

Abstrakt

Tato disertační práce se zabývá studiem různých uhlíkových materiálů pro zápornou elektrodu lithium iontových akumulátorů. Cílem práce je získat co nejvíce poznatků o těchto materiálech a navrhnout jejich možná zlepšení. V úvodní části, práce popisuje dosavadní poznatky o uhlíkových materiálech a jejich využití. V následujících částech práce je pojednáno o výrobě a optimalizaci složení elektrod a výběru uhlíkatého materiálu pro kapalné a gelové elektrolyty.

Abstract

The thesis deals with a study of the various carbon materials for negative electrode of lithium ion accumulators. The object of the work is to gain the most knowledge about these materials and to project their possible improvements. In the first part of the work is described the latest knowledge about carbon materials and their application. In the following parts of the work is handled about manufacture, optimization of composition of electrode and the choice of carbon material for liquid and gel electrolyte.

Klíčová slova

lithium, záporná elektroda, uhlík, grafit, nanotrubičky, galvanostatické měření, cyklická voltametrie, impedanční spektroskopie, mírná oxidace

Keywords

lithium, negative electrode, carbon, graphite, nanotube, galvanostatic measurement, cyclic voltametry, impedance spectroscopy, mild oxidation

Bibliografická citace díla:

Makovička, J. *Záporná elektroda lithných sekundárních článků – Doktorská práce.*
Brno 2008. Vedoucí Doktorské práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
FEKT VUT v Brně

Prohlášení

Prohlašuji, že svou doktorskou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího doktorské 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 doktorské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení §11 a následujících autorského zákona č.121/2000 Sb., včetně možných trestně právních důsledků vyplývajících z ustanovení §152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne.....

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji Doc. Ing. Marii Sedlaříkové CSc., za odborné vedení, rady a pomoc při řešení zadání disertační práce a Prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za pomoc při řešení teoretických a technických problémů.

Obsah

1. ÚVOD	6
2. ZÁKLADNÍ POJMY A PRINCIP ČINNOSTI ELEKTROCHEMICKÉHO ČLÁNKU.....	7
3. PRINCIP ČINNOSTI A SLOŽENÍ LI-ION AKUMULÁTORU.....	11
4. MĚŘICÍ METODY PRO KLASIFIKACI ELEKTROCHEMICKÝCH ZDROJŮ PROUDU.....	14
4.1 CYKlická VOLTAMETRIE.....	14
4.2 GALVANOSTATICKÁ METODA.....	16
4.3 IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE	16
4.4 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	17
4.5 METODA BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET).....	17
5. UHLÍKOVÉ MATERIÁLY PRO LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	19
5.1 GRAFITOVÉ MATERIÁLY.....	19
5.2 MĚKKÉ A TVRDÉ UHLÍKOVÉ MATERIÁLY	21
5.3 UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE	23
6. POSTUPY PRO ZLEPŠENÍ VLASTNOSTÍ UHLÍKOVÝCH MATERIÁLŮ	25
6.1 MÍRNÁ OXIDACE UHLÍKOVÝCH MATERIÁLŮ	25
6.1.1 Mírná oxidace pomocí plynů	25
6.1.2 Mírná oxidace pomocí vodných roztoků	29
6.2 MODIFIKACE POVRCHU GRAFITOVÝM MATERIÁLŮ.....	32
6.3 KOVOVÉ SLITINY PRO LI-ION BATERIE.....	33
6.3.1 Grafitové materiály s přídavkem křemíku.....	36
6.3.2 Negrafitové uhlíkové materiály s přídavkem křemíku	38
7. CÍLE DISERTACE.....	40
8. POUŽITÉ MATERIÁLY.....	41
8.1 UHLÍKATÉ MATERIÁLY	41
8.2 POJIVA	44
8.3 KAPALNÉ ELEKTROLYTY.....	45
8.4 GELOVÉ ELEKTROLYTY.....	46
9. PRACOVNÍ POSTUP	47
9.1 PŘÍPRAVA ELEKTROD.....	47
9.1.1 Alternativní přimíchání pojiva do uhlíkového materiálu	47
9.2 PŘÍPRAVA KAPALNÝCH ELEKTROLYTŮ	48
9.3 ELEKTROCHEMICKÁ MĚŘENÍ A APARATURA PRO MĚŘENÍ.....	48
9.4 PŘÍPRAVA MĚŘICÍ CELY NA MĚŘENÍ	49
9.5 OXIDACE UHLÍKOVÉHO MATERIÁLU V CO ₂ ATMOSFÉRE	50
9.6 OXIDACE UHLÍKOVÉHO MATERIÁLU V H ₂ O ₂	51
9.7 PŘÍPRAVA GELOVÉHO ELEKTROLYTU	51
10. NAMĚŘENÉ VÝSLEDKY	53
10.1 VLIV POJIVA NA CHOVÁNÍ ZÁPORNÉ UHLÍKOVÉ ELEKTRODY	53
10.1.1 Zhodnocení dílčích výsledků.....	56
10.2 VLIV TLAKU PŘI LISOVÁNÍ NA CHOVÁNÍ ZÁPORNÉ UHLÍKOVÉ ELEKTRODY.....	57

10.2.1 Zhodnocení dílčích výsledků.....	60
10.3 UHLÍKOVÉ MATERIÁLY	60
10.3.1 Saze A.....	60
10.3.2 ZHODNOCENÍ DÍLČÍCH VÝSLEDKŮ	62
10.3.3 Uhlíkové nanotrubičky	63
10.3.4 Zhodnocení dílčích výsledků.....	65
10.3.5 Expandovaný grafit.....	65
10.3.6 Zhodnocení dílčích výsledků.....	67
10.3.7 Přírodní grafit	68
10.3.8 Zhodnocení dílčích výsledků.....	71
10.4 MÍRNÁ OXIDACE V CO ₂	71
10.4.1 CR 5995.....	71
10.4.2 Zhodnocení dílčích výsledků.....	72
10.4.3 Expandovaný grafit.....	72
10.4.4 Zhodnocení dílčích výsledků.....	74
10.5 MÍRNÁ OXIDACE V H ₂ O	74
10.5.1 Expandovaný grafit.....	74
10.5.2 Zhodnocení dílčích výsledků.....	75
10.6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ RAMANOVÝCH SPEKTER	76
10.7 EXPANDOVANÝ GRAFIT V GELOVÉM ELEKTROLYTU.....	77
10.7.1 Zhodnocení dílčích výsledků.....	78
11. ZÁVĚR	79
12. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	81
13. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	83
14. SEZNAM PŘÍLOH.....	85
PŘÍLOHA A.....	86
PŘÍLOHA B.....	87
PŘÍLOHA C.....	88
PŘÍLOHA D.....	89

1. Úvod

Prudký rozvoj mikroelektroniky spojený s velkým rozšířením přenosných zařízení koncem sedmdesátých a hlavně osmdesátých let minulého století urychlil rozvoj napájecích zdrojů pro tyto zařízení a zároveň podpořil výzkum a vývoj výkonnějších zdrojů. Z počátku se od těchto zdrojů požadovala především dlouhá životnost při malém výkonu. Takovéto články sloužily především k napájení kalkulátorů, hodinek, apod. Postupem času bohužel rostly energetické nároky a na tento trend bylo nutno reagovat.

Rostoucí energetické požadavky si tedy vynutily nové vydatnější energetické zdroje. Článek Bockrise a jeho spolupracovníků, který popisoval elektrokatalytické vlastnosti interkalačních sloučenin oxidu wolframového, vyvolal vlnu zájmu o látky tohoto typu. Tyto interkalační sloučeniny se později ukázaly jako velmi vhodné látky k uchování a výrobě elektrické energie. Zbývalo tedy rozhodnout jakou interkalační sloučeninu zvolit. Vzhledem k faktu, že lithium je nejlehčí kov a jeho elektrochemický potenciál je nejvíce záporný a tudíž nabízí největší měrnou energii, volba zcela logicky padla na interkalační sloučeniny lithia.

Vznikly tak velmi perspektivní primární a sekundární lithiové články. Primární lithiové články umožňují pouze jedno vybití, zatímco sekundární umožňují opakované nabíjení a vybití. S současné době je výzkum a vývoj zaměřen v podstatě pouze na sekundární lithiové články. Vývoj a výzkum primárních lithiových článků je po teoretické stránce v podstatě dokončen.

Sekundární lithium-iontové články jsou především využívány v přenosných zařízeních, nicméně v současné době se s nimi počítá i pro napájení elektromobilů.

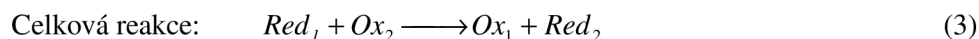
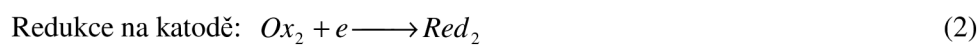
Nejvýraznějším problémem těchto akumulátorů je především vysoká cena, pro tento účel nízký počet cyklů (500-1000) a v neposlední době relativně pomalé dobíjení (2-3 h). K výhodám patří nulová produkce oxidu uhličitého při provozu stejně jako v případě palivových článků. Pokud je na výrobu a dobíjení li-ion akumulátoru použita energie z ekologických zdrojů (vodní, jaderná), dochází ke snížení celkových emisí CO₂ oproti fosilním palivům.

2. Základní pojmy a princip činnosti elektrochemického článku

Elektrochemie zahrnuje veškeré reakce, ve kterých je výsledkem působení elektrických sil chemická reakce a naopak, kde elektrická síla je generována chemickou reakcí [1].

Galvanický článek je elektrochemický článek, který generuje elektřinu jako výsledek spontánní chemické reakce uvnitř článku. Článek se skládá z dvou odlišných elektrod s elektronovou vodivostí ponořených v elektrolytu, který má iontovou vodivost. Na rozhraní mezi elektrodami a elektrolytem dochází v důsledku průchodu proudu k chemické reakci. Tento druh reakce je znám jako redoxní reakce a dochází zde k přenosu elektronů vnějším obvodem z jedné elektrody na druhou.

Redoxní reakce se skládá ze dvou reakcí. Dochází zde k oxidaci na anodě (rov.1) a následně k redukci na katodě (rov.2).



Každé z těchto reakcí přísluší standardní elektroodový potenciál E^0 , který je vyjádřen rovnicí 4.

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{zF} \quad (4)$$

ΔG = standardní volná Gibbsova energie [J]

z = počet vyměněných elektronů v redoxní reakci

F = Faradayova konstanta [96487 C. mol⁻¹]

Standardní elektroodový potenciál není možné změřit u konkrétní elektrody sám o sobě a musí být proto vždy vztažen k referenční elektrodě. Pro tyto účely se obvykle používá standardní vodíková elektroda (teplota 25 °C a stejná aktivita oxidovaných a redukovaných složek, což v případě vodíku znamená koncentraci vodíkových iontů silné kyseliny rovnou 1 mol/l a tlak vodíku 1 atmosféru).

V případě, že podmínky nejsou standardní je nutno použít k výpočtu potenciálu reakce poločlánku Nerstovu rovnici (rov. 5).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5)$$

R = molární plynová konstanta 8,314 41 [J.K⁻¹.mol⁻¹]

T = termodynamická teplota [K]

a_{ox} = aktivita oxidované složky

a_{red} = aktivita redukované složky

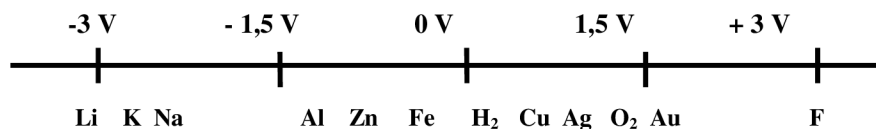
Napětí článku se spočítá z elektrodových potenciálů obou reakcí na kladné a záporné elektrodě. Celkové napětí je tedy rovno odečtením potenciálu na záporné elektrodě od potenciálu kladné elektrody (rov. 6).

$$U^0 = E^{0+} - E^{0-} \quad (6)$$

U^0 = celkové napětí [V]

E^{0+} = potenciál kladné elektrody [V]

E^{0-} = potenciál záporné elektrody [V]



obr 1. Osa standardních elektrodových potenciálů

Na obr.1 jsou uvedeny standardní elektrodové potenciály pro různé prvky. Teoreticky je tedy možné vytvořit článek Li-F s napětím 6 V. Bohužel fluor i lithium je vysoce reaktivní a fluor navíc silně toxický takže využití fluoru nepřipadá v úvahu. V praxi je lithium relativně málo chemicky aktivní, protože je vázáno ve sloučeninách.

K hodnocení elektrochemických systémů se používají následující kritéria:

Nábojová kapacita:

Nábojová kapacita je odvozena z Faradayova zákona elektrolýzy a je rovna celkovému náboji získaného chemickou reakcí z článku.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt = n z F \quad (7)$$

Q = nábojová kapacita [Ah]

n = počet molů látky účastnících se elektrochemické reakce

Teoretická měrná (nábojová) kapacita

Teoretická měrná (nábojová) kapacita je nábojová kapacita, která je přepočtená na hmotnost reagujících látek (aktivních akumulátorových hmot).

$$q_t = \frac{nzF}{\sum_i m_i} \quad (8)$$

q_t = teoretická měrná nábojová kapacita [Ah.kg⁻¹]

m_i = hmotnost látek vstupujících do reakce [kg]

Teoretická měrná energie

Teoretická měrná energie vyjadřuje množství elektrické energie na jednotku hmotnosti, kterou je akumulátor schopen dodat.

$$w_{mt} = \frac{nzFU^0}{\sum_i m_i} \quad (9)$$

w_{mt} = teoretická měrná energie [Wh.kg⁻¹]

Teoretická hustota energie

Teoretická hustota energie popisuje množství elektrické energie na jednotku objemu.

$$w_{vt} = \frac{nzFU^0}{\sum_i V_i} \quad (10)$$

V_i = objem látek vstupujících do reakce [dm⁻³]

Měrný výkon

Měrný výkon popisuje schopnost akumulátoru dodat výkon na jednotku hmotnosti.

$$P_m = \frac{IU^0}{\sum_i m_i} \quad (11)$$

P_m = měrný výkon [$\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$]

I = proud tekoucí vnějším obvodem baterie [A]

Výkonová hustota

Výkonová hustota popisuje schopnost akumulátoru odevzdat výkon vztažený na jednotku objemu.

$$P_v = \frac{IU^0}{\sum_i V_i} \quad (12)$$

P_v = měrný výkon [$\text{W} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Ireversibilní nábojová kapacita

Ireversibilní nábojová kapacita popisuje snížení kapacity baterie za konkrétní cyklus.

$$\text{Ireversibilní nábojová kapacita} = (Q_{nab} - Q_{vyb} / Q_{nab}) \quad (13)$$

Ireversibilní nábojová kapacita [Ah]

Tato veličina má význam především pro uvádění lithiového článku do prvního cyklu a vyjadřuje tvorbu usazenin na povrchu záporné elektrody..

Coulombická účinnost

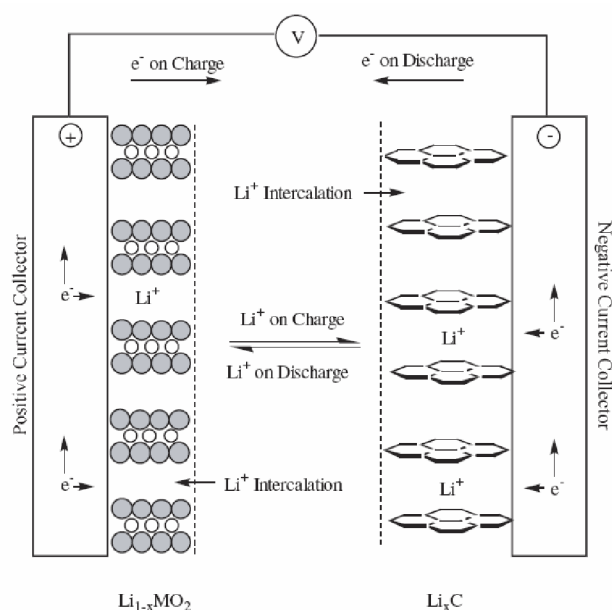
Coulombická účinnost je vztah mezi nabíjecí a vybíjecí nábojovou kapacitou.

$$CE = \frac{Q_{vyb}}{Q_{nab}} \cdot 100 \quad (14)$$

CE = Coulombická účinnost [%]

3. Princip činnosti a složení Li-ion akumulátoru

Každá Li-ion¹ baterie se skládá, nepočítáme-li konstrukční prvky, ze tří částí: kladné, záporné elektrody a iontově vodivého elektrolytu. Obě elektrody jsou tvořeny tzv. interkalačními hostitelskými látkami, v nichž elektrochemická reakce probíhá pouze jako vkládání resp. odnímání iontů lithia ze struktury (rovnice 15,16,17). Typické hostitelské látky pro Li-ion baterie jsou zobrazeny na obr.2 [1].



obr.2 Princip činnosti Li-ion akumulátoru (převzato z [1])

Proudovorná reakce, která probíhá na kladné a záporné elektrodě Li-ion baterie :



Souhrnná proudovorná reakce je vyjádřena následovně:



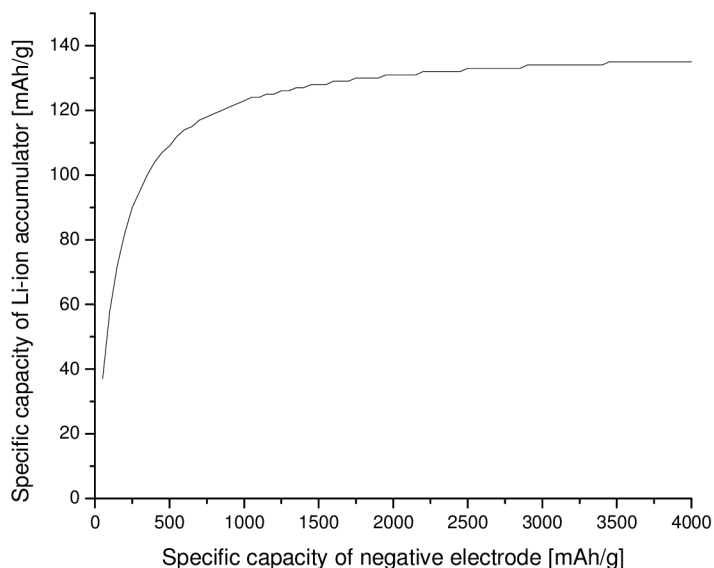
¹ Prof. Jiří Vondrák razí český termín „lithno-iontové baterie“ vycházející z českého chemického názvosloví.

Z předchozích rovnic vyplývá, že elektrolyt zde plní pouze funkci iontového vodiče a do proudotvorných reakcí nezasahuje. Proto Li-ion baterie potřebuje pouze velmi malé množství elektrolytu. Tento fakt se výraznou měrou podílí na vysoké měrné energii Li-ion baterií (např. na rozdíl od olovených akumulátorů).

Kladná elektroda je nejčastěji tvořena oxidy kovů jako jsou LiCoO_2 , LiNiO_2 a LiMn_2O_2 . Jak u LiCoO_2 tak u LiNiO_2 dochází často k částečné substituci Ni a Co za jiné kovy, a proto je pro tyto vrstevnaté materiály vhodné uvádět složení ve tvaru $\text{Li}(\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{Al}_b\text{Ti}_c\text{Mg}_d)\text{O}_2$. Měrná nábojová kapacita těchto materiálů je limitována na cca 140 Ah/kg, což znamená, že např. u LiCoO_2 se pouze polovina lithia účastní proudotvorné reakce. Pokud je oxid kovu ochuzen o lithium více stává se silně nestabilním. To může být důsledkem příliš intenzivního nabíjení. Tyto materiály vykazují napětí cca 4 V proti kovovému lithiu.

Poměrně nedávno se objevil další kladný elektrodový materiál LiFePO_4 , který vykazuje měrnou kapacitu kolem 170 mAh/g spolu s napětím 3,5 V proti kovovému lithiu. Parametry podobné vrstevnatému LiCoO_2 s tím rozdílem, že LiFePO_4 je možno používat v masovějším měřítku z důvodu omezených zásob kobaltu. Je to tedy ideální materiál pro elektromobily.

V počátcích devadesátých let sloužilo jako záporná elektroda v sekundárních člancích podobně jako v primárním kovové lithium. Nicméně i přes bezkonkurenční měrnou kapacitu lithia (3860 Ah/g) bylo jeho praktické použití problematické. Na lithné elektrodě se hlavně při vyšších proudech tvořily dendrity, které mohly protrhnout separátor a vyvolat zkrat. Mimoto kovové lithium vykazovalo špatnou cyklovatelnost a bylo proto k rozumné životnosti akumulátoru používat jeho velký nadbytek. Z těchto důvodů se od používání kovového lithia opustilo.



obr.3 Závislost měrné kapacity Li-ion akumulátoru na měrné kapacitě záporné elektrody (kladná elektroda 140 mAh/g)

Jako perspektivní náhrada kovového lithia se ukázaly uhlíkaté materiály, které nabízí nízkou cenu, akceptovatelnou kapacitu, vysokou životnost a především vyšší bezpečnost ve srovnání s kovovým lithiem. Nejčastěji jsou používané uhlíkové materiály na bázi grafitu, který má měrnou kapacitu blízkou složení LiC_6 (350 mAh/g).

