakuové peci při teplotě 90 °C po dobu 12 hod. Vysušený prášek byl smíchán s 0,05 mol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 0,1 – 1 g kyseliny askorbové. Poté, 20 ml roztoku GO a 50 ml glycerolu bylo přidáno. Nádoba byla rychle uzavřena a následně umístěna do mikrovlnné trouby. Vzorek byl vystaven mikrovlnnému záření (1200 W) po dobu 10 minut (teplota ~200 °C). Takto získaná sraženina byla vícekrát promyta, aby bylo odstraněn vedlejší produkt  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , a vakuově filtrována.

Získaná hmota byla sušena ve vakuové peci při 80 °C po dobu 12h. Takto získaný nazelenalý prášek byl smíchán s glukózou v hmotnostním poměru 1:0,3 a žihán při 700 °C po dobu 1 h v H<sub>2</sub>/Ar atmosféře (3:97, v/v). Kompozitní elektroda byla připravena smícháním PVDF, uhlíkového materiálu s vysokou úrovní krystalové orientace (acetylene black) a aktivního materiálu v hmotnostním poměru 10:10:80 za použití NMP, jakožto rozpouštědla. Získaná kašovitá hmota byla nanášena na hliníkovou fólii a sušena ve vakuu při 90°C po dobu 12 h. Usušený elektrodový film byl válcován na tenké vrstvy a z nich pak vysekávány kruhové elektrody (cca 5 MPa) a dále sušeny přes noc ve vakuu při 90 °C. [108]

### 3.5.3 Přímá syntéza kompozit LFP/G polyolovou reakcí pomocí mikrovlnného ozařování

V publikaci [188] je referována přímá syntéza kompozity LiFePO<sub>4</sub> a grafenových vrstev LFP/G polyolovou reakcí pomocí mikrovlnného ozařování. Tato reakce pomocí mikrovlnného ozařování vytváří nanokrystalické LFP a grafenové vrstvy současně z Li, Fe, P a uhlíku (5 hmotnostních % grafit oxidu) během několika minut. Mikrovlnné záření hraje roli zdroje umožňujícího zahřátí pro následnou reakci a užitý polyol (TTEG) jakožto redukční činidlo a silně polární rozpouštědlo slouží jako vhodný suscepter, tedy absorbuje mikrovlnné záření, čímž se zahřívá. Polyol se díky vysokému permanentnímu dipólu velmi rychle zahřívá a dochází k formování nanokrystalického LiFePO<sub>4</sub>. Zároveň probíhá redukce GO. Jakmile polyol dosáhne svého bodu varu, interakce mezi skupinami OH<sup>-</sup> a H<sup>+</sup> přítomných v polyolu vede k tvorbě vody na molekulové úrovni, tudíž ke generaci elektronů dodávaných pro redukční atmosféru. Současné použití mikrovlnného záření a redukčního prostředí polyolu umožňuje přímou syntézu LFP/G kompozity. Dle elektronové mikroskopie, vzorky vykazují olivínovou strukturu s průměrem LiFePO<sub>4</sub> částic mezi 5 a 20 nm a rovnoměrným rozptýlením v objemu materiálu. Dle měření vykazují kompozity dobré elektrochemické vlastnosti patrně díky zvýšené elektrické vodivosti kompozity. Mírně lepší elektrochemické vlastnosti žíhané kompozity LFP/G jsou přisuzovány vyšší úrovni krystalinity. Dle AFM je tloušťka grafenových vrstev ~1 – 1,3 nm, což odpovídá 1 až 2 atomovým vrstvám. Výsledky XRD naznačují, že polyolová reakce pomocí mikrovlnného záření po dobu jen několika minut je dostačující pro syntézu LFP/G kompozit. Tepelná energie získaná absorbcí mikrovlnného záření se zdá být dostatečná pro spuštění polyolové reakce. Redukční prostředí poskytované polyolem nejenže usnadňuje redukci grafen oxidu, ale také zajišťuje formování LiFePO<sub>4</sub> zamezováním oxidace Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup> během polyolové reakce. Takto vyrobené kompozity LFP/G vykazovaly specifickou kapacitu 140 a 79 mAh g<sup>-1</sup> při 0,5, respektive 32 C. [188]

GO byl připraven pomocí modifikované Hummerovy metody z grafitového prášku. Fe-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a Li-CH<sub>3</sub>COO bylo naváženo dle molárního stechiometrického složení v poměru 1:1:1, a bylo rozpuštěno v polyol médiu TTEG (tetraethylene glycol). Bylo počítáno

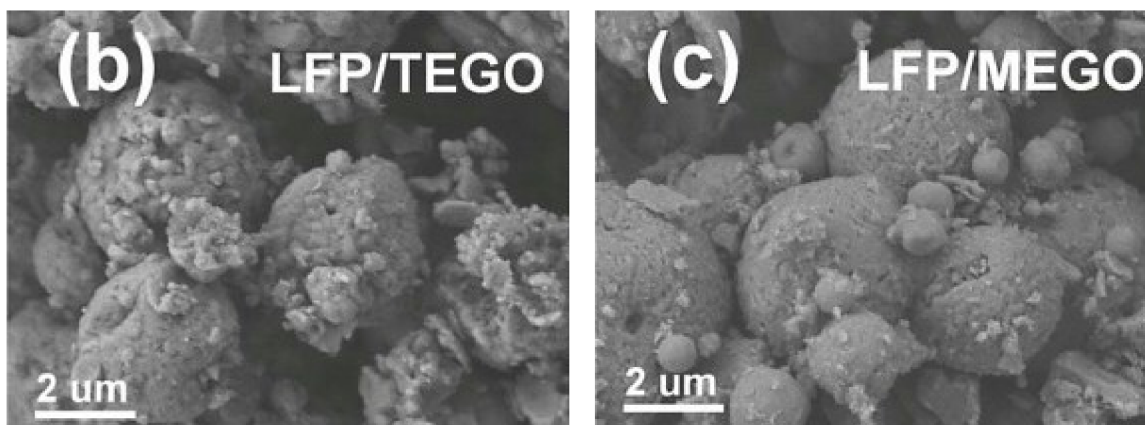
navíc množství (cca 3 hm %) Li prekurzoru pro kompenzaci vypařování Li při zvýšených teplotách. 5 hmotnostních % GO bylo přidáno do roztoku prekurzoru a výsledný roztok byl vystaven ultrazvuku po dobu 10 minut, aby byla zajištěna homogenita disperze. Po míchání po dobu 3 hod byla výsledná směs umístěna do běžné mikrovlnné trouby a vystavena mikrovlnnému ozařování (1000 W) po dobu 20 min (teplota ~300 °C). Autoři zmiňují, že je třeba opatrnosti během samotné reakce, kdy dochází k rychlému vypařování následovanému tvorbou sraženiny v roztoku. Získaná sraženina byla několikrát promyta pomocí acetonu a methanolu, aby byly odstraněny organické zbytky a profiltrována. Prášek získaný filtrací byl sušen pro odstranění vlhkosti ve vakuové peci při 120 °C po dobu 12 h. Takto připravený vzorek byl poté žhán při teplotě 600 °C po dobu 12h v H<sub>2</sub>/Ar atmosféře (5:95, v/v), aby byl získán vzorek s vysokou krystalinitou. Pro výrobu kompozitních elektrod byl smíchán aktivní materiál, vodivý uhlík a PTFE (polytetrafluorethylen) v stechiometrickém poměru 70:20:10. Zmíněných 20 hmotnostních % vodivého uhlíku zahrnuje uhlíkový materiál ketjen black užitý pro výrobu elektrody a množství grafenu obsažené v aktivním materiálu. Směs byla protlačena do síta nerezové oceli a sušena ve vakuu při 120 °C po dobu 12 h, čímž byla vytvořena elektroda. [188]

### 3.5.4 Porovnání kompozit LFP/G syntetizovaných klasickým žháním a pomocí mikrovlnného ozařování

Práce [189] porovnává kompozity připravené z tepelně exfoliovaného grafen oxidu (TEGO) při vyšších teplotách ~800 °C po dobu 12 h a kompozity připravené mikrovlnným zářením exfoliovaného grafen oxidu (MEGO) získaného mikrovlnným ozařováním po dobu 2 min. I po 2000 cyklech kompozity MEGO vykazuje dobrou stabilitu (93,8 % své původní kapacity při 1,0 C). Čistý homogenní a dobře krystalizovaný materiál s olivínovou strukturou může být připraven mikrovlnným ozařováním (800 W, 2 min) stejně dobře, jako konvenční kalcinací (800 °C, 12 h). Výsledky ukazují, že LFP/MEGO vykazuje vysoký difuzní koeficient Li<sup>+</sup> a obecně lepší charakteristiky ve srovnání s LFP/TEGO. Oproti LFP/TEGO, LFP/MEGO vykazuje výborné elektrochemické vlastnosti, zejména při vyšším proudovém zatížení. Takto vyrobené kompozity LFP/MEGO vykazovaly specifickou kapacitu 158,1 mAh g<sup>-1</sup> při 0,1 C, 104,3 mAh g<sup>-1</sup> při 10 C. [189]

Množství Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (AR), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (AR), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (AR) ve stechiometrickém poměru: n<sub>Li</sub>:n<sub>Fe</sub>:n<sub>P</sub> = 1:1:1 a sacharóza, jakožto zdroj uhlíku, bylo rozpuštěno v destilované vodě, čímž vznikl roztok prekurzoru. Následně byl přidán GO a pomocí ultrazvuku byla vytvořena kapalná suspenze. Získaná suspenze byla sprejově sušena (15 ml min<sup>-1</sup> s) s teplotou drženou na 200 °C (inlet) a 110 °C (outlet). Takto získaný sprejově vysušený prekurzor byl žhán v trubicové peci za použití grafitového tavicího kelímku, zahřívání rychlostí 10 °C min<sup>-1</sup> v argonové atmosféře. Po dosažení 800 °C byla teplota držena po dobu 12 h,

a tím se získalo kompozitní materiál LFP/TEGO. Druhý vzorek byl připraven pomocí mikrovlnného ozařování při 800 W po dobu 2 min v sestaveném utěsněném uhlíkovém reaktoru (viz také [190]). Pro výrobu elektrody, LFP/TEGO a LFP/MEGO kompozity byly smíchány s uhlíkovým materiálem s vysokou úrovní krystalové orientace (acetylene black) a PVDF v hmotnostním poměru 80:10:10 v rozpouštědle NMP. Získaná kašovitá hmota byla rozprostřena na hliníkovou fólii a sušena při teplotě 120 °C po dobu 12 hod. [189]



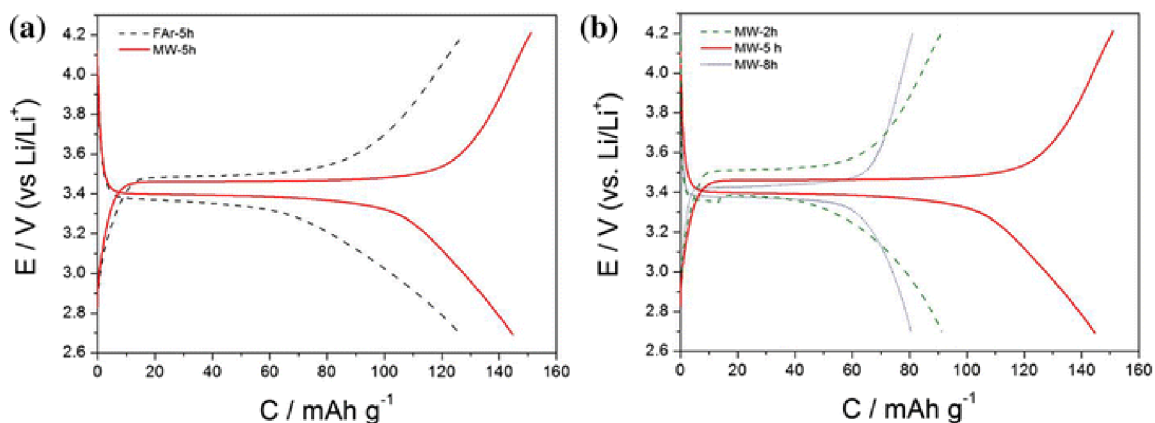
Obr. 3.7: SEM zobrazení LFP/TEGO (b) a LFP/MEGO (c) [189]

### 3.5.5 Porovnání kompozit LFP/C syntetizovaných klasickým žiháním a pomocí mikrovlnného ozařování

Práce [185] popisuje přípravu LFP/C kompozit pomocí reakce v pevné fázi a porovnává syntézy pomocí konvenčního zahřívání a mikrovlnného ozařování s různou dobou žihání. Předkládá vliv rozdílných způsobů syntézy a doby žihání na strukturu, morfologii a elektrochemické vlastnosti výsledných kompozit. Vzorky připravené pomocí mikrovlnného ozařování vykazovaly lepší elektrochemické vlastnosti oproti vzorkům připraveným v konvenční peci. Obecně se prodloužení času žihání projevilo zlepšením elektrochemických vlastností (snížení difuzního koeficientu katodické reakce). Nicméně s dále se zvyšující dobou žihání a tedy s rostoucí velikostí částic se projevuje snížení specifické kapacity. Větší velikost částic zamezuje, aby byla využita celá plocha aktivního materiálu během nabíjecího a vybíjecího procesu. Ačkoliv vzorek žiháný po dobu 8 h (MW-8h) měl lepší elektrochemické vlastnosti, jeho kapacita byla menší, než vzorku žihaného po dobu 5 h (MW-5h). [185]

MW ozařování je dále výhodné také díky tomu, že materiál je ohříván homogenně, na rozdíl od běžného zahřívání v peci, kdy se vždy vyskytuje teplotní gradient. Základní myšlenkou využití mikrovlnného záření je že atomy železa působí jako absorbér mikrovlnného záření, tudíž prekurzor a aktivovaný uhlík se začnou zahřívát a tvoří redukční atmosféru a zároveň dochází k oxidační reakci uhlíku. Touto cestou může být LiFePO<sub>4</sub> získáno

mikrovlnným ozařováním během jen několika minut, a také bez oxidace železa a bez užití inertní atmosféry a celý proces je levnější a jednodušší oproti klasickému zahřívání. [185]



Obr. 3.8: Porovnání nabíjecích a vybíjecích charakteristik kompozit MW-2h, MW-5h, MW-8h a Far-5h

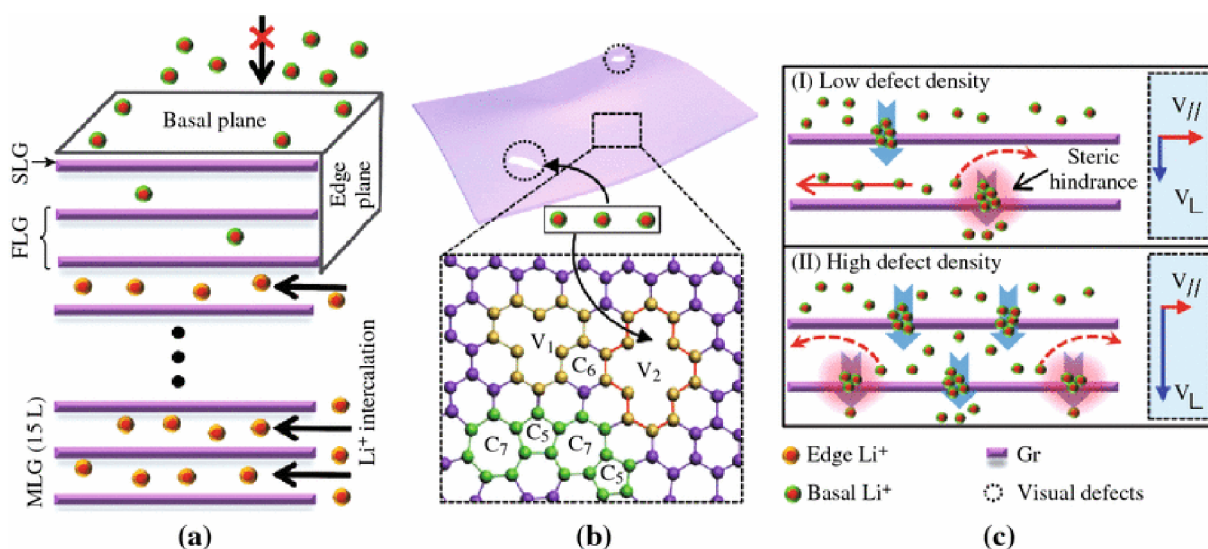
Stechiometrické množství  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  a  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  s o 10% větším množstvím LiOH bylo důkladně mleté se Super P uhlíkem v acetonovém médiu pomocí běžného kulového mlýnu po dobu 10 min (800 ot./min). Po mletí, 20 hmotnostních % glycinu (99%) bylo přidáno, aby působil jako redukční činidlo a jako přídatný zdroj uhlíku. Kompozity připravované mikrovlnným ozařováním (mwLFP/G) byly vystaveny na vzduchu při 800 W po dobu 4 min. Kompozity připravované pomocí konvenční pece hLFP/G v argonové atmosféře byly předžhánány při teplotě 350 °C po dobu 5 hod. Na závěr, byly získané vzorky žhánány při teplotě 750 °C v Ar atmosféře. Vzorky získané mikrovlnným ozařováním byly žhánány po dobu 2 h (MW-2h), 5 h (MW-5h) a 8 h (MW-8h) a vzorky získané klasickým konvenčním zahříváním v peci byly žhánány po dobu 5 h (Far-5h). Takto získané materiály byly mlety v kulovém mlýnu. Pracovní elektroda byla připravena smícháním aktivního materiálu se Super P uhlíkem a PVDF v NMP rozpouštědle v hmotnostním poměru 80:10:10. Získanou kašovitou hmotou byla pokryta hliníková fólie a ta následně sušena. [185]

### 3.6 Vliv struktury a morfologie grafenových vrstev na elektrickou a elektrochemickou účinnost kompozitů LFP/grafen

Grafen je typicky anizotropní materiál, tudíž elektronová a iontová ( $\text{Li}^+$ ) vodivost v jeho podélném a příčném směru může být velmi rozdílná [191; 192]. Z toho plyne, že orientace grafenových vrstev na povrchu LFP může mít veliký vliv na elektrochemickou účinnost výsledného kompozitu LFP/G, jakožto katodového materiálu pro lithium-iontové baterie. Taktéž byla publikována studie [193], dle které je úroveň difúze iontů lithia ( $\text{Li}^+$ ) ve směru kolmém na základní rovinu grafenu (tedy skrz vrstvu grafenu) zvyšována množstvím defektů vrstvy (Obr. 3.9 c). Naopak je tomu u difúze  $\text{Li}^+$  rovnoběžné k základní rovině grafenu



(tedy podél vrstvy grafenu), která je limitována sterickým efektem, který pramení ze seskupování  $\text{Li}^+$  iontů adsorbovaných na často se vyskytujících defektech (Obr. 3.9 c). Nicméně kompozity LFP potažené grafenovými vrstvami vykazují obvykle lepší elektrochemické vlastnosti. Takamura a jeho skupina [194] poukazuje na vliv tzv. nanoděr (nano-sized holes) ve struktuře grafenových vrstev, které mají umožňovat iontům lithia ( $\text{Li}^+$ ) se dostat skrz grafenovou vrstvu. Tento jev by měl mít vliv při nabíjecím a vybíjecím cyklu na schopnost iontů lithia ( $\text{Li}^+$ ) se jednoduše vsunout a vysunout do a z materiálu elektrody. Tedy práce [194] poukazuje na možnou spojitost mezi vysokou účinností vzorků pro  $\text{Li}^+$  nabíjení/vybíjení a přítomností defektů tvořících zmíněné díry ve struktuře grafenových vrstev. Tento vliv názorně ilustruje Obr. 3.9. [106]



Obr. 3.9: Schematické znázornění difuze  $\text{Li}^+$  ve směru kolmém na vrstvu grafenu a ve směru rovnoběžném s vrstvou grafenu, vpravo srovnání difuzního mechanismu vrstev s rozličnou úrovní defektů, šipky dolů znázorňují difuzi  $\text{Li}^+$  skrz místa s defekty, vpravo jsou znázorněny relativní hodnoty difuzních koeficientů v rozličných směrech [193]

Dalším klíčovým faktorem, který ovlivňuje elektrochemickou účinnost kompozit LFP/G, je laterální rozměr grafenových vrstev. Skupina [191] zkoumající vliv laterálních rozměrů grafenových vrstev na vlastnosti výsledných kompozit LFP/G srovnávala kompozity vytvořené s grafenovými vrstvami s laterálními rozměry kolem mikrometru a grafenovými vrstvami řádově mnohem menšími (graphene nanosheets). Dle jejich výsledků kompozity LFP/GNs, u kterých byly použity grafenové nanovrstvy (GNs - graphene nanosheets), jako aditivum k LFP vykazovaly lepší elektrické a elektrochemické vlastnosti nežli kompozity LFP/G, u kterých byly použity grafenové vrstvy s laterálním rozměrem kolem mikrometru. [106]

Vedle již zmíněné orientace grafenových vrstev a laterálních rozměrů, ovlivňují vlastnosti výsledných kompozitů LFP/G taktéž struktury hran grafenu a tloušťka grafenových vrstev.

Předpokládalo se, že množství vrstev a defektů grafenu může hrát klíčovou roli v ukládání  $\text{Li}^+$ , což bylo potvrzeno skupinou Liu [195] v roce 2013. [106]

Mnoho výzkumných prací zabývajících se touto problematikou dokazuje významný vliv grafenových či dalších uhlíkových materiálů na zvyšování výkonu LFP katodových materiálů [160; 196; 197; 198]. Např. práce [121] publikovaná v roce 2013 uvádí, že bylo možno dosáhnout specifické kapacity kompozitu LFP/G vyšší, než teoretické, tzn.  $208 \text{ mAh g}^{-1}$ . Tohoto výsledku bylo dosaženo u kompozit uhlíkem potaženého LFP modifikovaného dvěma hmotnostními procenty elektrochemicky exfoliovaných grafenových vrstev. Takto vysoká hodnota kapacity (teoretický limit LFP je  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ) je přisuzována vratným redukčně-oxidačním reakcím mezi ionty lithia ( $\text{Li}^+$ ) v elektrolytu a exfoliovanými grafenovými vrstvami, kde samotné grafenové vrstvy vykazují teoretickou kapacitu vyšší než  $2000 \text{ mAh g}^{-1}$ . [106]

### **3.7 Shrnutí**

Vlastnosti elektrodových materiálů je možno zlepšit zvýšením vybíjecí kapacity při daném proudovém zatížení, zvýšením efektivní plochy mezi elektrodovým materiálem a elektrolytem či zkrácením difuzní cesty  $\text{Li}^+$  a elektronů během cyklování [108]. Kompozity na bázi grafenu mohou zlepšit elektrochemické vlastnosti (např. zlepšit difuzi  $\text{Li}^+$  a zvýšit mechanickou stabilitu elektrody během cyklování) [186]. Zvýšená stabilita cyklování a zvýšená kapacita při proudovém zatížení kompozit LFP/G může být připisována zlepšenému elektrickému propojení díky obsaženým grafenovým vrstvám. Zvýšení zmíněné elektrické vodivosti rozhraním elektrolyt/elektroda výrazně zlepšují účinnost elektrody kompozit LFP/G [188].

Pro praktické využití kompozit na bázi LFP/G je stále nutné vyřešit některé otázky problematiky. Nastíníme možné směry: za prvé, vrstvy grafenu používané k přípravě kompozit LFP/G jsou obvykle vytvářeny cestou chemické redukce GO. Tedy, je třeba podrobně studovat vliv struktury a funkcionalizace povrchu grafenových vrstev na interakci mezi vrstvami grafenu a LFP a celkově její vliv na vlastnosti výsledných kompozitů. Za druhé, měl by být vyvinut vhodný teoretický model popisující pohyb elektronů a iontů lithia ( $\text{Li}^+$ ) v LFP/G. Dále by měly být systematicky studovány strukturální a morfologické změny LFP/G během nabíjení a vybíjení. Je třeba plně pochopit mechanismus ukládání náboje atomy lithia, k čemuž může přispět výše popsané. [106]

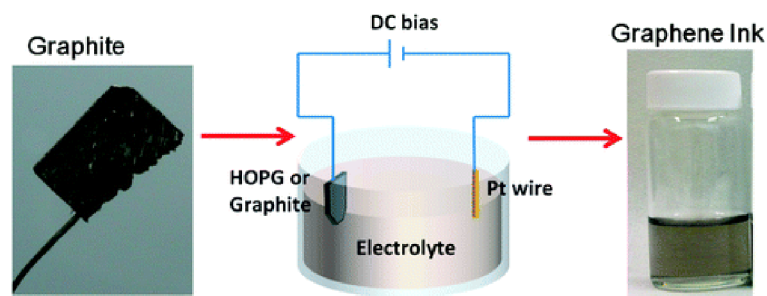
## 4 Experimentální část

Cílem experimentální části této práce je výroba kompozitní elektrody lithno-železnatý-fosfát obohacený grafenovým materiálem (LFP/G) pro lithium iontové baterie. Redukovaný grafen oxid slouží jako podpůrný materiál pro  $\text{LiFePO}_4$ . V kapitole Syntéza grafenového materiálu jsou popsány experimenty elektrochemické exfoliace grafitové tuhy v rozličných roztocích, vakuová filtrace exfoliovaných částic, jejich vystavení působení ultrazvuku a sušení a následná charakterizace pomocí rentgenové difrakční spektroskopie (XRD). Samotný způsob přípravy grafenového materiálu byl vybrán na základě vhodnosti pro aplikaci (kompozitní materiál pro elektrochemické zdroje). V další kapitole Syntéza kompozitní elektrody LFP/G je popisováno smísení materiálů v adekvátním poměru pomocí kulového mlýnu, redukce grafen oxidových složek pomocí žíhání v trubicové peci, tvorba pasty a její následné nanesení na Al fólii a sušení. V kapitole Ozařování grafenových materiálů a kompozit mikrovlnným zářením jsou popsány experimenty, dle kterých by bylo možno potenciálně žíhat a redukovat grafenový materiál, potažmo grafenové kompozity, pomocí mikrovlnného ozařování.