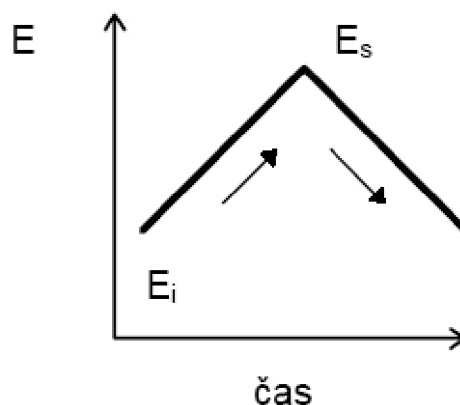
Měrná kapacita grafitu je tedy o řád nižší než kovového lithia. V praxi se to však takto výrazně neprojeví, jak názorně ukazuje obr.3, protože celková měrná kapacita Li-ion akumulátoru je výrazněji ovlivněna měrnou kapacitou kladné elektrody. Ze zmíněného grafu rovněž vyplývá, že používání záporných hmot s vyšší měrnou kapacitou než cca 1000 mAh/g se výrazněji neprojeví na celkové kapacitě Li-ion akumulátoru.

Hledání vhodnějšího uhlíkového materiálu pro Li-on baterie je v současnosti docela obtížné. Stovky uhlíkových materiálů jsou komerčně k dispozici, jmenovitě např. saze, uhlíková vlákna, přírodní i syntetický grafit. Dále jejich struktura může být upravena dopanty (Si, S, B, P), které mohou výrazně zlepšovat vlastnosti materiálu. V poslední době se dostávají do popředí zájmu tzv. nanomateriály, jejichž aplikace pro anody Li-ion baterií vypadá perspektivně.

4. Měřicí metody pro klasifikaci elektrochemických zdrojů proudu

4.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie patří k základním metodám používaným ke zkoumání elektrodoových pochodů v elektrochemii. Na pracovní elektrodu se přivádí napěťový impuls ve tvaru rovnoramenného trojúhelníku (obr. 4) [2], který má definovanou strmost jako změnu napětí za jednotku doby (rov.18). Hodnoty E_i a E_s na obr.4 určují minimální a maximální hodnotu přiloženého napětí. Tyto hodnoty nám udávají potenciálové okno a k jejich vhodnému zvolení je nutné znát stabilní potenciálové okno použitého elektrolytu.



obr. 4: Pilovitý průběh přiloženého napětí (převzato z [2])

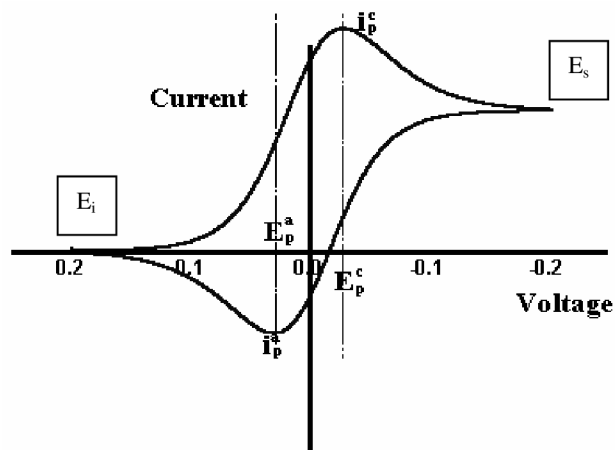
$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (18)$$

$$v = \text{strmost} [\text{V} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Při měření pomocí cyklické voltametrie se používá tří elektrodové zapojení, kde se napětí měří mezi pracovní a referenční elektrodou a proud protéká mezi pracovní a proti elektrodou. Tento způsob eliminuje vliv odporu elektrolytu a samotných elektrod.

Výstupem cyklické voltametrie je katodická anodická křivka viz. obr.5 [3] pro roztok obsahující pouze jednu reagující složku. Počáteční napětí E_i je nastaveno na klidový potenciál daného systému (bezprůdný stav). Na anodické větvi grafu nulový proud postupně roste, až k hodnotě dané kinetikou reakce začne elektrochemická redukce oxidované složky na redukovanou. Tím se roztok v bezprostředním okolí elektrody o oxidovanou složku postupně ochuzuje a proud po dosažení maxima (I_{pa})

klesá. Na katodické větvi voltamogramu dochází k procesu opačnému. Ten spočívá v postupné oxidaci redukované formy na oxidovanou. Na voltamogramu proto pozorujeme dvě charakteristická maxima proudu (píky).



obr. 5: Katodicko anodická křivka – voltamogram (převzato z [3])

Podmínky pro vratnou elektrochemickou reakci:

1) Napěťový rozdíl mezi oběma píky je:

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{2.3RT}{zF} = \frac{59}{n} mV \quad (19)$$

$$T = 293 \text{ K}$$

2) Poměr obou píku je:

$$\left| \frac{i_p^c}{i_p^a} \right| = 1 \quad (20)$$

(platí přesně jen pokud difusní koeficienty obou složek jsou stejně velké)

3) Napěťový rozdíl je nezávislý na strmosti

4) Oba proudové píky klesají s druhou odmocninou strmosti

V případě ireverzibilního děje se oba píky navzájem vzdalují až jeden z nich postupně vymizí. Ze vzdálenosti píků v závislosti na strmosti lze určit rychlostní konstantu elektrodového děje.

4.2 Galvanostatická metoda

V případě galvanostatického měření se nastaví mezi pracovní elektrodou a protielektrodou konstantní proud a sleduje se napěťová odezva. Nastavením polarity proudu na pracovní elektrodě se dosáhne buď redukce nebo oxidace. Redoxní reakce probíhá v předem určeném potenciálovém okně. Pomocí této metody lze zjistit řadu důležitých charakteristik testovaného systému jako například měrnou kapacitu, coulombickou účinnost a případně střední napětí článku, což nám cyklická voltametrie neumožní.

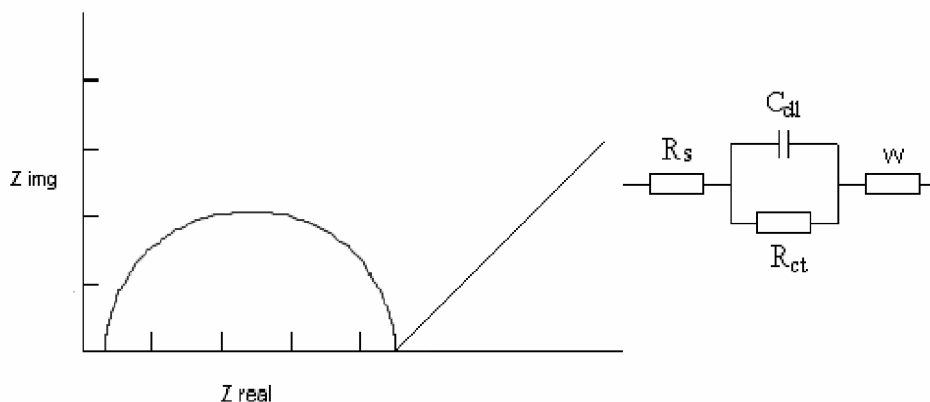
Podobně jako u cyklické voltametrie se i zde s výhodou využívá tří elektrodové měření.

4.3 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie zkoumá daný systém vkládáním malého napěťového (o amplitudě nejvýše 10 mV) pulsu harmonického průběhu při konstantním stejnosměrném napětí a sleduje proudovou odezvu systému.

U proudové odezvy je sledována jak velikost tak fázový posuv. Základní impedanční spektrum je složeno s polokruhu a z chvostu při nízkých kmitočtech. Polokruh zahrnuje kinetické pochody a je zobrazen jako paralelní spojení kondenzátoru a rezistoru. Chvost představuje difúzní pochody a v obvodu je znázorněn jako Warburgova impedance (platí právě pro sklon polopřímky 45°).

Popsaný obvod je vyobrazen na obr.6. Posunutí grafu doprava na ose Z_{real} je způsobeno odporem R_s elektrolytu. Z této hodnoty je tedy možné snadno stanovit vodivost použitého elektrolytu. Hodnota C_{dl} určuje kapacitu elektrodové dvojvrstvy, což je často využito k výpočtu kapacity superkondenzátoru na bázi elektrické dvojvrstvy. A konečně hodnota R_{ct} představuje odpor elektrod a rozhraní elektroda elektrolyt.



obr.6 Impedanční graf a jeho náhradní obvod systému

4.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie umožňuje zjistit druhy vazeb mezi atomy v konkrétní látce.

Fotony dopadající na molekulu materiálu jsou z převážné většiny pružně odraženy a nemění se proto u nich energie (vlnová délka). U malého množství fotonů ($1 \text{ z } 10^7$), ale dochází k nepružné srážce a z toho plyne, že jejich energie resp. vlnová délka se mění. Nepružně odražený foton má většinou nižší energii resp. delší vlnovou délku než dopadající.

Mechanismus, který vede k tvorbě nepružné srážky fotonu s molekulou je nazýván Ramanův jev a je způsoben odchylkou v elektrickém dipólu molekuly. Nepružný Ramanův odraz způsobuje změnu oscilační energie molekul. Rozdíl v energii dopadajícího a nepružně odraženého fotonu je roven oscilační energii odražené molekuly a nazývá se Ramanův posuv viz. rovnice 21.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{dop}} - \frac{1}{\lambda_{odr}} \quad (21)$$

$$\bar{\nu} = \text{Ramanův posuv} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

$$\lambda_{dop} = \text{vlnová délka dopadajícího fotonu} \quad [\text{cm}]$$

$$\lambda_{odr} = \text{vlnová délka odraženého fotonu} \quad [\text{cm}]$$

Graf intenzity odraženého světla v závislosti na Ramanovu posunu se nazývá Ramanovým spektrem.

4.5 Metoda Brunauer-Emmett-Teller (BET)

BET teorie se používá pro měření povrchů pevných látek a je založena na zákonu adsorpce molekul plynu na povrchu pevné látky. Samotná teorie je postavena na třech základních předpokladech:

- 1) molekuly plynu jsou adsorbovány na pevné látce ve více vrstvách
- 2) nedochází k žádné interakci mezi jednotlivými adsorbovanými vrstvami
- 3) pro každou adsorbovanou vrstvu platí Langmuirova teorie o jednomolekulové adsorpční vrstvě

Výsledkem je rovnice:

$$\frac{1}{a[(p_0/p)-1]} = \frac{c-1}{a_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{a_m c} \quad (22)$$

p_0 = parciální tlak plynu [Pa]

p = tenze nasycených par [Pa]

a = látkové množství adsorbovaného plynu na gram látky

a_m = látkové množství adsorbovaného plynu na gram látky pro jednomolekulovou vrstvu [mol]

c = BET konstanta

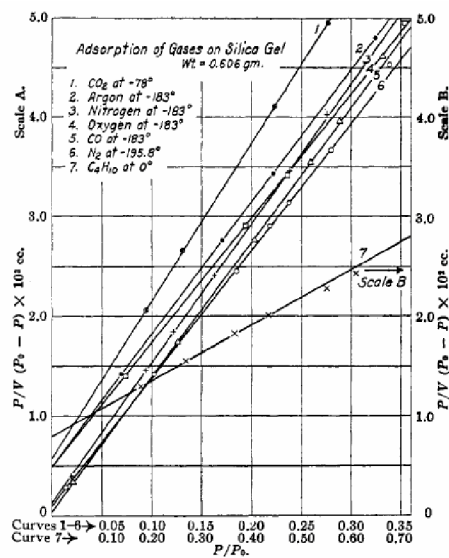
Z průběhu změřené adsorpční izotermy (obr.7) [4] plynu na konkrétní látce a využitím rovnice 22, z které lze určit parametr a_m , můžeme vztah pro měrný povrch formulovat jako:

$$S_m = N_a a_m A_m \quad (23)$$

S_m = měrný povrch [m^2/g]

N_a = Avogadrova konstanta [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]

A_m = plocha připadající na 1 molekulu plynu [m^2]



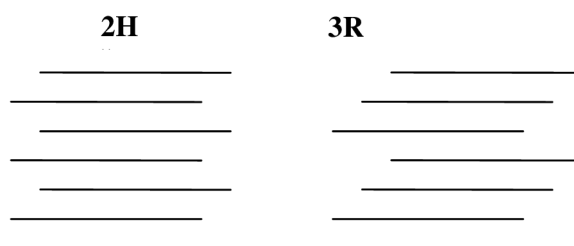
obr.7 Adsorpční izotermy pro různé plyny (převzato z [4])

5. Uhlíkové materiály pro lithium-iontové akumulátory

5.1 Grafitové materiály

Interkalační schopnost grafitu pro lithné ionty byla objevena v roce 1955 [5]. Jednalo se o čistě chemický způsob interkalace lithia.. Nicméně elektrochemický způsob vkládání Li iontů do grafitové struktury byl objeven v roce 1976 [6]. Od té doby byl grafit považován za perspektivní materiál, nicméně řada problémů spojená s především s nevhodnými elektrolyty jeho komerční nasazení posunula až na rok 1994.

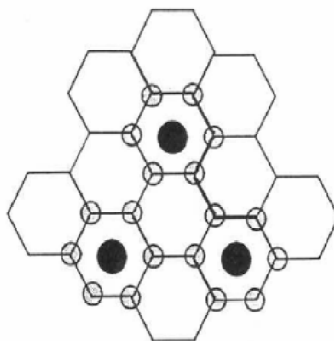
Je dobře známo, že se grafit skládá z rovinných hexagonálních vrstev uhlíkových atomů podobajícím se medovému plástvím (obr.1), které jsou složeny ze dvou fází: 2H fáze a 3R fáze. Fáze 2H je tvořena dvěma vrstvami, které jsou oproti sobě posunuty a vytváří ABAB... uspořádání (obr. 2). V případě 3R fáze jsou oproti sobě posunuty tři vrstvy a vzniká tedy ABCABC... uspořádání (obr.2). Vzdálenost mezi uhlíkovými atomy (0.142 nm) i mezi jednotlivými vrstvami (0.336 nm) je stejná pro obě fáze.



obr.8 Schématické znázornění 2H a 3R fáze

Fáze 2H představuje majoritní část v grafitových materiálech, zatímco 3R fáze zabírá cca 5-20 % podíl. Stabilita 3R fáze je nižší a při teplotách nad 2000 °C přechází do 2H uspořádání.

Ve struktuře grafitu jsou atomy lithia umístěné ve středu šestiúhelníku mimo působení Van der Waalových sil (obr.9 [7]). Při ideálním uspořádání připadá jeden atom lithia na šest atomů uhlíku, což znamená měrnou kapacitu 372 mAh/g. Avšak kromě 2H a 3R fáze grafit obvykle obsahuje ještě přechodnou turbostratickou fázi. Turbostratické vrstvy jsou sice rovnoběžné s vrstvami 2H resp. 3R fáze, ale jsou náhodně natočené či posunuté oproti ostatním vrstvám. Ve výsledku tyto turbostratické vrstvy snižují výrazně měrnou kapacitu. Tato problematika je podrobně popsána v [8].



obr.9 Umístění lithných iontu v grafitové struktuře (převzato z [7])

Vztah, který počítá měrnou kapacitu grafitu s turbostratickou fází je následující [8]:

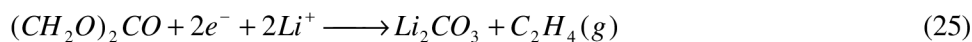
$$C_{total} = 372x\left(1 - \frac{P_{3R}}{3}\right) + 372(1-x)\left(1 - \frac{P_{2H}}{2}\right) (mAh / g) \quad (24)$$

kde x představuje podíl 3R fáze

P_{3H} , P_{2H} značí podíl turbostratických vrstev v 3R resp. 2H fázi

Parametry P_{3H} a P_{2H} byly zjištěny pomocí rentgenové difrakce. Uvedený vztah byl vyzkoušen na cca 20 různých grafitových materiálech a vykazoval téměř shodné výsledky s naměřenými hodnotami [8]. Přestože je zjištění měrné kapacity pomocí této metody rychlé a jednoduché je bohužel nutno říci, že bez elektrochemického měření se neobejdeme, neboť kromě měrné (reversibilní) kapacity potřebujeme znát ireversibilní kapacitu, životnost v cyklech, příp. Coulombickou účinnost.

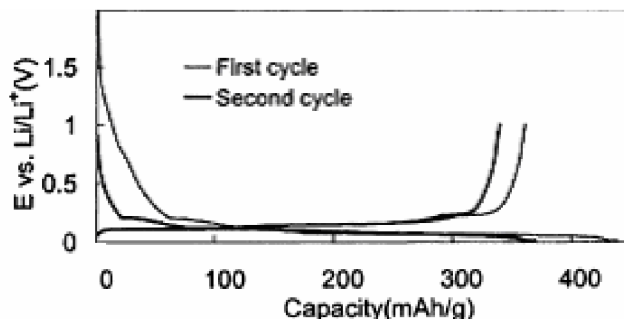
Ireversibilní kapacita je obecně u uhlíkových materiálů spojena s tvorbou iontově vodivého, ale elektronově nevodivého polymerního filmu SEI (solid-electrolyte-interface) na povrchu uhlíkové elektrody. Polymerní film (SEI) se skládá rozkladných produktů elektrolytu jako např. EC (rov.25,26) [9]. Stabilita polymerního filmu (SEI) určuje stabilitu a životnost uhlíkové elektrody.



Použití grafitových materiálů v Li-ion bateriích bylo právě pozdrženo formováním příliš tlusté polymerní vrstvy (SEI) na povrchu grafitu v tehdy hojně používaném propylen karbonátu. Docházelo v podstatě k pronikání propylen karbonátu mezi grafénové vrstvy a k následnému rozpadu grafitové struktury [10]. Tyto nesnáze se podařilo překonat pomocí jiných rozpouštědel jako například ethylen karbonátu (EC), dietylní karbonátu (DEC) či dimethyl karbonátu (DMC), které vytváří tenkou, avšak dostatečně stabilní polymerní film na povrchu grafitové elektrody.

Z grafitových materiálů se nejčastěji používá přírodní grafit především kvůli vysoké ceně syntetického grafitu a jeho bezproblémové dostupnosti. Typická vybíjecí a nabíjecí charakteristika přírodního grafitu je zobrazena na obr.10 [11]. Je z ní jasné patrné, že grafit vykazuje nízké napětí (0.1-0.2 V) vůči kovovému lithiu, čímž umožňuje dosahovat vysokých napětí Li-ion baterií.

Obecně grafitové materiály trpí poměrně nízkou reversibilní kapacitou. A k jejich nevýhodám se dá v podstatě počítat pouze jejich kapacita omezená na složení LiC_6 .



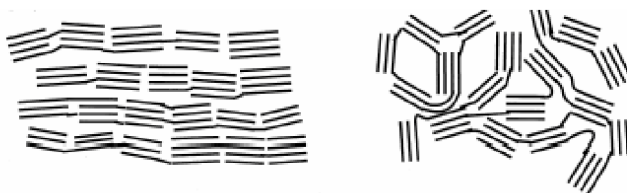
obr. 10 Vybíjecí a nabíjecí charakteristiky přírodního grafitu při konstantním proudu C/25 (převzato z [11])

5.2 Měkké a tvrdé uhlíkové materiály

Měkký uhlík a tvrdý uhlík je tvořen podobně jako grafit z grafénových vrstev, které jsou na rozdíl od grafitu náhodně navrstveny (turbostraticky). Měkký uhlík je možno při teplotách nad 2000 °C přeměnit na grafit., zatímco tvrdý uhlík není možné grafitizovat ani při teplotách nad 3000 °C.

Výchozí materiál rozhoduje o tom, jestli vznikne měkký nebo tvrdý uhlík. Měkký uhlík může být připraven pyrolýzou např. z ropy, uhlí, zatímco pro tvrdý uhlík se používají např. rostlinná vlákna či různé druhy pryskyřic.

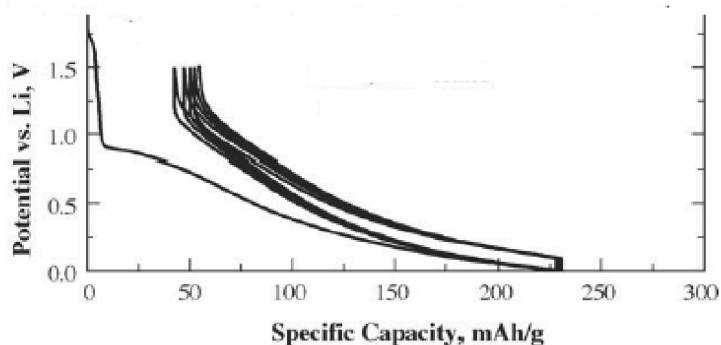
Struktura z obou materiálů je zobrazena na obr.11 [12]



obr.11 Vlevo měkký uhlík a vpravo tvrdý uhlík (převzato z [12])

Měkký uhlík se vzhledem k nízké reversibilní kapacitě (<300 mAh/g) [12] a vysokému napětí během vybíjení nenabízí v podstatě žádné výrazné výhody oproti grafitu a jeho použití je proto pouze sporadické. Jeho typické vlastnosti jsou zobrazeny na obr.12 [13].

Střední napětí daného materiálu je přibližně 0,5 V vůči kovovému lithiu. Na druhou stranu materiál vykazuje akceptovatelnou ireverzibilní kapacitu 20 % a poměrně slušnou stabilitu při cyklování a v neposlední řadě je daný materiál kompatibilní s širokou škálou organických rozpouštědel na rozdíl od grafitových materiálů.

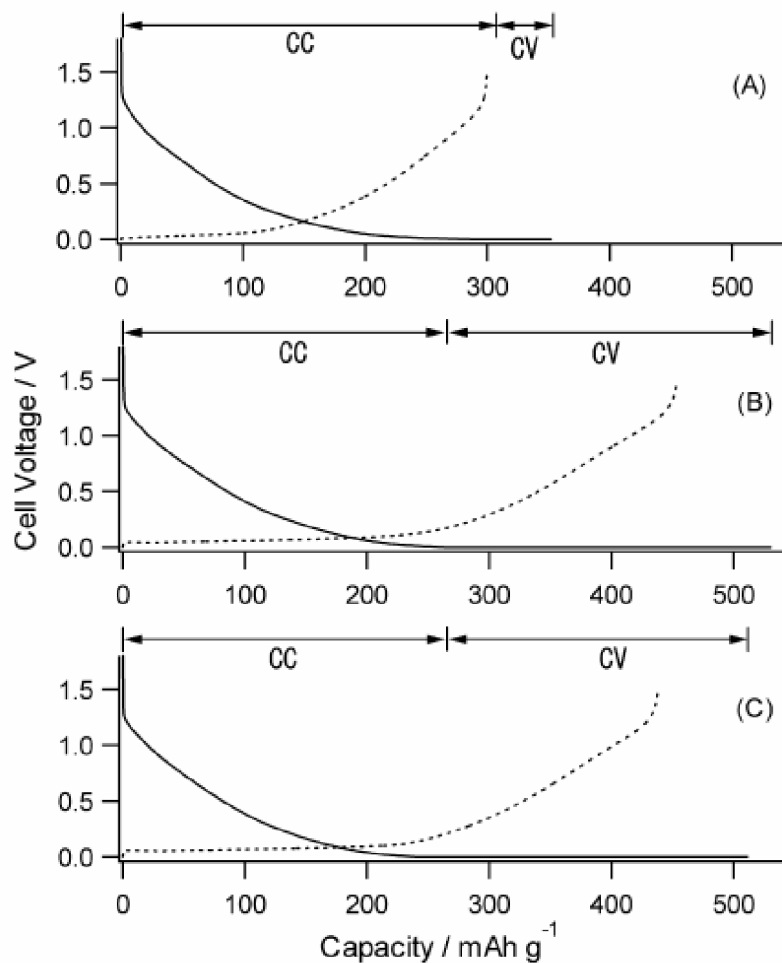


obr.12 Vybíjecí a nabíjecí charakteristiky měkkého uhlíku (převzato z [13])

Nové materiály sice vykazují vysokou reversibilní kapacitu (600 mAh/g), ale bohužel i vysokou ireverzibilní kapacitu (800mAh/g) [14].

Podobné elektrochemické vlastnosti má i tvrdý uhlík, jehož typický napěťový profil při vybíjení a nabíjení je zobrazen na obr.13 [15], kde uvedené materiály byly připraveny z ropy při odlišných podmínkách [15], proto vykazují rozdílné parametry.

Střední napětí je podobné jako v případě měkkého uhlíku cca 0,5 V vůči kovovému lithiu. K jeho největší výhodě patří především jeho kompatibilita s atraktivním, mrazu vzdorným (bod tání -55 °C) a levným elektrolytem na bázi PC [16].

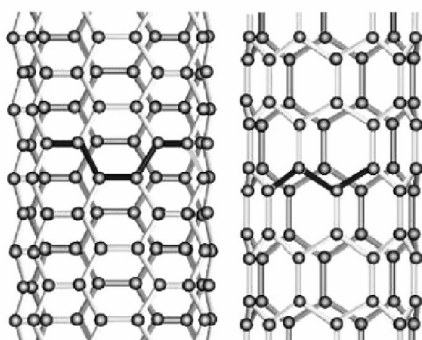


obr. 13 Vybíjecí a nabíjecí charakteristiky tvrdého uhlíku (CC- vybíjení konstantním proudem , CV- vybíjením konstantním napětím) (převzato z [15])

Tyto materiály obsahují hodně pórů, které přispívají k reversibilní kapacitě, proto může být jejich kapacita vyšší než udává rovnice 24.

5.3 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky se dělí podle několika hledisek. Buď na základě konfigurace jsou rozděleny na tři typy : křeslo, cikcak viz. obr.14 [17] a chirální nanotrubičky. Často se také dělí podle počtu stěn a to na jedностěnné a víceštěnné.

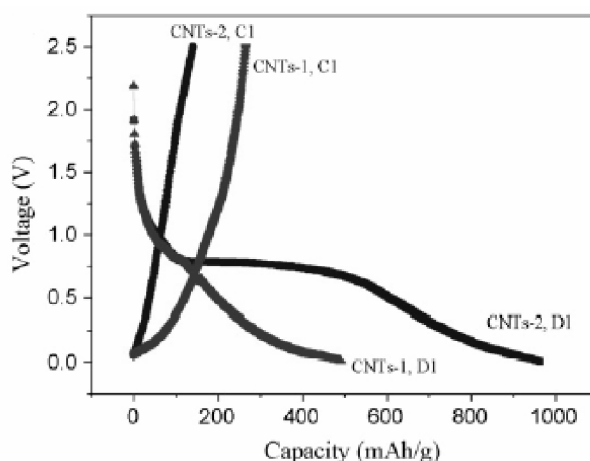


obr.14 Vpravo uspořádání cikcak a vlevo křeslo (převzato z [17])

Typická nanotrubička má průměr 1-10 nm a délku několik mikrometrů. Obecně velkou nevýhodou nanotrubic, při použití jako záporné elektrody, je jejich opravdu velký měrný povrch až 1000 m²/g, který vede k vysoké ireverzibilní kapacitě způsobené vytvořením polymerní vrstvy na povrchu.

Typické výsledky pro uhlíkové nanotrubičky jsou ukázány na obr.15 [18]. Byly zde použity krátké a dlouhé uhlíkové nanotrubičky. Krátké uhlíkové nanotrubičky vykazovaly poměrně malý měrný povrch a to 8 m²/g, kdežto dlouhé uhlíkové nanotrubičky dosahovaly 150 m²/g .

Výsledky jasně ukazují, že vysoký měrný povrch způsobuje vysokou ireverzibilní kapacitu. Je však nutno dodat, že i v případě krátkých nanotrubic s malým měrným povrchem nebylo dosaženo nijak uspokojivých výsledků. Materiál, který má střední napětí cca 0,8 V vůči lithiu a měrnou kapacitu 250 mAh/g spolu s nízkou počáteční coulombickou účinností (40 %) není proto vhodný kandidát pro Li-ion akumulátory.



obr.15 Vybíjecí a nabíjecí charakteristiky pro uhlíkové nanotrubičky (převzato z [18])

Zatím se nanotrubičky jeví jako zajímavá vodivá přísada pro kladnou elektrodu [19]. Nanotrubičky zde nahrazují saze a výrazně zvyšují soudržnost elektrody.

6. Postupy pro zlepšení vlastností uhlíkových materiálů

6.1 Mírná oxidace uhlíkových materiálů

První zmínky o této zajímavé metodě spadají do poloviny roku 1996 [20]. Bylo prokázáno u grafitového materiálu, že mírná oxidace může zlepšit jeho klíčové elektrochemické vlastnosti pro Li-ion akumulátory.

Hlavní účinky mírné oxidace jsou převážně připisovány dvěma působením:

tvorbou nanokanálek resp. mikropórů

vytvořením vrstvy oxidů na povrchu

Tvorba nanokanálek přispívá k zlepšené interkalaci lithia do materiálu a vrstva oxidů snižuje rozklad elektrolytu a tudíž snižuje tloušťku polymerního filmu (SEI) na povrchu elektrody. V konečném důsledku reversibilní kapacita v prvním cyklu roste spolu s coulombickou účinností a naopak ireversibilní kapacita klesá. Rovněž materiál vykazuje výrazně vyšší proudovou zatížitelnost.

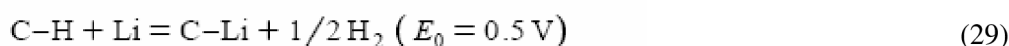
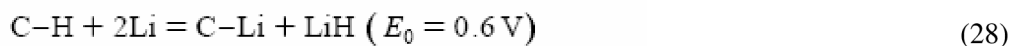
Nicméně mírná oxidace může na druhou stranu grafitový materiál znehodnotit pokud není provedena řádně. Příliš prudká oxidace poškodí povrch uhlíkového materiálu, což bylo dokumentováno [20].

Později byly otestovány různé grafitové materiály a podobná zlepšení byla pozorována. Stupeň zlepšení je nicméně velmi závislý na použitém grafitovém materiálu.

6.1.1 Mírná oxidace pomocí plynů

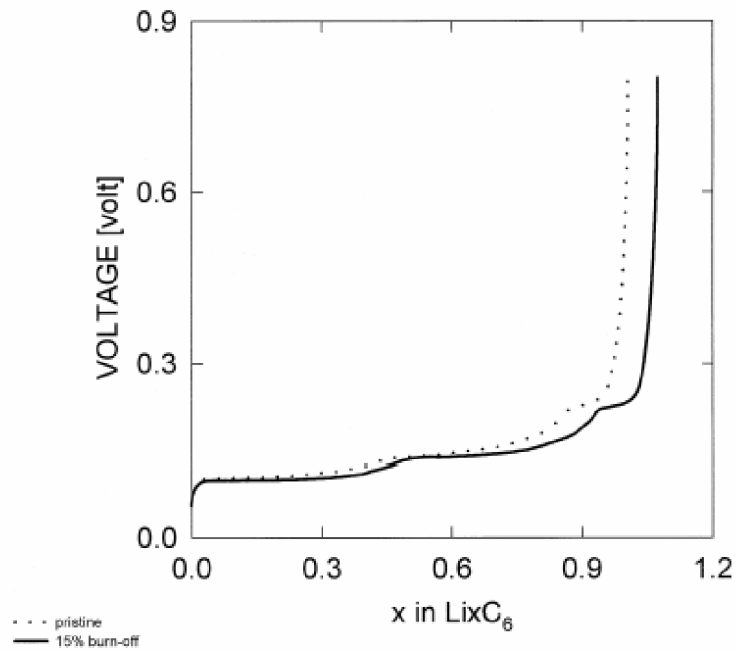
Oxidace pomocí kyslíku byla provedena C.Menachemem [21,22]. Byl použit přírodní grafit NG 7 – Kasai Coke, který byl oxidován na vzduchu při teplotě 550 °C po dobu 30 minut. Reversibilní kapacita výchozího materiálu byla rovná teoretické hodnotě pro grafit (372 mAh/g). Po oxidaci materiál vykazoval reversibilní kapacitu dokonce 402 mAh/g (obr.16) [22].

Takto vysoká kapacita může být zdůvodněna následujícími reakcemi [22]:



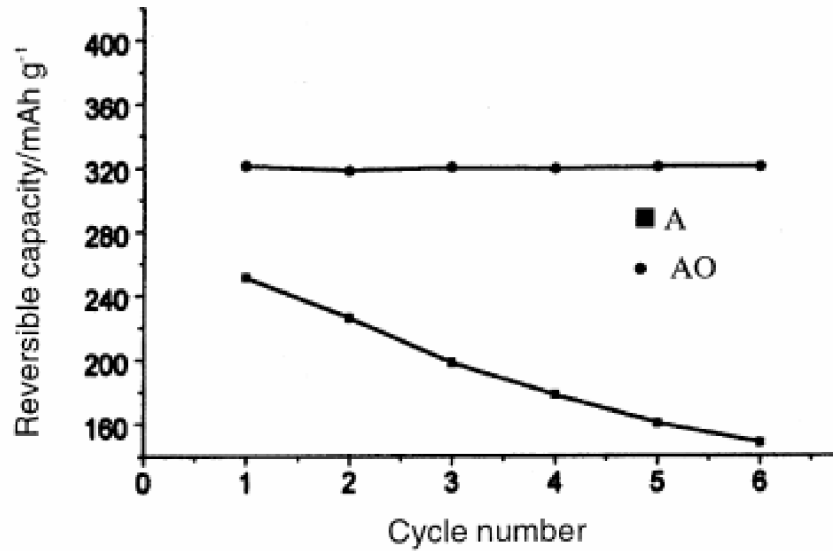
Jako nejpravděpodobnější vysvětlení se předpokládá, že atomy lithia jsou vázány ke krajním uhlíkovým atomům a tak zvyšují reverzibilní kapacitu (rov.27). Toto vysvětlení nebylo dosud exaktně ověřeno.

Kromě zvýšené reversibilní kapacity došlo i ke výraznému snížení ireverzibilní kapacity a to o 25 % (z 120 mAh/g na 90 mAh/g).



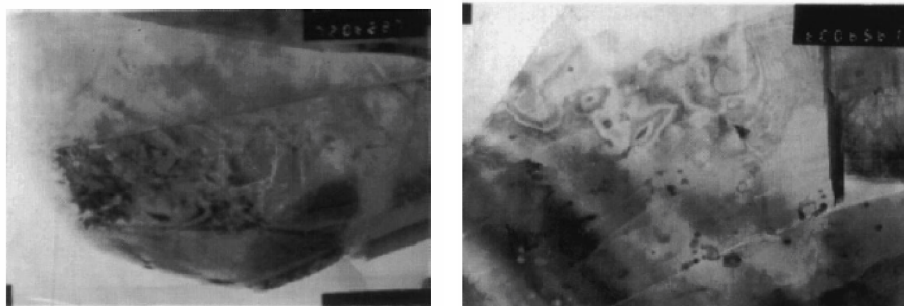
obr.16 Vliv mírné oxidace v kyslíkové atmosféře na reversibilní kapacitu grafitu NG 7 (plná čára – oxidovaný grafit, tečkovaná čára – výchozí grafit (převzato z [22]))

Zajímavé výsledky s oxidací pomocí kyslíku dosáhl také Wu [23]. I v tomto případě se jednalo o přírodní grafit.



obr. 17 Vliv mírné oxidace v kyslíkové atmosféře na reversibilní kapacitu přírodního grafitu (kruh – oxidovaný grafit, čtverec – výchozí grafit) (převzato z [23])

Oxidovaný grafit vykazoval mnohem lepší cyklovatelnost a zároveň vyšší reverzibilní kapacitu než původní materiál (321 mAh/g proti 251 mAh/g) (obr.17). Došlo také ke zvýšení coulombické účinnosti z 64 % na 80 %.

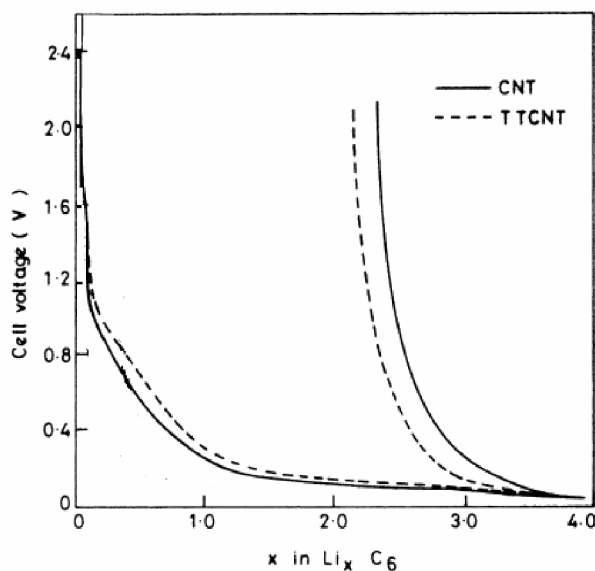


obr.18 HRTEM : oxidovaný grafit – napravo, výchozí grafit – nalevo (převzato z [23])

Na obr.18 v případě grafitu po oxidaci jsou vidět různé mikropóry a nanokanálky, které přispívají k reversibilní kapacitě a usnadňují interkalaci v daném materiálu.

Na uvedených případech je dobře vidět, že s různými grafitovými materiály je dosahováno diametrálně odlišných výsledků. Obecně by se dalo říci, že čím horší jsou výchozí parametry grafitu tím je vliv oxidace v kladném slova smyslu výraznější.

Mimo grafitu byly také podniknuty pokusy v oxidaci uhlíkových nanotrubic [24] na vzduchu za zvýšené teploty. Na obr.19 vidíme zvýšenou reversibilní kapacitu v případě oxidovaných nanotrubic (z 581 mAh/g na 620 mAh/g). Coulombická účinnost rovněž vzrostla (z 57 % na 60 %), což je spojeno zákonitě s mírným poklesem ireversibilní kapacity.



obr.19 První cyklus nanotrubic před a po oxidaci (CNT- nanotrubiice před oxidací, TTCNT – nanotrubiice po oxidaci) (převzato z [24])

Nicméně i přes vysokou reverzibilní kapacitu po oxidaci uhlíkové nanotrubičky vykazují příliš vysokou ireverzibilní kapacitu pravděpodobně v důsledku vysokého měrného povrchu, na kterém dochází k vytváření polymerního filmu (SEI). Praktické využití uhlíkových nanotrubiček pro Li-ion akumulátory je proto stále problematické.

Pro oxidaci je možno použít kromě kyslíku i oxid uhličitý. K zajímavým výsledkům došla vědecká skupina kolem Buga [25]. V této práci došlo k přímému srovnání oxidace jak pomocí oxidu uhličitého tak kyslíku a proto jsou závěry uvedené práce velice poučné.

Předně je nutno si uvědomit, že oxid uhličitý je slabší oxidant než kyslík a proto se při oxidaci používají vyšší teploty. Obecně platí, že při oxidaci pomocí kyslíku se využívají teploty cca 400 – 500 °C ,zatímco pro oxid uhličitý je teplota nastavena obvykle na cca 800 – 1000 °C .

Výsledky výše uvedené práce jsou zobrazeny v tab.1 jedná se o oxidovaný

cycle number	C_d (Ah kg ⁻¹)	C_c (Ah kg ⁻¹)	Efficiency (%)
(a) Untreated			
1	339	406	83.1
2	339	359	94.2
3	340	356	95.4
4	340	350	97.6
(b) After "cleaning" in Ar at 1000°C			
1	336	404	83.4
2	336	357	94.5
3	338	354	95.5
4	340	351	97.4
(c) After Ar-cleaning and subsequent gas treatment with CO ₂ ^b			
1	401	336	83.8
2	354	336	94.9
3	348	333	95.7
4	344	336	97.7
(d) After Ar-cleaning and subsequent gas treatment with CO ₂ ^c			
1	344	401	88.3
2	349	368	96.6
3	352	362	97.3
4	349	357	98.1
(e) After Ar-cleaning and subsequent gas treatment with O ₂ ^d			
1	349	405	88.7
2	351	362	97.1
3	349	358	97.5
4	349	354	98.9
(f) After Ar-cleaning and subsequent gas treatment with O ₂ ^e			
1	323	397	80.1
2	320	352	91.0
3	320	346	94.0
4	318	340	94.6

^b At $T_2 = 500^\circ\text{C}$ for $t_2 = 15$ min
^c At $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ for $t_2 = 15$ min
^d At $T_2 = 420^\circ\text{C}$ for $t_2 = 15$ min
^e At $T_2 = 420^\circ\text{C}$ for $t_2 = 60$ h.

tab. 1 Vliv mírné oxidace na vlastnosti grafitu (převzato z [25])

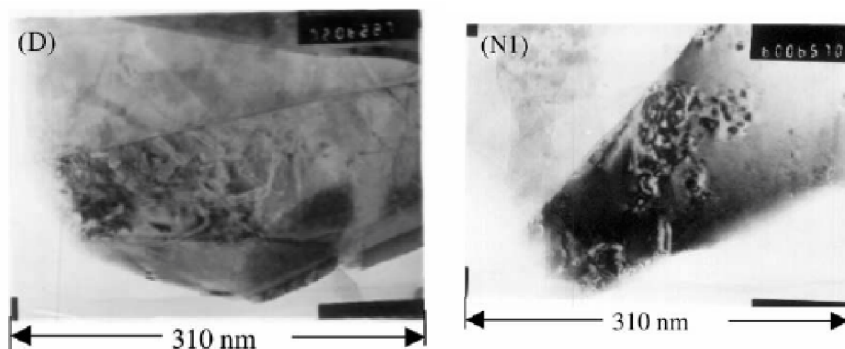
grafit Timrex sfg 44 . Kromě oxidovaných vzorků grafitu je v tabulce vidět i čištěný grafit v argonové atmosféře. V výsledků je patrné, že samotné čištění grafitu nemění vlastnosti grafitu, a proto se jeho využití sporné. Oxidované vzorky vypadají nepochybně lépe a je zde patrné výrazné zlepšení v počáteční coulombické účinnosti. Pokud jde o srovnání obou oxidačních činidel jak kyslíku tak oxidu uhličitého, tak jsou zde dosaženy téměř identické hodnoty pro vzorky (d) a (e). V tomto případě můžeme tvrdit, že obě oxidační činidla jsou stejně vhodná pro mírnou oxidaci grafitu.