### 4.1 Syntéza grafenového materiálu

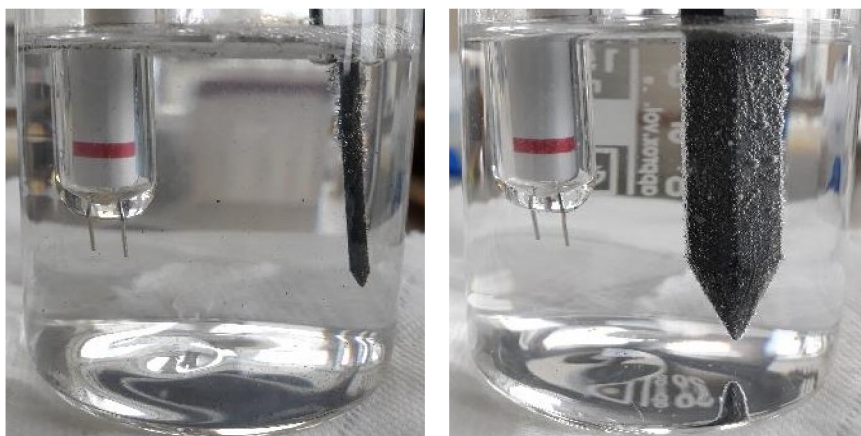
#### 4.1.1 Elektrochemická exfoliace v roztoku $\text{H}_2\text{SO}_4$

Dle výsledků uvedených ve studii skupiny Ching-Yuan Su [89], je exfoliace v roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  velmi účinná a proces samotné exfoliace může být dokončen během několika minut. Nicméně vrstvy exfoliované samotným roztokem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vykazují vysokou úroveň defektů kvůli velmi silné oxidaci grafitu. Úroveň oxidace byla snížena přidáním roztoku KOH, čímž se snížila kyselost elektrolytického roztoku na hodnotu pH kolem 1,2. Je-li koncentrace elektrolytického roztoku měněna (z pH 1,2 do pH 7,2 a pracovní napětí je zachováno na 10 V), ve výsledném produktu exfoliace je velké množství dvouvrstvého grafenu, nicméně kvalita těchto vrstev je méně uniformní s rostoucím pH. Je-li pracovní napětí příliš nízké (<10 V), exfoliační proces je velmi pomalý a neúčinný. Když je naopak pracovní napětí příliš vysoké (>10 V), exfoliace se zrychluje, jsou však pozorovány větší částice grafitu a tlustší grafenové vrstvy (>3 nm). V publikaci [89] bylo optimalizováno pracovní napětí na hodnotu 10 V. [89]

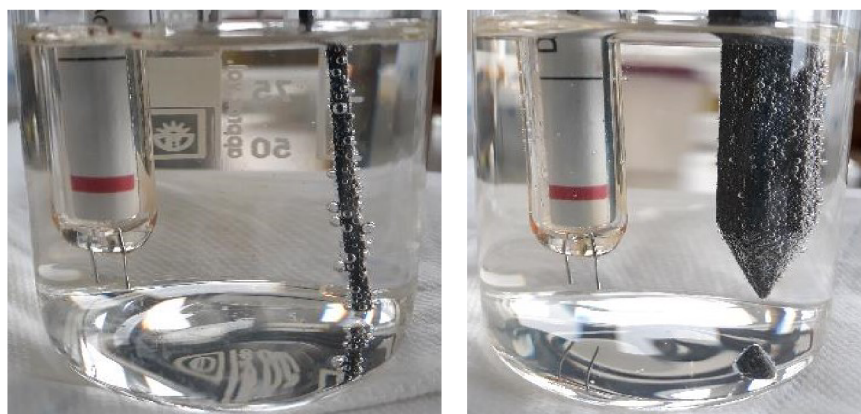


Obr. 4.1: Schematické znázornění elektrochemické exfoliace grafenu [89]

Podle výsledků [89] skupiny Ching-Yuan Su byl proveden obdobný experiment s cílem elektrochemické exfoliace grafenu pomocí elektrolytického roztoku (1,3 ml 96%  $H_2SO_4$  v 100 ml deionizované  $H_2O$  a přidáno 11 ml 30% roztoku KOH). Napětí +2,5 V bylo aplikováno po dobu 1 minuty a posléze bylo aplikováno vyšší napětí 10 V přepínané mezi +10 V (po dobu 2 s) a -10 V (po dobu 5 s). Podrobně je celý proces popsán v literatuře [89]. Jako pracovní elektroda byl, na rozdíl od zmíněného článku, použit nikoliv lisovaný grafitový prášek, ale přírodní grafit ve formě tuhy do tužky versatil a lisované grafitové tyčky ze syntetického grafitu pro hutní a slévárenský průmysl (JAP Industries). Jako záporná elektroda sloužila dvojitá platinová elektroda Typ 2 x PtE 22+. Dle našich experimentálních výsledků exfoliace po 17 minutách aplikace napětí neproběhla, nebo proběhla v naprosto zanedbatelné míře. Když očekávaných výsledků nebylo dosaženo, byla experimentálně provedena exfoliace v silnějším elektrolytickém roztoku  $H_2SO_4$  (1,3 ml 96%  $H_2SO_4$  v 100 ml deionizované  $H_2O$ ) bez snížení pH přidáním roztoku KOH. Předpokládala se silnější úroveň exfoliace. Nicméně výsledky exfoliace po 17 minutách byly obdobné. Nabízí se tedy otázka, zda efekt popisovaný v článku [89] není ve skutečnosti místo exfoliace grafenových vrstev pouze rozpad pelety z grafitového prášku způsobený vývinem kyslíku a vodíku na pracovní elektrodě.



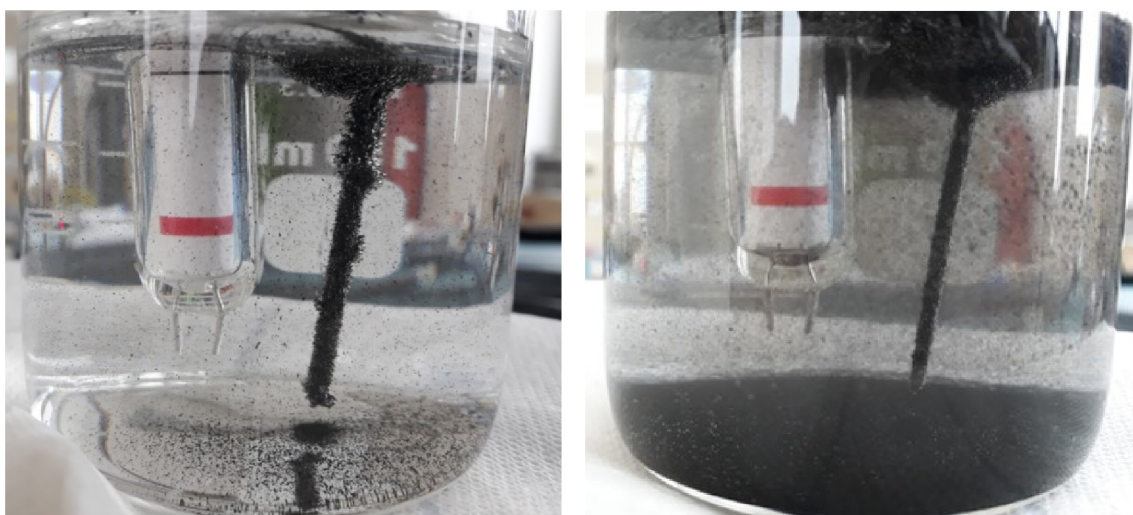
Obr. 4.2: Vzorky přírodního grafitu po 17 minutách aplikace napětí v roztoku  $H_2SO_4$  a KOH



Obr. 4.3: Vzorky přírodního grafitu po 17 minutách aplikace napětí v roztoku  $H_2SO_4$

#### 4.1.2 Elektrochemická exfoliace v roztoku $\text{LiClO}_4$

Podle výsledků skupiny Ambrosi a Pumera [88] byl proveden experiment s cílem elektrochemické exfoliace grafitu pomocí elektrolytického roztoku 0,5 M  $\text{LiClO}_4$ . Do 100 ml deionizované  $\text{H}_2\text{O}$  bylo přidáno 5,32 g  $\text{LiClO}_4$  (106,39 g/mol). Napětí +2 V bylo aplikováno po dobu 2 minut a posléze bylo aplikováno vyšší napětí +10 V až do úplného rozpadnutí ponořeného grafitového materiálu. Jako kladná pracovní elektroda byl použit přírodní grafit ve formě náplně do tužky versatil. Jako záporná elektroda sloužila dvojitá platinová elektroda (Typ 2 x PtE 22+). Podrobně je celý proces popsán v literatuře [88], z které experiment vycházel. K celkové exfoliaci docházelo po asi jedné hodině aplikace napětí. Posléze byly vzorky vakuově filtrovány, proprány alkoholem, vystaveny působení ultrazvuku po dobu 30 minut, které oddělí zbylé vrstvy grafitu narušené interkalovanými ionty. Následně je výsledný produkt sušen při 50 °C.



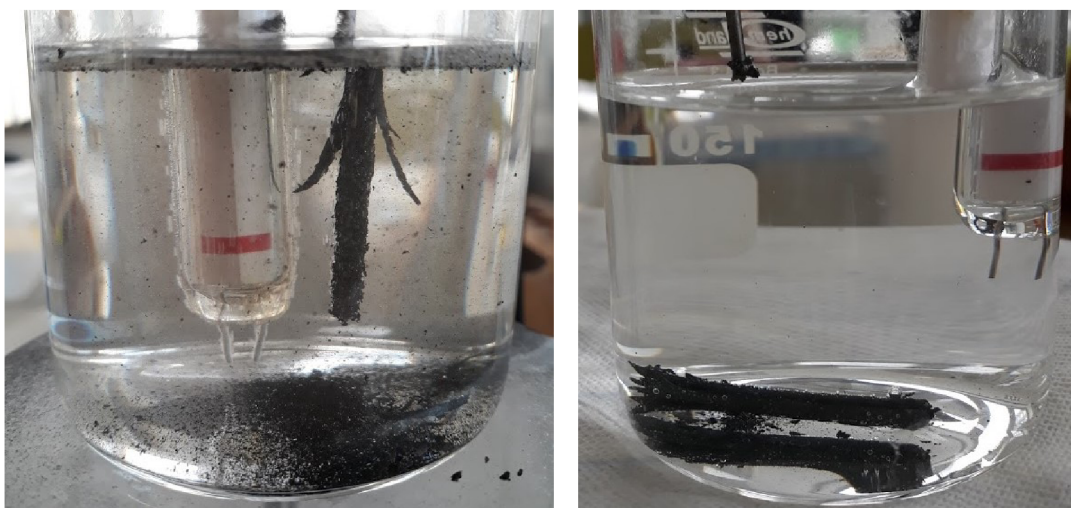
*Obr. 4.4: Vzorky přírodního grafitu po jedné minutě a po 30 minutách elektrochemické exfoliace v roztoku  $\text{LiClO}_4$*

Dle našich experimentů, bylo zjištěno, že nejlepších výsledků exfoliace grafitu se dosahovalo v případě úplného ponoření grafitové tuhy do užití 150 ml nádoby s elektrolytem a při vzdálenosti Pt-elektroda – grafitová tuha asi 2 cm. Pro následující výrobu kompozitního materiálu LFP/Gs (kapitola LFP/grafen elektrochemicky syntetizovaný) byl jako grafenový materiál použit elektrochemicky exfoliovaný grafen dle zmíněné literatury [88] pomocí elektrolytického roztoku 0,5M  $\text{LiClO}_4$  jak je popsáno výše.

Koncentrace elektrolytu, potažmo iontů v roztoku určuje, jak dlouho bude docházet k interkalování iontů do mezivrstev grafitu. V průběhu exfoliace nebylo užito míchání, které by působilo kontraproduktivně, protože v případě magnetického míchání docházelo k odtrhávání neúplně exfoliovaných kusů grafitu. Dále při zvýšení hodnoty napětí dochází

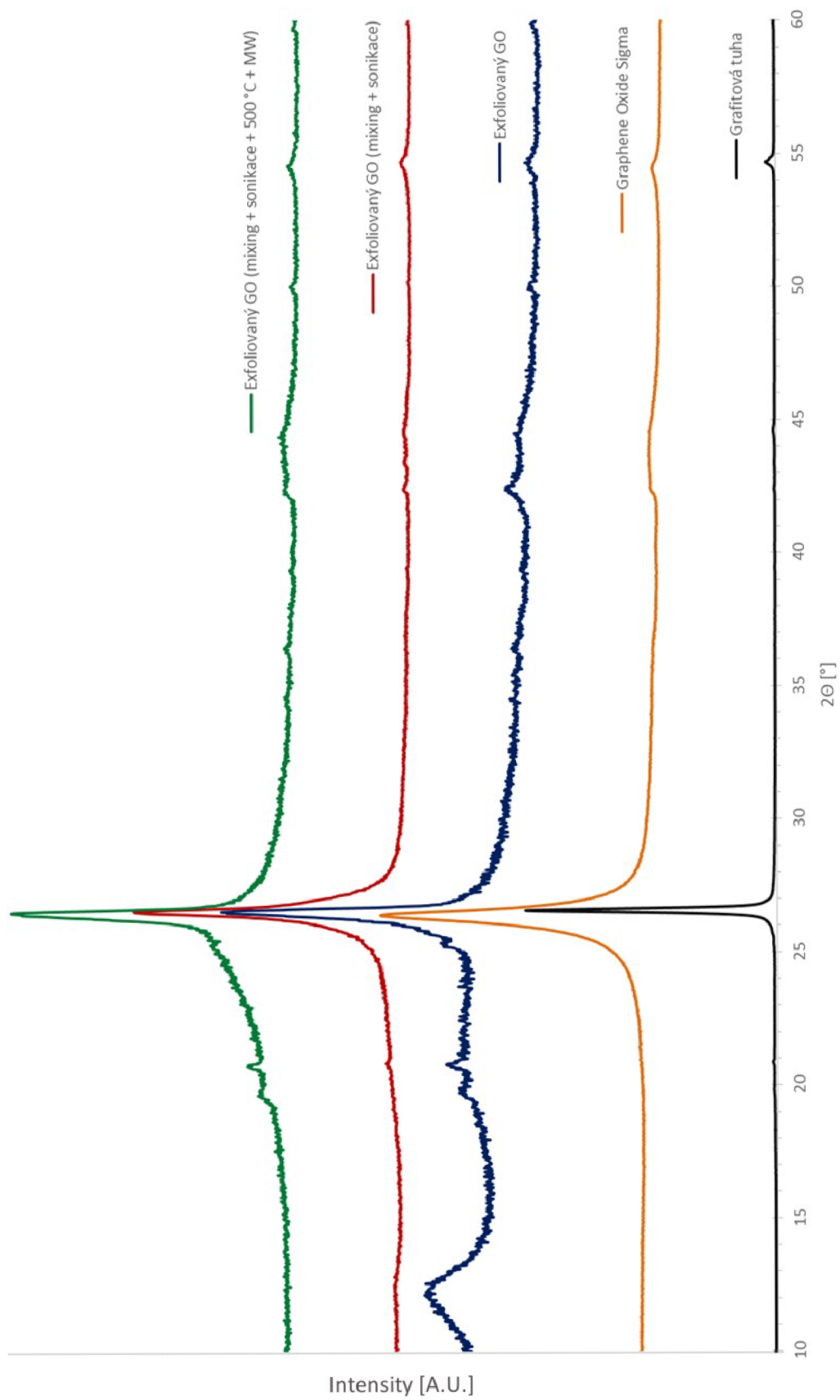
k agresivnější a rychlejší exfoliaci grafitu, nicméně v tomto případě se odtrhávají větší kusy materiálu, což není účelem optimalizované elektrochemické exfoliace.

Zmíněná vzdálenost elektrod a míra ponoření ovlivňuje rozložení napětí mezi elektrodami, potažmo rozložení proudové hustoty. Ta by měla zůstat v průběhu procesu exfoliace pokud možno co nejvíce konstantní. V některých případech docházelo k rozštěpení grafitové tuhy na větší kusy (Obr. 4.5), což snižovalo kvalitu exfoliovaného produktu. Také v některých případech docházelo k přelomení grafitové tuhy, protože se rychleji exfolioval materiál blíže hladině elektrolytu. Tyto parazitní průvodní jevy můžeme omezit např. tím, že grafitovou tuhu ponoříme jen asi 1 cm do elektrolytu a budeme ji dále pomalu ponořovat do elektrolytu úměrně množství exfoliovaného materiálu, tak aby objem ponořené tuhy zůstal konstantní, a tedy i rozložení proudové hustoty zůstávalo pokud možno co nejvíce konstantní.



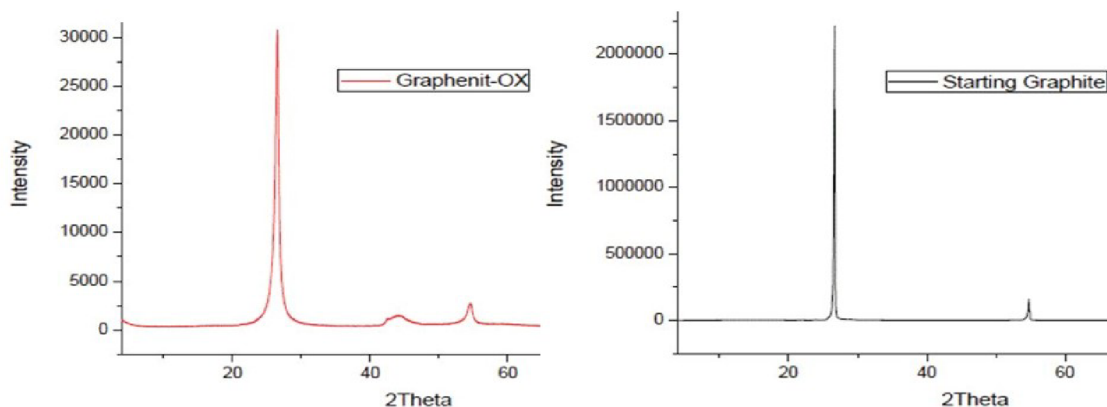
*Obr. 4.5: Rozštěpení a ulomení grafitové tuhy jakožto parazitní jevy elektrochemické exfoliace*

Měřením závislosti intenzity difraktovaného rentgenového záření na úhlu jeho dopadu můžeme u krystalických materiálů analyzovat vnitřní uspořádání atomů a strukturu krystalové mřížky. Na Obr. 4.6 je znázorněno porovnání výsledků rentgenové difrakční analýzy (XRD), která byla použita ke zkoumání vzorků grafenového materiálu. Materiál „Exfoliovaný GO“ byl získán výše popsanou elektrochemickou exfoliací v roztoku  $\text{LiClO}_4$  bez magnetického míchání a bez vystavení působení ultrazvuku. Vzorky „Exfoliovaný GO (mixing + sonikace)“ a „Exfoliovaný GO (mixing + sonikace + 500 °C + MW)“ byly získány taktéž výše popsanou elektrochemickou exfoliací v roztoku  $\text{LiClO}_4$  za působení magnetického míchání (mixing) a následnému vystavení ultrazvuku (sonikaci). Druhý zmíněný vzorek byl dále žhán při 500 °C po dobu 1h v Ar atmosféře a vystaven mikrovlnnému záření po dobu 2 minut (1200 W). Vzorek „Graphene Oxide Sigma“ je grafen oxidový materiál poskytnutý firmou Sigma-Aldrich. „Grafitová tuha“ je náplň do tužky versatil, jedná se o materiál použitý jako výchozí surovina pro elektrochemickou exfoliaci.



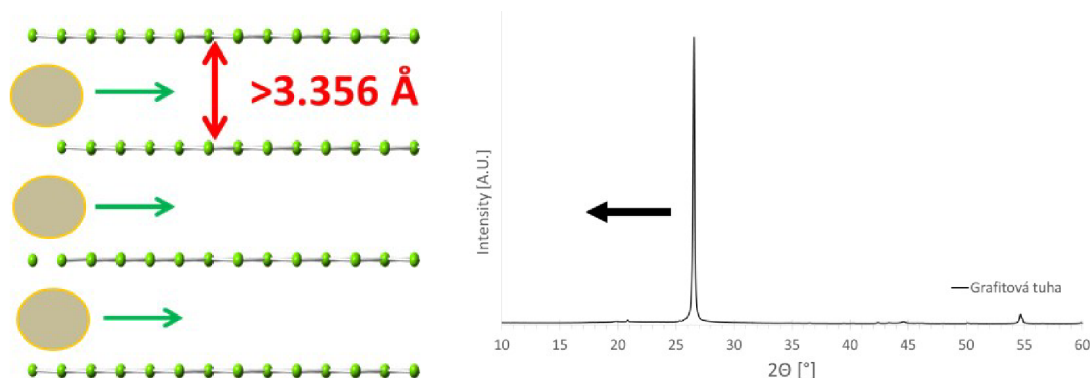
Obr. 4.6: Rentgenová difrakční analýza grafenových materiálů

Vzorek „Graphene Oxide Sigma“ má hlavní grafitový peak na úhlu  $26,4^\circ$ . Na Obr. 4.7 vlevo je znázorněno rentgenové difrakční spektrum podobného materiálu od firmy Sigma-Aldrich, které se velmi podobá průběhu analyzovaného materiálu „Graphene Oxide Sigma“. Hlavní grafitový peak je shodně pro vzorky „Exfoliovaný GO“, „Exfoliovaný GO (mixing + sonikace)“ a „Exfoliovaný GO (mixing + sonikace +  $500^\circ\text{C}$  + MW)“ na úhlu  $26,5^\circ$ . Grafitová tuha má hlavní grafitový peak na úhlu  $26,6^\circ$  a koresponduje se očekávaným XRD spektrem, jak je např. znázorněno na Obr. 4.7 vpravo.



Obr. 4.7: XRD oxidovaného grafenového materiálu 806641 firmy Sigma-Aldrich (vlevo) a výchozího grafitového materiálu (vpravo) [199]

Posun hlavních grafitových peaků zkoumaných materiálů z úhlu  $26,6^\circ$  v případě grafitové tuhy na  $26,5^\circ$  v případě exfoliovaných grafen oxidů odpovídá předpokládanému zvětšování vzdálenosti mezi jednotlivými grafenovými vrstvami. To je způsobeno interkalací aniontů a komplexů během procesu elektrochemické exfoliace. Vzdálenosti mezi vrstvami grafenu, které jsou nenarušené interkalací, jsou nejmenší u vzorku grafitové tuhy ( $26,6^\circ$ ). V případě elektrochemicky syntetizovaného grafen oxidu ( $26,5^\circ$ ) se grafenové vrstvy díky interkalaci od sebe vzdalují. V případě grafen oxidu Sigma ( $26,4^\circ$ ) jsou vzdálenosti ještě větší.



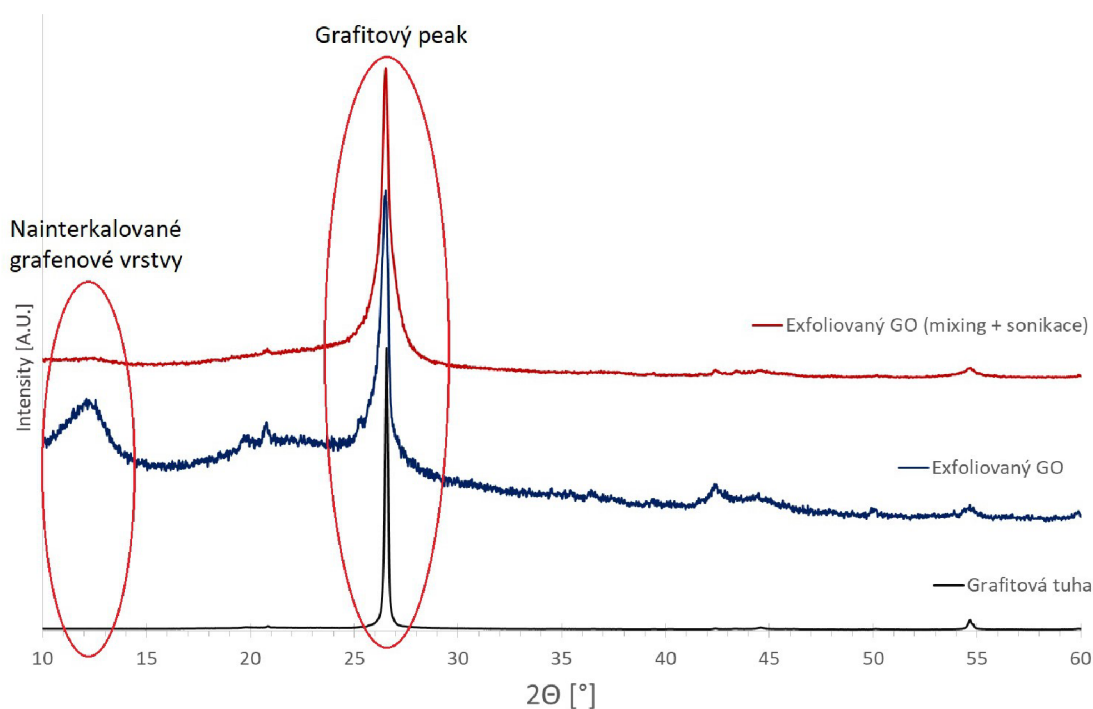
Obr. 4.8: Schematické znázornění rozšiřování mezivrstev díky interkalaci aniontů a tomu odpovídající posun hlavních grafitových peaků rentgenového difrakčního spektra [200]



Velikost krystalitu vzorku grafitové tuhy ve směru kolmém ke grafenovým rovinám dle scherrerovy rovnice je 107 nm, což odpovídá asi 320 grafenovým vrstvám. Mezirovinná vzdálenost byla 3,356 Å.

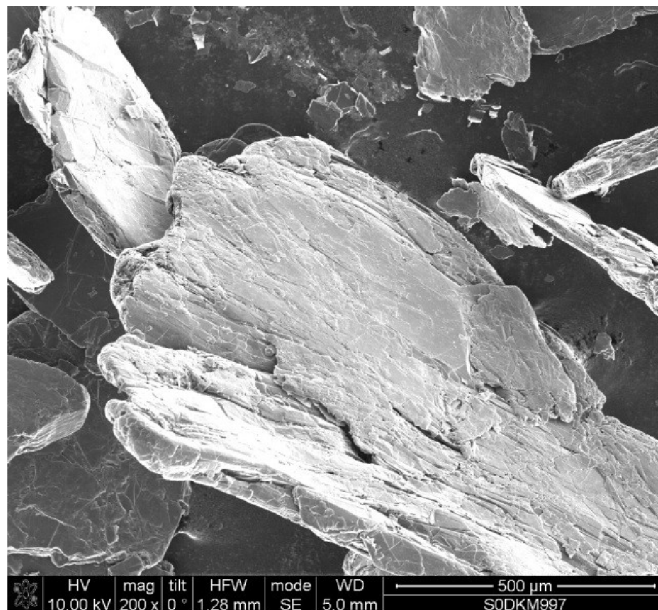
V případě vzorku „Exfoliovaný GO“, u kterého elektrochemická interkalace proběhla bez magnetického míchání a bez následného vystavení působení ultrazvuku je na XRD patrný výraznější peak na 12,4°. Ten odpovídá části vzorku, která přešla do formy s interkalovanými anionty a komplexy. Tzv. vmezeření těchto aniontů a komplexů mezi grafenové vrstvy grafitu způsobovalo oslabení Van der Waalsovy síly, popřípadě potrhávání vazeb mezi jednotlivými grafenovými vrstvami. Dle scherrerovy rovnice, velikost krystalitu této formy (odpovídající 12,4°) ve směru kolmém ke grafenovým rovinám klesla na 1,6 nm. To odpovídá 4 až 5 vrstvám grafenu. Mezirovinná vzdálenosti této interkalované formy materiálu je 7,64 Å. Velikost krystalitu zbylé části materiálu, odpovídající peaku 26,5°, klesla na 20 nm, což odpovídá asi 60 grafenovým vrstvám. Došlo ke zvětšení mezirovinné vzdálenosti oproti výchozímu materiálu z 3.356 Å na 3.363 Å.

Předpokládáme, že nainterkalované grafenové vrstvy se působením ultrazvuku, případně míchání, roztrhaly a vznikl materiál grafen oxidu. Peak na 12,4° se výrazněji ztrácí. Tento grafen oxid je na XRD nezjistitelný chaoticky uspořádaný materiál. Na Obr. 4.9 jsou zvýrazněny hlavní oblasti XRD spektra definující mechanismus elektrochemické exfoliace, od výchozího materiálu (grafitová tuha), přes nainterkalovaný materiál (Exfoliovaný GO), až po materiál exfoliovaných grafenových šupinek (Exfoliovaný GO (mixing + sonikace)).



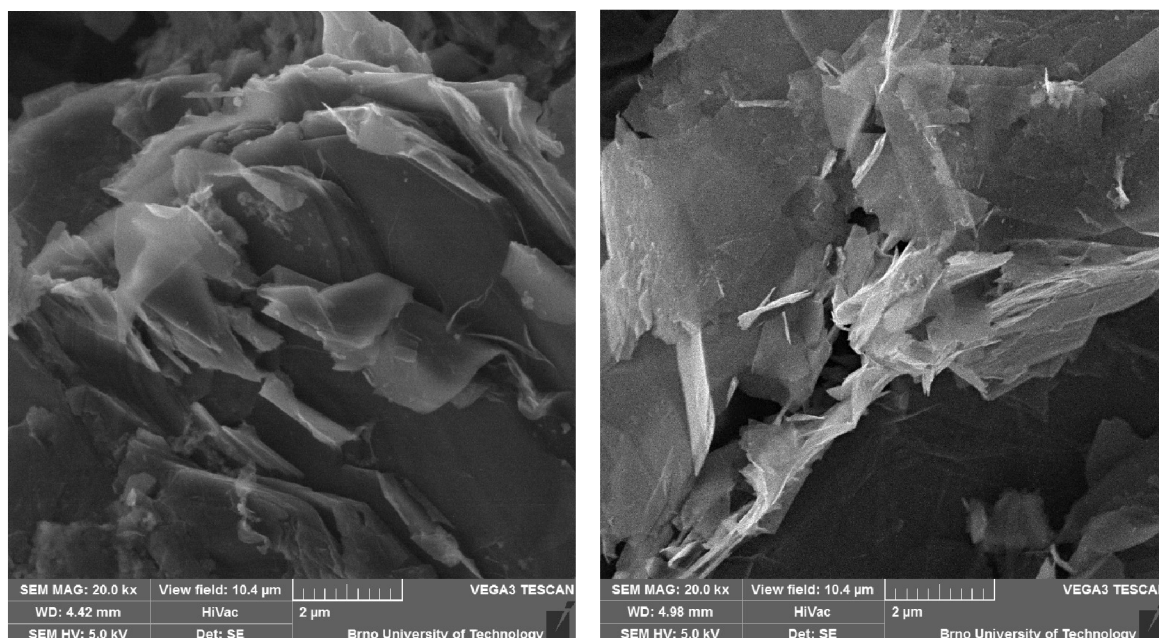
Obr. 4.9: Zvýrazněné oblasti hlavních peaků XRD definujících mechanismus exfoliace

„Exfoliovaný GO (mixing + sonikace + 500 °C + MW)“ se rozložením peaků rentgenové difrakční analýzy neliší od vzorku „Exfoliovaný GO (mixing + sonikace)“.



*Obr. 4.10: SEM zobrazení grafitové tuhy jakožto výchozího materiálu exfoliace [200]*

Na Obr. 4.10 je znázorněno SEM zobrazení výchozího materiálu grafitové tuhy. Na Obr. 4.11 pak můžeme vidět porovnání nedostatečně exfoliovaného grafitu, kde jsou patrné větší neoddělené kusy grafitových vrstev (vlevo), na rozdíl od poměrně rozrušených exfoliovaných grafenových šupinek (vpravo).



*Obr. 4.11: SEM zobrazení nedostatečně exfoliovaného grafitu (vlevo) a exfoliovaných grafenových šupinek (vpravo) [200]*

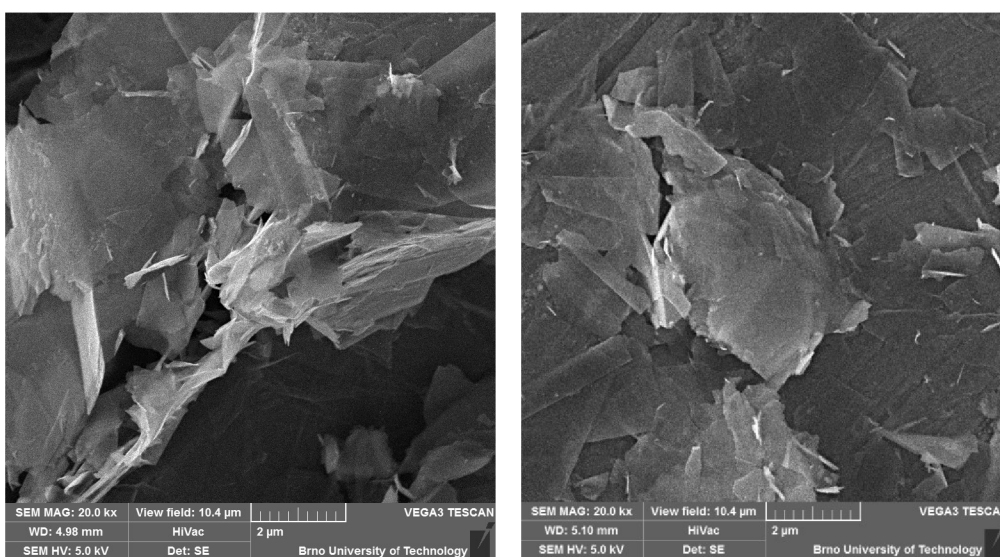
Můžeme konstatovat, že byla úspěšně provedena elektrochemická exfoliace grafitu. Dle výsledků rentgenové difrakční analýzy byl popsán mechanismus elektrochemické exfoliace. Bylo pozorováno oddělování vrstev z krystalu grafitu a interkalace velkých aniontů do mezivrstevných prostorů několikavrstevného grafen oxidu. Je tedy zřejmé, že nejprve část vzorku přešla do formy s interkalovanými anionty a komplexy. Tzv. vmezeření těchto aniontů a komplexů mezi grafenové vrstvy grafitu způsobovalo oslabení Van der Waalsovy síly, popřípadě potrhávání vazeb mezi jednotlivými grafenovými vrstvami. Posléze díky vystavení působení ultrazvuku docházelo k oddělování těchto interkalovaných vrstev, čímž byl syntetizován materiál několikavrstevného grafen oxidu blížícího se grafenovým monovrstvám. Velkou výzvou je kompletní exfoliace grafitových krystalů a eliminace pozůstatků grafitu na úhlu  $26,5^\circ$ . Výsledky jsou nicméně srovnatelné se vzorky GO Sigma-Aldrich.

## 4.2 Syntéza kompozitní elektrody LFP/G

Pro syntézu kompozitních materiálů byl použit v kapitole 4.2.1 grafit SFG6, grafenoid 61A, grafenoid 60B a grafenoid Gopaz2. V kapitole 4.2.2 byl použit grafenoid 61A a v kapitole 4.2.3 byl použit grafenový materiál námi syntetizovaný jak je popsáno v kapitole 4.1.2. Cílem je vytvořit kompozit elektrochemicky připraveného grafen oxidu a  $\text{LiFePO}_4$  (LFP/Gs).

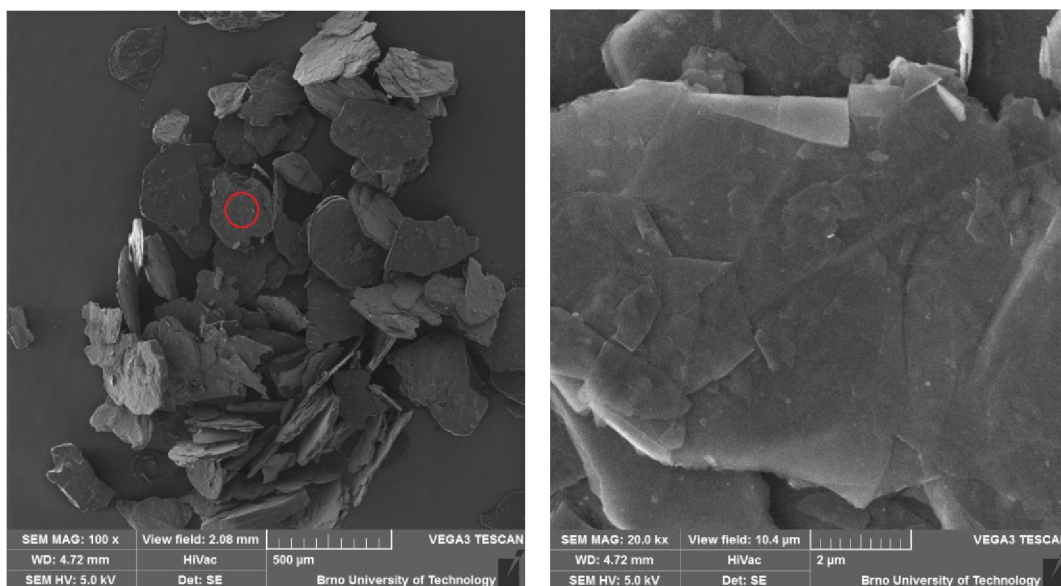
### 4.2.1 LFP/grafen 61A, 60B, Gopaz2

Byly připraveny čtyři rozličné vzorky pastových kompozit pro přípravu elektrodového materiálu za použití fyzického směšování. Základní materiál LFP byl dodán firmou BASF, jedná se o LFP potažené uhlíkem. Jako grafitový/grafenový materiál pro výrobu kompozit byl použit grafit SFG6, grafenoid 61A, grafenoid 60B, grafenoid Gopaz2.

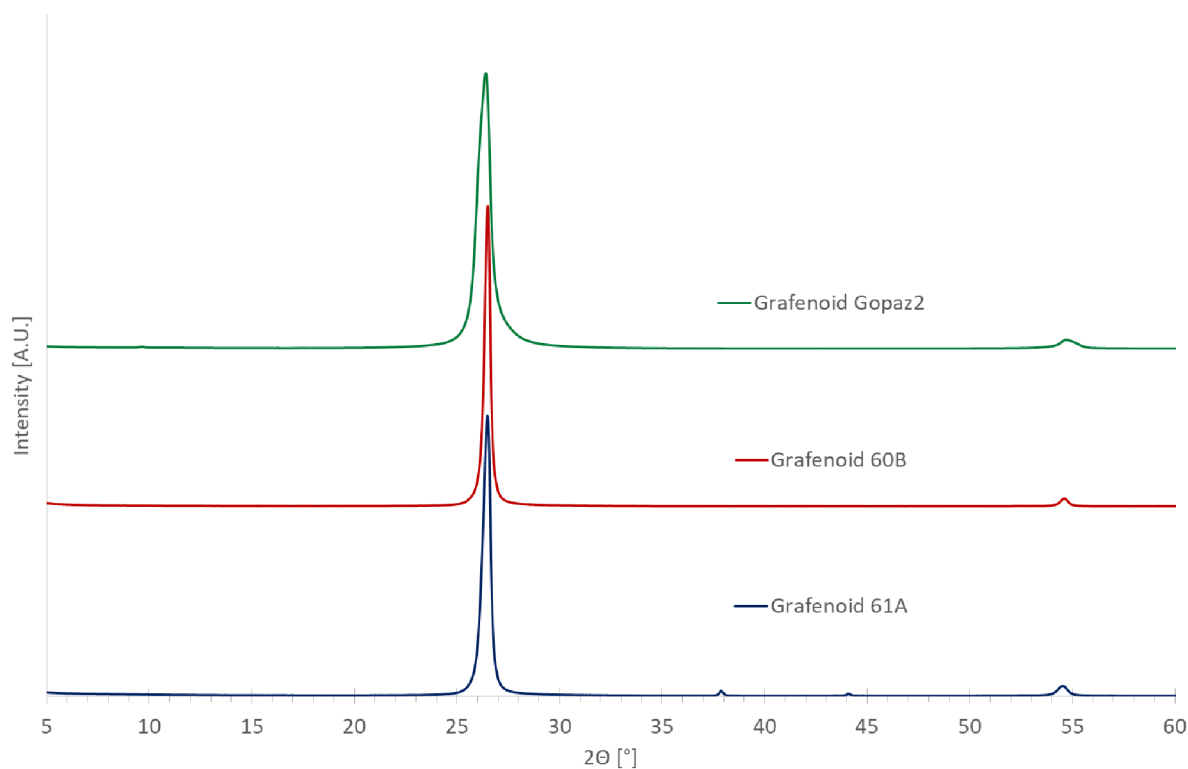


Obr. 4.12: SEM zobrazení grafenoidu 61A (vlevo) a 60B (vpravo)

Uvedené materiály grafenoid 61A, 60B a Gopaz2 jsou grafenové materiály připravené exfoliací grafitu blíže nespecifikovanou chemickou cestou. Na Obr. 4.12 a Obr. 4.13 je SEM zobrazení uvedených grafenoidů. Na Obr. 4.14 je rentgenová difrakční analýza těchto materiálů. Hlavní grafitový peak se shodně nachází na úhlu  $26,5^\circ$  pro grafenoid 61A a 60B, pro Gopaz2 pak na úhlu  $26,4^\circ$ .



Obr. 4.13: SEM zobrazení grafenoidu Gopaz2



Obr. 4.14: Rentgenová difrakční analýza grafenoidů 61A, 60B a Gopaz2

### **Postup přípravy pasty pro kompozity LFP/G:**

1. Byla určena celková hmotnost finálního připravovaného materiálu. V našem případě 1 g.
2. Byly nachystány potřebné materiály v požadovaném poměru. Pevné složky 1 g: 82 % LFP + pojivo 8 % PVDF + 5 % „Super P“ uhlík + 5 % grafitový/grafenový materiál. Dále NMP rozpouštědlo 2 ml (orientačně 2 krát hmotnost pevných složek)
3. Do řádně vymyté a vysušené nádoby bylo přidáno PVDF a 1 ml NMP. Nádoba byla uzavřena, umístěna do vodní lázně za udržování teploty 80 °C a pomocí magnetické míchačky byla směs míchána.
4. Po rozpuštění a rozmíchání PVDF byla nádoba vyňata z vodní lázně a byla do ní postupně přimíchávána směs LFP, Super P a grafitového/grafenového materiálu smíchaného s 0,7 ml NMP. Zbylých 0,3 ml NMP bylo použito pro vypláchnutí nádoby, kde byly smíchávány pevné částice.
5. Takto vytvořená pasta byla míchána na magnetické míchačce adekvátní dobu, tak, aby byly všechny přísady řádně homogenně rozptýleny.
6. Z pasty byla připravena elektrody.

### **Vzorky elektrodových kompozit LFP/G:**

#### **LFP/grafen 61A**

Složení: 82 % LFP + pojivo 8 % PVDF + 5 % Super P + 5 % grafen 61A

hmotnost elektrody:  $m_2 = 0,0407$  g

hmotnost Al folie (tloušťky 40  $\mu\text{m}$ , průměr 18 mm):  $m_1 = 0,0212$  g

hmotnost aktivního materiálu:  $m_{\text{am}} = (m_2 - m_1) * 0,82 = 16$  mg

#### **LFP/grafen 60B**

Složení: 82 % LFP + pojivo 8 % PVDF + 5 % Super P + 5 % grafen 60B

hmotnost aktivního materiálu:  $m_{\text{am}} = 11$  mg

#### **LFP/grafit (standardní výroba)**

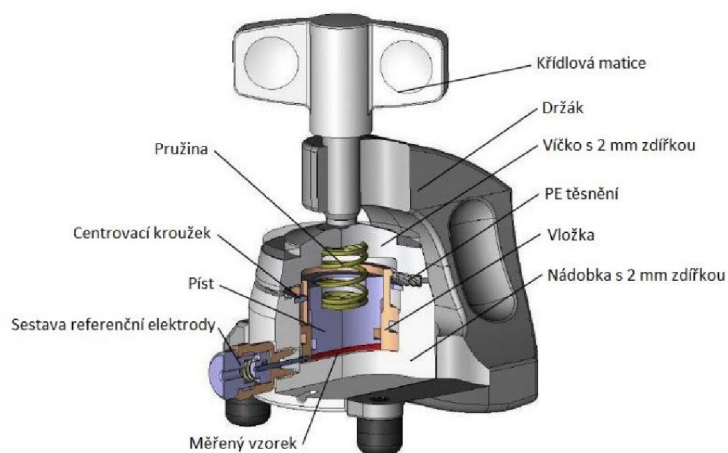
Složení: 82 % LFP + pojivo 8 % PVDF + 5 % Super P + 5 % grafit

hmotnost aktivního materiálu:  $m_{\text{am}} = 14,6$  mg

### Postup přípravy cel s elektrodovými kompozity LFP/G:

1. Bylo zkontrolováno složení cely, vyčištění a vysušení jejich jednotlivých komponent a potřebných nástrojů (2x pinzeta, cutter průměr 18 mm, skalpel, Petriho miska, cutter pro přípravu reference). Posléze bylo vše přesunuto do argonového boxu.
2. V boxu bylo pomocí cutteru připraveno kolečko lithia o průměru 18 mm.
3. Postupně byla do výplně vložena elektroda (aktivním materiálem na separátor), 2 separátory, zalito elektrolytem a vložen lithiový materiál.
4. Takto je cela zkompletována a uzavřena. Dále byl cutterem vyseknut kousek lithia pro vytvoření reference a vtlačen do dírky pro referenční výstup.

Měření byla realizována v tříelektrodovém zapojení. Elektrochemický článek je umístěn v přípravku EL-CELL®ECC-Ref®. Přípravek pro tříelektrodové zapojení je znázorněn na obrázku Obr. 4.15.



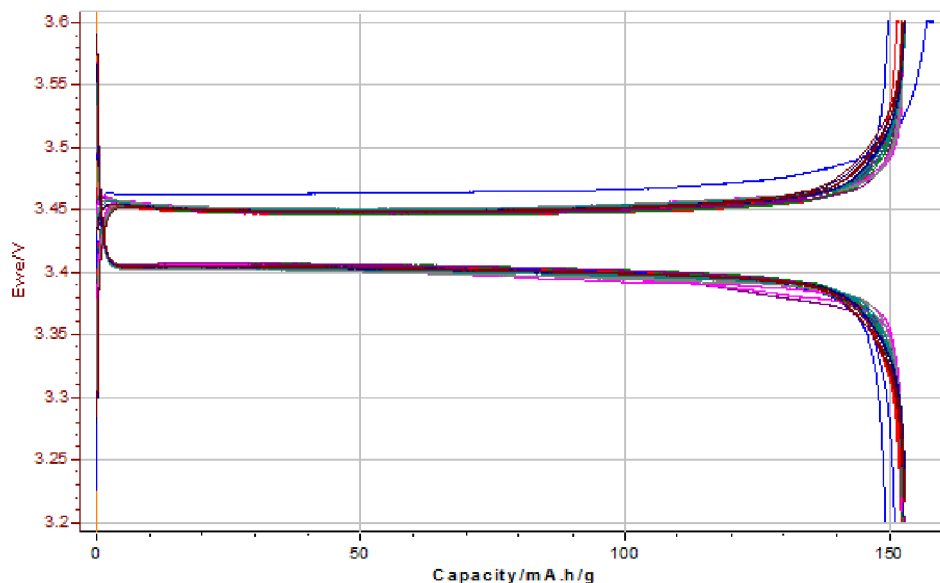
Obr. 4.15: Testovací přípravek elektrochemického článku EL-CELL®ECC-Ref® [201]

Naměřená charakteristika (Obr. 4.16) při 0,1 C pro nabíjení a vybíjení při užití standardní výroby elektrod LFP/grafit nevykazuje žádné nepředpokládané odchylky. Specifická kapacita na počátku cyklování ( $149,2 \text{ mAh g}^{-1}$ ) postupně narůstá na hodnotu  $152,6 \text{ mAh g}^{-1}$  po 27 cyklech. Vzhledem k počátečním procesům spojených s formováním elektrody byl tento vývoj očekáván. Může být konstatováno, že zkoumaný materiál má během cyklování dobrou stabilitu.