Výhody kyslíku jsou především v jeho snadné dostupnosti. Na druhou stranu si musíme uvědomit, že při oxidaci kyslíkem je nutno přesně nastavit parametry oxidace jinak může dojít přílišné oxidaci materiálu viz. vzorek (f) . Oxid uhličitý má inverzní výhody a nevýhody v porovnání s kyslíkem. Vhodnost oxidačního činidla je zapotřebí upravit pro konkrétní aplikaci.

6.1.2 Mírná oxidace pomocí vodných roztoků

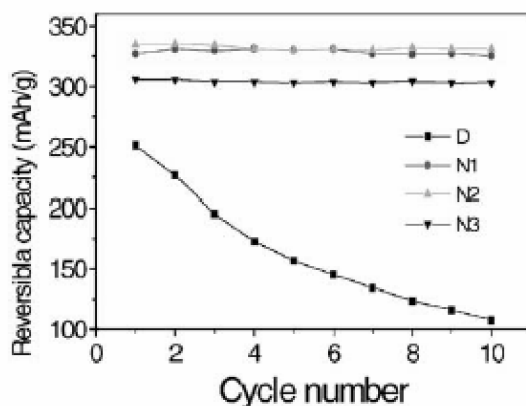
Oxidační činidla v kapalném stavu přinášejí podobná zlepšení jako plynná oxidační činidla. Avšak narušují od plynných oxidačních činidel poskytují kapalná oxidační činidla rovnoměrnější a reprodukovatelnější výsledky v důsledku faktu, že oxidace probíhá mezi pevnou a kapalnou fází. Dále je nutno připomenout, že redukce u kapalných oxidačních činidel probíhá na rozdíl od plynných oxidačních činidel za relativně nízkých teplot 20 - 100 °C.

Za vhodné činidlo lze požadovat kyselinu dusičnou (HNO_3), kterou byl oxidován přírodní grafit [26]. Materiál po oxidaci vykazuje podobné změny jako při oxidaci na vzduchu za zvýšené teploty. Na obr.20 [26] vidíme zvýšené množství pórů a nanokanálek po oxidaci.



obr.20 HRTEM: původní grafit – vlevo , oxidovaný grafit HNO_3 – vpravo (převzato z [26])

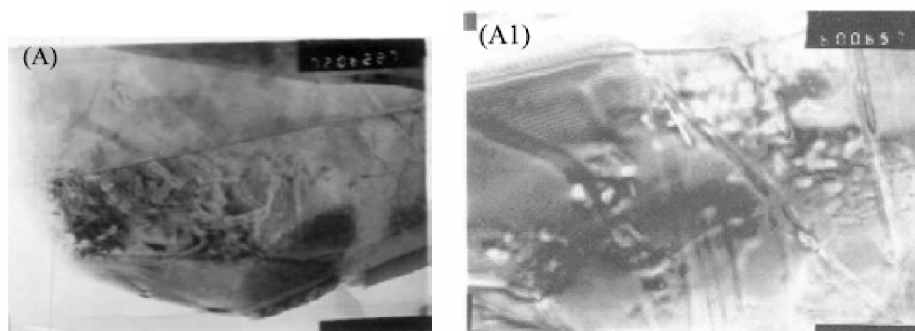
Výsledky grafitu před oxidací a po oxidaci jsou zobrazeny na obr.21 [26]. Vzorek po oxidaci kromě zřetelně vyšší kapacity vykazuje také zřetelně vyšší cyklovací kapacitu. Navíc oxidace přinesla zřetelně vyšší coulombickou účinnost v prvním cyklu z 64 % na 88 %. Je zde vidět navíc vliv teploty oxidačního činidla na chování grafitu. Grafitové materiály oxidované při teplotě 20 °C a 60 °C vykazují velmi podobné výsledky, zatímco vzorek oxidovaný při teplotě 100 °C mírně zaostává. Tento fakt dokazuje nezbytnost korektního nastavení parametrů oxidace.



obr.21 Vliv mírné oxidace v HNO_3 na reversibilní kapacitu přírodního grafitu (N1 – oxidovaný grafit při 20°C , N2 – oxidovaný grafit při 60°C , N3 – oxidovaný grafit při 100°C , D – výchozí grafit) (převzato z [26])

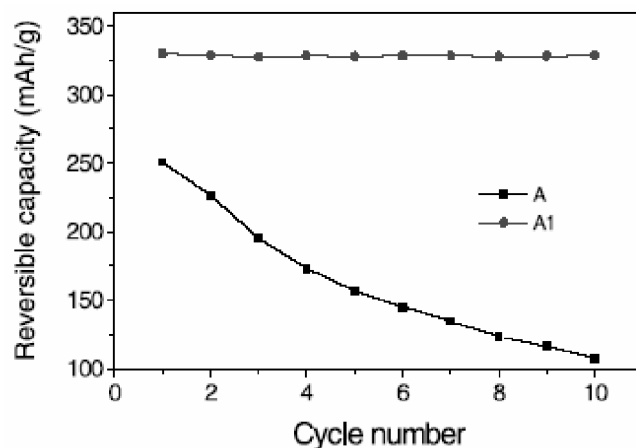
Z praktického hlediska se nejčastěji jako oxidačním činidlo zvažuje peroxid vodíku (H_2O_2), který je jako jeden z mála oxidačních činidel šetrný k životnímu prostředí.

Vhodnost H_2O_2 byla prokázána opět na přírodním grafitu v [27]. Opět působení oxidačního činidla vytvořilo rozličné nanokanálky a mikropóry, jak je vidět na obr.22 [27]. Tvorba nanokanálků je častější než v případě oxidačního činidla HNO_3 .



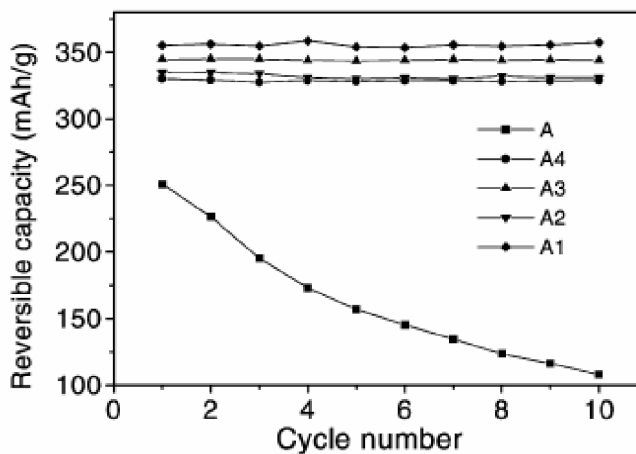
obr.22 HRTEM: původní grafit – vlevo, oxidovaný grafit H_2O_2 – vpravo (převzato z [27])

Výsledky grafitu vykazují opět zlepšení po všech stránkách viz. obr.23 [27]. Reversibilní kapacita vzrostla z 251 mAh/g na 330 mAh/g. Ireversibilní kapacita v důsledku tvorby SEI klesla z 51 mAh/g na 30 mAh/g. Došlo také ke zvýšení coulombické účinnosti z 64 % na 80 %. Výrazně byla rovněž zlepšena cyklovatelnost materiálu. Z uvedených výsledků plyne, že H_2O_2 je vysoce vhodné a environmentálně šetrné oxidační činidlo.



obr.23 Vliv mírné oxidace v H₂O₂ reversibilní kapacitu přírodního grafitu (A1-oxidovaný grafit A– výchozí grafit) (převzato z [27])

Kromě H₂O₂ a HNO₃ byla zkoumána i jiná oxidační činidla [28], a to (NH₄)₂S₂O₈ a Ce(SO₄)₂. Pro výše uvedená oxidační činidla jsou výsledky uvedeny na obr.24. Všechna oxidační činidla zajišťují dostatečnou stabilitu materiálu při cyklování. Jako nejlepší oxidační činidlo vychází (NH₄)₂S₂O₈, které spolu s HNO₃ a Ce(SO₄)₂ bohužel není příznivé pro životní prostředí. Pro praktické použití zbývá pouze H₂O₂.



obr. 24 Vliv oxidačních činidel na reversibilní kapacitu přírodního grafitu: A (bez oxidace), A1 ((NH₄)₂S₂O₈), A2 (HNO₃), A3 (Ce(SO₄)₂) a A4 (H₂O₂) (převzato z [28])

6.2 Modifikace povrchu grafitovým materiálů

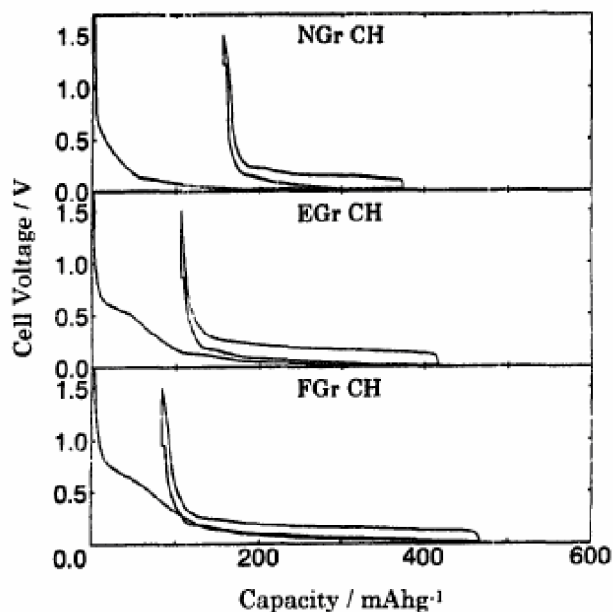
Použitelnost surového přírodního grafitu je poměrně omezená, proto se musí surový materiál dále upravovat.

Mezi perspektivní techniky pro zlepšení elektrochemických vlastností grafitu patří expanze přírodního grafitu. Tento proces probíhá ve dvou stupních. V prvním se vytvoří interkalační sloučenina grafitu s kyselinou sírovou(dusičnou) a ve druhém stupni se kyselina z materiálu vytěsňuje. Dojde v podstatě k oddělení jednotlivých vrstev materiálu. Při úplném oddělení by materiál dosáhl měrného povrchu asi $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. V praxi je dosahováno cca $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ viz.tab.2 [29].

označení	Zbytkový SO_3 [%]	Specifický povrch $[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	Růst povrchu expanzí
EG - A	0,020	68,61	254 krát
EG - B	0,055	21,05	23 tkrát
EG - PM - P	0,175	42,22	103 krát

tab.2 Vlastnosti různých typů expandovaného grafitu (převzato z [29])

Tento postup zlepšuje elektrochemické vlastnosti širokému spektru přírodních grafitů jak bylo prokázáno v [30].



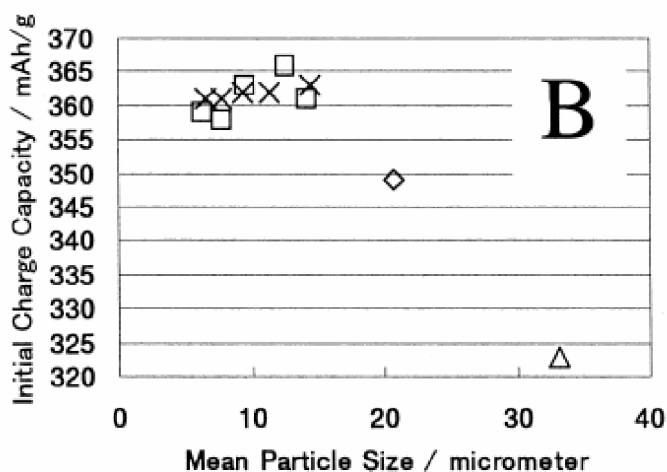
obr.25 První cyklus přírodního grafitu (NGrCH- původní grafit, EGrCH – expandovaný grafit, FGrCH – expandovaný grafit rozemletý ultrazvukem) (převzato z [30])

Reversibilní kapacitu takto modifikovaného grafitu vidíme na obr.25 [30]. Původní grafit dosahuje 219 mAh/g, zatímco expandovaný grafit dosahuje již 349 mAh/g a expandovaný grafit rozemletý ultrazvukem dokonce 370 mAh/g. Ireversibilní kapacita vycházela v pořadí původní grafit, expandovaný grafit a ultrazvukem mletý expandovaný grafit na cca 160 mAh/g , 110 mA/g a 90 mAh/g . Z uvedených výsledků plyne, že uvedená technika je velice vhodná pro modifikaci přírodního grafitu.

Podobných výsledků jako v případě expandovaného grafitu může být dosaženo pomocí různých typů mlýnů. Slibné výsledky byly publikovány v [31]. Jako výchozí materiál byl zde opět zvolen přírodní grafit, který byl rozemlet v proudovém mlýnu. Výsledky jsou zobrazeny na obr.26 [31].

Se snižováním rozměrů částic rostla reversibilní kapacita. Mletý grafit vykazoval cca o 20 % vyšší kapacitu než původní. Měrný povrch grafitových částic se přitom zvětšil na cca dvojnásobek.

Uvedená metoda se ukázala vhodnou, ale je si třeba uvědomit, že příprava pomocí proudových mlýnů je poměrně nákladná a zlepšení není tak výrazné jako v případě procesu expanze přírodního grafitu.

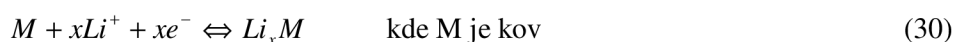


obr. 26 Vliv velikosti částic na reversibilní kapacitu přírodního grafitu (převzato z [31])

6.3 Kovové slitiny pro Li-ion baterie

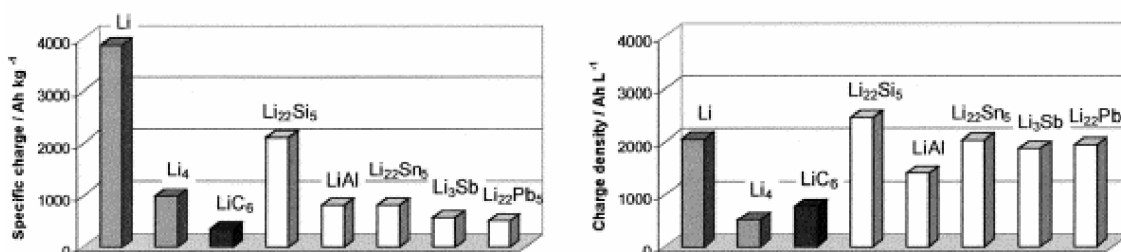
Lithium je schopno vytvářet kovové slitiny s velkým množstvím kovů (Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg) pokud je na něm dostatečně záporný potenciál a nachází se v elektrolytu s lithnou solí.

Proudovorná reakce je následující:



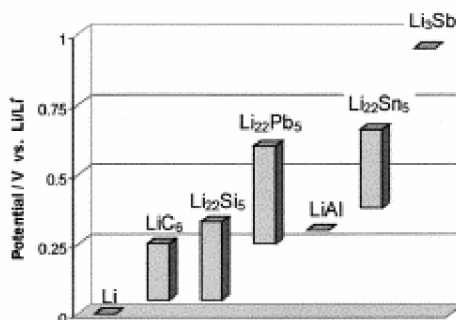
Tyto slitiny mají několik výhod oproti uhlíkovým materiálům. K nejdůležitějším výhodám patří vyšší měrná kapacita a výrazně vyšší hustota náboje viz.obr.27 [32].

Pokud srovnáme nábojovou hustotu docházíme k závěru, že slitiny lithia s křemíkem, cínem, antimonem a olovem dávají přibližně stejnou nábojovou hustotu jako čisté kovové lithium a to cca 2000 Ah/l. V případě měrné kapacity je situace odlišná v důsledku vysoké hustoty Sn, Sb a Pb a pouze lithno-křemíková slitina dosahuje vysoké měrné kapacity 2000 Ah/kg což je 6x více než u grafitového materiálu.



obr.27 Měrná kapacita a nábojová hustota slitin lithia s různými kovy (převzato z [32])

Tyto materiály pracují s mírně vyšším napětím než kovové lithium a proto je výrazně sníženo usazování kovového lithia na povrchu elektrody jak je poměrně časté u uhlíkových materiálů a které v konečném důsledku snižuje bezpečnost akumulátoru. Velikost napětí při kterém probíhá interkalace a zpětná deinterkalace lithia ze slitiny je znázorněna na obr.28 [32]. Na druhou stranu čím vyšší napětí má záporná elektroda tím nižší je celkové napětí Li-ion akumulátoru. Slitiny lithia s Sb, Sn, Al a Pb vykazují poměrně vysoké napětí proti lithiu na rozdíl od křemíku, který dosahuje pouze mírně zvětšené napětí oproti grafitu a z i tohoto hlediska je nejvhodnějším kandidátem.

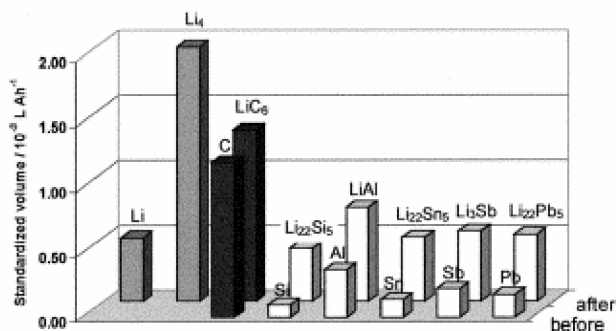


obr.28 Pracovní napětí slitin lithia s různými kovy proti kovovému lithiu (převzato z [32])

Nedochází u nich také k interkalaci rozpouštědla do materiálu, které se občas vyskytuje v případě uhlíkových materiálů.

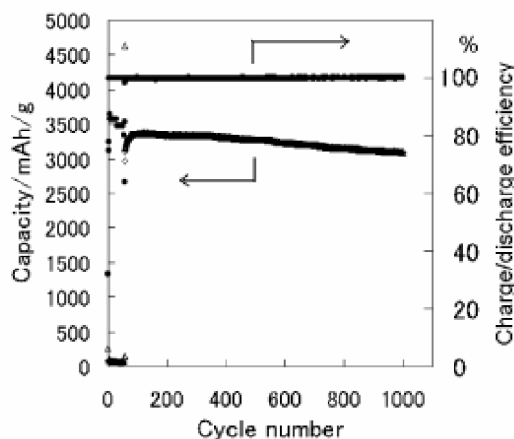
Nicméně u těchto materiálů dochází v důsledku rozsáhlé lithné interkalace k velkým objemovým změnám řádově ve stovkách procent. Podrobněji jsou objemové změny zobrazeny na obr.29 [32]. Zatímco u grafitu nastává zvětšení objemu o 25 % tak v případě lithno-křemíkové slitiny vychází změna objemu o 300 %. Takto velké

objemové změny způsobí velké mechanické napětí a to následně rychlou destrukci elektrody již prvních několika cyklech.



obr.29 Objemové změny v případě maximální lithné interkalace pro různé slitiny (převzato z [32])

Snaha zlepšit stabilitu křemíkového materiálu byla nejprve zaměřena na aplikaci tenkých vrstev. V práci [33] byla vakuově napařena vrstva 0,5 μm křemíku na niklový substrát. Dosažené výsledky ukazují, že tenká křemíková vrstva vykazuje velmi vysokou měrnou kapacitu přes 3800 mAh/g, což je více než 90 % teoretické kapacity. Rovněž tak i stabilita je na skutečně výborné úrovni viz.obr.30 [33] (pokles cca 10 % během 1000 cyklů). Coulombická účinnost dosahuje v prvním cyklu přes 95 %. Uvedené výsledky prokázaly, že křemík je velice vhodný materiál pro Li-ion baterie.



obr. 30 Závislost měrné kapacity a coulombické účinnosti 0,5 μm vrstvy křemíku(n -typ) na Ni substrátu (převzato z [33])

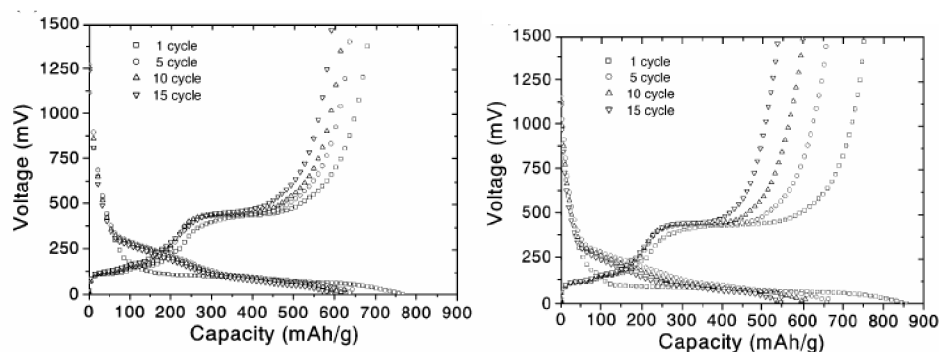
Na druhou stranu metoda pomocí vakuového napařování je příliš náročná pro komerční využití. Takto tenká křemíková vrstva vykazuje příliš nízkou kapacitu vztahenou na jednotku plochy ($<0.5 \text{ mAh/cm}^2$) a vrstvy tlustší než 2 μm jsou nestabilní.

Jednou z možností jak využít vysokou měrnou kapacitu křemíku a zároveň se pokusit zabránit rozpadu křemíkového materiálu je tvorba jeho kompozitu s uhlíkovými materiály, které nepostihují tak velké objemové změny při cyklování.

6.3.1 Grafitové materiály s přidavkem křemíku

K slibným výsledkům došli v [34], kde testovali grafito-křemíkový kompozit. Použili pro srovnání mikročástice křemíku (6 μ m) s nanočásticemi křemíku (100 nm). Výsledný kompozit se skládal z 80 % grafitu, 15 % křemíku a 5 % pojiva (PVDF).

Z výsledků na obr.31 je patrné, že grafitový kompozit s nanočásticemi vykazuje vyšší stabilitu než s mikročásticemi. Počáteční reversibilní kapacita je u obou materiálů cca 700 mAh/g, což zhruba 2 x více než u používaného grafitového materiálu. Počáteční coulombická účinnost činí 82 % u kompozitu s mikročásticemi a 88 % u nanočástic.

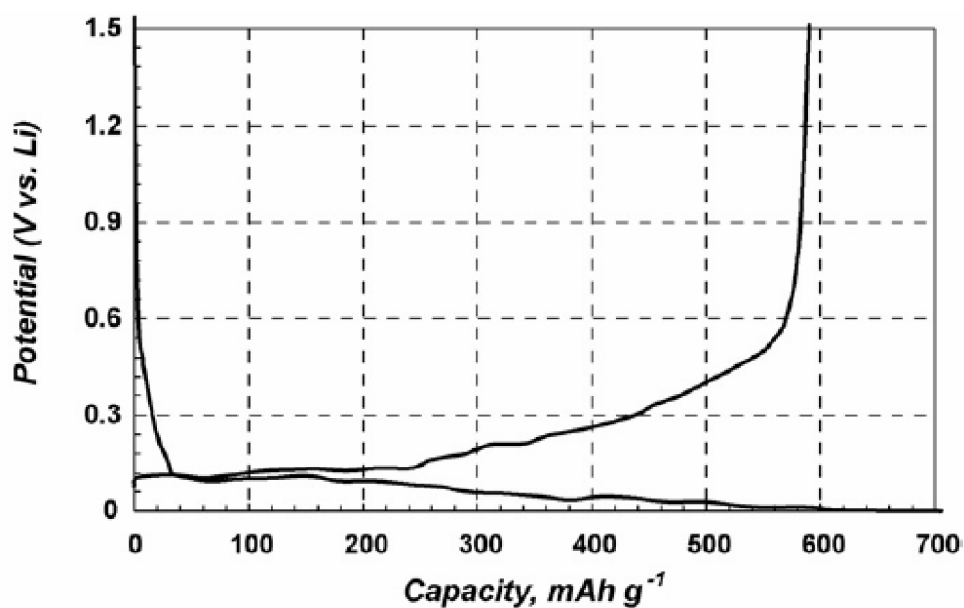


obr. 31 Vliv velikosti částic křemíku na stabilitu při cyklování (vlevo- nanočástice vpravo – mikročástice) (převzato z [34])

Z grafu je rovněž patrná rovná část v oblasti kolem 400 mV (proti kovovému lithiu), kde dochází k deinterkalaci lithia z křemíku. Tato část se v případě mikročástic rychle zužuje, protože dochází ke ztrátě elektrického kontaktu křemíkových částic.

K podobných závěrům došly ve studii uveřejněné v [35]. Opět proběhlo testování směsi přírodního grafitu s nanočásticemi křemíku. Křemík zde tvořil 9,2 % výsledné elektrodové směsi.

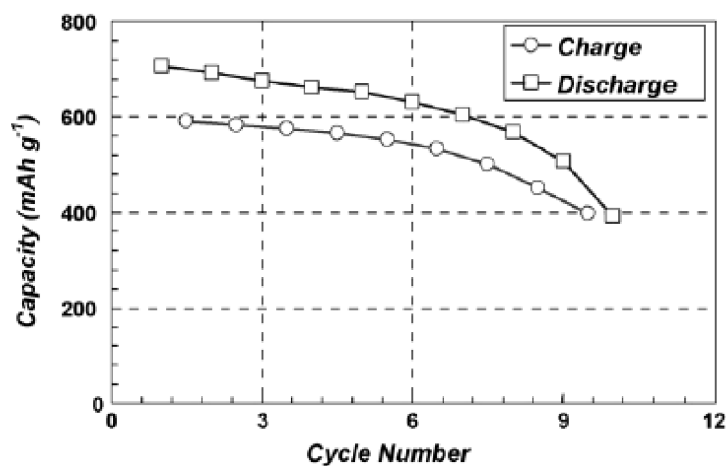
Na obr.32 [35] je vidět vybíjecí a nabíjecí profil grafitu s křemíkem při konstantním proudu 30 mA/g. Reversibilní kapacita dosahuje 590 mAh/g a ireversibilní kapacita je pouze 115 mAh/g. Počáteční coulombická účinnost je lehce přes do 80 %. Výsledná kapacita ukazuje, že při interkalaci vzniká slitina lithia s křemíkem až do složení $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$.



obr.32 První nabíjecí a vybíjecí cyklus přírodního grafitu SLA1025 s přidavkem nanostrukturovaného křemíku (převzato z [35])

Vliv cyklování na kapacitu vzorku je uveden na obr.33 [35]. Měrná kapacita se postupně s probíhajícími cykly poměrně rychle snižuje. Také coulombická účinnost dosahuje nízkých 85 %.

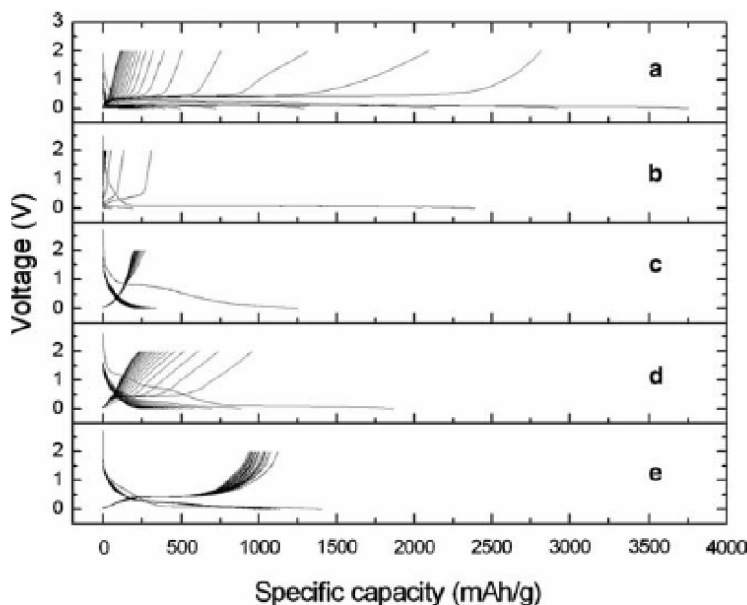
Výše uvedená měření prokázala, že tvorba kompozitu křemíku s grafitem je perspektivní. Uvedené kompozity vykazují podstatně vyšší stabilitu než čistý křemík obzvláště pokud je použita jeho nanostrukturovaná forma. Na druhou stranu zbývá dodat, že vlastnosti uvedených materiálů nejsou vhodné pro komerční užití hlavně z důvodu stále ještě nedostatečné stability.



obr. 33 Stabilita při cyklování kompozitního materiálu grafit SLA1025 s křemíkem (převzato z [35])

6.3.2 Negrafitové uhlíkové materiály s přidavkem křemíku

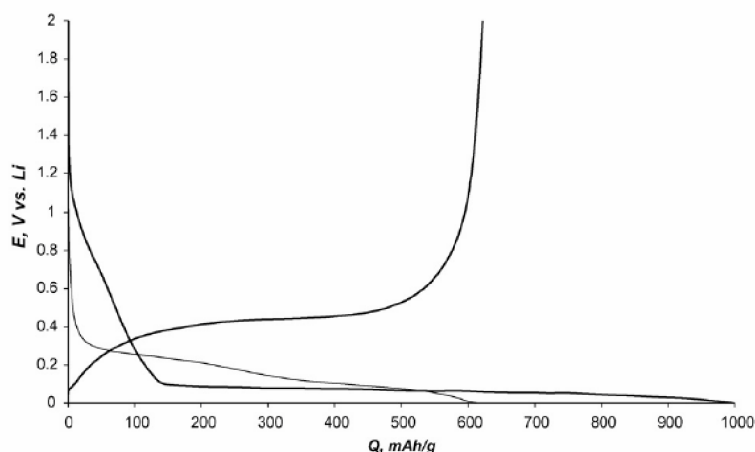
Snaha stabilizovat křemíkový materiál je zaměřena i na jiné materiály než grafit. Pro svou vysokou mechanickou pevnost a dobrou vodivost připadaly jako vhodný kandidát nanotrubic. V článku [36] je srovnán vliv směsi uhlíkových nanotubic s křemíkem a materiálem Ni-P(katalyzátor)/Si, na kterém jsou vytvořeny uhlíkové nanotrubice pomocí rozkladu acetyleny. Výsledky jsou zobrazeny na obr.34 [36].



obr. 34 Měrná kapacita v závislosti na počtu cyklů (1 cyklus nejvyšší kapacita) : a) čistý křemík b) Ni-P/Si c) uhlíkové nanotrubice d) směs uhlíkových nanotubic s křemíkem e) Ni-P/Si s nanotubicemi (převzato z [36])

Z výsledků vyplývá, že vzorek čistého křemíku vykazuje velmi vysokou měrnou kapacitu, ale velmi nízkou stabilitu v důsledku velkých objemových změn. Tento výsledek byl předem očekáván. Obyčejná směs křemíku s uhlíkovými nanotubicemi vykazuje poměrně vysokou počáteční měrnou kapacitu cca 1000 mAh/g, která ale i přes pozitivní vliv nanotubic klesá. Materiál Ni-P/Si s nanotubicemi kromě vysoké měrné kapacity vykazuje i poměrně slušnou stabilitu, která je pravděpodobněji způsobena lepším elektricky vodivým kontaktem mezi křemíkem a uhlíkem. Bohužel hlavní nevýhoda nanotubic vysoká ireverzibilní kapacita (v důsledku tvorby SEI) zde přetrvává. Podobný výsledek bylo dosaženo také v [37] a [38].

Mezi testované uhlíkové materiály patří tvrdý uhlík, který patří mezi nejstabilnější materiály pokud se jedná o počet cyklů. Tento materiál vykazuje velmi nízké objemové změny v důsledku interkalace/deinterkalace a proto se zdá být jeho kombinace perspektivní. Výsledky tohoto uhlíku s 20 % křemíku jsou zobrazeny na obr.35 [39]. Materiál vykazuje vysokou měrnou kapacitu 620 mAh/g, kde 195 mAh/g (425 mAh/g) je příspěvek uhlíku resp. křemíku. Ireverzibilní kapacita dosahuje poměrně vysokých 380 mAh/g.



obr.35 První nabíjecí a vybíjecí cyklus pro tvrdý uhlík s křemíkem (převzato z [39])

Srovnání různých uhlíkových materiálů nabízí tab.3 [39]. Jsou zde uvedeny saze (Pureblack), grafit a tvrdý uhlík. Grafit vykazuje nejvyšší měrnou kapacitu 350 mAh/g zároveň s nejnižší ireverzibilní kapacitou 26 mAh/g. Z tohoto důvodu je to dneska nejpoužívanější materiál pro Li-ion akumulátory. Pokud se uhlíkový materiál smíchá s křemíkem dochází ke zvýšení jak reversibilní kapacity tak i ireverzibilní kapacity. Saze i tvrdý uhlík vykazují i bez křemíku velmi vysokou ireverzibilní kapacitu, proto je neúčelná jejich směs s křemíkem. Naopak grafit vykazuje velmi nízkou ireverzibilní kapacitu a z naměřených výsledků se zdá jeho kombinace s křemíkem výhodná. Množství křemíku by v grafitovém materiálu mělo být maximálně 10 %, protože vyšší množství způsobuje vysokou ireverzibilní kapacitu.

Materials	Content of Si (%)	Reversible capacity (mAh g ⁻¹)	Irreversible capacity (mAh g ⁻¹)	Reversible capacity Si ^a (mAh g ⁻¹)	Irreversible capacity Si ^a (mAh g ⁻¹)
PUREBLACK®	-	160	215	-	-
PUREBLACK®	20	625	225	2485	265
Hard carbon	-	195	155	-	-
Hard carbon	20	620	380	2320	1260
Graphite	-	358	26	-	-
Graphite	5	475	45	2750	340
Graphite	10	590	70	2710	420
Graphite	15	706	125	2680	570
Graphite	20	830	170	2700	760
Graphite	40	1235	440	2550	1005

tab.3 Srovnání různých uhlíkových materiálů s příměsí křemíkem (převzato z [39])

7. Cíle disertace

Cílem disertace je především příprava a měření vlastností uhlíkových materiálů pro zápornou elektrodu Li-ion akumulátorů. Moje vědecká činnost v této oblasti řeší tyto hlavní otázky:

- Uhlíkové materiály

V této oblasti jsem se zaměřil na výběr uhlíkových materiálů (grafit, saze, uhlíkové nanotrubičky) a na výběr vhodného pojiva. V této souvislosti jsem se zabýval také optimalizací přípravy elektrodových materiálů.

- Úprava uhlíkových materiálů

V této oblasti se zabývám výběrem vhodného postupu ke zlepšení vlastností uhlíkových materiálů s cílem optimalizace jeho vlastností.

- Gelový elektrolyt

V této oblasti jsou popsány výsledky testování vybraného uhlíkového materiálu v gelovém elektrolytu. Tyto experimenty navazovaly na ostatní pokusy v oblasti výzkumu gelových elektrolytů v rámci kolektivu UETE VUT v Brně.

Oblastí mé vědecké činnosti je především hledání vhodných uhlíkových materiálů z hlediska vhodnosti použití pro lithno-iontové baterie, stanovení základních elektrochemických vlastností studiem interkalačních procesů těchto materiálů, optimalizace vložení a volba vhodného postupu jejich přípravy.

8. Použité materiály

8.1 Uhlíkaté materiály

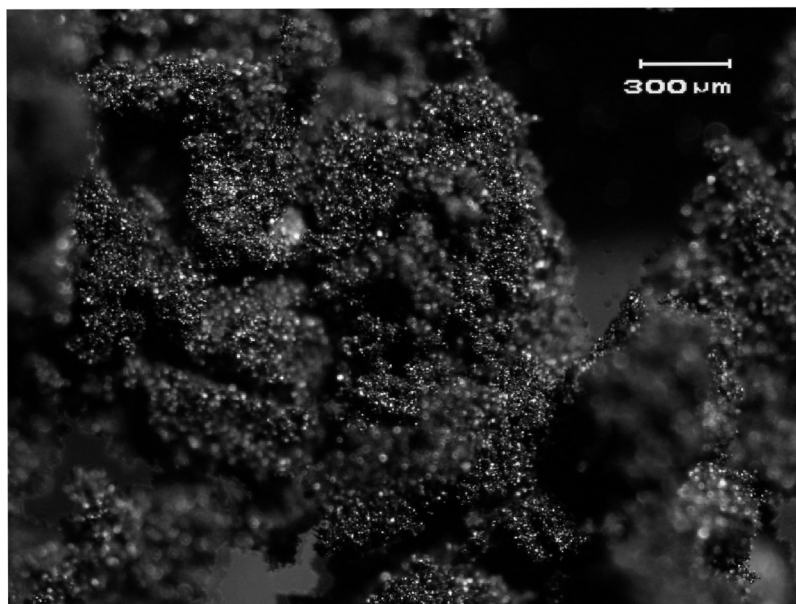
- *přírodní grafit*

(Maziva s.r.o. Týn n. Vlt.)

- *EG 290* (měrný povrch: 25 m²/g, průměr částic < 7 μm, podrobněji viz. příloha A)

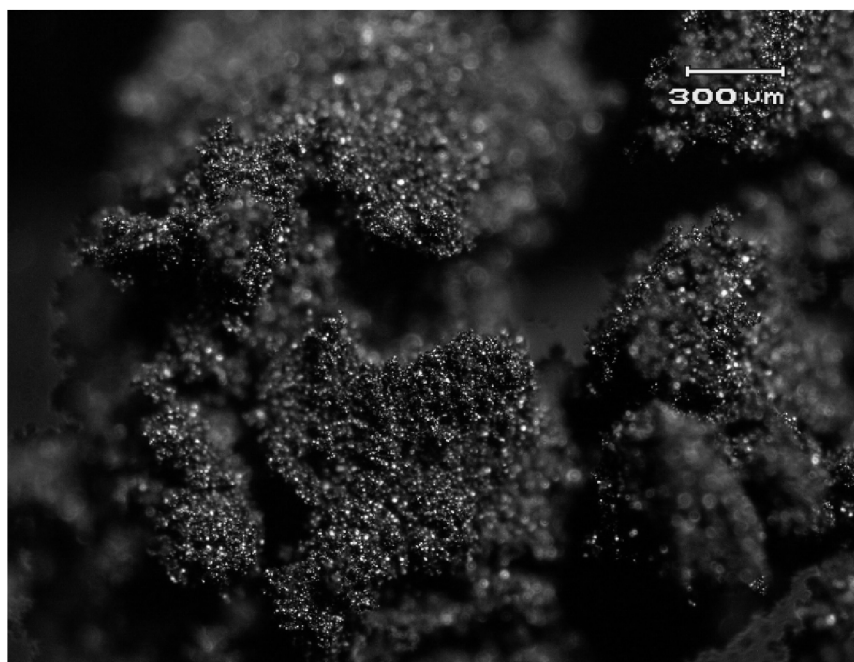
- *CR 2995* (měrný povrch: 13 m²/g, průměr částic < 8 μm, podrobněji viz. příloha B)

- *CR 5995* (měrný povrch: 10 m²/g, průměr částic < 11 μm, podrobněji viz. příloha C, obr.36)



obr.36 Grafit CR 5995

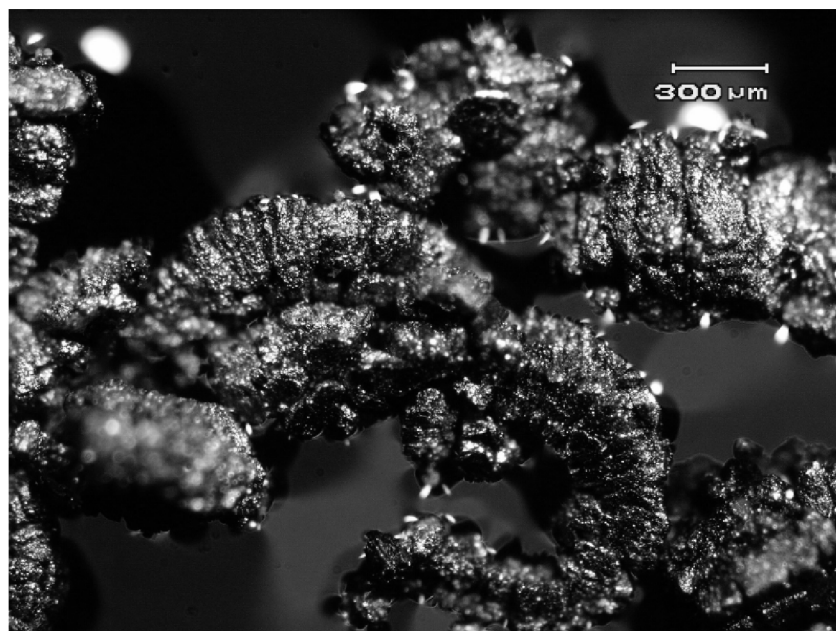
-*CR 5995 oxidovaný v CO₂ atmosféře viz.kapitola 9.5 (obr.37)*



obr.37 Grafit CR 5995 v CO₂ atmosféře

- *expandovaný grafit*

(Bochemie, a.s., Bohumín, měrný povrch: 68 m²/g, obr. 38)



obr. 38 Expandovaný grafit

- expandovaný grafit oxidovaný v CO_2 atmosféře

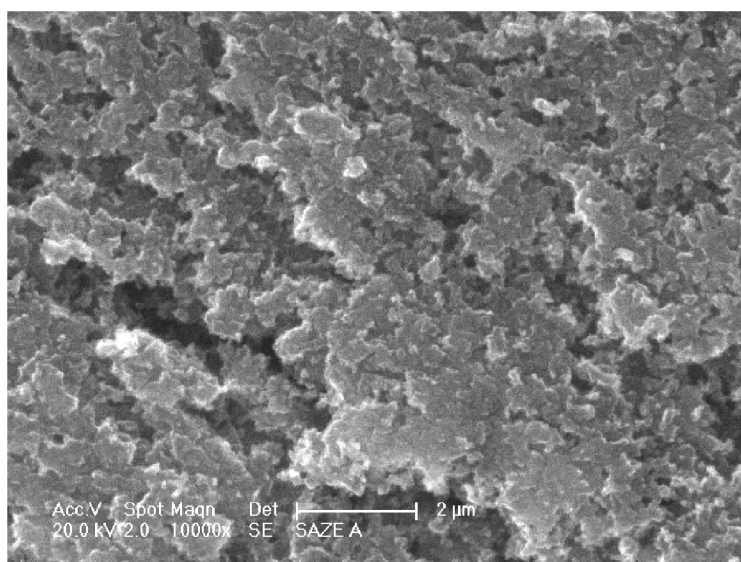
(obr.39)



obr. 39 Expandovaný grafit v CO_2 atmosféře

- vysoce vodivé saze CHEZACARB typ A

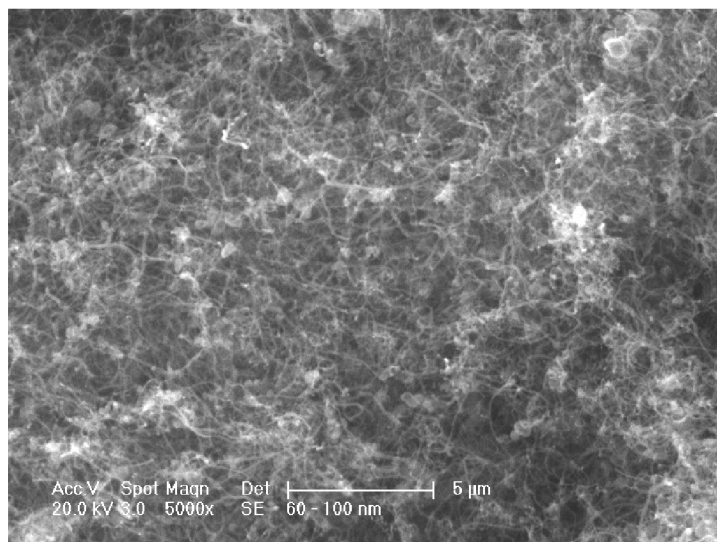
(Chemopetrol a.s., měrný povrch: $800 \text{ m}^2/\text{g}$, podrobněji viz. příloha D, obr.40)



obr. 40 Saze A

- uhlíkové víceštěnné nanotrubičky (Sigma-Aldrich, s.r.o.)