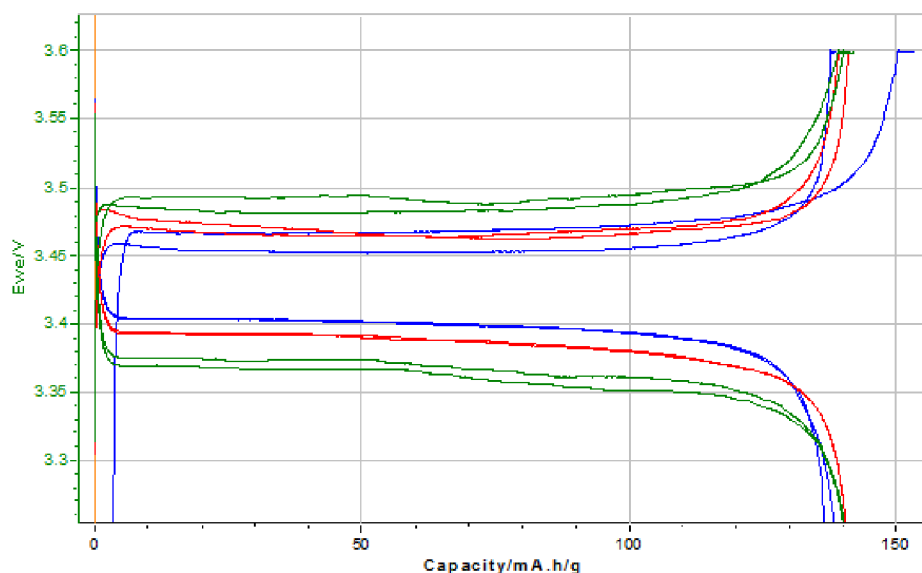
Naměřená charakteristika (Obr. 4.17) při 0,1 C pro nabíjení a vybíjení při užití kompozitního elektrodového materiálu LFP/grafen 61A vykazuje zjevné odchylky od očekávaného. Specifická kapacita měla na počátku cyklování hodnotu  $137,7 \text{ mAh g}^{-1}$  a po šesti cyklech hodnotu  $141,4 \text{ mAh g}^{-1}$ . I přes malý počet cyklů můžeme ze závislosti vyčíst,

že zřejmě narůstá vnitřní odpor článku, projevující se vyšším úbytkem napětí. Vzhledem k výše uvedenému je předpokládáno, že patrně došlo k problému při sestavování cely.

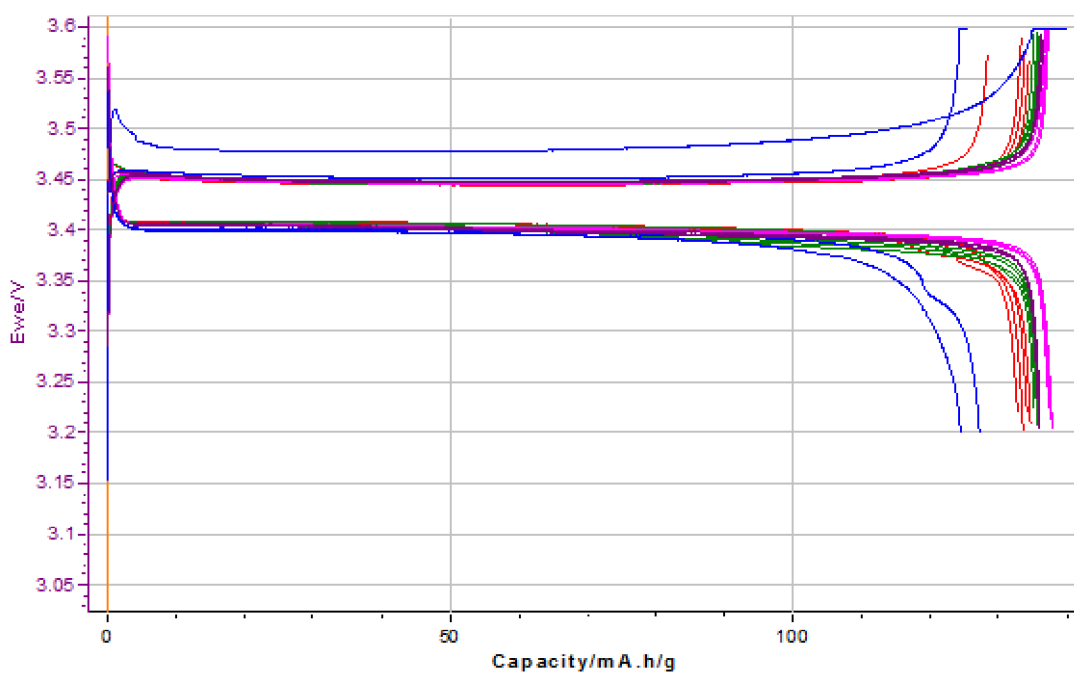
Naměřená charakteristika (Obr. 4.18) při 0,1 C pro nabíjení a vybíjení při užití kompozitního elektrodového materiálu LFP/grafen 60B nevykazuje nepředpokládané odchylky. Specifická kapacita na počátku cyklování ( $124,5 \text{ mAh g}^{-1}$ ) postupně narůstá na hodnotu  $137,5 \text{ mAh g}^{-1}$  po 18 cyklech. Vzhledem k počátečním procesům spojených s formováním elektrody byl tento nárůst očekáván.



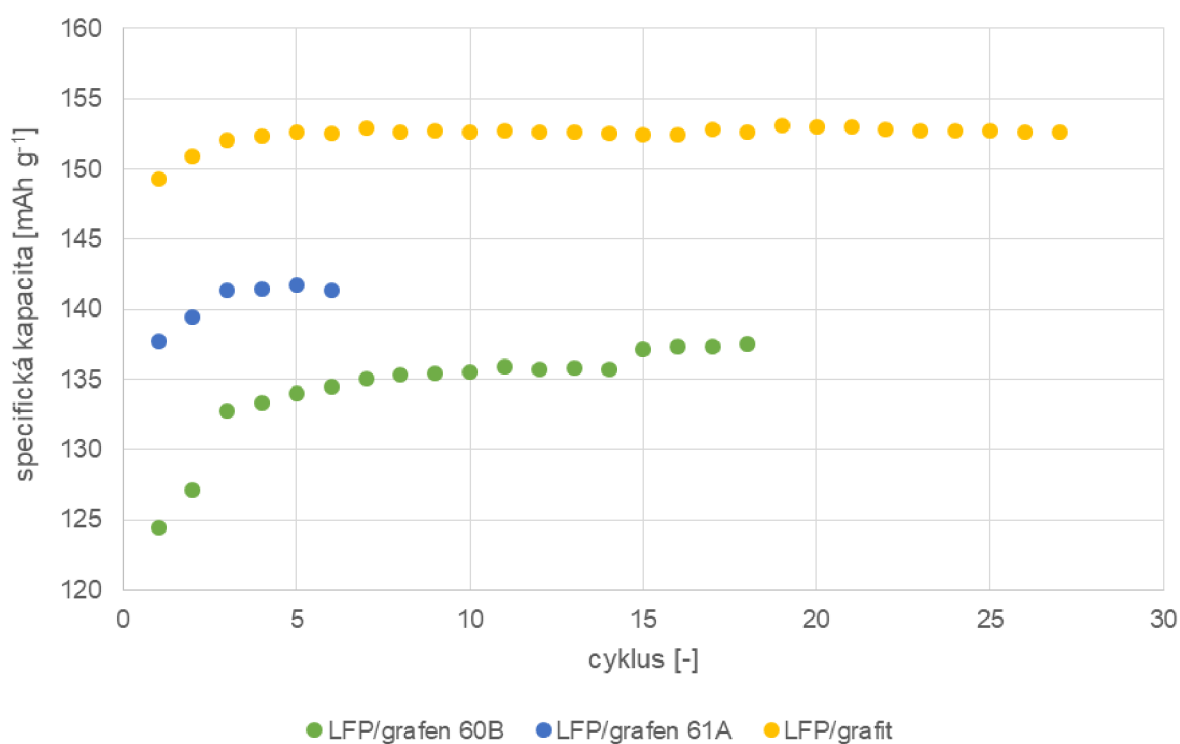
Obr. 4.16: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky vzorku LFP/grafit - grafická závislost napětí ( $E_{we}$ ) na specifické kapacitě při 0,1 C až 0,5 C pro 28 cyklů



Obr. 4.17: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky vzorku LFP/grafen 61A - grafická závislost napětí ( $E_{we}$ ) na specifické kapacitě při 0,1 C až 0,5 C pro 6 cyklů



Obr. 4.18: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky vzorku LFP/grafen 60B - grafická závislost napětí ( $E_{we}$ ) na specifické kapacitě při 0,1 C až 0,5 C pro 18 cyklů



Obr. 4.19: Srovnání závislosti specifické kapacity na počtu cyklů při 0,1 C pro jednotlivé elektrodové kompozity



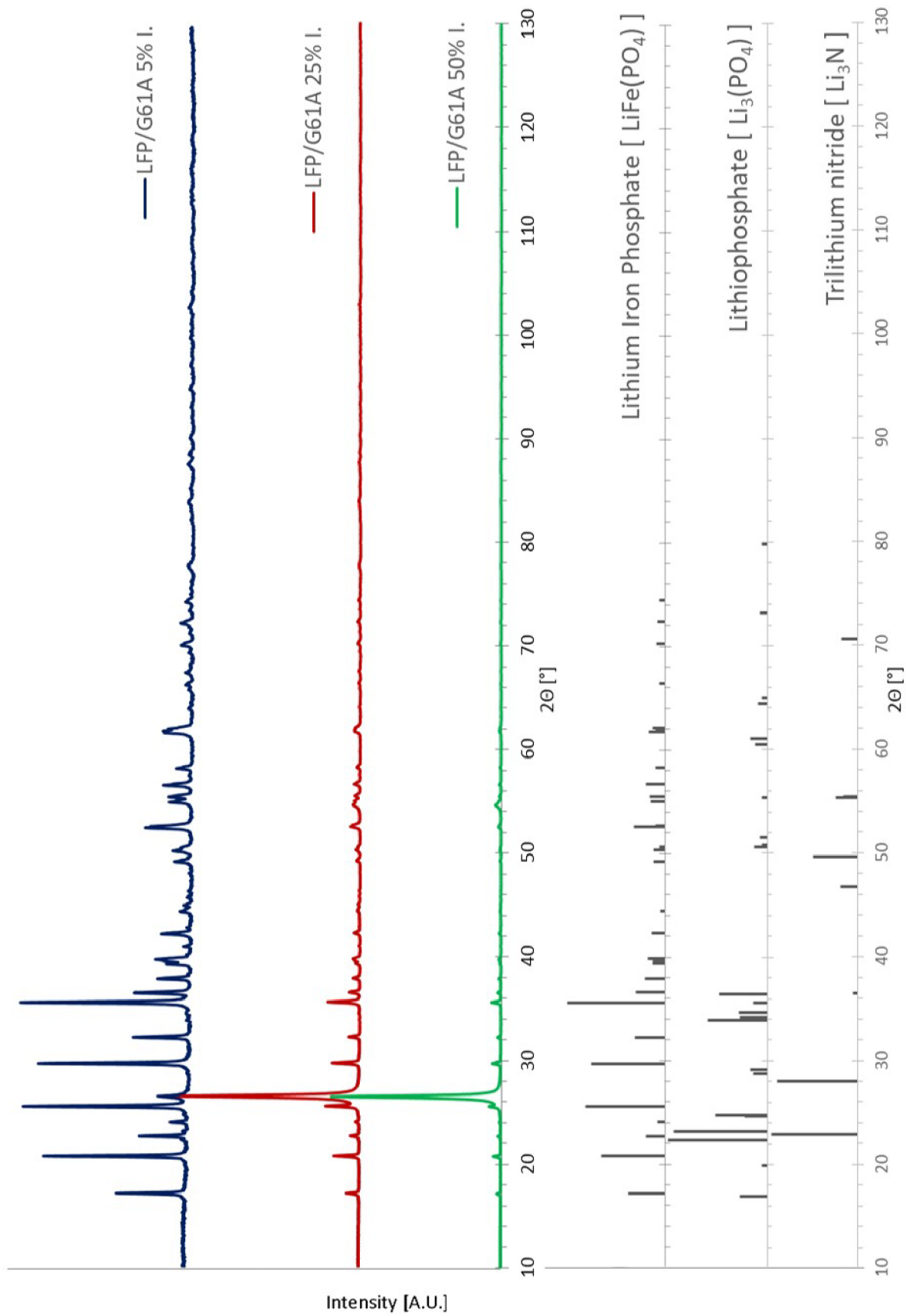
Na Obr. 4.19 je srovnán vývoj specifické kapacity jednotlivých kompozit. Je zřejmý postupný růst hodnot specifické kapacity daný počátečními procesy spojenými s formováním elektrody. Následně se hodnota kapacity ustaví na určité hodnotě, pro LFP/grafit na 152,6 mAh g<sup>-1</sup> po 27 cyklech, pro LFP/grafen 61A na 141,37 mAh g<sup>-1</sup> po šesti cyklech a pro LFP/grafen 60B na 137,5 mAh g<sup>-1</sup> po 18 cyklech.

#### 4.2.2 LFP/grafen 61A

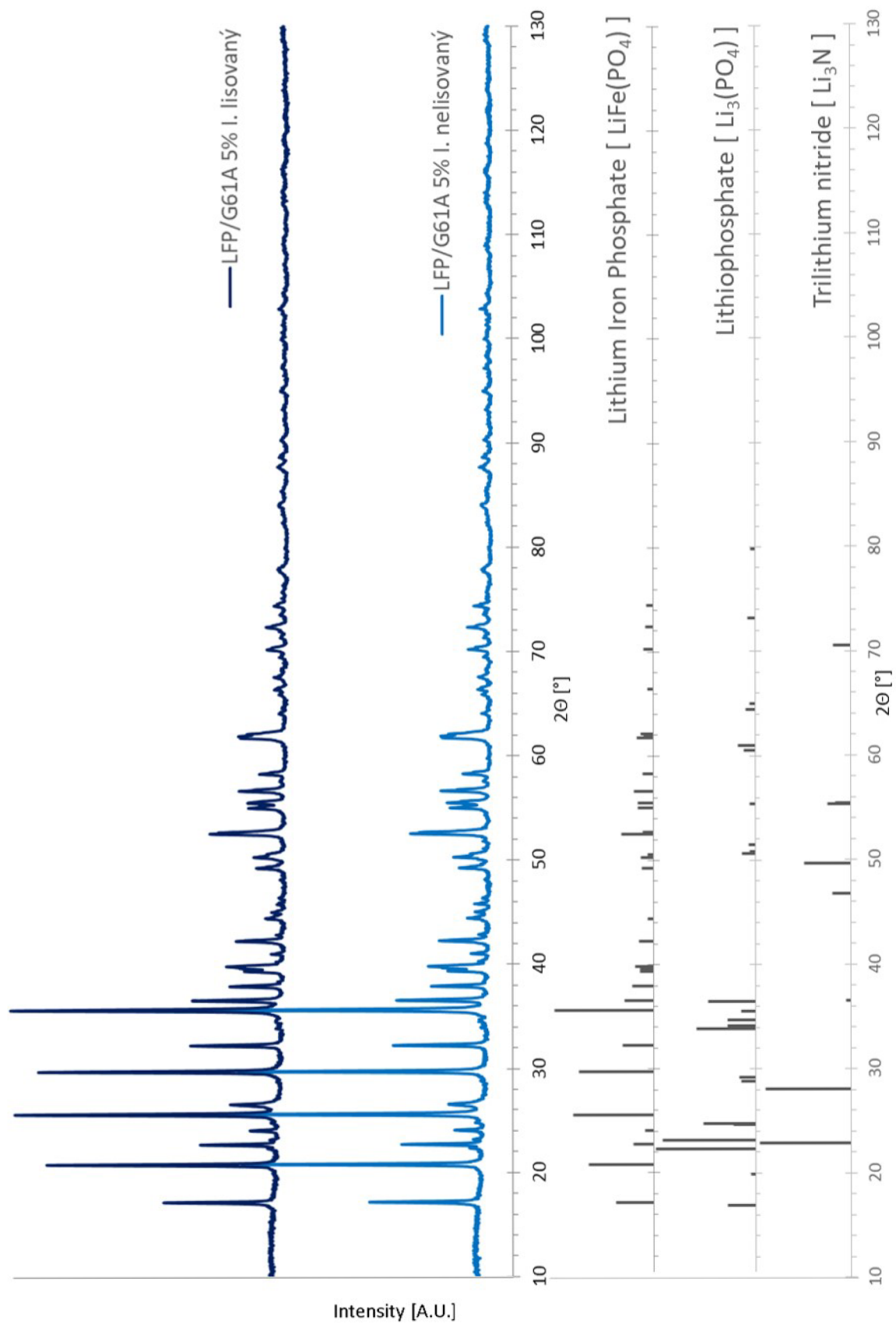
Výroba kompozity vycházela z článku [187]. Naváženo bylo 2 g C<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (179,89 g mol<sup>-1</sup>), 1,47 g H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (132,06 g mol<sup>-1</sup>), 0,41 g CLi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (73,89 g mol<sup>-1</sup>), 0,27 g kyseliny citronové (192,12 g mol<sup>-1</sup>) a 5 hmotnostních procent grafenového materiálu 61A grafen. Vše bylo smícháno, přidáno ethanolové médium (4 ml) a mícháno v kulovém mlýnu po dobu 5 hodin (300 ot. min<sup>-1</sup>). Výsledný materiál byl posléze sušen při 105 °C a dále bylo přidáno adekvátní množství 61A grafen, aby vznikly prekurzory obsahující 5 hmotnostních procent grafenového materiálu (LFP/G61A 5% I.), 25 hmotnostních procent grafenového materiálu (LFP/G61A 25% I.) a 50 hmotnostních procent grafenového materiálu (LFP/G61A 50% I.). Prekurzory byly stlačeny do pelet přtlakem 4 tun (LFP/G61A 25% I. a LFP/G61A 50% I.) a 10 tun (LFP/G61A 5% I.). Dále byly žihány v Ar atmosféře při 400 °C po dobu 1 h a posléze v trubicové peci při 750 °C v N<sub>2</sub> atmosféře po dobu 6 h (rychlost ohřevu 1 °C min<sup>-1</sup>).

Na Obr. 4.20 je znázorněna rentgenová difrakční analýza výše popsaných žiháných prekurzorů, z které je zřejmé rozdílná velikost (intenzita) grafitových peaků na úhlu 26,5°. To odpovídá rozdílnému obsahu grafenového materiálu v analyzovaných vzorcích. Dále je na XRD spektru zřejmé, že syntetizované kompozity obsahují množství nečistot. Tedy v analyzovaném XRD spektru nalezneme peaky odpovídající LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>N a grafitu. Tyto nečistoty byly do materiálu zavedeny zřejmě během žihání v trubicové peci v N<sub>2</sub> atmosféře namísto vhodnější Ar atmosféry.

Na Obr. 4.21 je porovnáno rentgenové difrakční spektrum kompozitního materiálu LFP/G61A 5% I. slisovaného do peletky přtlakem 10 tun a neslisovaného LFP/G61A 5% I. Z totožných výsledků rentgenové difrakční analýzy můžeme soudit, že slisování materiálu během žihání neovlivňuje výsledek žihání.

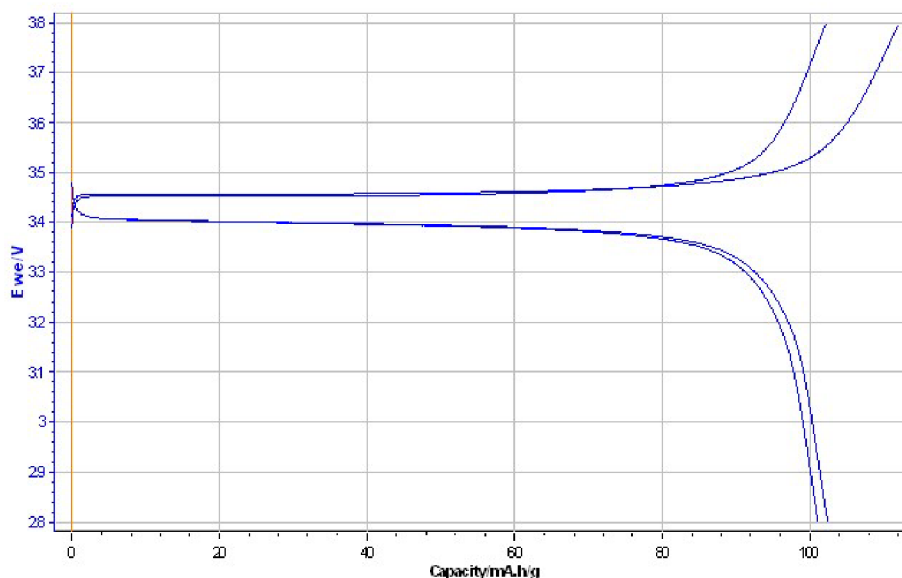


Obr. 4.20: Rentgenová difrakční analýza LFP/G 61A I. kompozit



Obr. 4.21: Rentgenová difrakční analýza lisovaných a nelisovaných LFP/G 61A I. kompozit

Elektrodová pasta byla vytvořena smícháním aktivní hmoty, pojiva PVDF a uhlíku Super P v hmotnostním poměru 80:10:10. PVDF bylo rozpuštěno v NMP (1-1,5 ml na 0,25 g pevných složek) za magnetického míchání a následně byly postupně přidány ostatní pevné složky. Pastu je nutné nechat míchat 1-2 dny. Pasta byla na Al fólii (tloušťky 40  $\mu\text{m}$ ) nanášena v tloušťce 100  $\mu\text{m}$  a sušena při pokojové teplotě. Na Obr. 4.22 je znázorněna vybíjecí a nabíjecí charakteristika baterie s elektrodou z materiálu LFP/grafen 61A, který byl žíhán v lisované formě, jak je popsáno výše.

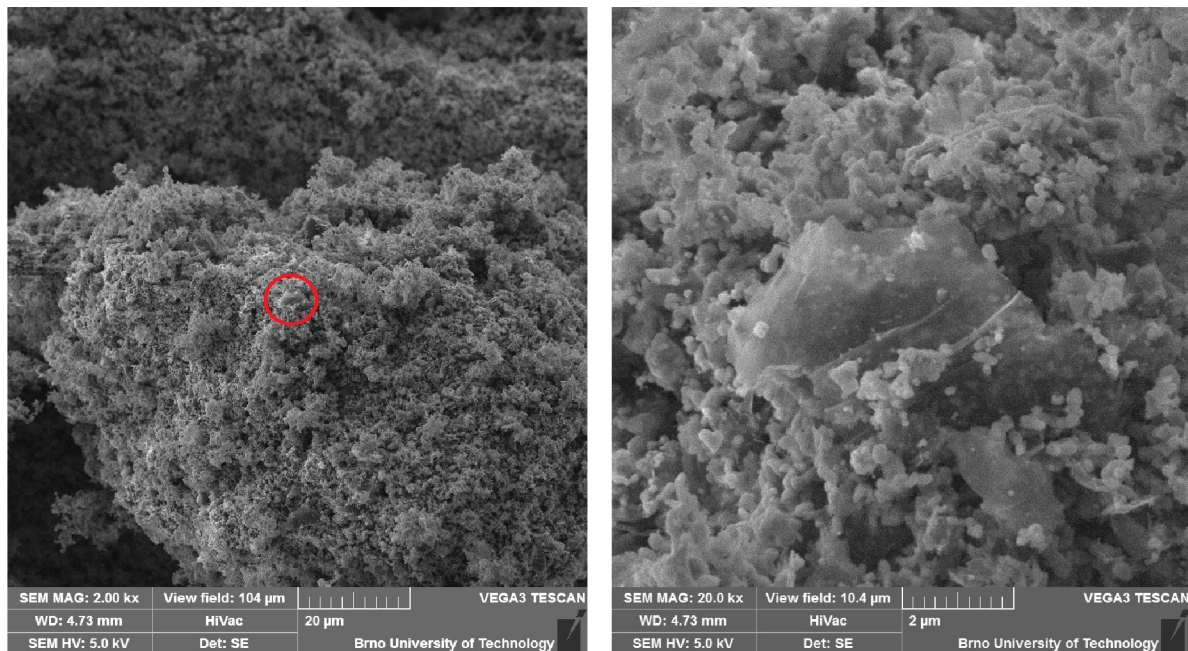


Obr. 4.22: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky vzorku LFP/grafen 61A - grafická závislost napětí ( $E_{we}$ ) na specifické kapacitě při 0,1 C pro 2 cykly

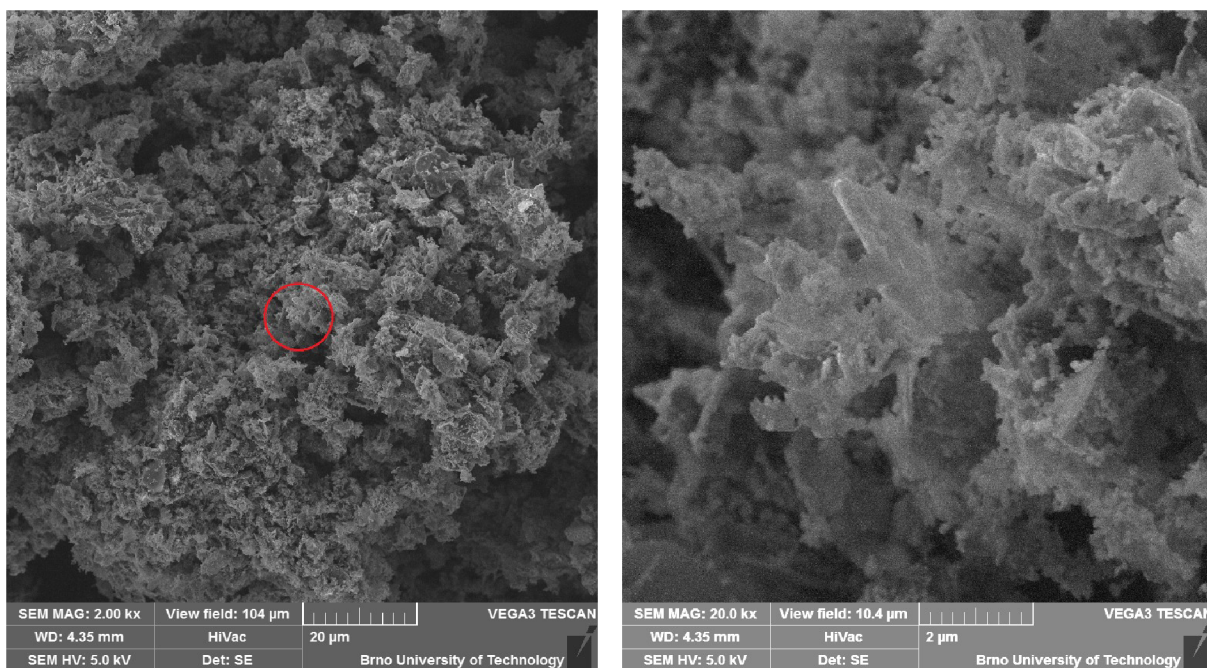
#### 4.2.3 LFP/grafen elektrochemicky syntetizovaný

Výroba kompozitu vycházela opět z článku [187]. Všechny vyráběné kompozity obsahují mnou připravený grafenový materiál, vyrobený elektrochemickou exfoliací v elektrolytu  $\text{LiClO}_4$ , jak je popsáno v kapitole Elektrochemická exfoliace v roztoku  $\text{LiClO}_4$ . V případě kompozitu LFP/Gs 50% II., obsahující 50 hmotnostních procent syntetizovaného grafenového materiálu bylo naváženo 1,6 g  $\text{C}_2\text{FeO}_4$  ( $179,89 \text{ g mol}^{-1}$ ), 1,176 g  $\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  ( $132,06 \text{ g mol}^{-1}$ ), 0,33 g  $\text{CLi}_2\text{O}_3$  ( $73,89 \text{ g mol}^{-1}$ ), 0,21 g kyseliny citronové ( $192,12 \text{ g mol}^{-1}$ ) a 1,6 g syntetizovaného grafenového materiálu. V případě kompozity LFP/Gs 25% II. obsahujícího 25 hmotnostních procent syntetizovaného grafenového materiálu bylo naváženo 2 g  $\text{C}_2\text{FeO}_4$  ( $179,89 \text{ g mol}^{-1}$ ), 1,47 g  $\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  ( $132,06 \text{ g mol}^{-1}$ ), 0,41 g  $\text{CLi}_2\text{O}_3$  ( $73,89 \text{ g mol}^{-1}$ ), 0,26 g kyseliny citronové ( $192,12 \text{ g mol}^{-1}$ ) a 1,04 g syntetizovaného grafenového materiálu. V případě kompozity LFP/Gs 5% II. obsahujícího 5 hmotnostních procent syntetizovaného grafenového materiálu bylo naváženo 2 g  $\text{C}_2\text{FeO}_4$  ( $179,89 \text{ g mol}^{-1}$ ), 1,47 g  $\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  ( $132,06 \text{ g mol}^{-1}$ ), 0,41 g  $\text{CLi}_2\text{O}_3$  ( $73,89 \text{ g mol}^{-1}$ ), 0,26 g kyseliny citronové ( $192,12 \text{ g mol}^{-1}$ ) a 0,21 g syntetizovaného

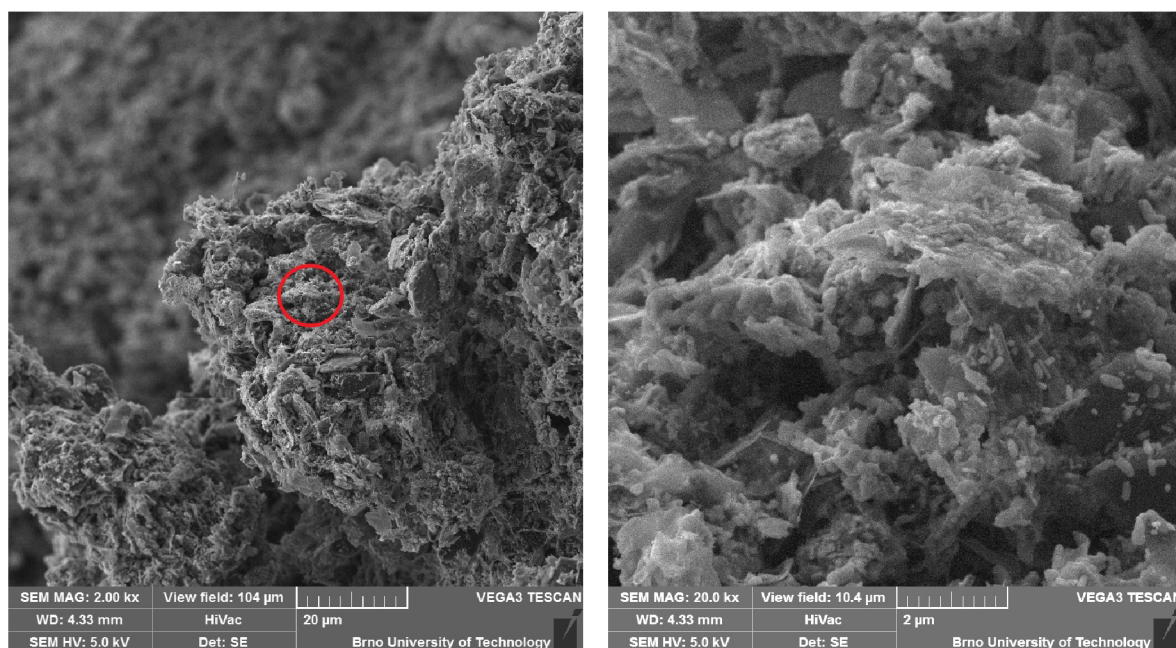
grafenového materiálu. Do jednotlivých směsí prekurzorů bylo přidáno 6 ml ethanolového média a byly míchány v kulovém mlýnu po dobu 3,5 hodin ( $300 \text{ ot. min}^{-1}$ ). Výsledný materiál byl posléze sušen při teplotě  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dále byl žhán v trubicové peci při  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  v Ar atmosféře po dobu 6 h (rychlost ohřevu  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ).



*Obr. 4.23: SEM zobrazení vyrobeného žháného kompozitu LFP/Gs 5% II. několikavrstevného grafenu dekorovaného nanočásticemi  $\text{LiFePO}_4$  [200]*



*Obr. 4.24: SEM zobrazení vyrobeného žháného kompozitu LFP/Gs 25% II. několikavrstevného grafenu dekorovaného nanočásticemi  $\text{LiFePO}_4$  [200]*



Obr. 4.25: SEM zobrazení vyrobeného žíhaného kompozitu LFP/Gs 50% II. několikavrstevného grafenu dekorovaného nanočásticemi LiFePO<sub>4</sub> [200]

Na SEM zobrazení žíhaných kompozit LFP/Gs II. je zřetelný detail struktury tvořené šupinkami grafenu, které jsou dekorované nanočásticemi LiFePO<sub>4</sub> v adekvátním poměru.

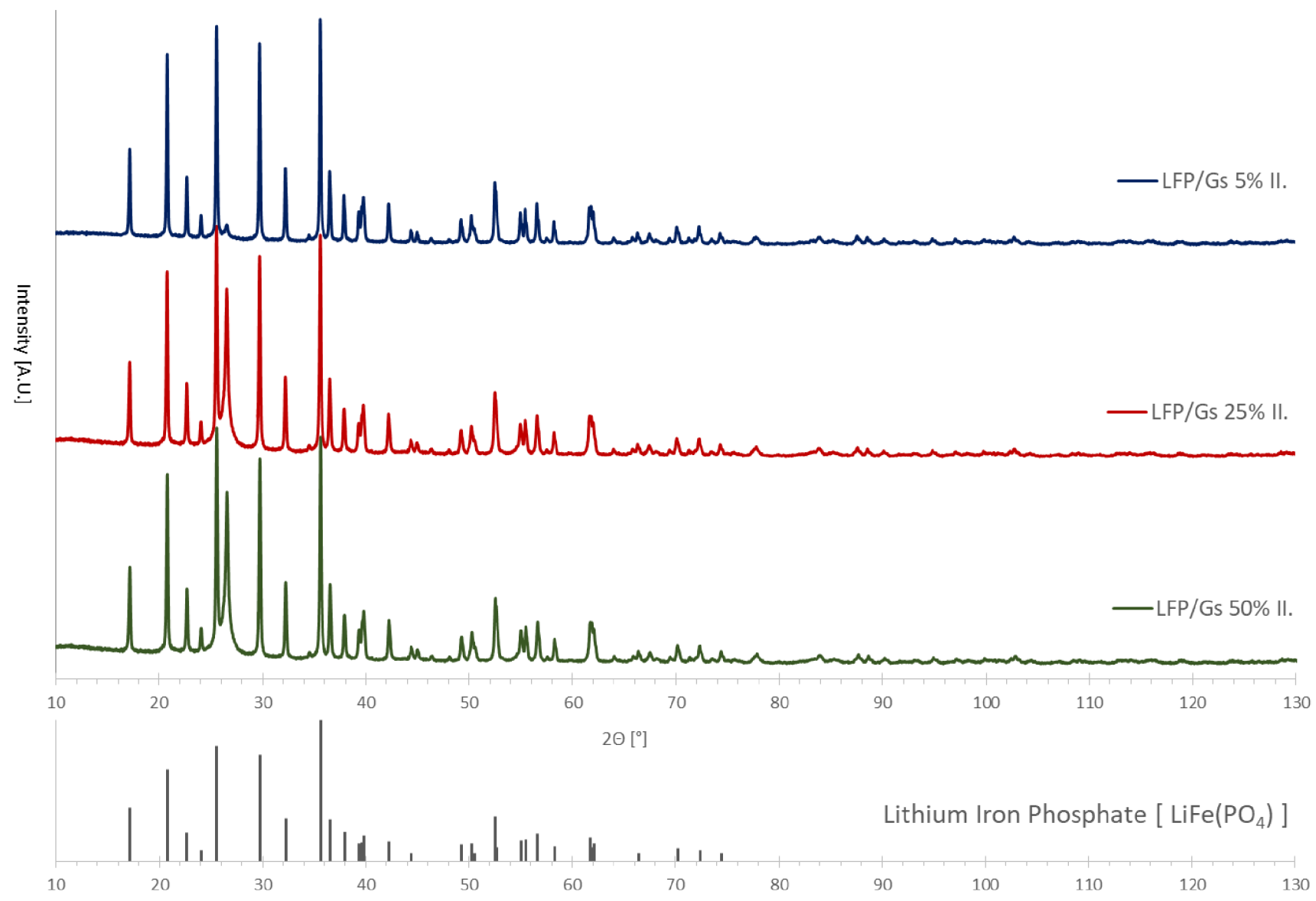
Elektrodová pasta byla vytvořena smícháním aktivní hmoty, pojiva PVDF a uhlíku Super P v hmotnostním poměru 80:10:10. PVDF bylo rozpuštěno v NMP (1-1,5 ml na 0,25 g pevných složek) za magnetického míchání a následně byly postupně přidány ostatní pevné složky. Pastu je nutné nechat míchat 1-2 dny. Pasta byla na Al fólii (tloušťky 40 µm) nanášena v tloušťce 100 µm a sušena při pokojové teplotě.

Na Obr. 4.26 je znázorněna rentgenová difrakční analýza výše popsaných žíhaných prekurzorů, z které je zřejmé rozdílná velikost (intenzita) grafitových peaků na úhlu 26,5°. To odpovídá rozdílnému obsahu grafitového materiálu v analyzovaných vzorcích. Tab. 4.1 uvádí vypočtené procentuální složení analyzovaných kompozit pomocí metody WPPF. Vzhledem k poměrně vysoké chybové odchylce této metody, výsledky odpovídají očekávání. Dále je na XRD spektru zřejmé, že syntetizované kompozity obsahují jen minimální množství nečistot, ve spektru nalezneme pouze peaky odpovídající LiFePO<sub>4</sub> a grafitu.

Tab. 4.1: Kvantitativní složení kompozit LFP/Gs II.

Vzorek	<i>LFP/Gs 5% II.</i>	<i>LFP/Gs 25% II.</i>	<i>LFP/Gs 50% II.</i>
Metoda	<i>WPPF</i>	<i>WPPF</i>	<i>WPPF</i>
LiFePO <sub>4</sub> (%)	96,5 (2)	88,2 (6)	64,2 (2)
Grafit (%)	3,5 (12)	12,0 (3)	35,8 (9)

Obr. 4.26: Rentgenová difrakční analýza LFP/Gs II. kompozit



### **4.3 Ozařování grafenových materiálů a kompozit mikrovlnným zářením**

V této kapitole jsou popsány experimenty zkoumající možnost potenciálně žíhat a redukovat grafenový materiál, potažmo grafenové kompozity, pomocí mikrovlnného ozařování. Jednotlivé vzorky s rozličným způsobem zpracování jsou vystavovány mikrovlnnému záření a pozorováno jejich chování.

#### **4.3.1 Ozařování grafenových materiálů**

Vzorek „No. 5 G-LiClO<sub>4</sub>“ grafen oxidového materiálu exfoliovaného elektrochemicky pomocí LiClO<sub>4</sub> (viz kapitola 4.1.2) a sušeného při 50 °C byl následně žhán v peci v argonové atmosféře (~300 °C, 1 h). Poté byla skleněná nádoba opět naplněna Ar atmosférou a v této atmosféře byl vzorek ozařován mikrovlnami (1200 W, ~2 min). Nebylo pozorováno očekávané chování. Vzorek nejiskří, nežhaví se. Sklo je sice zahřáté, ale zřejmě se jedná o absorpci mikrovlnných vln materiálem nádoby. Je-li vzorek vystaven ozařování bez Ar atmosféry, na vzduchu, chová se vzorek stejně jako v Ar atmosféře, jak je popsáno výše.

Grafen oxidové vzorky Batch 1 - Batch 5 byly připraveny elektrochemickou exfoliací v roztoku LiClO<sub>4</sub> (viz kapitola 4.1.2). Ve všech případech Batch 1 – 5 bylo zpočátku exfoliace aplikováno napětí +2 V po dobu 2 minut. Následně byly podmínky rozdílné, v případě vzorku Batch 1 bylo posléze aplikováno napětí +10 V až do úplného rozpadnutí grafitové tuhy. V případě Batch 2 bylo také aplikováno +10 V, v případě Batch 3 bylo aplikováno +400 mA, u Batch 4 bylo aplikováno +200 mA a v případě Batch 5 bylo aplikováno +100 mA. Proprané, sonikované a vysušené produkty byly posléze ozařovány. Vzorek Batch 1 byl vystaven mikrovlnám (1200 W) po dobu ~15 s, po 10 s se začal grafenový materiál žhavit. Další vzorky byly obdobně vystaveny mikrovlnnému ozařování (1200 W) - Batch 2 po dobu ~90 s, Batch 3 po dobu ~60 s, Batch 4 a Batch 5 shodně po dobu ~120 s. Všechny vzorky Batch 2 -5 nejiskří, nežhaví se. Opět je zahřátý pouze materiál skleněné nádoby.

Vzorky Batch 2 - Batch 5 byly následně žhány v argonové atmosféře (~500 °C, 1 h), poté byly opět vystaveny mikrovlnnému záření (1200 W) po dobu ~30 s ve skleněných nádobách naplněných Ar atmosférou, Batch 5 po dobu ~270 s. Navzdory žhání ozařované materiály nejiskří, nežhaví se. Pouze je zahřáté sklo nádoby. Dále byl vzorek Batch 2, který nijak nereagoval při vystavení mikrovlnnému záření, stlačen do pelety průměru ~2 cm přtlakem 4 tuny. Tento vzorek při vystavení mikrovlnnému záření se začal po ~2 s žhavit (červeno-oranžově) na různých místech pelety zřejmě dle míry stlačení materiálu. Během tohoto žhavení se peleta na některých místech rozpadala a posléze se přestala žhavit (Obr. 4.27). Dle tohoto zjištění soudíme tedy, že na míru zahřátí a absorpce mikrovlnného záření grafenovými materiály má vliv také forma (míra stlačení), v které je vzorek ozařován.



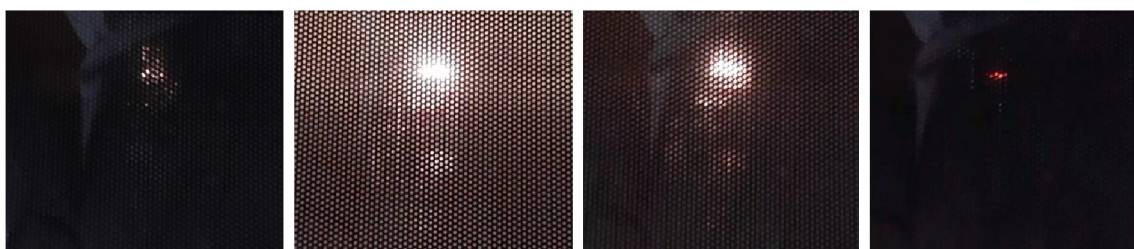


*Obr. 4.27: Částečně rozpadlá peleta Batch 2 po vystavení mikrovlnnému záření*

Vzorek grafen oxidu od firmy Sigma-Aldrich byl na vzduchu vystaven mikrovlnnému záření (1200 W) po dobu ~5 s. Materiál se začne žhavit po ~2 s, částečně i hoří. Výše zmíněný vzorek Batch 1 se žhává méně, oproti GO (Sigma-Aldrich).

Vzorek grafen 61A byl na vzduchu vystaven mikrovlnnému záření (1200 W) po dobu ~5 s. Materiál začne ihned jasně zářit (do běla, nikoliv oranžovo-červené jiskření). Obdobně vzorek grafen 60B byl vystaven ~3 s a ihned po zapnutí začne jasně zářit (do běla), podobně jako grafen 61A. Nechá-li se grafen 61A vystaven ozařování po dobu ~90 s, stále jiskří a prášková forma se nemění. Vzorek grafen Gopaz2 byl vystaven na vzduchu mikrovlnnému záření (1200 W) po dobu ~3 s. Opět ihned po zapnutí mikrovlnné trouby začne jasně zářit (do běla, nikoliv oranžovo-červené jiskření). Na rozdíl od předchozích vzorků se Gopaz2 po ~2 s ozařování začne expandovat a tvoří se houbovitá struktura.

Grafitová tuha versatile byla na vzduchu vystavena mikrovlnnému záření (1200 W) po dobu ~3 min. Zpočátku se jeví, že se ~30 s nic neděje, tuha se pouze zahřívá, poté začne místy prosvětlovat. Po ~30 s začne postupné praskání a jiskření zejména na koncích tuhy. Forma tuhy se nezměnila.



*Obr. 4.28: Vzorek grafen 61A na vzduchu vystavený mikrovlnnému záření*

Z výše popsaného soudíme, že míra absorpce mikrovlnného záření grafenovým materiálem je zřejmě úměrná vodivosti ozařovaného materiálu, tedy způsobu výroby a zpracování materiálu. Dalším faktorem bude forma, je-li stlačen materiál do pelet, je jeho objem mnohonásobně méně chlazen vzduchem. Pro praktické využití by bylo vhodné najít adekvátní

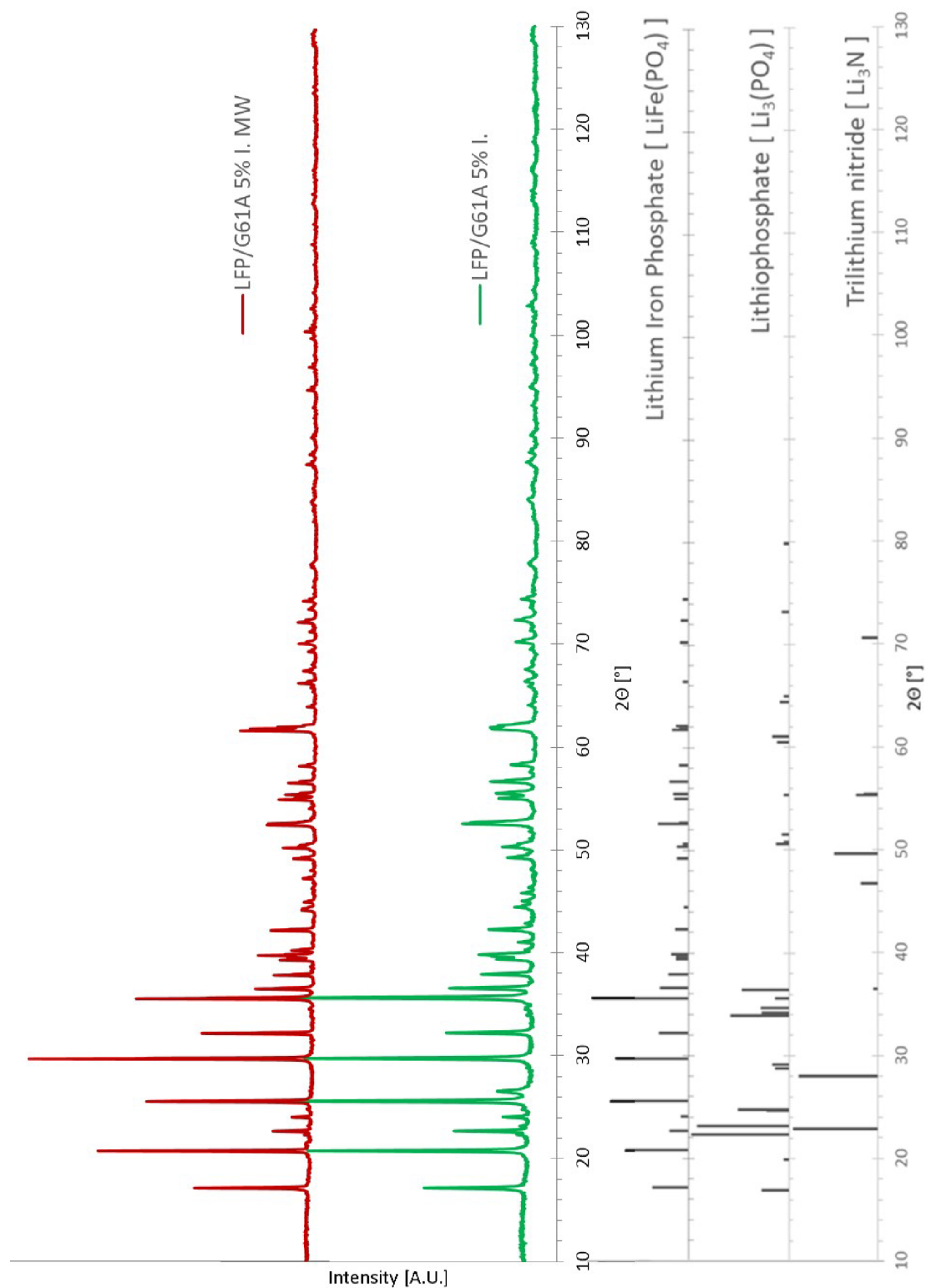
způsob klasického chemického, či tepelného předredukování grafen oxidového materiálu tak, aby byl schopen absorbovat mikrovlnné záření a proces redukce a žíhání mohl být dokončen pomocí mikrovlnného záření. Nutno poznamenat, že nevíme na jaké hodnoty teploty je možno grafenové materiály zahřát pomocí mikrovln. Během experimentů opakovaně tyto teploty nevydrželo laboratorní sklo. Některé publikace [162; 181] uvádějí, že se jedná o extrémně rychlé zahřátí grafen oxidu během několika desítek ms až na několik tisíc stupňů Celsia.