- uhlíkové nanotrubičky "60-100 nm" (vnější průměr: 60-100 nm, vnitřní průměr: 5-10 nm, délka: 0,5-500 μm, obr. 41)

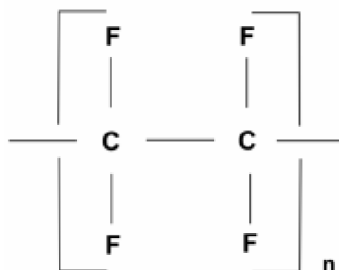


obr.41 Uhlíkové víceštěnné nanotrubičky

8.2 Pojiva

Vzhledem k faktu, že částice většiny použitých uhlíkových materiálů mají tvar koule (přírodní grafit, saze), nedokáží proto dlouhodobě držet tvar pohromadě a je proto nutné vybrat vhodné pojivo, které zlepší mechanickou pevnost. U uhlíkových částic nekulového tvaru (expandovaný grafit, nanotrubičky) je situace poněkud složitější, a jejich soudržnost může být dostatečná i bez pojiva, nicméně pojivo je u nich přesto nutné, aby bylo možno zachytit uhlík na nosný materiál.

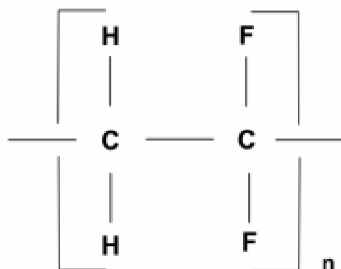
-teflon, PTFE (Polytetrafluorethylen) (obr.42)



obr.42 Základní stavební jednotka polytetrafluoethylenu

Polytetrafluorethylen je termoplast, který je chemicky odolný, nehořlavý a jeho bod tání je cca 330° C (amorfní látka), přičemž v rozmezí teplot od -170 °C do 250 °C si zachovává stabilní vlastnosti. Po fyziologické stránce se jedná o nezávadný materiál. Byla použita 60 % teflonová emulze Dyneon A (3M Company).

-kynar, PVDF (polyvinylidendifluorid) (obr.43)



obr.43 Základní stavební jednotka polyvinylidendifluoridu

Polyvinylidendifluorid je termoplast, který se vyznačuje vysokou tuhostí, mechanickou i chemickou odolností. Jeho tepelná odolnost je však nižší než v případě teflonu (bod tání cca 170 °C). Má vynikající elektroizolační vlastnosti spolu s velmi dobrou odolností vůči UV a gama záření, tím má vynikající odolnost vůči stárnutí materiálů. Mezi další neméně důležité vlastnosti patří vysoká odolnost vůči otěru, nízký koeficient tření a velmi dobrá kluznost. Velmi dobře se zpracovává a po fyziologické stránce je nezávadný a recyklovatelný. Byl použit práškový PVDF Sigma-Aldrich s.r.o.

8.3 Kapalné elektrolyty

Kapalný elektrolyt plní v lithium iontové baterii funkci zdroje iontů a zároveň funkci prostředí s iontovou vodivostí. Vznikne smícháním rozpouštědel a lithné soli.

Rozpouštědla

- ethylenkarbonát, EC - C₃H₄O₃ (Sigma-Aldrich, s.r.o., 99,7 %)
- dimethylkarbonát, DEC - C₅H₁₀O₃ (Sigma-Aldrich, s.r.o., 99,7 %)

Lithná sůl

- chloristan lithný - LiClO₄ (Sigma-Aldrich, s.r.o., 95+ %)

8.4 Gelové elektrolyty

Gelový elektrolyt jsem připravil smícháním monomeru, síťovacího činidla a iniciátoru polymerace a jejich následném přidání do výše uvedeného kapalného elektrolytu.

Monomer

- *methylmethakrylát, MMA* - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$

(Sigma-Aldrich s.r.o., predestilovaný,
99 %, uložený při 4 °C)

Síťovací činidlo

- *ethylenglykol dimethakrylát, EDMA* - $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2]_2$

(Sigma-Aldrich s.r.o., 98 %, uložený při
4 °C)

Iniciátor polymerace

- *Superacryl plus*

(SpofaDental, a.s., Teplem polymerující
síťovaná bazální pryskyřice vyznačující
se vysokou pevností v ohybu.)

9. Pracovní postup

9.1 Příprava elektrod

Do zvoleného uhlíkového materiálu byl přidán isopropylalkohol v potřebném množství na vznik pasty. Do této pasty bylo přimícháno malé množství pojiva (5 % hmotnosti uhlíkového materiálu), buď PVDF rozpuštěném v NMP nebo teflonová emulze. Výsledná směs byla nanášena na niklovou síťku (ŽDB GROUP, a.s., 9 ok/mm²) a nalísována ručním válcovým lisem nebo hydraulickým lisem CARVER (obr.44), který umožňoval přesné nastavení přtlaku v rozsahu 1 – 10 T/cm². Připravená elektroda byla sušena v peci na 120 °C po dobu jedné hodiny.



obr.44 Hydraulický lis CARVER

Hydraulický lis byl vybaven vyhřívanými plotnami, takže odpadlo následné sušení v peci. Desky lisu byly nejprve rozeřhřáty na teplotu 120 °C. Následně byla mezi ně vložena elektroda, která byla stlačena na požadovaný tlak a po 10 minutách byla vyjmuta. Takto připravená elektroda byla připravena k měření.

9.1.1 Alternativní přimíchání pojiva do uhlíkového materiálu

Několik gramů uhlíku bylo smícháno s destilovanou vodou. Pro zlepšení smáčivosti bylo přidáno malé množství isopropylalkoholu.

Směs byla za stálého míchání přivedena k varu a kde setrvala po dobu přibližně jedné hodiny. Pokud bylo zapotřebí byla přidána během varu destilovaná voda.

Ke konci varu bylo pipetou přidáno do směsi malé množství 60 % emulze PTFE nebo PVDF rozpuštěném v NMP. Výsledná směs byla přefiltrována filtračním papírem a vložena přes noc do sušárny na 80 °C.

Množství látek použitých na přípravu:

1 g expandovaného grafitu

40 ml destilované vody

500 µl isopropylalkohol

90 µl 60 % emulze PTFE nebo 540 µl PVDF

9.2 Příprava kapalných elektrolytů

Pro elektrolyt byla použita směs organických rozpouštědel ethylenkarbonátu a diethylkarbonátu v objemovém poměru 1:1. Ethylenkarbonát je za pokojové teploty v pevném skupenství (bod tání cca 35 °C), bylo ho proto nutno rozehtát na cca 40 °C a následně smíchat s diethylkarbonátem. V této směsi byla rozpuštěna lithná sůl, konkrétně chloristan lithný (LiClO₄). Pro měření byl použit jedno molární elektrolyt. Lithná sůl byla před použitím sušena 48 hodin na 110 °C ve vakuové peci. Použitá rozpouštědla obsahovala cca 20 ppm vody. Množství vody bylo ve výsledném elektrolytu minimalizováno. Použité chemikálie na přípravu elektrolytu a elektrolyty byly uchovávány v dry boxu.

Příklad stanovení hmotnosti LiClO₄ pro přípravu 1 M elektrolytu:

Obecně lze tuto hmotnost určit jako:

$$\text{hmotnostní číslo [-]} \times \text{objem [l]} \times \text{koncentrace [mol. l}^{-1}\text{]}$$

LiClO₄ má hmotnostní číslo **106,39** (**6,94** (Li) + **35,45** (Cl) + **4 × 16** (O)) a dosazením do vzorce dostaneme: **106,39 × 0,05 × 0,5 = 2,66 g LiClO₄ a 50 ml EC-DEC.**

9.3 Elektrochemická měření a aparatura pro měření

Měření byla provedena na potenciostatu/galvanostatu AUTOLAB PGSTAT 12 s programem GPES. V programu GPES byla provedena měření galvanostatickou metodou případně cyklickou voltametrií.

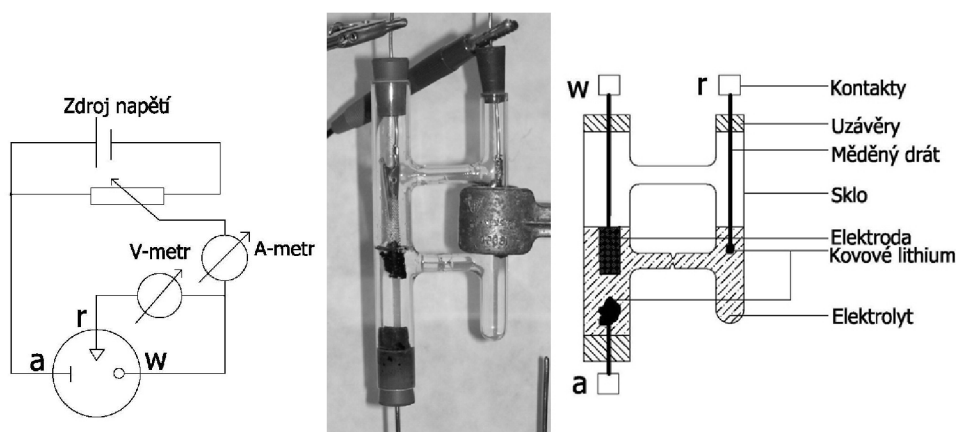
Pro měření bylo použito tříelektrodové uspořádání, které na rozdíl od dvouelektrodového uspořádání, nabízí vyšší přesnost. U dvouelektrodového zapojení není především znám potenciál pracovní elektrody, který je velmi ovlivněn průchodem proudu. Měření byla provedena na tzv. půl článku, kde protielektrodu tvoří kovové lithium, které slouží pouze jako zdroj iontů. Pracovní elektrodu v našem případě tvoří niklová síťka s naneseným uhlíkovým materiálem, který zkoumáme. Potenciál pracovní

elektrody je měřen referentní elektrodou za bezproudého stavu. Zapojení měřícího přípravku a schéma zapojení je zobrazeno na obr.45

Označení: w - pomocná elektroda

r - referentní elektroda

a - pomocná elektroda



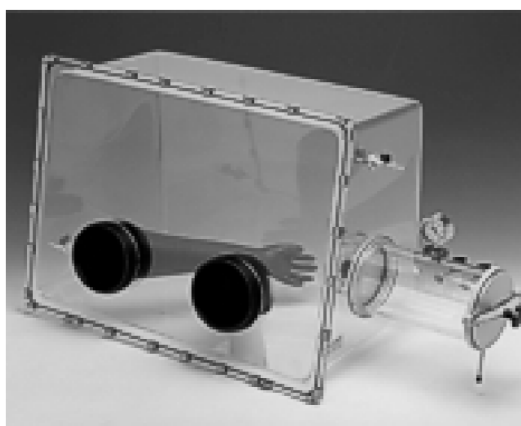
obr.45 Schéma zapojení a měřící přípravek

Uhlíkové materiály byly galvanostaticky proměřeny v napětovém rozsahu 0-1,5 V . Vybíjecí i nabíjecí proud byl zvolen na 100 mA/g (uhlíku) resp. 300 mA/g. U každého materiálu bylo proměřeno nejméně 15 cyklů. Materiály byly rovněž změřeny cyklickou voltametrií v rozmezí 0-1,5 V při rychlosti polarizace 0,5 mV/s a 0,1 mV/s s napětovým krokem 1 mV/s. Expandovaný grafit s gelovým elektrolytem byl změřen pomocí impedanční spektroskopie v kmitočtovém pásmu od 0,01 Hz do 10 kHz.

9.4 Příprava měřící cely na měření

Příprava měřící cely byla zpočátku provedena v zapůjčeném rukavicovém boxu (obr.46) ,který byl plněn Argonem 4.8 (99,998 %). Čistota argonu uvnitř boxu se podle měření pohybovala na cca 95 %, což se ukázalo jako nepříliš uspokojivé. Zde byl také skladován elektrolyt a kovové lithium ,a proto zde mohla být provedena kompletní montáž poločlánku. Elektrodotový systém bylo nutno před měřením vyjmout z boxu.

Čistota argonu byla orientačně zjištěna pomocí detektoru kyslíku, který ukazoval cca 1 % (1000 ppm). Prostředky pro zjištění vlhkosti bohužel nebyly k dispozici.



obr. 46 Základní rukavicový box

Později byl k dispozici moderní rukavicový box (obr.47), který byl pro níže uvedená měření více než dostačující. Do boxu byly také připojeny měřící vodiče a proto se elektrodový systém nemusel před měřením vyndávat. Hladina plynných nečistot byla sledována senzory kyslíku a vlhkosti, přitom vlastní samočisticí okruh boxu držel uvedené hodnoty v řádu jednotek ppm.



obr.47 Moderní rukavicový box

9.5 Oxidace uhlíkového materiálu v CO₂ atmosféře

Pro tento účel byla zvolena trubková pec značky CLARE 4.0 (obr.48), do které byla vložena žíhací miska (obr.48), do níž byl předem nasypán uhlíkový materiál. Jako oxidační plyn byl použit potravinářský oxid uhličitý.



obr.48 Trubková pec CLARE 4.0

Vzhledem k hmotnosti a malým rozměrům uhlíkových částic bylo nejprve nutno nastavit malý proud CO_2 trubkovou pecí. Poté byl vložen dovnitř vzorek na žíhací misce. Rychlost ohřevu byla nastavena na maximální hodnotu $60\text{ }^\circ\text{C/s}$ spolu s konečnou teplotou $750\text{ }^\circ\text{C}$. Na této hodnotě setrvala pec 1 hodinu a po vychladnutí byl vzorek z pece vyndán a připraven k použití.

9.6 Oxidace uhlíkového materiálu v H_2O_2

Pro účely oxidace byl použit 30 % H_2O_2 , který byl před použitím zředěn na 3 % roztok. Do tohoto roztoku bylo přidáno malé množství uhlíku. Výsledná směs byla vložena na 8 hodin do sušárny, která byla nastavena na teplotu $60\text{ }^\circ\text{C}$. Po uplynutí stanovené doby byl vzorek přefiltrován filtračním papírem a sušen cca 2 hodiny při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$. Vysušený materiál byl připraven k použití.

9.7 Příprava gelového elektrolytu

Základní složkou gelového elektrolytu byl kapalný elektrolyt LiClO_4 v EC-DEC (1:1) o koncentraci 1 mol. Kapalný elektrolyt byl smíchán s práškovým iniciátorem polymerace (Superacryl) a monomerní složkou této látky (MMA). Připravená směs byla důkladně promíchána a nalita v tenké vrstvě do Petriho misky, kde během 24 hodin zpolymerovala. Tenká polymerní folie byla následně vyjmuta z misky a použita pro měření. Měření v gelovém elektrolytu proběhlo v tří elektrodovém zapojení viz. obr.49.



obr.49 Tři elektrodové měření v gelovém elektrolytu

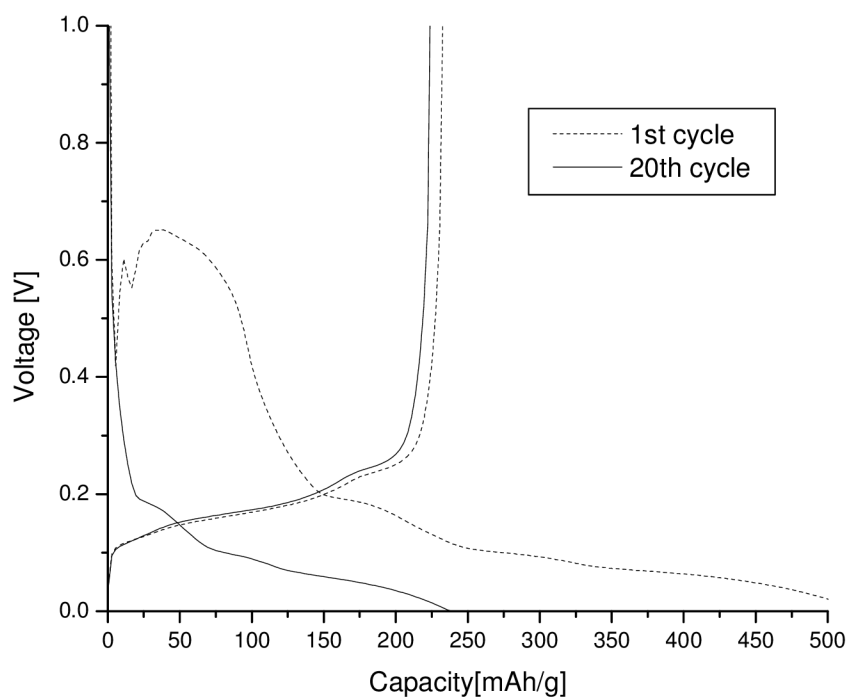
10. Naměřené výsledky

10.1 Vliv pojiva na chování záporné uhlíkové elektrody

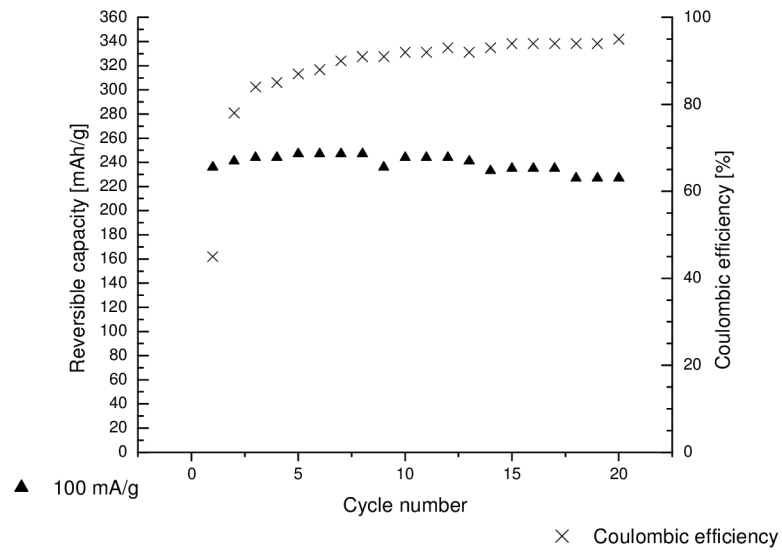
Pro testování vlivu pojiva na vlastnosti uhlíkového materiálu byl použit neupravený expandovaný grafit. U všech testovaných vzorků bylo použito 5 % pojiva na hmotnost aktivního materiálu (u 5 mg vzorku to představuje 0.25 mg pojiva).

-PVDF

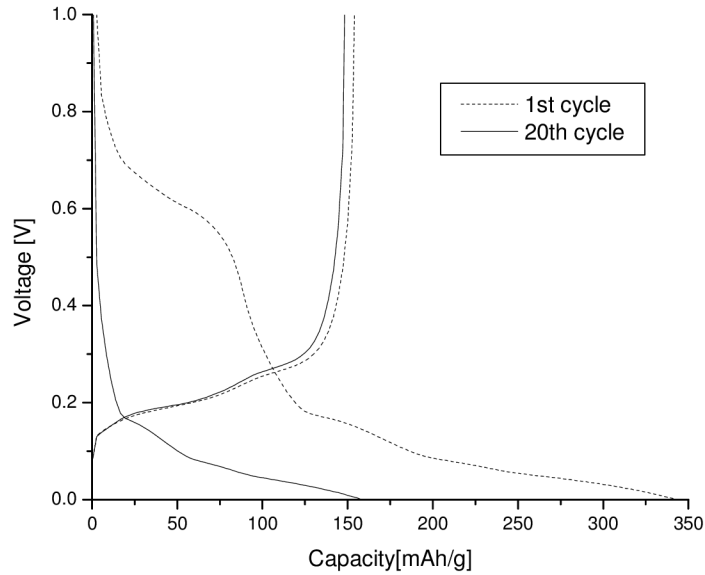
Materiál připraven pomocí postupu uvedeného v kapitole 9.1 (označení PVDF 1) a podle postupu uvedeného v kapitole 9.1.1 (označení PVDF 2).



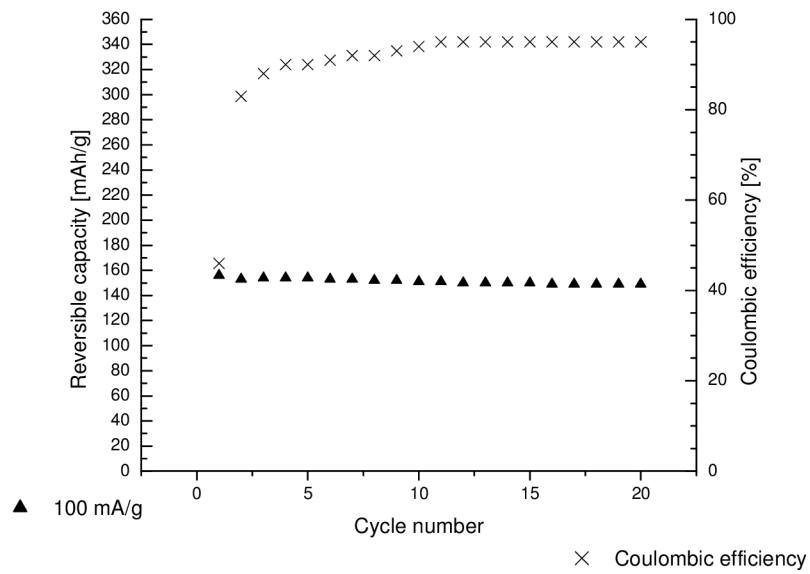
obr.50 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit – PVDF 1)



obr.51 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit – PVDF 1)



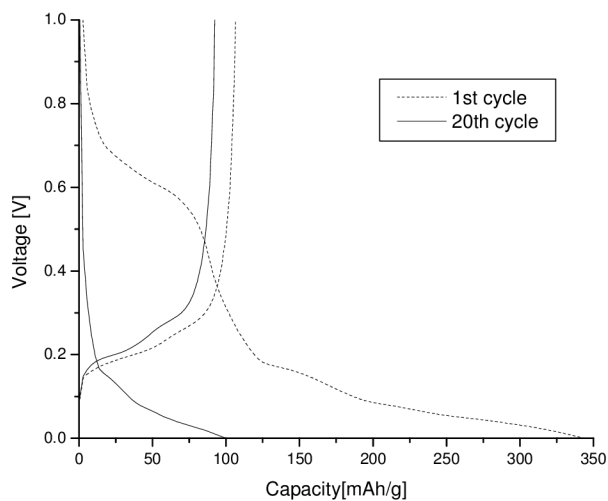
obr.52 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit – PVDF 2)



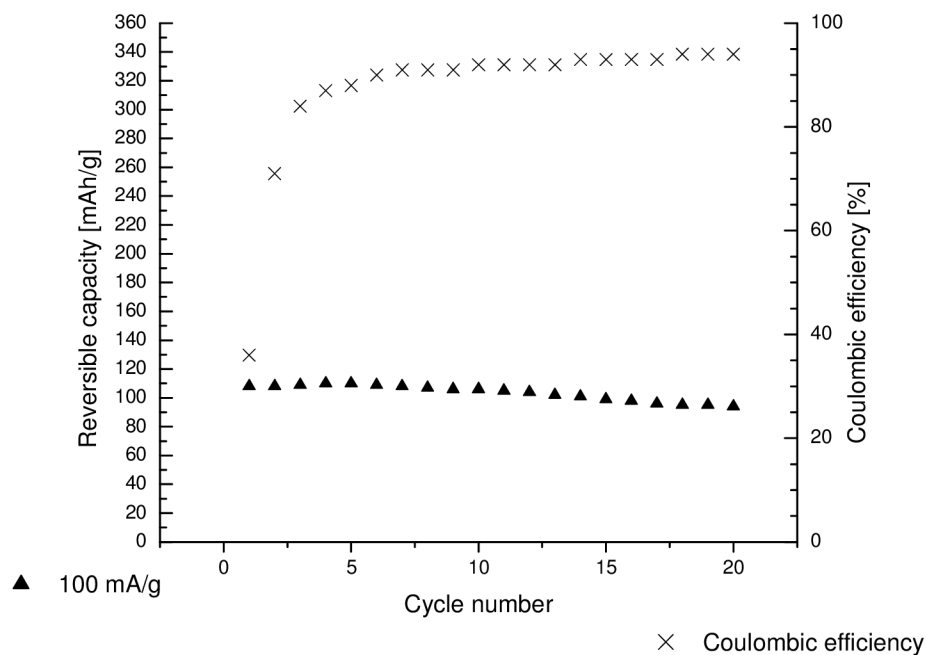
obr.53 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit – PVDF 2)

-PTFE

Materiál připraven pomocí postupu uvedeného v kapitole 9.1.1 (PTFE 2)



obr.54 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit – PVDF 2)



obr.55 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit – PTFE 2)

10.1.1 Zhodnocení dílčích výsledků

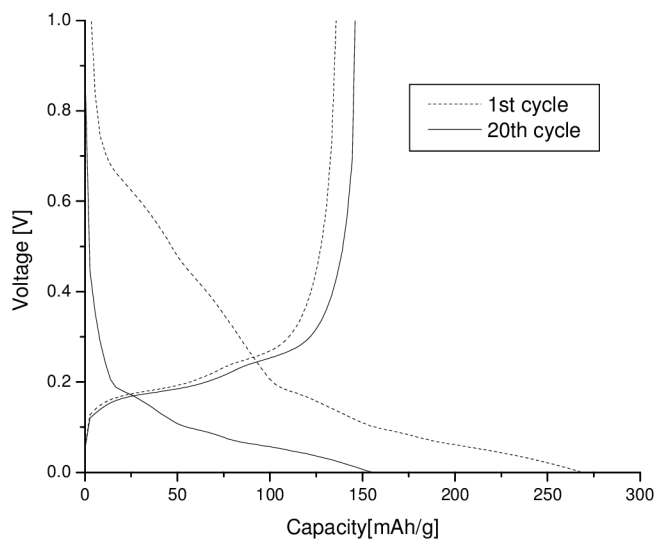
V tab.4 je shrnut vliv pojiva na vlastnosti záporné elektrody. Z naměřených výsledků plyne, že PVDF je mnohem vhodnější pojivo než PTFE. V dalších měřeních v této práci je proto výhradně použito pojivo PVDF.

pojivo	PVDF - 1	PVDF - 2	PTFE - 2
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	238 mAh/g	155 mAh/g	110 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	300 mAh/g	200 mAh/g	250 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	100 mAh/g	75 mAh/g	90 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	43 %	43 %	37 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	92 %	94 %	92 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	210 mAh/g	140 mAh/g	95 mAh/g

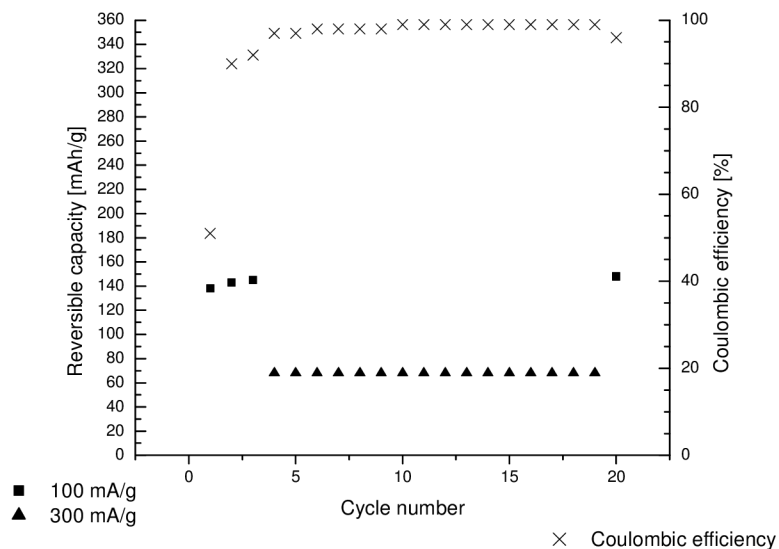
tab.4 Souhrn výsledků vlivu pojiva na vlastnosti elektrody (expandovaný grafit)

10.2 Vliv tlaku při lisování na chování záporné uhlíkové elektrody

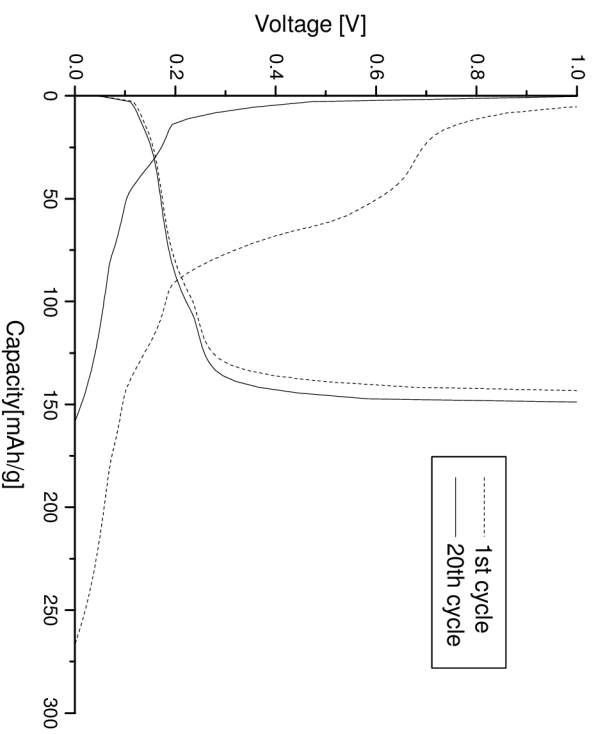
Na měření vlivu tlaku při lisování byl použit expandovaný grafit. Uvedený materiál byl stlačen lisem tlakem 10 MPa, 20 MPa a 30 MPa (1 T/cm², 2 T/cm² a 4 T/cm²).



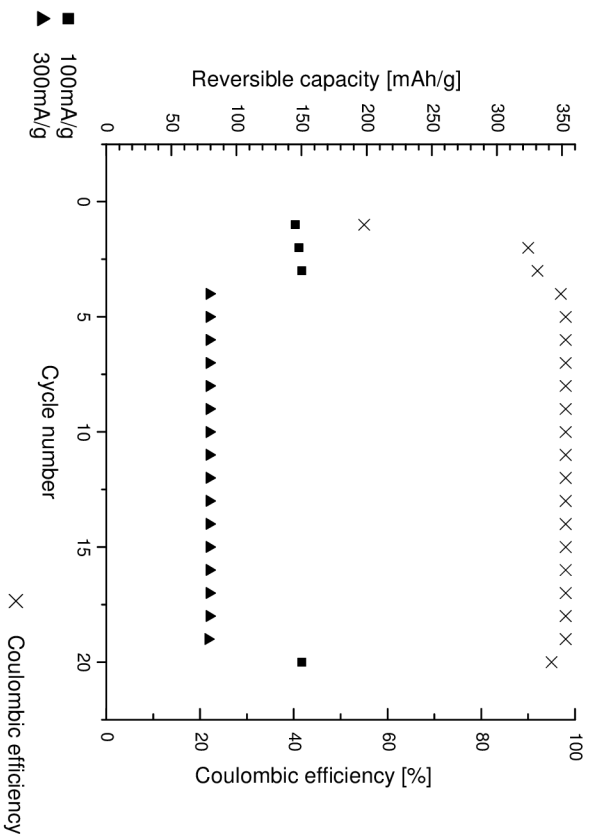
obr.56 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit – 1 T/cm²)



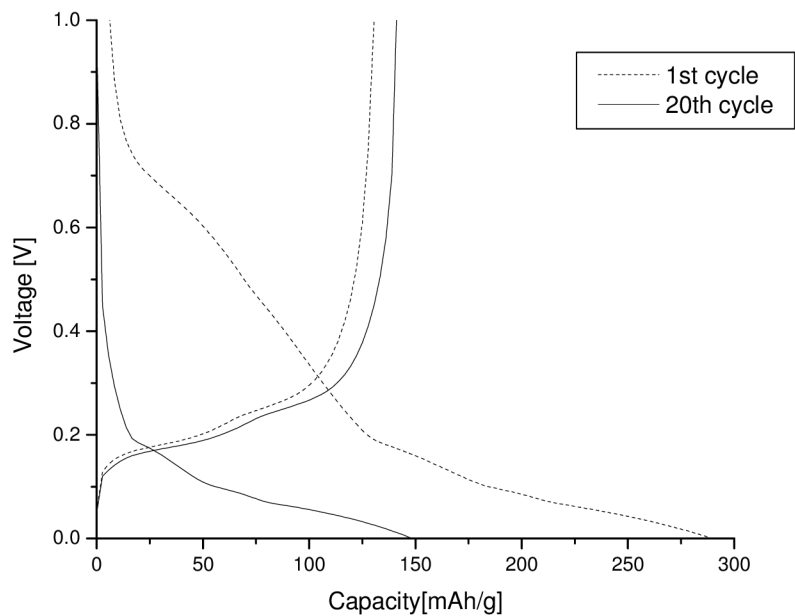
obr.57 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit – 1 T/cm²)



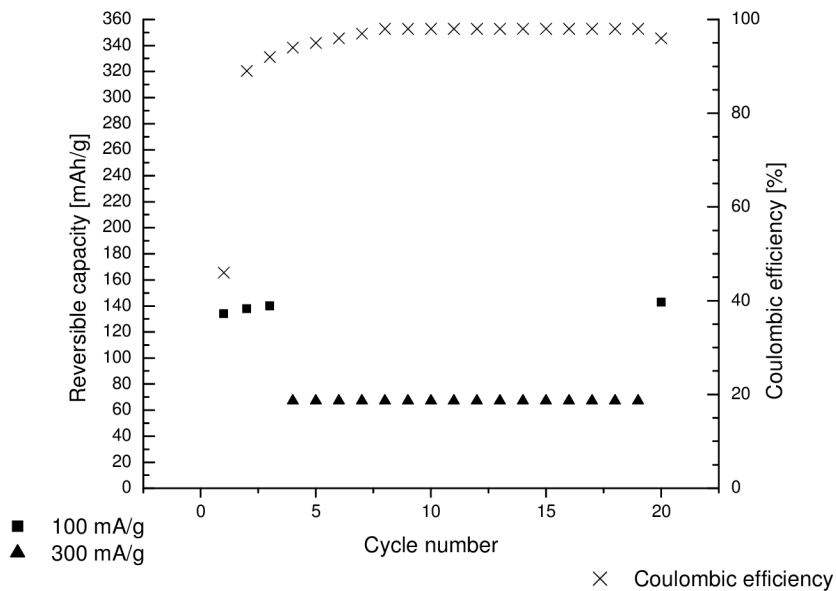
obr.58 Průběh galvanostatického nabíjení a vybití pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit – 2 T/cm²)



obr.59 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit – 2 T/cm²)



obr.60 Průběh galvanostatického nabíjení a vybití pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit – 4 T/cm²)



obr.61 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit – 4 T/cm²)

10.2.1 Zhodnocení dílčích výsledků

V tab.5 je shrnut vliv tlaku na vlastnosti záporné elektrody. Z naměřených výsledků plyne, že při jakémkoliv použitém tlaku je kapacita elektrody stabilní v rozsahu 20 cyklů (dokonce mírně roste). Nejvyšší reverzibilní kapacitu vykazuje vzorek stlačený 2 T/cm², který má zároveň nejnižší i ireverzibilní kapacitu, a proto v dalších měřeních v této práci je výhradně použito tlaku 2 T/cm².

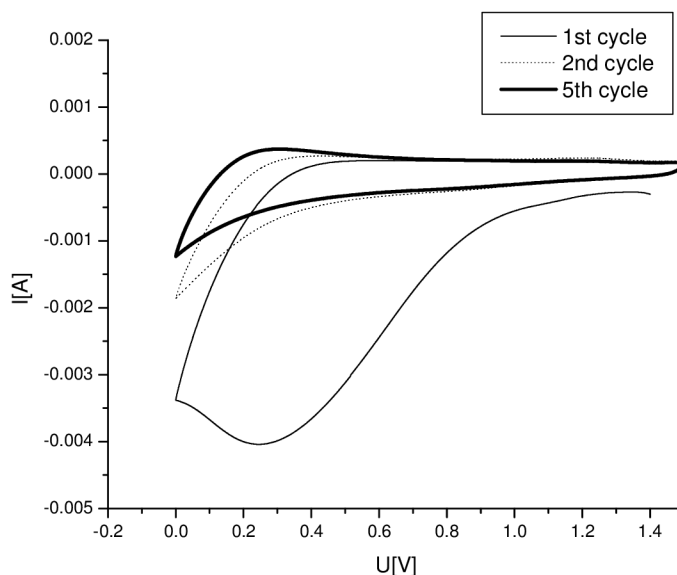
Tlak	1 T/cm ²	2 T/cm ²	4 T/cm ²
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	140 mAh/g	145 mAh/g	130 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	140 mAh/g	121 mAh/g	155 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	80 mAh/g	52 mAh/g	110 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	51 %	55 %	46 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	98 %	98 %	98 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	145 mAh/g	150 mAh/g	138 mAh/g
Reverzibilní kapacita 4 cyklus (300 mA/g)	68 mAh/g	79 mAh/g	67 mAh/g

tab.5 Souhrn výsledků vlivu tlaku na vlastnosti elektrody (expandovaný grafit)

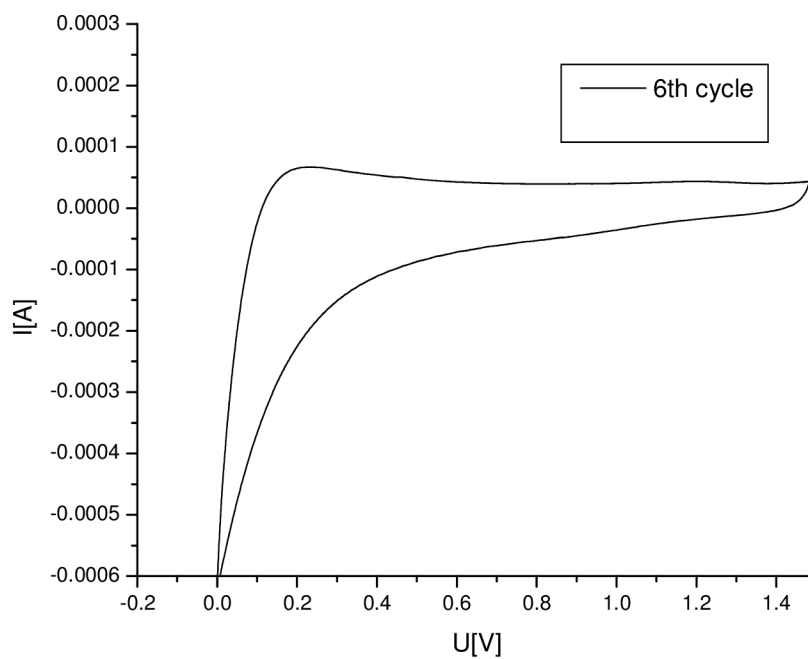
10.3 Uhlíkové materiály

10.3.1 Saze A

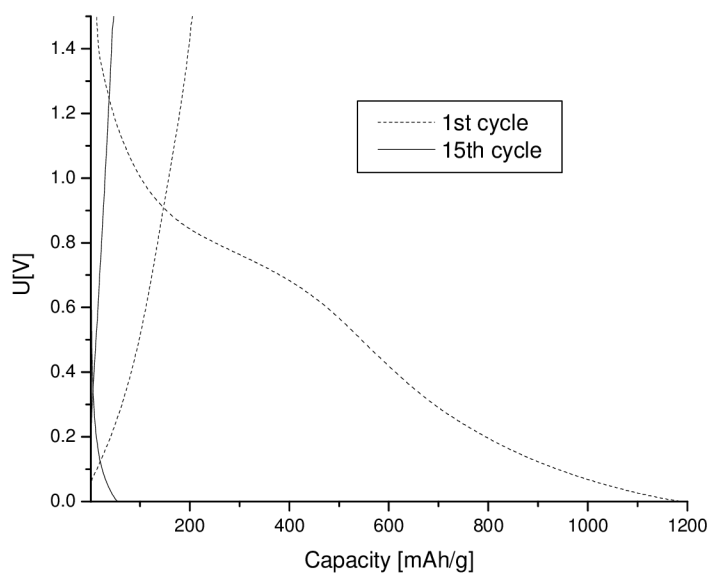
Saze A byly měřeny cyklickou voltametrií a galvanostatickou metodou.