### 4.3.2 Ozařování grafenových kompozit

Dále bylo zkoumáno chování kompozitního materiálu LFP/G61A I., jehož výroba je popsána v kapitole LFP/grafen 61A při ozařování mikrovlnami (1200 W). Materiál LFP/G61A 50% I. a LFP/G61A 25% I. byl stlačen do pelet (4 tuny, průměr ~2 cm). V případě LFP/G61A 50% I. se peleta vystavená mikrovlnnému záření rázovitě žhavila, jiskřila (žluto-bíle) zejména na obvodu pelety. Vzorky LFP/G61A 25% I. a LFP/G61A 5% I. při vystavení mikrovlnnému záření nijak nereagovaly. V případě rozdrčení a stlačení těchto vzorků (již jednou vystavených záření po dobu ~15 s) do pelet menšího obvodu, tedy tlustších, nedocházelo při opětovném vystavení mikrovlnnému záření k žádnému jiskření či žhavení. Dále LFP/G61A 50% I. a LFP/G61A 25% I. byly žíhány v Ar atmosféře při ~400 °C po dobu 1 h. Výsledné materiály při vystavení mikrovlnnému ozařování se nezhavily a nejiskřily.

Výše zmíněné rázovité žhavení a jiskření připisujeme patrně výskytu shluků grafenového materiálu v objemu pelety. To podtrhuje důležitost adekvátního rovnoměrného rozptýlení grafenového materiálu tak, aby v důsledku docházelo také k rovnoměrnému zahřátí kompozity při vystavení mikrovlnnému záření. Pro další praktické využití této metody je nezbytné najít, jaké množství grafenového materiálu v kompozitu stačí pro dostatečné zahřátí, potažmo redukci grafen oxidových složek a zároveň k žíhání LFP.

Další možností žíhání a redukce kompozitního, potažmo grafenového materiálu, je pomocí média absorbujícího velmi dobře mikrovlnné záření. Takto bylo např. aktivní uhlí (activated carbon) stlačené do pelet s teflonem a sušené při 100 °C. Následně byl kompozitní materiál LFP/G61A 5% I. vložen mezi takovéto dvě pelety aktivního uhlí a žíhán v mikrovlnné troubě. Výsledkem byly kuličky spečeného keramického materiálu (LFP/G61A 5% I. MW). Tuto metodu lze použít zejména v případě, že samotný materiál určený k žíhání a redukci neabsorbuje mikrovlny v takové míře, aby bylo dosaženo dostatečné teploty. Na Obr. 4.29 je znázorněna rentgenová difrakční analýza výše popsaného materiálu LFP/G61A 5% I. MW žíhanému pomocí aktivního uhlí v mikrovlnné troubě. Na XRD spektru je zřejmé, že syntetizované kompozity neobsahují přílišné množství nečistot. To dokazuje potenciální možnost využití mikrovlnné metody redukce a žíhání. Tab. 4.2 uvádí vypočtené kvantitativní vyhodnocení složení analyzovaných kompozit pomocí metody WPPF.



Obr. 4.29: Rentgenová difrakční analýza LFP/G61A 5% I. MW kompozity vystavené mikrovlnnému ozařování a LFP/G61A 5% I. nevystavené mikrovlnnému ozařování

Tab. 4.2: Kvantitativní složení kompozit žíhaných pomocí aktivního uhlí

Vzorek	<i>LFP/G61A I. MW</i>
Metoda	<i>WPPF</i>
LiFePO <sub>4</sub> (%)	96,9 (7)
Barringerite (%)	2,98 (13)
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%)	0,1 (4)

## Závěr

V teoretické části práce byla sumarizována základní charakterizace grafenu, možnosti výroby grafenových materiálů, přehled směrů dosavadního výzkumu v oblasti elektrodových materiálů na bázi kompozit grafenu a LFP. Byly předloženy rozličné způsoby výroby kompozit LFP/G a výsledky, kterých dosáhly jednotlivé studie.

V experimentální části byla zkoumána syntéza grafenového materiálu elektrochemickou exfoliací z grafitu pomocí elektrolytu  $\text{LiClO}_4$  pro aplikaci grafen oxidu jako podpůrného materiálu pro  $\text{LiFePO}_4$  v kompozitních elektrodových materiálech. Byly definovány parazitní jevy magnetického míchání a agresivnější a rychlejší elektrochemické exfoliace grafitu v případě zvyšování napětí, kdy dochází k odtrhávání větších kusů materiálu. Byla zdůrazněna důležitost udržení konstantních podmínek rozložení proudové hustoty během exfoliace.

Dle výsledků rentgenové difrakční analýzy byl popsán mechanismus elektrochemické exfoliace. Bylo pozorováno oddělování vrstev z krystalu grafitu a interkalace velkých aniontů do mezivrstevných prostorů několikavrstevného grafen oxidu. Je tedy zřejmé, že nejprve část vzorku přešla do formy s interkalovanými anionty a komplexy, čemuž odpovídal identifikovaný peak na úhlu  $12,4^\circ$  XRD spektra. Tzv. vmezeření těchto aniontů a komplexů mezi grafenové vrstvy grafitu způsobovalo oslabení Van der Waalsovy síly, popřípadě potrhávání vazeb mezi jednotlivými grafenovými vrstvami. Velikost krystalitu této formy ve směru kolmém ke grafenovým rovinám klesla na 1,6 nm, což odpovídá asi 4 vrstvám grafenu. Díky vystavení působení ultrazvuku docházelo k potrhávání interkalovaných vrstev a peak na  $12,4^\circ$  se výrazněji ztrácí. Takto syntetizovaný materiál několikavrstevného grafen oxidu se blíží grafenovým monovrstvám. Velkou výzvou je kompletní exfoliace grafitových krystalů a eliminace pozůstatků grafitu na úhlu  $26,5^\circ$  XRD spektra. Výsledky námi syntetizovaných vzorků jsou nicméně srovnatelné se vzorky GO Sigma-Aldrich.

Pro syntézu kompozitních materiálů byly použity grafenoid 61A, grafenoid 61B, grafenoid Gopaz2 a grafenový materiál syntetizovaný elektrochemicky v  $\text{LiClO}_4$ . Kompozity byly analyzovány pomocí rentgenové difrakční spektroskopie z hlediska materiálového složení. Podařilo se syntetizovat kompozity LFP/Gs II. žíhané v Ar atmosféře obsahující jen minimální množství nečistot. Ve spektru nalezneme peaky odpovídající pouze  $\text{LiFePO}_4$  a grafitu, na rozdíl od vzorků LFP/G 61A I. žíhaných v  $\text{N}_2$  atmosféře, kde se ve spektru objevuje i  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  či  $\text{Li}_3\text{N}$ . Dále byla vyhodnocena data prvotních měření nabíjecích a vybíjecích charakteristik sestavených cel při 0,1 C až 0,5 C. Hodnota specifické kapacity se ustavila pro LFP/grafit na  $152,6 \text{ mAh g}^{-1}$  po 27 cyklech, pro LFP/grafen 61A na  $141,37 \text{ mAh g}^{-1}$  po šesti cyklech a pro LFP/grafen 60B na  $137,5 \text{ mAh g}^{-1}$  po 18 cyklech. Elektrodové kompozity

s příměsí grafenu vykazují nižší specifickou kapacitu nežli kompozity s grafitem, což je dáno zatím nedostatečně optimalizovanou syntézou pasty z grafenového materiálu.

Také byly provedeny experimenty dokazující možnost žíhat a redukovat grafenový materiál, potažmo grafenové kompozity, pomocí mikrovlnného ozařování. Míra absorpce mikrovlnného záření grafenovým materiálem je patrně úměrná vodivosti ozařovaného materiálu, tedy způsobu výroby a zpracování materiálu. Pro další praktické využití by bylo vhodné najít adekvátní způsob klasického chemického, či tepelného předredukování grafen oxidového materiálu tak, aby byl schopen absorbovat v dostatečné míře mikrovlnné záření a proces redukce a žíhání mohl být dokončen pomocí mikrovlnného ozařování. Další možností žíhání a redukce kompozitního, potažmo grafenového materiálu, je pomocí média absorbujícího velmi dobře mikrovlnné záření. Vzorek LFP/G61A 5% I. byl takto žíhán pomocí média ve formě peletky slisovaného aktivního uhlí a teflonu. Výsledky XRD a jejich srovnání s nežíhaným vzorkem LFP/G61A 5% I. dokazují, že kompozity neobsahují přílišné množství nečistot a tedy, že je takto možno syntetizovat kompozity LFP/G.

Elektrodové kompozity LFP na bázi grafenu (LFP/G) mohou potenciálně zvýšit rychlost nabíjení, zvětšit velikost efektivní plochy mezi elektrodovým materiálem a elektrolytem či zkrátit difuzní cesty  $\text{Li}^+$  a elektronů během cyklování. To se v důsledku projeví obecně zlepšením elektrochemických vlastností výsledných elektrod, potažmo elektrochemického zdroje proudu.

## Bibliografie

- [1] NOVOSELOV, K., A. GEIM, S. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. DUBONOS, I. GRIGORIEVA a A. FIRSOV. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [online]. 2004, **306**(5696), 666-669 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1126/science.1102896. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896>
- [2] NOVOSELOV, K., A. GEIM, S. MOROZOV, D. JIANG, M. KATSNELSON, I. GRIGORIEVA, S. DUBONOS a A. FIRSOV. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* [online]. 2005, **438**(7065), 197-200 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1038/nature04233. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature04233>
- [3] Graphene: Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010. *Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences* [online]. b.r., **2010** [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf)
- [4] RUOFF, Xuekun. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology*. 1999, **10**(3), 269. ISSN 09574484. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/10/i=3/a=308>
- [5] KOPELEVICH, Y. a I. LUK'YANCHUK. *Graphite vs graphene: scientific background: Letter to the Nobel Committee* [online]. 2010 [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1011/1011.4680.pdf>
- [6] KOPELEVICH, Y., J. TORRES, R. DA SILVA, F. MROWKA, H. KEMPA a P. ESQUINAZI. Reentrant Metallic Behavior of Graphite in the Quantum Limit. *Physical Review Letters* [online]. 2003, **90**(15), - [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.156402. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.156402>
- [7] LUK'YANCHUK, Igor a Yakov KOPELEVICH. Phase Analysis of Quantum Oscillations in Graphite. *Physical Review Letters* [online]. 2004, **93**(16), - [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.166402. ISSN 0031-9007. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.166402>
- [8] WALLACE, P. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. American Physical Society, 1947, **71**(9), 622-634. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>

- [9] MERMIN, N. Crystalline Order in Two Dimensions. *Physical Review*. American Physical Society, 1968, **176**(1), 250-254. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.176.250>
- [10] PEIERLS, R. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare*. 1935, **5**, 177-222.
- [11] FASOLINO, A., J. LOS a M. KATSNELSON. Intrinsic ripples in graphene. *Nature Materials* [online]. 2007, **6**(11), 858-861 [cit. 2017-11-27]. DOI: 10.1038/nmat2011. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat2011>
- [12] GEIM, A. a K. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials* [online]. 2007, **6**(3), 183-191 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1038/nmat1849. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1849>
- [13] CASTRO NETO, Antonio. The carbon new age. *Materials Today* [online]. 2010, **13**(3), 12-17 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70029-8. ISSN 13697021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702110700298>
- [14] RACCICHINI, Rinaldo, Alberto VARZI, Stefano PASSERINI a Bruno SCROSATI. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials* [online]. 2014, **14**(3), 271-279 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1038/nmat4170. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat4170>
- [15] BIANCO, Alberto, Hui-Ming CHENG, Toshiaki ENOKI et al. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon* [online]. 2013, **65**, 1-6 [cit. 2017-11-20]. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.038. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622313008002>
- [16] WICK, Peter, Anna LOUW-GAUME, Melanie KUCKI et al. Classification Framework for Graphene-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2014, **53**(30), 7714-7718 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1002/anie.201403335. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201403335>
- [17] IVANOVSKII, Alexander. Graphene-based and graphene-like materials. *Russian Chemical Reviews* [online]. 2012, **81**(7), 571-605 [cit. 2017-12-11]. DOI: 10.1070/RC2012v081n07ABEH004302. ISSN 0036-021x. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0036-021X/81/i=7/a=R01?key=crossref.f4fb9f5ca9a8edb76d88f691ccd31aa1>
- [18] PARTOENS, B. a F. PEETERS. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B* [online]. 2006, **74**(7), - [cit. 2017-11-13]. DOI:



- 10.1103/PhysRevB.74.075404. ISSN 1098-0121. Dostupné z:  
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.075404>
- [19] LEE, C., X. WEI, J. KYSAR a J. HONE. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* [online]. 2008, **321**(5887), 385-388 [cit. 2017-11-14]. DOI: 10.1126/science.1157996. ISSN 0036-8075. Dostupné z:  
<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1157996>
- [20] ZHU, Yanwu, Shanthi MURALI, Weiwei CAI, Xuesong LI, Ji SUK, Jeffrey POTTS a Rodney RUOFF. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* [online]. 2010, **22**(35), 3906-3924 [cit. 2017-11-14]. DOI: 10.1002/adma.201001068. ISSN 09359648. Dostupné z:  
<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201001068>
- [21] BALANDIN, Alexander, Suchismita GHOSH, Wenzhong BAO, Irene CALIZO, Desalegne TEWELDEBRHAN, Feng MIAO a Chun LAU. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* [online]. 2008, **8**(3), 902-907 [cit. 2017-11-14]. DOI: 10.1021/nl0731872. ISSN 1530-6984. Dostupné z:  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0731872>
- [22] GANZ, Eric, Ariel GANZ, Li-Ming YANG a Matthew DORNFELD. The initial stages of melting of graphene between 4000 K and 6000 K. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2017, **19**(5), 3756-3762 [cit. 2017-11-14]. DOI: 10.1039/C6CP06940A. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP06940A>
- [23] DE LA FUENTE, J. Learn about Graphene. *Graphenea* [online]. b.r., [cit. 2017-11-13].
- [24] BERRY, Vikas. Impermeability of graphene and its applications. *Carbon* [online]. 2013, **62**, 1-10 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.05.052. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622313004880>
- [25] PAPAGEORGIOU, Dimitrios, Ian KINLOCH a Robert YOUNG. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* [online]. 2017, **90**, 75-127 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004. ISSN 00796425. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642517300968>
- [26] BOLOTIN, K.I., K.J. SIKES, Z. JIANG, M. KLIMA, G. FUDENBERG, J. HONE, P. KIM a H.L. STORMER. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* [online]. 2008, **146**(9-10), 351-355 [cit. 2017-11-14]. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.024. ISSN 00381098. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109808001178>

- [27] GEIM, Andrey a Allan MACDONALD. Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics Today* [online]. 2007, **60**(8), 35-41 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1063/1.2774096. ISSN 0031-9228. Dostupné z: <http://physicstoday.scitation.org/doi/10.1063/1.2774096>
- [28] PROCHÁZKA, P. *Příprava grafenu metodou CVD* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012 [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=54461](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=54461). Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [29] ZHANG, Yuanbo, Yan-Wen TAN, Horst STORMER a Philip KIM. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* [online]. 2005, **438**(7065), 201-204 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1038/nature04235. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nature04235>
- [30] ZAHRADNÍČEK, R. *Schottkyho solární články na rozhraní grafen/křemík*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [31] CASTRO NETO, A., F. GUINEA, N. PERES, K. NOVOSELOV a A. GEIM. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* [online]. 2009, **81**(1), 109-162 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. ISSN 0034-6861. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>
- [32] FUCHS, Jean-Noel. *Dirac fermions in graphene and analogues: magnetic field and topological properties: magnetic field and topological properties*. 2013.
- [33] PYKAL, Martin, Petr JUREČKA, František KARLICKÝ a Michal OTYEPKA. Modelling of graphene functionalization. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2016, **18**(9), 6351-6372 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1039/C5CP03599F. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP03599F>
- [34] MALI, Kunal, John GREENWOOD, Jinne ADISOEJOSO, Roald PHILLIPSON a Steven DE FEYTER. Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization. *Nanoscale* [online]. 2015, **7**(5), 1566-1585 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1039/C4NR06470D. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NR06470D>
- [35] KIM, Keun, Yue ZHAO, Houk JANG et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* [online]. 2009, **457**(7230), 706-710 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1038/nature07719. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature07719>
- [36] BAE, Sukang, Hyeongkeun KIM, Youngbin LEE et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* [online]. 2010,

- 5(8), 574-578 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1038/nnano.2010.132. ISSN 1748-3387.  
Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2010.132>
- [37] LI, X., W. CAI, J. AN et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* [online]. 2009, **324**(5932), 1312-1314 [cit. 2017-11-20]. DOI: 10.1126/science.1171245. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1171245>
- [38] EMTSEV, Konstantin, Aaron BOSTWICK, Karsten HORN et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials* [online]. 2009, **8**(3), 203-207 [cit. 2017-11-27]. DOI: 10.1038/nmat2382. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat2382>
- [39] TERAJ, M., N. HASEGAWA, M. OKUSAWA, S. OTANI a C. OSHIMA. Electronic states of monolayer micrographite on TiC(111)-faceted and TiC(410) surfaces. *Applied Surface Science* [online]. 1998, **130-132**, 876-882 [cit. 2017-11-27]. DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00169-X. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943329800169X>
- [40] CORAUX, Johann, Alpha N'DIAYE, Carsten BUSSE a Thomas MICHEL. Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters* [online]. 2008, **8**(2), 565-570 [cit. 2017-11-27]. DOI: 10.1021/nl0728874. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0728874>
- [41] SUTTER, Peter, Jan-Ingo FLEGE a Eli SUTTER. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials* [online]. 2008, **7**(5), 406-411 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1038/nmat2166. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat2166>
- [42] HERNANDEZ, Yenny, Valeria NICOLOSI, Mustafa LOTYA et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* [online]. 2008, **3**(9), 563-568 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1038/nnano.2008.215. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2008.215>
- [43] PATON, Keith, Eswaraiiah VARRELA, Claudia BACKES et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials* [online]. 2014, **13**(6), 624-630 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1038/nmat3944. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat3944>
- [44] STANKOVICH, Sasha, Dmitriy DIKIN, Richard PINER et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* [online].

- 2007, **45**(7), 1558-1565 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622307000917>
- [45] BONACCORSO, Francesco, Antonio LOMBARDO, Tawfique HASAN, Zhipei SUN, Luigi COLOMBO a Andrea FERRARI. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today* [online]. 2012, **15**(12), 564-589 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1016/S1369-7021(13)70014-2. ISSN 13697021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702113700142>
- [46] MOLDT, Thomas, Axel ECKMANN, Philipp KLAR, Sergey MOROZOV, Alexander ZHUKOV, Kostya NOVOSELOV a Cinzia CASIRAGHI. High-Yield Production and Transfer of Graphene Flakes Obtained by Anodic Bonding. *ACS Nano* [online]. 2011, **5**(10), 7700-7706 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1021/nn202293f. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn202293f>
- [47] JIAO, Liying, Li ZHANG, Xinran WANG, Georgi DIANKOV a Hongjie DAI. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* [online]. 2009, **458**(7240), 877-880 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1038/nature07919. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nature07919>
- [48] ZHU, Huihui, Yanlin CAO, Jizhen ZHANG, Wenling ZHANG, Yuanhong XU, Jinxue GUO, Wenrong YANG a Jingquan LIU. One-step preparation of graphene nanosheets via ball milling of graphite and the application in lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science* [online]. 2016, **51**(8), 3675-3683 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1007/s10853-015-9655-z. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-015-9655-z>
- [49] REININGHAUS, M., D. WORTMANN, J. FINGER, O. FALEY, R. POPRAWA a C. STAMPFER. Laser induced non-thermal deposition of ultrathin graphite. *Applied Physics Letters* [online]. 2012, **100**(15), 151606- [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1063/1.3703599. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3703599>
- [50] DHAR, S., A. BARMAN, G. NI et al. A new route to graphene layers by selective laser ablation. *AIP Advances* [online]. 2011, **1**(2), 022109- [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1063/1.3584204. ISSN 2158-3226. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3584204>
- [51] PHIRI, Josphat, Patrick GANE a Thad MALONEY. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2017, **215**, 9-28 [cit. 2017-11-27]. DOI:

- 10.1016/j.mseb.2016.10.004. ISSN 09215107. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510716301568>
- [52] LIN, Y.-M., C. DIMITRAKOPOULOS, K. JENKINS, D. FARMER, H.-Y. CHIU, A. GRILL a Ph. AVOURIS. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science* [online]. 2010, **327**(5966), 662-662 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1126/science.1184289. ISSN 0036-8075. Dostupné z:  
<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1184289>
- [53] GUO, Zelei, Rui DONG, Partha CHAKRABORTY et al. Record Maximum Oscillation Frequency in C-Face Epitaxial Graphene Transistors. *Nano Letters* [online]. 2013, **13**(3), 942-947 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1021/nl303587r. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl303587r>
- [54] MILLER, J., R. OUTLAW a B. HOLLOWAY. Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance. *Science* [online]. 2010, **329**(5999), 1637-1639 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1126/science.1194372. ISSN 0036-8075. Dostupné z:  
<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1194372>
- [55] CAI, Minzhen, Daniel THORPE, Douglas ADAMSON a Hannes SCHNIEPP. Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(48), 24992- [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1039/c2jm34517j. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm34517j>
- [56] WEI, Di, Lorenzo GRANDE, Vishnu CHUNDI, Richard WHITE, Chris BOWER, Piers ANDREW a Tapani RYHÄNEN. Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices. *Chem. Commun* [online]. 2012, **48**(9), 1239-1241 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1039/C2CC16859F. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CC16859F>
- [57] DIMIEV, Ayrat a James TOUR. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* [online]. 2014, **8**(3), 3060-3068 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1021/nn500606a. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn500606a>
- [58] HOU, Junbo, Yuyan SHAO, Michael ELLIS, Robert MOORE a Baolian YI. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2011, **13**(34), 15384- [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1039/c1cp21915d. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cp21915d>
- [59] WARNER, Jamie, Fransizka. SCHAFFEL, Mark. RUMMELI a Alicja. BACHMATIUK. *Graphene: fundamentals and emergent applications*. First edition. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0123945938.

- [60] COMPTON, Owen a SonBinh NGUYEN. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small* [online]. 2010, **6**(6), 711-723 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1002/sml.200901934. ISSN 16136810. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200901934>
- [61] STANKOVICH, Sasha, Dmitriy DIKIN, Geoffrey DOMMETT et al. Graphene-based composite materials. *Nature* [online]. 2006, **442**(7100), 282-286 [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1038/nature04969. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nature04969>
- [62] VAN NOORDEN, Richard. Production: Beyond sticky tape. *Nature* [online]. 2012, **483**(7389), 32-33 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1038/483S32a. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/483S32a>
- [63] YI, Min a Zhigang SHEN. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, **3**(22), 11700-11715 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1039/C5TA00252D. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA00252D>
- [64] BACKES, Claudia, Keith PATON, Damien HANLON et al. Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* [online]. 2016, **8**(7), 4311-4323 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1039/C5NR08047A. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR08047A>
- [65] WANG, Shiren, Yue ZHANG, Noureddine ABIDI a Luis CABRALES. Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films. *Langmuir* [online]. 2009, **25**(18), 11078-11081 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1021/la901402f. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la901402f>
- [66] XU, Jiasheng, Dinh DANG, Van TRAN et al. Liquid-phase exfoliation of graphene in organic solvents with addition of naphthalene. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2014, **418**, 37-42 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.12.009. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979713010862>
- [67] PARVEZ, Khaled, Sheng YANG, Xinliang FENG a Klaus MÜLLEN. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *Synthetic Metals* [online]. 2015, **210**, 123-132 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.07.014. ISSN 03796779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677915300229>
- [68] LOTYA, Mustafa, Yenny HERNANDEZ, Paul KING et al. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the*

- American Chemical Society* [online]. 2009, **131**(10), 3611-3620 [cit. 2017-11-23]. DOI: 10.1021/ja807449u. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja807449u>
- [69] CIESIELSKI, Artur a Paolo SAMORÌ. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2014, **43**(1), 381-398 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1039/C3CS60217F. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60217F>
- [70] ZHONG, Yu, Zhiming TIAN, George SIMON a Dan LI. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(2), 73-78 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.08.019. ISSN 13697021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114003022>
- [71] NACKEN, T., C. DAMM, J. WALTER, A. RÜGER a W. PEUKERT. Delamination of graphite in a high pressure homogenizer. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(71), 57328-57338 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1039/C5RA08643D. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA08643D>
- [72] KHAN, Umar, Arlene O'NEILL, Harshit PORWAL, Peter MAY, Khalid NAWAZ a Jonathan COLEMAN. Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon* [online]. 2012, **50**(2), 470-475 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.001. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311007354>
- [73] TORRISI, Felice, Tawfique HASAN, Weiping WU et al. Inkjet-Printed Graphene Electronics. *ACS Nano* [online]. 2012, **6**(4), 2992-3006 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1021/nn2044609. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn2044609>
- [74] HASAN, T., F. TORRISI, Z. SUN, D. POPA, V. NICOLOSI, G. PRIVITERA, F. BONACCORSO a A. FERRARI. Solution-phase exfoliation of graphite for ultrafast photonics. *Physica status solidi (b)* [online]. 2010, **247**(11-12), 2953-2957 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1002/pssb.201000339. ISSN 03701972. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.201000339>
- [75] AMIEVA, Edgar, Juventino LÓPEZ-BARROSO, Ana MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ a Carlos VELASCO-SANTOS. *Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules*. Rijeka: InTech, 2016, Ch. 12. DOI: 10.5772/64001. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.5772/64001>
- [76] SINGH, Virendra, Daeha JOUNG, Lei ZHAI, Soumen DAS, Saiful KHONDAKER a Sudipta SEAL. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in*

- Materials Science* [online]. 2011, **56**(8), 1178-1271 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642511000442>
- [77] HUMMERS, William a Richard OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1958, **80**(6), 1339-1339 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1021/ja01539a017. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>
- [78] PEI, Songfeng a Hui-Ming CHENG. The reduction of graphene oxide. *Carbon* [online]. 2012, **50**(9), 3210-3228 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311008967>
- [79] GAO, Wei, Lawrence ALEMANY, Lijie CI a Pulickel AJAYAN. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry* [online]. 2009, **1**(5), 403-408 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1038/nchem.281. ISSN 1755-4330. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nchem.281>
- [80] ZHOU, Tiannan, Feng CHEN, Kai LIU, Hua DENG, Qin ZHANG, Jiwen FENG a Qiang FU. A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite. *Nanotechnology* [online]. 2011, **22**(4), 045704- [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1088/0957-4484/22/4/045704. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/22/i=4/a=045704?key=crossref.1350c9ff7ba4e05770f342062a81b866>
- [81] MOON, In, Junghyun LEE, Rodney RUOFF a Hyoyoung LEE. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature Communications* [online]. 2010, **1**(6), 1-6 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1038/ncomms1067. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/ncomms1067>
- [82] VALLÉS, Cristina, J. DAVID NÚÑEZ, Ana BENITO a Wolfgang MASER. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. *Carbon* [online]. 2012, **50**(3), 835-844 [cit. 2017-11-30]. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.042. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311007962>
- [83] LIANG, Yanyu, Johannes FRISCH, Linjie ZHI, Hassan NOROUZI-ARASI, Xinliang FENG, Jürgen RABE, Norbert KOCH a Klaus MÜLLEN. Transparent, highly conductive graphene electrodes from acetylene-assisted thermolysis of graphite oxide sheets and nanographene molecules. *Nanotechnology* [online]. 2009, **20**(43), 434007- [cit. 2017-11-30]. DOI: 10.1088/0957-4484/20/43/434007. ISSN 0957-4484. Dostupné z:



- z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=43/a=434007?key=crossref.31762e503a50c8fb50a77c4de9ef340b>
- [84] SHULGA, Y., S. BASKAKOV, E. KNERELMAN et al. Carbon nanomaterial produced by microwave exfoliation of graphite oxide: new insights. *RSC Adv* [online]. 2014, **4**(2), 587-592 [cit. 2017-11-30]. DOI: 10.1039/C3RA43612H. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3RA43612H>
- [85] HAN, H., Y. CHEN a Z. WANG. Effect of microwave irradiation on reduction of graphene oxide films. *RSC Advances* [online]. 2015, **5**(113), 92940-92946 [cit. 2017-11-30]. DOI: 10.1039/C5RA19268D. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA19268D>
- [86] CHUA, Chun a Martin PUMERA. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2014, **43**(1), 291-312 [cit. 2017-11-29]. DOI: 10.1039/C3CS60303B. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60303B>
- [87] YU, Pei, Sean LOWE, George SIMON a Yu ZHONG. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* [online]. 2015, **20**(5-6), 329-338 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1016/j.cocis.2015.10.007. ISSN 13590294. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359029415000710>
- [88] AMBROSI, Adriano a Martin PUMERA. Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2016, **22**(1), 153-159 [cit. 2017-12-06]. DOI: 10.1002/chem.201503110. ISSN 09476539. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201503110>
- [89] SU, Ching-Yuan, Ang-Yu LU, Yanping XU, Fu-Rong CHEN, Andrei KHLOBYSTOV a Lain-Jong LI. High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano* [online]. 2011, **5**(3), 2332-2339 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/nn200025p. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn200025p>
- [90] SHIH, Chih-Jen, Aravind VIJAYARAGHAVAN, Rajasekar KRISHNAN et al. Bi- and trilayer graphene solutions. *Nature Nanotechnology* [online]. 2011, **6**(7), 439-445 [cit. 2017-12-06]. DOI: 10.1038/nnano.2011.94. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nnano.2011.94>
- [91] LOW, C.T.J., F.C. WALSH, M.H. CHAKRABARTI, M.A. HASHIM a M.A. HUSSAIN. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their

- potential applications. *Carbon* [online]. 2013, **54**, 1-21 [cit. 2017-12-06]. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.11.030. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622312009219>
- [92] JELÍNEK, Petr. *Příprava a vlastnosti grafénu*. Brno, 2014. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav fyzikální elektroniky. Vedoucí práce Mgr. Ondřej Jašek, Ph.D.
- [93] COLOMBO, Luigi, Robert WALLACE a Rodney RUOFF. Graphene Growth and Device Integration. *Proceedings of the IEEE* [online]. 2013, **101**(7), 1536-1556 [cit. 2017-11-20]. DOI: 10.1109/JPROC.2013.2260114. ISSN 0018-9219. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6519931/>
- [94] LEVENDORF, Mark, Carlos RUIZ-VARGAS, Shivank GARG a Jiwoong PARK. Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors. *Nano Letters* [online]. 2009, **9**(12), 4479-4483 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1021/nl902790r. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl902790r>
- [95] Scalable growth of free-standing graphene wafers with copper(Cu) catalyst on SiO<sub>2</sub>/Si substrate: Thermal conductivity of the wafers. *Applied Physics Letters* [online]. 2010, **96**(8), 083101- [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1063/1.3324698. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3324698>
- [96] AHN, Youngkun, Hyein KIM, Young-Hwan KIM, Yeonjin YI a Seong-Il KIM. Procedure of removing polymer residues and its influences on electronic and structural characteristics of graphene. *Applied Physics Letters* [online]. 2013, **102**(9), 091602- [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1063/1.4794900. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4794900>
- [97] MATTEVI, Cecilia, Hokwon KIM a Manish CHHOWALLA. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem* [online]. 2011, **21**(10), 3324-3334 [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1039/C0JM02126A. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C0JM02126A>
- [98] MARCHINI, S., S. GÜNTHER a J. WINTTERLIN. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Physical Review B* [online]. 2007, **76**(7), - [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.075429. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.075429>
- [99] HOWSARE, Casey, Xiaojun WENG, Vince BOJAN, David SNYDER a Joshua ROBINSON. Substrate considerations for graphene synthesis on thin copper films. *Nanotechnology* [online]. 2012, **23**(13), 135601- [cit. 2017-11-21]. DOI: 10.1088/0957-4484/23/13/135601. ISSN 0957-4484. Dostupné z:

- <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=13/a=135601?key=crossref.d6b221a5ae76b946e46c3a1aafae5b77>
- [100] BADAMI, D.V. X-Ray studies of graphite formed by decomposing silicon carbide. *Carbon* [online]. 1965, **3**(1), 53-57 [cit. 2017-12-05]. DOI: 10.1016/0008-6223(65)90027-8. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622365900278>
- [101] FORBEAUX, I, J.-M THEMLIN, A CHARRIER, F THIBAUDAU a J.-M DEBEVER. Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces. *Applied Surface Science* [online]. 2000, **162-163**, 406-412 [cit. 2017-12-04]. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00224-5. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433200002245>
- [102] CHARRIER, A., A. COATI, T. ARGUNOVA et al. Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films. *Journal of Applied Physics* [online]. 2002, **92**(5), 2479-2484 [cit. 2017-12-04]. DOI: 10.1063/1.1498962. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1498962>
- [103] MISHRA, Neeraj, John BOECKL, Nunzio MOTTA a Francesca IACOPI. Graphene growth on silicon carbide: A review. *Physica status solidi (a)* [online]. 2016, **213**(9), 2277-2289 [cit. 2017-12-04]. DOI: 10.1002/pssa.201600091. ISSN 18626300. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201600091>
- [104] HASS, J., R. FENG, T. LI et al. Highly ordered graphene for two dimensional electronics. *Applied Physics Letters* [online]. 2006, **89**(14), 143106- [cit. 2017-12-04]. DOI: 10.1063/1.2358299. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2358299>
- [105] NORIMATSU, Wataru a Michiko KUSUNOKI. Growth of graphene from SiC{0001} surfaces and its mechanisms. *Semiconductor Science and Technology* [online]. 2014, **29**(6), 064009- [cit. 2017-12-04]. DOI: 10.1088/0268-1242/29/6/064009. ISSN 0268-1242. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0268-1242/29/i=6/a=064009?key=crossref.9fea0b0e2006e5d1e2db501c6c06d872>
- [106] WU, Haixia, Qinjiao LIU a Shouwu GUO. Composites of Graphene and LiFePO<sub>4</sub> as Cathode Materials for Lithium-Ion Battery: A Mini-review. *Nano-Micro Letters* [online]. 2014, **6**(4), 316-326 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1007/s40820-014-0004-6. ISSN 2311-6706. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40820-014-0004-6>
- [107] FISHER, Craig, Veluz HART PRIETO a M. ISLAM. Lithium Battery Materials Li M PO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into Defect Association, Transport Mechanisms, and Doping Behavior. *Chemistry of Materials* [online]. 2008, **20**(18),

- 5907-5915 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/cm801262x. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm801262x>
- [108] GUO, Zhanjun a Zhiliang CHEN. Preparation of LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites by microwave-assisted solvothermal method. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 2016, **89**(12), 2072-2075 [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.1134/S107042721612020X. ISSN 1070-4272. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S107042721612020X>
- [109] ANDERSSON, A., B. KALSKA a J.O. THOMAS. Lithium extraction/insertion in LiFePO<sub>4</sub>: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics* [online]. b.r., **130**(1-2), 41-52 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00311-8. ISSN 01672738. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273800003118>
- [110] PROSINI, Pier, Marida LISI, Daniela ZANE a Mauro PASQUALI. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO<sub>4</sub>. *Solid State Ionics*. 2002, **148**(1), 45-51. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00134-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00134-0). ISSN 01672738. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273802001340>
- [111] KANG, Fei-yu, Jun MA a Bao-hua LI. Effects of carbonaceous materials on the physical and electrochemical performance of a LiFePO<sub>4</sub> cathode for lithium-ion batteries. *New Carbon Materials* [online]. 2011, **26**(3), 161-170 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/S1872-5805(11)60073-5. ISSN 18725805. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872580511600735>
- [112] CHUNG, Sung-Yoon, Jason BLOKING a Yet-Ming CHIANG. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials* [online]. 2002, **1**(2), 123-128 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1038/nmat732. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat732>
- [113] CHOI, Daiwon a Prashant KUMTA. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO<sub>4</sub> for high rate Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2007, **163**(2), 1064-1069 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.082. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530602060X>
- [114] CHUNG, Hoon-Taek, Soo-Kwan JANG, Han RYU a Kwang-Bo SHIM. Effects of nano-carbon webs on the electrochemical properties in LiFePO<sub>4</sub>/C composite. *Solid State Communications* [online]. 2004, **131**(8), 549-554 [cit. 2017-11-13]. DOI:

- 10.1016/j.ssc.2004.03.010. ISSN 00381098. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109804001814>
- [115] DOMINKO, Robert, Miran GABERSCEK, Jernej DROFENIK, Marjan BELE, Stane PEJOVNIK a Janko JAMNIK. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2003, **119-121**, 770-773 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00250-7. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303002507>
- [116] DOEFF, Marca, Yaoqin HU, Frank MCLARNON a Robert KOSTECKI. Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>. *Electrochemical and Solid-State Letters* [online]. 2003, **6(10)**, 207- [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1149/1.1601372. ISSN 10990062. Dostupné z:  
<http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1601372>
- [117] JUGOVIC, D, M MITRIC, N CVJETICANIN, B JANCAR, S MENTUS a D USKOKOVIC. Synthesis and characterization of LiFePO<sub>4</sub>/C composite obtained by sonochemical method. *Solid State Ionics* [online]. 2008, **179(11-12)**, 415-419 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.03.014. ISSN 01672738. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273808002786>
- [118] XU, Huan, Jie CHANG, Jing SUN a Lian GAO. Graphene-encapsulated LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles with high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Materials Letters* [online]. 2012, **83**, 27-30 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.116. ISSN 0167577x. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X12007963>
- [119] WAGEMAKER, Marnix, Brian ELLIS, Dirk LÜTZENKIRCHEN-HECHT, Fokko MULDER a Linda NAZAR. Proof of Supervalent Doping in Olivine LiFePO<sub>4</sub>. *Chemistry of Materials* [online]. 2008, **20(20)**, 6313-6315 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/cm801781k. ISSN 0897-4756. Dostupné z:  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm801781k>
- [120] HERLE, P., B. ELLIS, N. COOMBS a L. NAZAR. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nature Materials* [online]. 2004, **3(3)**, 147-152 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1038/nmat1063. ISSN 1476-1122. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nmat1063>
- [121] LUNG-HAO HU, By, Feng-Yu WU, Cheng-Te LIN, Andrei KHLOBYSTOV a Lain-Jong LI. Graphene-modified LiFePO<sub>4</sub> cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nature Communications* [online]. 2013, **4**, 1687- [cit. 2017-11-

- 13]. DOI: 10.1038/ncomms2705. ISSN 2041-1723. Dostupné z:  
<http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/ncomms2705>
- [122] OH, Sung, Seung-Taek MYUNG, Seung-Min OH, Kyu OH, Khalil AMINE, Bruno SCROSATI a Yang-Kook SUN. Double Carbon Coating of LiFePO<sub>4</sub> as High Rate Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* [online]. 2010, **22**(43), 4842-4845 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1002/adma.200904027. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200904027>
- [123] ZHAO, Xian, Xiaozhen TANG, Li ZHANG, Minshou ZHAO a Jing ZHAI. Effects of neodymium aliovalent substitution on the structure and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>. *Electrochimica Acta* [online]. 2010, **55**(20), 5899-5904 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.042. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468610007334>
- [124] PAN, Maosen a Zhentao ZHOU. Carbon rich surface of LiFePO<sub>4</sub> grain enhancing its rate capability. *Materials Letters* [online]. 2011, **65**(7), 1131-1133 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.01.016. ISSN 0167577x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X11000292>
- [125] KOLTYPIN, M., D. AURBACH, L. NAZAR a B. ELLIS. More on the performance of LiFePO<sub>4</sub> electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature. *Journal of Power Sources* [online]. 2007, **174**(2), 1241-1250 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.045. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775307012657>
- [126] SALAH, A.Ait, A. MAUGER, C.M. JULIEN a F. GENDRON. Nano-sized impurity phases in relation to the mode of preparation of LiFePO<sub>4</sub>. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2006, **129**(1-3), 232-244 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.01.022. ISSN 09215107. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510706000626>
- [127] UCHIYAMA, Hiroaki a Hiroaki IMAI. Preparation of LiFePO<sub>4</sub> Mesocrystals Consisting of Nanorods through Organic-Mediated Parallel Growth from a Precursor Phase. *Crystal Growth & Design* [online]. 2010, **10**(4), 1777-1781 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/cg901457t. ISSN 1528-7483. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg901457t>
- [128] BOYANO, Iker, J. BLAZQUEZ, Iratxe DE MEATZA, Miguel BENGOCHEA, Oscar MIGUEL, Hans GRANDE, Yunhui HUANG a John GOODENOUGH. Preparation of C-LiFePO<sub>4</sub>/polypyrrole lithium rechargeable cathode by consecutive potential steps electrodeposition. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, **195**(16),

- 5351-5359 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.029. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310004192>
- [129] SON, C.G., H.M. YANG, G.W. LEE, A.R. CHO, V. ARAVINDAN, H.S. KIM, W.S. KIM a Y.S. LEE. Manipulation of adipic acid application on the electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> at high rate performance. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, **509**(4), 1279-1284 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.10.009. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838810024990>
- [130] HUANG, Yun-Hui a John GOODENOUGH. High-Rate LiFePO<sub>4</sub> Lithium Rechargeable Battery Promoted by Electrochemically Active Polymers. *Chemistry of Materials* [online]. 2008, **20**(23), 7237-7241 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/cm8012304. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm8012304>
- [131] BAI, Yong-mei, Peng QIU, Zhong-liu WEN a Shao-chang HAN. Improvement of electrochemical performances of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials by coating of polythiophene. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, **508**(1), 1-4 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.173. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838810014003>
- [132] SUN, Li-Qun, Ming-Juan LI, Rui-Hui CUI, Hai-Ming XIE a Rong-Shun WANG. The Optimum Nanomicro Structure of LiFePO<sub>4</sub> /Ortho - Rich Polyacene Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2010, **114**(7), 3297-3303 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/jp910422g. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp910422g>
- [133] DOEFF, Marca, James WILCOX, Robert KOSTECKI a Grace LAU. Optimization of carbon coatings on LiFePO<sub>4</sub>. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, **163**(1), 180-184 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.075. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530501637X>
- [134] KOSTECKI, R, B SCHNYDER, D ALLIATA, X SONG, K KINOSHITA a R KÖTZ. Surface studies of carbon films from pyrolyzed photoresist. *Thin Solid Films* [online]. 2001, **396**(1-2), 36-43 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01185-3. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609001011853>
- [135] LI, Jing, Li ZHANG, Longfei ZHANG, Weiwei HAO, Haibo WANG, Qunting QU a Honghe ZHENG. In-situ growth of graphene decorations for high-performance LiFePO<sub>4</sub> cathode through solid-state reaction. *Journal of Power Sources* [online].

- 2014, **249**, 311-319 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.106. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313017722>
- [136] ABOUIMRANE, Ali, Owen COMPTON, Khalil AMINE a SonBinh NGUYEN. Non-Annealed Graphene Paper as a Binder-Free Anode for Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2010, **114**(29), 12800-12804 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/jp103704y. ISSN 1932-7447. Dostupné z:  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp103704y>
- [137] XU, Zhihui, Liang XU, Qiongyu LAI a Xiaoyang JI. A PEG assisted sol-gel synthesis of LiFePO<sub>4</sub> as cathodic material for lithium ion cells. *Materials Research Bulletin* [online]. 2007, **42**(5), 883-891 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.08.018. ISSN 00255408. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540806003473>
- [138] OU, Xiuqin, Haichen GU, Yichen WU, Jianwei LU a Yanjun ZHENG. Chemical and morphological transformation through hydrothermal process for LiFePO<sub>4</sub> preparation in organic-free system. *Electrochimica Acta* [online]. 2013, **96**, 230-236 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.042. ISSN 00134686. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613002739>
- [139] XIANG, J.Y., J.P. TU, L. ZHANG, X.L. WANG, Y. ZHOU, Y.Q. QIAO a Y. LU. Improved electrochemical performances of 9LiFePO<sub>4</sub>·Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)/C composite prepared by a simple solid-state method. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, **195**(24), 8331-8335 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.070. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310010578>
- [140] ZHANG, Jiali, Haijun YANG, Guangxia SHEN, Ping CHENG, Jingyan ZHANG a Shouwu GUO. Reduction of graphene oxide via l -ascorbic acid. *Chem. Commun* [online]. 2010, **46**(7), 1112-1114 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1039/B917705A. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B917705A>
- [141] ZHANG, Jiali, Guangxia SHEN, Wanjun WANG, Xuejiao ZHOU a Shouwu GUO. Individual nanocomposite sheets of chemically reduced graphene oxide and poly(N-vinyl pyrrolidone): preparation and humidity sensing characteristics. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, **20**(48), 10824- [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1039/c0jm02440f. ISSN 0959-9428. Dostupné z:  
<http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm02440f>



- [142] ZHANG, Jiali, Feng ZHANG, Haijun YANG, Xuelei HUANG, Hui LIU, Jingyan ZHANG a Shouwu GUO. Graphene Oxide as a Matrix for Enzyme Immobilization. *Langmuir* [online]. 2010, **26**(9), 6083-6085 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/la904014z. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la904014z>
- [143] LIU, Na, Fang LUO, Haoxi WU, Yinghui LIU, Chao ZHANG a Ji CHEN. One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. *Advanced Functional Materials* [online]. 2008, **18**(10), 1518-1525 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1002/adfm.200700797. ISSN 1616301x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200700797>
- [144] FENG, Xiao-Miao, Rui-Mei LI, Yan-Wen MA, Run-Feng CHEN, Nai-En SHI, Qu-Li FAN a Wei HUANG. One-Step Electrochemical Synthesis of Graphene/Polyaniline Composite Film and Its Applications. *Advanced Functional Materials* [online]. 2011, **21**(15), 2989-2996 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1002/adfm.201100038. ISSN 1616301x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201100038>
- [145] LIU, Sheng, Jinqing WANG, Jing ZENG, Junfei OU, Zhangpeng LI, Xiaohong LIU a Shengrong YANG. "Green" electrochemical synthesis of Pt/graphene sheet nanocomposite film and its electrocatalytic property. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, **195**(15), 4628-4633 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.024. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310002697>
- [146] ZHOU, Xufeng, Feng WANG, Yimei ZHU a Zhaoping LIU. Graphene modified LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for high power lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2011, **21**(10), 3353- [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1039/c0jm03287e. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm03287e>
- [147] YANG, Shiliu, Xufeng ZHOU, Jianguang ZHANG a Zhaoping LIU. Morphology-controlled solvothermal synthesis of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, **20**(37), 8086- [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1039/c0jm01346c. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm01346c>
- [148] TANG, Yufeng, Fuqiang HUANG, Hui BI, Zhanqiang LIU a Dongyun WAN. Highly conductive three-dimensional graphene for enhancing the rate performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode. *Journal of Power Sources* [online]. 2012, **203**, 130-134 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.011. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531102430X>

- [149] REDDY, Arava, Anchal SRIVASTAVA, Sanketh GOWDA, Hemtej GULLAPALLI, Madan DUBEY a Pulickel AJAYAN. Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application. *ACS Nano* [online]. 2010, **4**(11), 6337-6342 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/nn101926g. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn101926g>
- [150] LI, Yueming, Xiaojun LV, Jin LU a Jinghong LI. Preparation of SnO<sub>2</sub> - Nanocrystal/Graphene-Nanosheets Composites and Their Lithium Storage Ability. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2010, **114**(49), 21770-21774 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/jp1050047. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1050047>
- [151] CHEN, Dongyun, Ge JI, Yue MA, Jim LEE a Jianmei LU. Graphene-Encapsulated Hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Aggregates As a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2011, **3**(8), 3078-3083 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1021/am200592r. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am200592r>
- [152] JU, Bowei, Xianyou WANG, Chun WU, Xiukang YANG, Hongbo SHU, Yansong BAI, Weicheng WEN a Xin YI. Electrochemical performance of the graphene/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid as cathode for lithium-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2014, **584**, 454-460 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.098. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838813022615>
- [153] RAO, C. N. R., A. K. SOOD, K. S. SUBRAHMANYAM a A. GOVINDARAJ. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2009, **48**(42), 7752-7777 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1002/anie.200901678. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200901678>
- [154] BI, Hui, Fuqiang HUANG, Yufeng TANG, Zhanqiang LIU, Tianquan LIN, Jian CHEN a Wei ZHAO. Study of LiFePO<sub>4</sub> cathode modified by graphene sheets for high-performance lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2013, **88**, 414-420 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.050. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612016623>
- [155] WANG, Yan, Zhe-Sheng FENG, Jin-Ju CHEN a Chuan ZHANG. Synthesis and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites by solid-state reaction. *Materials Letters* [online]. 2012, **71**, 54-56 [cit. 2017-11-13]. DOI:

- 10.1016/j.matlet.2011.12.034. ISSN 0167577x. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X11014595>
- [156] WANG, Li, Haibo WANG, Zhihong LIU et al. A facile method of preparing mixed conducting LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics* [online]. 2010, **181**(37-38), 1685-1689 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.09.056. ISSN 01672738. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273810005709>
- [157] OH, Sei, Zhen-Dong HUANG, Biao ZHANG, Yang YU, Yan-Bing HE a Jang-Kyo KIM. Low temperature synthesis of graphene-wrapped LiFePO<sub>4</sub> nanorod cathodes by the polyol method. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(33), 17215- [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1039/c2jm33615d. ISSN 0959-9428. Dostupné z:  
<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm33615d>
- [158] DING, Y., Y. JIANG, F. XU, J. YIN, H. REN, Q. ZHUO, Z. LONG a P. ZHANG. Preparation of nano-structured LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites by co-precipitation method. *Electrochemistry Communications* [online]. 2010, **12**(1), 10-13 [cit. 2017-11-13]. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.10.023. ISSN 13882481. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248109005128>
- [159] YANG, Jinli, Jiajun WANG, Dongniu WANG et al. 3D porous LiFePO<sub>4</sub>/graphene hybrid cathodes with enhanced performance for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2012, **208**, 340-344 [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.032. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312003928>
- [160] SHI, Yi, Shu-Lei CHOU, Jia-Zhao WANG, David WEXLER, Hui-Jun LI, Hua-Kun LIU a Yuping WU. Graphene wrapped LiFePO<sub>4</sub>/C composites as cathode materials for Li-ion batteries with enhanced rate capability. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(32), 16465- [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1039/c2jm32649c. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm32649c>
- [161] GUO, Xiangke, Qi FAN, Liang YU et al. Sandwich-like LiFePO<sub>4</sub>/graphene hybrid nanosheets: in situ catalytic graphitization and their high-rate performance for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2013, **1**(38), 11534- [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1039/c3ta12422c. ISSN 2050-7488. Dostupné z:  
<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta12422c>
- [162] VOIRY, D., J. YANG, J. KUPFERBERG, R. FULLON, C. LEE, H. JEONG, H. SHIN a M. CHHOWALLA. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science* [online]. 2016, **353**(6306), 1413-1416 [cit. 2018-

- 01-29]. DOI: 10.1126/science.aah3398. ISSN 0036-8075. Dostupné z:  
<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aah3398>
- [163] PARK, Sungjin a Rodney RUOFF. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* [online]. 2009, **4**(4), 217-224 [cit. 2018-01-28]. DOI: 10.1038/nnano.2009.58. ISSN 1748-3387. Dostupné z:  
<http://www.nature.com/articles/nnano.2009.58>
- [164] ERICKSON, Kris, Rolf ERNI, Zonghoon LEE, Nasim ALEM, Will GANNETT a Alex ZETTL. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Advanced Materials* [online]. 2010, **22**(40), 4467-4472 [cit. 2018-01-28]. DOI: 10.1002/adma.201000732. ISSN 09359648. Dostupné z:  
<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201000732>
- [165] SU, Ching-Yuan, Yanping XU, Wenjing ZHANG, Jianwen ZHAO, Xiaohong TANG, Chuen-Horng TSAI a Lain-Jong LI. Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. *Chemistry of Materials* [online]. 2009, **21**(23), 5674-5680 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1021/cm902182y. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm902182y>
- [166] RADICH, James a Prashant KAMAT. Origin of Reduced Graphene Oxide Enhancements in Electrochemical Energy Storage. *ACS Catalysis* [online]. 2012, **2**(5), 807-816 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1021/cs3001286. ISSN 2155-5435. Dostupné z:  
<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs3001286>
- [167] WANG, Hailiang, Yuan YANG, Yongye LIANG, Joshua ROBINSON, Yanguang LI, Ariel JACKSON, Yi CUI a Hongjie DAI. Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium–Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Letters* [online]. 2011, **11**(7), 2644-2647 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1021/nl200658a. ISSN 1530-6984. Dostupné z:  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200658a>
- [168] LOH, Kian, Qiaoliang BAO, Priscilla ANG a Jiaxiang YANG. The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, **20**(12), 2277- [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1039/b920539j. ISSN 0959-9428. Dostupné z:  
<http://xlink.rsc.org/?DOI=b920539j>
- [169] PARK, Sungjin, Yichen HU, Jin HWANG et al. Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nature Communications* [online]. 2012, **3**(1), - [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1038/ncomms1643. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/ncomms1643>

- [170] LI, Xiaolin, Guangyu ZHANG, Xuedong BAI, Xiaoming SUN, Xinran WANG, Enge WANG a Hongjie DAI. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films. *Nature Nanotechnology* [online]. 2008, **3**(9), 538-542 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1038/nnano.2008.210. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nnano.2008.210>
- [171] XIN, G., T. YAO, H. SUN, S. SCOTT, D. SHAO, G. WANG a J. LIAN. Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers. *Science* [online]. 2015, **349**(6252), 1083-1087 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1126/science.aaa6502. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aaa6502>
- [172] EDA, Goki, Giovanni FANCHINI a Manish CHHOWALLA. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology* [online]. 2008, **3**(5), 270-274 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1038/nnano.2008.83. ISSN 1748-3387. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nnano.2008.83>
- [173] EDA, Goki, Yun-Yue LIN, Cecilia MATTEVI, Hisato YAMAGUCHI, Hsin-An CHEN, I-Sheng CHEN, Chun-Wei CHEN a Manish CHHOWALLA. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Advanced Materials* [online]. 2010, **22**(4), 505-509 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1002/adma.200901996. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200901996>
- [174] DREYER, Daniel, Sungjin PARK, Christopher BIELAWSKI a Rodney RUOFF. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2010, **39**(1), 228-240 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1039/B917103G. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B917103G>
- [175] LARCIPRETE, Rosanna, Stefano FABRIS, Tao SUN, Paolo LACOVIG, Alessandro BARALDI a Silvano LIZZIT. Dual Path Mechanism in the Thermal Reduction of Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2011, **133**(43), 17315-17321 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1021/ja205168x. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja205168x>
- [176] KOTAKOSKI, J., A. KRASHENINNIKOV a K. NORDLUND. Energetics, structure, and long-range interaction of vacancy-type defects in carbon nanotubes: Atomistic simulations. *Physical Review B* [online]. 2006, **74**(24), - [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.245420. ISSN 1098-0121. Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.245420>
- [177] BAGRI, Akbar, Cecilia MATTEVI, Muge ACIK, Yves CHABAL, Manish CHHOWALLA a Vivek SHENOY. Structural evolution during the reduction of

- chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry* [online]. 2010, **2**(7), 581-587 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1038/nchem.686. ISSN 1755-4330. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nchem.686>
- [178] LUO, Zhengtang, Ye LU, Luke SOMERS a A. JOHNSON. High Yield Preparation of Macroscopic Graphene Oxide Membranes. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2009, **131**(3), 898-899 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1021/ja807934n. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja807934n>
- [179] BECERRIL, Héctor, Jie MAO, Zunfeng LIU, Randall STOLTENBERG, Zhenan BAO a Yongsheng CHEN. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* [online]. 2008, **2**(3), 463-470 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1021/nn700375n. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn700375n>
- [180] WANG, Shuai, Priscilla ANG, Ziqian WANG, Ai TANG, John THONG a Kian LOH. High Mobility, Printable, and Solution-Processed Graphene Electronics. *Nano Letters* [online]. 2010, **10**(1), 92-98 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1021/nl9028736. ISSN 1530-6984. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl9028736>
- [181] VOIRY, Damien, Jacob KUPFERBERG, Raymond FULLON, Calvin LEE, Hu YOUNG JEONG, Hyeon SUK SHIN a Manish CHHOWALLA. *Supplementary Materials for High - quality graphene via microwave reduction of solution - exfoliated graphene oxide* [online]. b.r. [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1126/science.aah3398. Dostupné z: [www.sciencemag.org/cgi/content/full/science.aah3398/DC1](http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/science.aah3398/DC1)
- [182] ZHU, Yanwu, Shanthi MURALI, Meryl STOLLER, Aruna VELAMAKANNI, Richard PINER a Rodney RUOFF. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon* [online]. 2010, **48**(7), 2118-2122 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.02.001. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622310000990>
- [183] CHEN, Wufeng, Lifeng YAN a Prakriti BANGAL. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* [online]. 2010, **48**(4), 1146-1152 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.037. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309007726>
- [184] HU, Han, Zongbin ZHAO, Quan ZHOU, Yury GOGOTSI a Jieshan QIU. The role of microwave absorption on formation of graphene from graphite oxide. *Carbon* [online]. 2012, **50**(9), 3267-3273 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.005. ISSN

00086223. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311009389>
- [185] CALDERÓN, Cecilia, Jorge THOMAS, German LENER, Daniel BARRACO a Arnaldo VISINTIN. Electrochemical comparison of LiFePO<sub>4</sub> synthesized by a solid-state method using either microwave heating or a tube furnace. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2017, **47**(10), 1179-1188 [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.1007/s10800-017-1111-0. ISSN 0021-891x. Dostupné z:  
<http://link.springer.com/10.1007/s10800-017-1111-0>
- [186] WANG, Yong, Weiwei SUN a Hao LI. Microwave-assisted synthesis of graphene nanocomposites: recent developments on lithium-ion batteries. *Reports in Electrochemistry* [online]. 2015, **2015**(5), 1- [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.2147/RIE.S65118. ISSN 2230-4096. Dostupné z:  
<http://www.dovepress.com/microwave-assisted-synthesis-of-graphene-nanocomposites-recent-develop-peer-reviewed-article-RIE>
- [187] WANG, Zhaozhi, Haifu GUO a Peng YAN. A rapid microwave heating route to synthesize graphene modified LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite for rechargeable lithium-ion batteries. *Ceramics International* [online]. 2014, **40**(10), 15801-15806 [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.106. ISSN 02728842. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214011614>
- [188] LIM, Jinsub, Jihyeon GIM, Jinju SONG, Dang NGUYEN, Sungjin KIM, Jeonggeun JO, Vinod MATHEW a Jaekook KIM. Direct formation of LiFePO<sub>4</sub>/graphene composite via microwave-assisted polyol process. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **304**, 354-359 [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.069. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315305693>
- [189] YU, Feng, Lili ZHANG, Linfei LAI et al. High Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material via In-Situ Microwave Exfoliated Graphene Oxide. *Electrochimica Acta* [online]. 2015, **151**, 240-248 [cit. 2018-02-04]. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.11.014. ISSN 00134686. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468614021914>
- [190] WANG, Lei, Yudai HUANG, Rongrong JIANG a Dianzeng JIA. Preparation and characterization of nano-sized LiFePO<sub>4</sub> by low heating solid-state coordination method and microwave heating. *Electrochimica Acta* [online]. 2007, **52**(24), 6778-6783 [cit. 2018-02-14]. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.04.104. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468607006196>

- [191] WEI, Wei, Wei LV, Ming-Bo WU, Fang-Yuan SU, Yan-Bing HE, Baohua LI, Feiyu KANG a Quan-Hong YANG. The effect of graphene wrapping on the performance of LiFePO<sub>4</sub> for a lithium ion battery. *Carbon* [online]. 2013, **57**, 530-533 [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.01.070. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622313001036>
- [192] WU, Haixia, Guo GAO, Haijun YANG, Xuejiao ZHOU, Yan ZHANG a Shouwu GUO. Study of the Structure and Electrical Properties of Chemically Reduced Graphene/Polyvinyl Alcohol Composite Films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2013, **13**(3), 1752-1758 [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1166/jnn.2013.7122. ISSN 15334880. Dostupné z: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=1533-4880&volume=13&issue=3&spage=1752>
- [193] YAO, Fei, Fethullah GÜNEŞ, Huy TA et al. Diffusion Mechanism of Lithium Ion through Basal Plane of Layered Graphene. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2012, **134**(20), 8646-8654 [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1021/ja301586m. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja301586m>
- [194] TAKAMURA, Tsutomu, Koji ENDO, Lijun FU, Yuping WU, Kyeong LEE a Takatoshi MATSUMOTO. Identification of nano-sized holes by TEM in the graphene layer of graphite and the high rate discharge capability of Li-ion battery anodes. *Electrochimica Acta* [online]. 2007, **53**(3), 1055-1061 [cit. 2017-11-15]. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.03.052. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468607004264>
- [195] LIU, Yuanyue, Vasilii ARTYUKHOV, Mingjie LIU, Avetik HARUTYUNYAN a Boris YAKOBSON. Feasibility of Lithium Storage on Graphene and Its Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [online]. 2013, **4**(10), 1737-1742 [cit. 2017-11-16]. DOI: 10.1021/jz400491b. ISSN 1948-7185. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz400491b>
- [196] SU, Chang, Xidan BU, Lihuan XU, Junlei LIU a Cheng ZHANG. A novel LiFePO<sub>4</sub>/graphene/carbon composite as a performance-improved cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* [online]. 2012, **64**, 190-195 [cit. 2017-11-16]. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.01.014. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612000412>
- [197] WU, Guan, Yingke ZHOU a Zongping SHAO. Carbon nanotube and graphene nanosheet co-modified LiFePO<sub>4</sub> nanoplate composite cathode material by a facile polyol process. *Applied Surface Science* [online]. 2013, **283**, 999-1005 [cit. 2017-11-



- 16]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.059. ISSN 01694332. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213013706>
- [198] ZHANG, Yin, Wenchao WANG, Penghui LI, Yanbao FU a Xiaohua MA. A simple solvothermal route to synthesize graphene-modified LiFePO<sub>4</sub> cathode for high power lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2012, **210**, 47-53 [cit. 2017-11-16]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.007. ISSN 03787753. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312005460>
- [199] 806641 - Graphene nanoplatelets. *Sigma-Aldrich* [online]. 2018 [cit. 2018-05-15].  
Dostupné z:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/806641?lang=en&region=CZ>
- [200] ČECH, Ondřej, Josef MÁČA, Ladislav CHLADIL a Pavel ČUDEK. *Rentgenová difrakční spektroskopie pro studium interkalace*. FEKT VUT, 2018.
- [201] SVOBODA, Lukáš. *Vliv kalandrování na vlastnosti elektrod lithno-iontových baterií*. 2016.

## Seznam užitých zkratk

CB	uhlíkový materiál Carbon Black
CVD	chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition)
DMF	dimethylformamid
GNS	grafenové nanovrstvy (Graphene Nanosheets)
GO	grafen oxid
GtO	grafit oxid
HOPG	vysoce čistá a uspořádaná forma syntetického grafitu (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
HRTEM	transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
<i>in situ</i>	„na místě“, myšleno, že se něco je prováděno na jednom (původním) místě
LFP	lithno-železnatý-fosfát
LFP/C	kompozita lithno-železnatý-fosfát/uhlík
LFP/G	kompozita lithno-železnatý-fosfát/grafenový materiál
Li+	iont(y) lithia
LiFePO <sub>4</sub>	lithno-železnatý-fosfát
LPE	exfoliace grafenu v kapalně fázi (Liquid Phase Exfoliation)
MLG	vícevrstvý grafen (Multilayered Graphene)
MW-rGO	mikrovlnami redukovaný grafen oxid
NMP	rozpouštědlo methylpyrrolidon
PMMA	polymethylmethakrylát
PVDF	pojivo Polyvinylidene fluoride
rGO	redukovaný grafen oxid
SEI	rozhraní elektrolyt-elektroda (Solid Electrolyte Interface)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
SiC	karbid křemíku
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy)
TiC	karbid titanu
WRC	redukční párování pomocí wurtzitu (Wurtzite-type Reduction Coupling)

## Seznam obrázků

- Obr. 1.1: Grafen (nahore) jakožto základní struktura pro další uhlíkové alotropy: zleva fulleren, uhlíková nanotrubička a grafit [12]..... - 2 -
- Obr. 1.2: Názvosloví grafenových materiálů v závislosti na jejich rozměrech [12; 15; 17]. - 3 -
- Obr. 1.3: Pásový model závislosti energie (E) na hybnosti ( $k_x$ ,  $k_y$ ) pro odlišné typy materiálů, zleva: kov, polovodič, grafen a grafen s nenulovou šířkou zakázaného pásu [13]..... - 4 -
- Obr. 1.4: Znázornění grafenové hexagonální mřížky a podmřížky obsahující dva atomy uhlíku (A, B) na elementární buňku (vlevo) a pásová struktura grafenu s vyznačeným Diracovým bodem (vpravo) [27] ..... - 5 -
- Obr. 1.5: 3D zobrazení energetické pásové struktury grafenu – závislost energie (E) na hybnosti ( $k_x$ ,  $k_y$ ) s vyznačeným detailem pásové struktury v okolí Diracova bodu (K, K'), tzv. kuželovitá disperze, kde se protíná pás valenční (BV) a vodivostní (BC) [32]..... - 6 -
- Obr. 1.6: Pásová struktura grafenu znázorňující grafen bez defektů (pristine), elektronové (n-doped) a děrové (p-doped) dotování s ohledem na změnu Fermiho hladiny ( $E_F$ ) a pásová struktura vícevrstvého (bilayer) grafenu bez defektů (pristine) a s dotováním (doped) [33] ..... - 6 -
- Obr. 1.7: Závislost elektrického odporu ( $\rho$ ) několika vrstev grafenu na velikosti přiloženého napětí ( $V_g$ ) pro různé teploty ( $T= 5$  K, 70 K a 300 K od nejvyššího k nejnižšímu peaku), závislost vodivosti ( $\sigma$ ) vrstev grafenu na hodnotě napětí ( $V_g$ ) pro 77 K (vpravo nahore) a teplotní závislost koncentrace nosičů (vpravo) [1] ..... - 7 -
- Obr. 2.1: Porovnání některých užívaných metod výroby grafenu s ohledem na kvalitu grafenu (G), cenu metody (C), potenciál možnosti výroby ve velkém (S), čistotu (P) a výtěžnost (Y) dané metody [14]..... - 8 -
- Obr. 2.2: Nejčastěji užívané cesty produkce materiálů na bázi grafenu (GO, rGO, GO-kompozity a rGO-kompozity) pro užití jako elektrodové aktivní materiály v elektrochemických zdrojích proudu [14]..... - 10 -
- Obr. 2.3: Schematické znázornění struktur grafenu, grafen oxidu, redukovaného grafen oxidu (a) a postupná výroba z grafitu k redukovanému grafen oxidu (b) [75]..... - 13 -
- Obr. 2.4: Schematické znázornění katodického a anodického mechanismu exfoliace [87]- 14 -
- Obr. 2.5: Schéma aparatury pro chemickou depozici z plynné fáze [92]..... - 15 -
- Obr. 2.6: Proces depozice metodou CVD [28]..... - 16 -

Obr. 2.7: Schematické znázornění růstu grafenu na měděném substrátu metodou CVD: [97]...	17 -
<i>Obr. 2.8: Růst grafenu na waferu karbidu křemíku sublimací atomů křemíku [103] .....</i>	<i>- 18 -</i>
Obr. 2.9: HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy) znázornění grafenu rostlého z karbidu křemíku [105].....	- 19 -
Obr. 3.1: Schematické znázornění navrhovaného procesu výroby mikrostruktury LFP/G kompozitu [146].....	- 21 -
Obr. 3.2: Proces formace 3D porózní sítě pro LFP/grafen [159] .....	- 23 -
Obr. 3.3: Schematický náčrt přípravy kompozit LFP/G metodou růstu grafenu in situ na LFP [135].....	- 24 -
Obr. 3.4: Fotografie zobrazující vznik elektrických oblouků během vystavení předredukovaného GO mikrovlnnému záření [181].....	- 25 -
Obr. 3.5: Srovnání procentuálního zastoupení $sp^2$ atomů a obsahu uhlíkových atomů pro GO, rGO, MW-rGO, grafit a CVD grafen (vlevo) a hodnoty pohyblivosti nosičů MW-rGO (vpravo) [181].....	- 26 -
Obr. 3.6: SEM zobrazení LiFePO <sub>4</sub> /C (a) a grafenem modifikované LiFePO <sub>4</sub> /C (b) [187]-	29 -
Obr. 3.7: SEM zobrazení LFP/TEGO (b) a LFP/MEGO (c) [189].....	- 32 -
Obr. 3.8: Porovnání nabíjecích a vybíjecích charakteristik kompozit MW-2h, MW-5h, MW-8h a Far-5h .....	- 33 -
Obr. 3.9: Schematické znázornění difuze $Li^+$ ve směru kolmém na vrstvu grafenu a ve směru rovnoběžném s vrstvou grafenu, vpravo srovnání difuzního mechanismu vrstev s rozličnou úrovní defektů, šipky dolů znázorňují difuzi $Li^+$ skrz místa s defekty, vpravo jsou znázorněny relativní hodnoty difuzních koeficientů v rozličných směrech [193].....	- 34 -
Obr. 4.1: Schematické znázornění elektrochemické exfoliace grafenu [89].....	- 36 -
Obr. 4.2: Vzorky přírodního grafitu po 17 minutách aplikace napětí v roztoku H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a KOH .-	37 -
Obr. 4.3: Vzorky přírodního grafitu po 17 minutách aplikace napětí v roztoku H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	- 37 -
Obr. 4.4: Vzorky přírodního grafitu po jedné minutě a po 30 minutách elektrochemické exfoliace v roztoku LiClO <sub>4</sub> .....	- 38 -
Obr. 4.5: Rozštěpení a ulomení grafitové tuhy jakožto parazitní jevy elektrochemické exfoliace .....	- 39 -

Obr. 4.6: Rentgenová difrakční analýza grafenových materiálů .....	- 40 -
Obr. 4.7: XRD oxidovaného grafenového materiálu 806641 firmy Sigma-Aldrich (vlevo) a výchozího grafitového materiálu (vpravo) [199].....	- 41 -
Obr. 4.8: Schematické znázornění rozšiřování mezivrstev díky interkalaci aniontů a tomu odpovídající posun hlavních grafitových peaků rentgenového difrakčního spektra [200]...-	41 -
Obr. 4.9: Zvýrazněné oblasti hlavních peaků XRD definujících mechanismus exfoliace..	- 42 -
Obr. 4.10: SEM zobrazení grafitové tuhy jakožto výchozího materiálu exfoliace [200]....	- 43 -
Obr. 4.11: SEM zobrazení nedostatečně exfoliovaného grafitu (vlevo) a exfoliovaných grafenových šupinek (vpravo) [200].....	- 43 -
Obr. 4.12: SEM zobrazení grafenoidu 61A (vlevo) a 60B (vpravo).....	- 44 -
Obr. 4.13: SEM zobrazení grafenoidu Gopaz2 .....	- 45 -
Obr. 4.14: Rentgenová difrakční analýza grafenoidů 61A, 60B a Gopaz2 .....	- 45 -
Obr. 4.15: Testovací přípravek elektrochemického článku EL-CELL®ECC-Ref® [201].	- 47 -
Obr. 4.16: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky vzorku LFP/grafit - grafická závislost napětí ( $E_{we}$ ) na specifické kapacitě při 0,1 C až 0,5 C pro 28 cyklů.....	- 48 -
Obr. 4.17: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky vzorku LFP/grafen 61A - grafická závislost napětí ( $E_{we}$ ) na specifické kapacitě při 0,1 C až 0,5 C pro 6 cyklů .....	- 48 -
Obr. 4.18: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky vzorku LFP/grafen 60B - grafická závislost napětí ( $E_{we}$ ) na specifické kapacitě při 0,1 C až 0,5 C pro 18 cyklů .....	- 49 -
Obr. 4.19: Srovnání závislosti specifické kapacity na počtu cyklů při 0,1 C pro jednotlivé elektrodové kompozity .....	- 49 -
Obr. 4.20: Rentgenová difrakční analýza LFP/G 61A I. kompozit.....	- 51 -
Obr. 4.21: Rentgenová difrakční analýza lisovaných a nelisovaných LFP/G 61A I. kompozit..-	52 -
Obr. 4.22: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky vzorku LFP/grafen 61A - grafická závislost napětí ( $E_{we}$ ) na specifické kapacitě při 0,1 C pro 2 cykly.....	- 53 -
Obr. 4.23: SEM zobrazení vyrobeného žíhaného kompozitu LFP/Gs 5% II. několikavrstevného grafenu dekorovaného nanočásticemi $LiFePO_4$ [200] .....	- 54 -
Obr. 4.24: SEM zobrazení vyrobeného žíhaného kompozitu LFP/Gs 25% II. několikavrstevného grafenu dekorovaného nanočásticemi $LiFePO_4$ [200].....	- 54 -

Obr. 4.25: SEM zobrazení vyrobeného žíhaného kompozitu LFP/Gs 50% II. několikvrstevného grafenu dekorovaného nanočásticemi $\text{LiFePO}_4$ [200] .....	- 55 -
Obr. 4.26: Rentgenová difrakční analýza LFP/Gs II. kompozit.....	- 56 -
Obr. 4.27: Částečně rozpadlá peleta Batch 2 po vystavení mikrovlnnému záření .....	- 58 -
Obr. 4.28: Vzorek grafen 61A na vzduchu vystavený mikrovlnnému záření .....	- 58 -
Obr. 4.29: Rentgenová difrakční analýza LFP/G61A 5% I. MW kompozity vystavené mikrovlnnému ozařování a LFP/G61A 5% I. nevystavené mikrovlnnému ozařování. ....	- 60 -

## Seznam tabulek

Tab. 3.1: Přehled teplotní, výkonnostní a časové náročnosti vybraných postupů syntézy kompozit LFP/MW-rGO.....	- 28 -
Tab. 4.1: Kvantitativní složení kompozit LFP/Gs II. ....	- 55 -
Tab. 4.2: Kvantitativní složení kompozit žíhaných pomocí aktivního uhlí.....	- 61 -