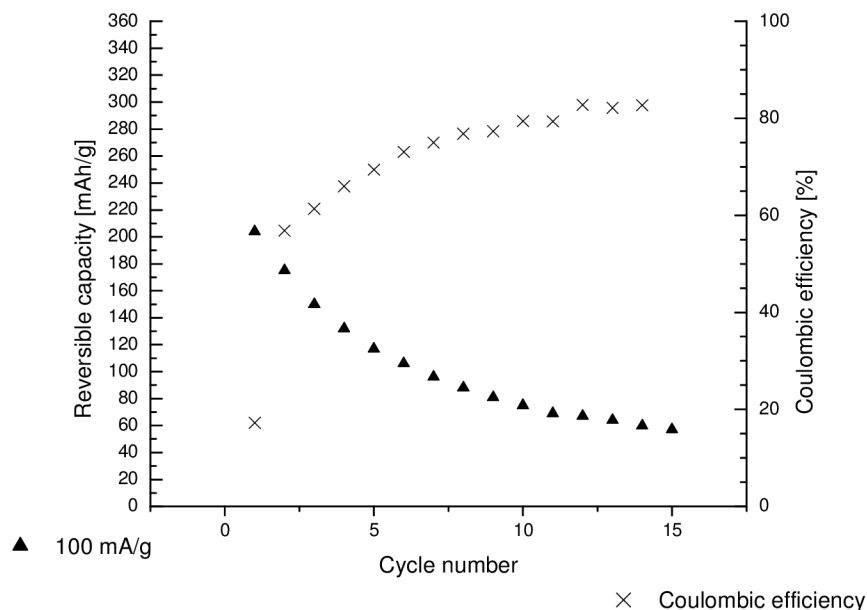
obr.62 Průběh cyklické voltametrie (Saze, rychlost změny polarizace 0,5 mV/s)



obr.63 Průběh cyklické voltametrie (Sazce , rychlost změny polarizace 0,1 mV/s)



obr.64 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 15 cyklus (sazce A)



obr.65 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (Saze)

10.3.2 Zhodnocení dílčích výsledků

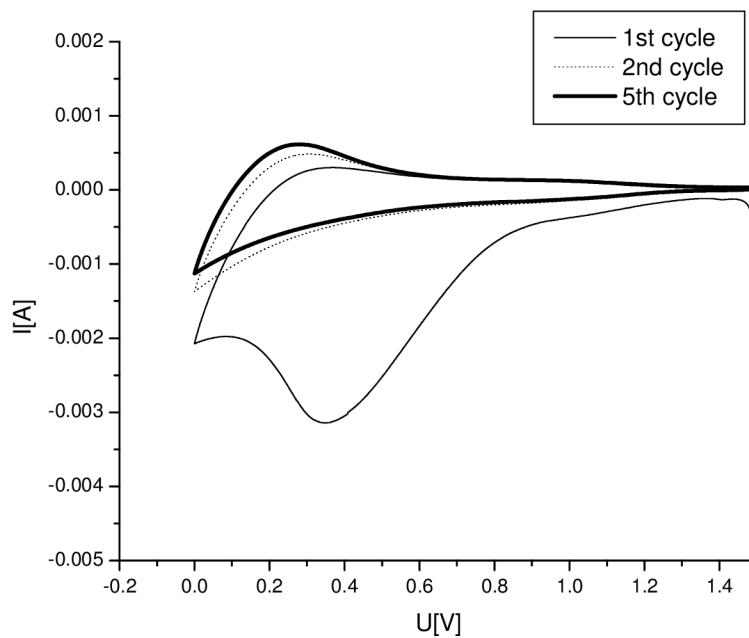
V tab.6 jsou shrnuty vlastnosti sazí A. Vzorek sazí vykazuje průměrnou reversibilní kapacitu, která ale velice rychle klesá. Ireverzibilní kapacita je velmi vysoká, což je způsobeno velkým aktivním měrným povrchem sazí. Saze vykazují také vysoké pracovní napětí vůči kovovému lithiu. (cca 0,8 V). Výsledky cyklické voltametrie potvrzují galvanostatická měření. V prvním scanu cyklické voltametrie je na obr.59 patrná vysoká spotřeba proudu na redukci, rovněž elektrochemická aktivita materiálu s následujícími scany upadá. V sazích jsou oblasti se strukturou grafitu ohraničeny strukturálními defekty, které brání interkalaci lithia

materiál	Saze A
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	204 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	984 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	300 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	17 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	79 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	57 mAh/g

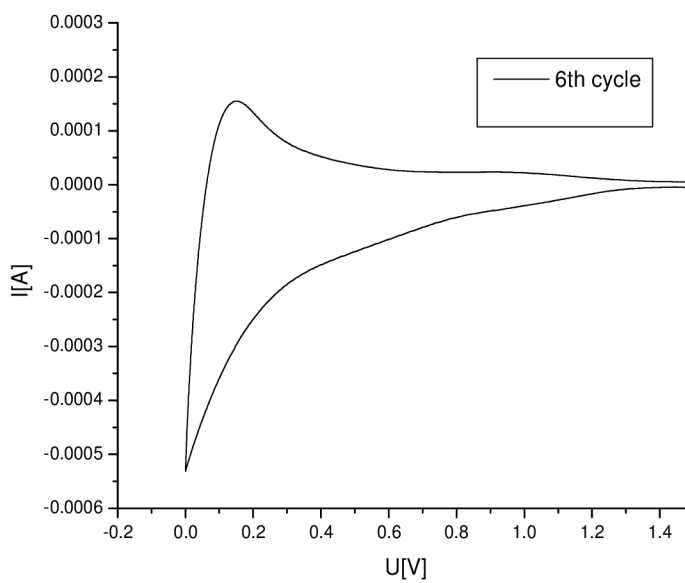
tab.6 Souhrn výsledků pro saze

10.3.3 Uhlíkové nanotrubičky

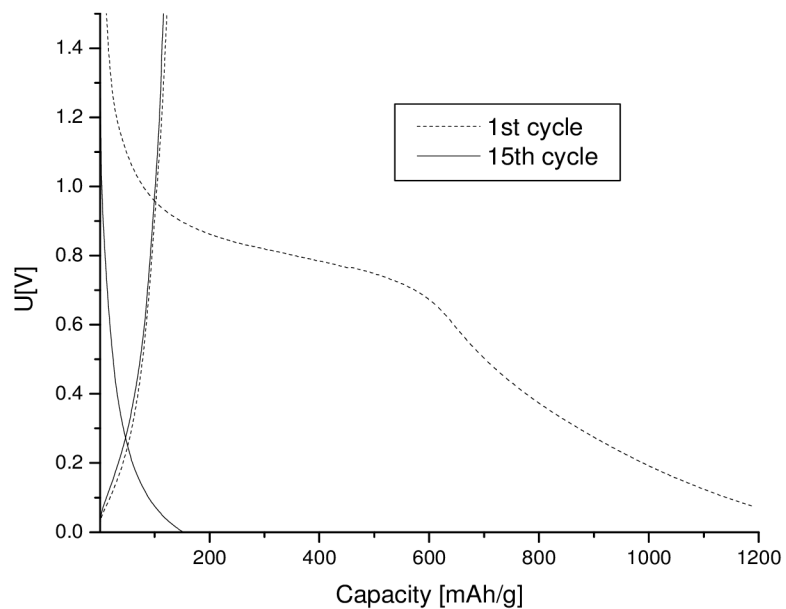
Uhlíkové nanotrubičky byly měřeny cyklickou voltametrií a galvanostatickou metodou.



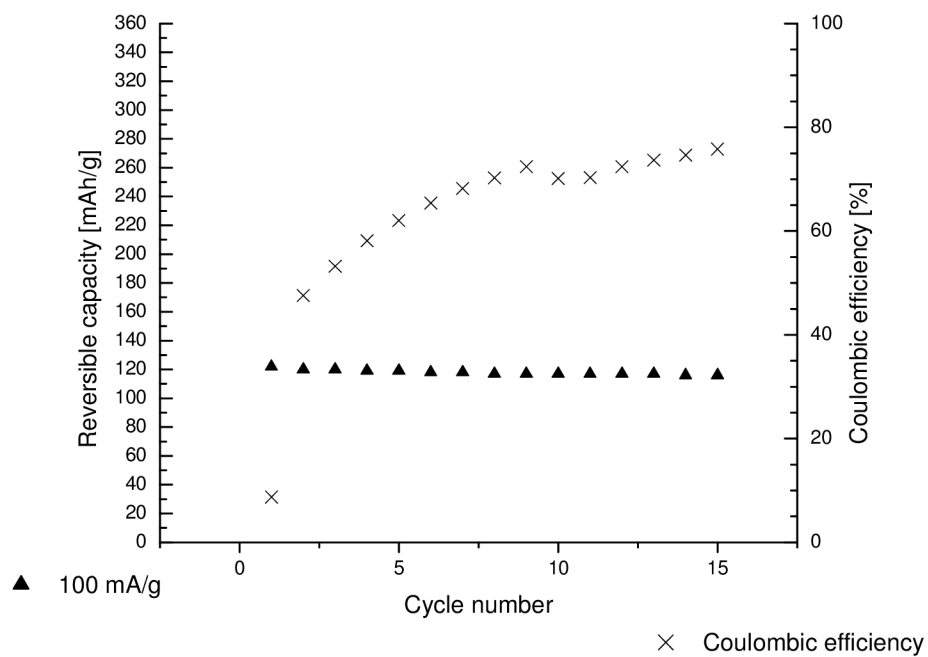
obr.66 Průběh cyklické voltametrie (Nanotrubičky, rychlost změny polarizace 0,5 mV/s)



obr.67 Průběh cyklické voltametrie (Nanotrubičky, rychlost změny polarizace 0,1 mV/s)



obr.68 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 15 cyklus (Nanotrubice)



obr.69 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (Nanotrubice)

10.3.4 Zhodnocení dílčích výsledků

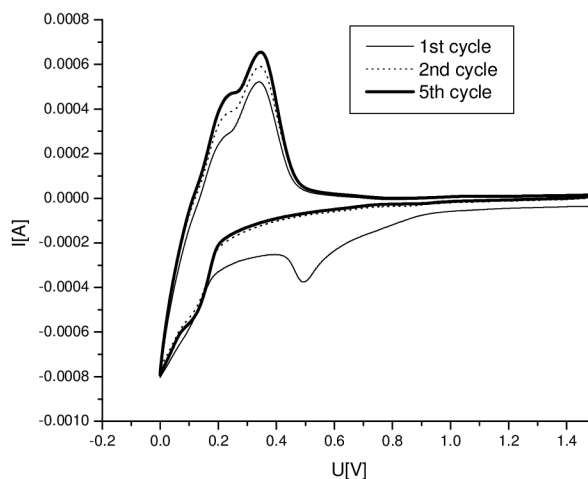
V tab.7 jsou shrnuty vlastnosti uhlíkových nanotrubic. Vzorek uhlíkových nanotrubic vykazuje poměrně nízkou reversibilní kapacitu, která je velice stabilní. Ireverzibilní kapacita je velmi vysoká, což je způsobeno velmi velkým aktivním měrným povrchem uhlíkových nanotrubic. Nanotrubičky vykazují, podobně jako saze, také vysoké pracovní napětí vůči kovovému lithiu (cca 0,8 V). Při měření vzorku cyklickou voltametrií materiál vykazuje vysokou ireverzibilní kapacitu a také vysokou stabilitu. Nanotrubičky nemají strukturu grafitu, proto se nechovají interkalačně.

Materiál	nanotrubičky
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	119 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	1380 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	500 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	9 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	70 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	116 mAh/g

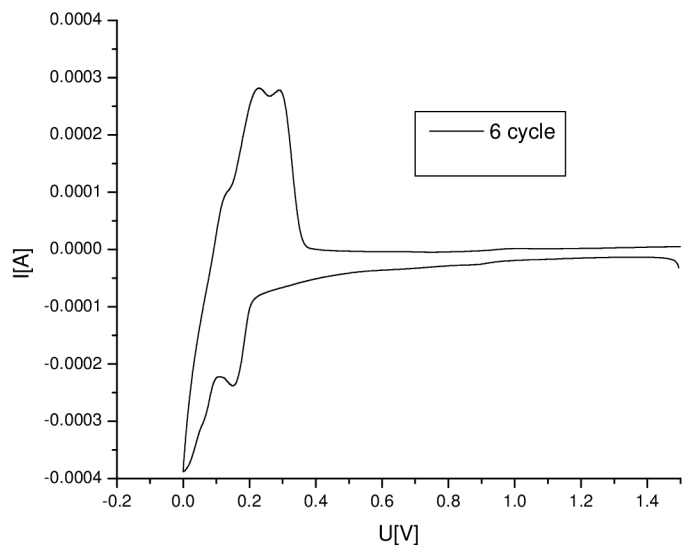
tab.7 Souhrn výsledků pro nanotrubičky

10.3.5 Expandovaný grafit

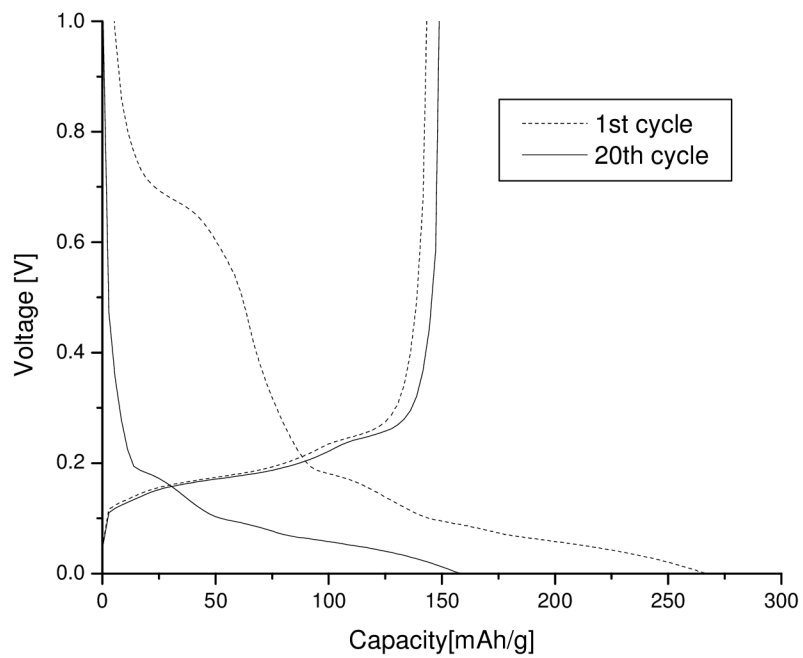
Expandovaný grafit byl měřen cyklickou voltametrií a galvanostatickou metodou.



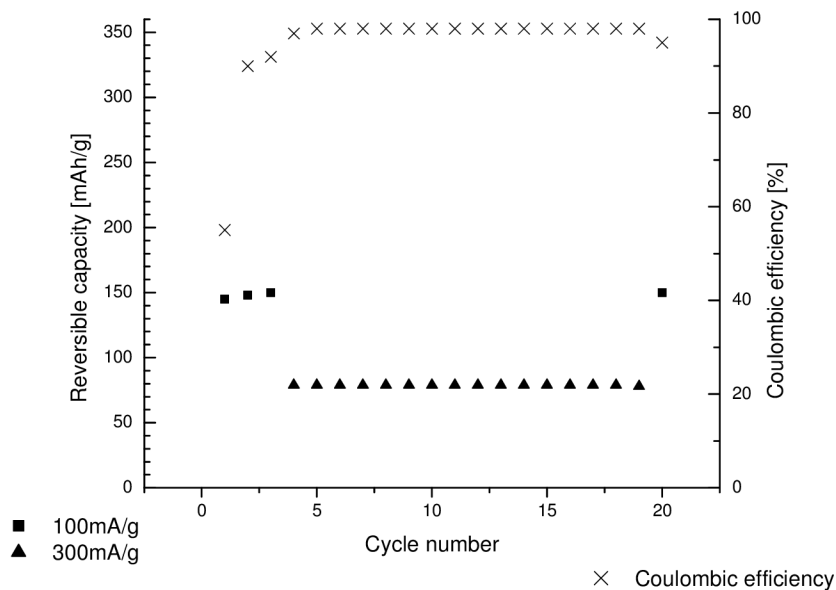
obr.70 Průběh cyklické voltametrie (Expandovaný grafit, rychlost změny polarizace 0,5 mV/s)



obr.71 Průběh cyklické voltametrie (Expandovaný grafit , rychlost změny polarizace 0,1 mV/s)



obr.72 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit)



obr.73 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit)

10.3.6 Zhodnocení dílčích výsledků

V tab.8 jsou shrnuty vlastnosti expandovaného grafitu. Vzorek expandovaného grafitu vykazuje poměrně nízkou reverzibilní kapacitu, která je naprosto stabilní. Ireverzibilní kapacita průměrná, což je způsobeno větším aktivním měrným povrchem expandovaného grafitu. Expandovaný grafit vykazuje nízké pracovní napětí vůči kovovému lithiu. (cca 0,2 V). Na grafu cyklické voltametrie obr.70 vidíme charakteristický pík na 0,5 V při němž dochází k tvorbě SEI na povrchu materiálu. V dalších cyklech tento pík vymizí, a proto můžeme považovat SEI za stabilní.

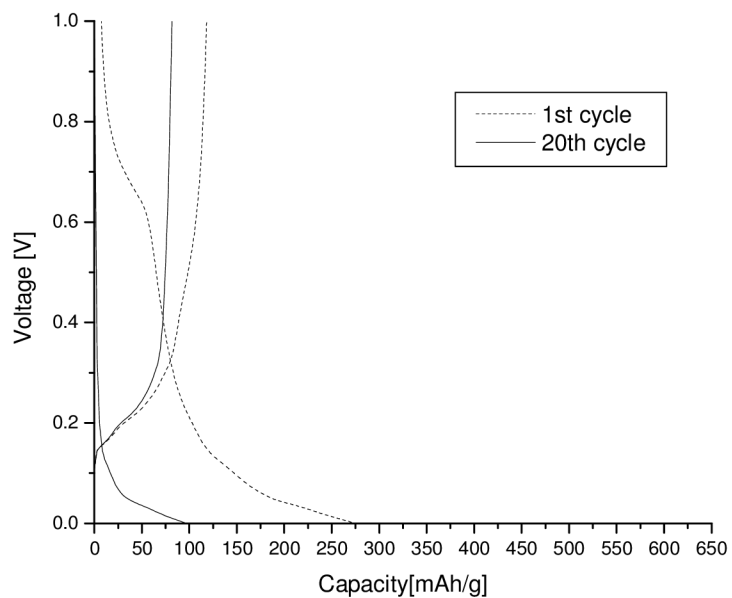
materiál	Expandovaný grafit
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	140 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	140 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	80 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	51 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	98 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	145 mAh/g
Reverzibilní kapacita 4 cyklus (300 mA/g)	68 mAh/g

tab.8 Souhrn výsledků pro expandovaný grafit

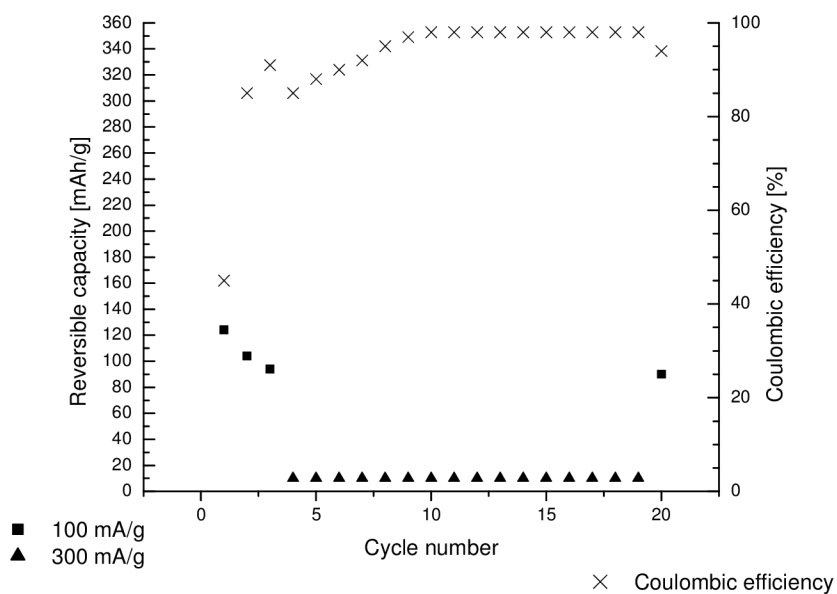
10.3.7 Přírodní grafit

Přírodní grafit byl měřen galvanostatickou metodou.

- EG 290

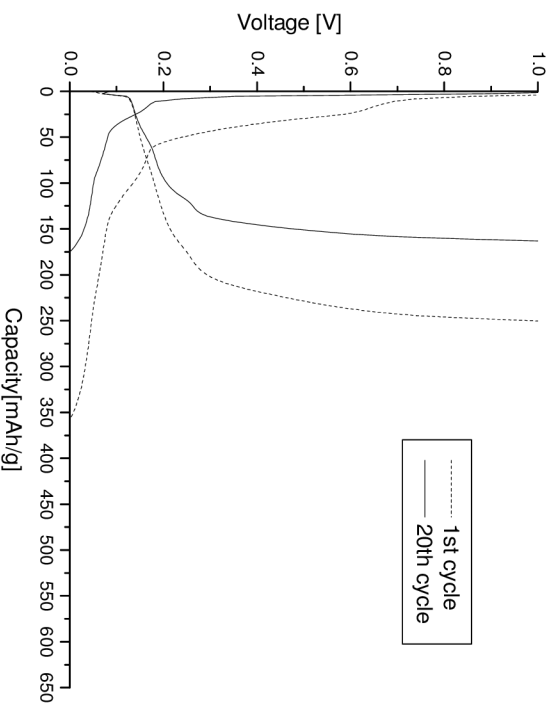


obr.74 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 20 cyklus (Přírodní grafit – EG 290)

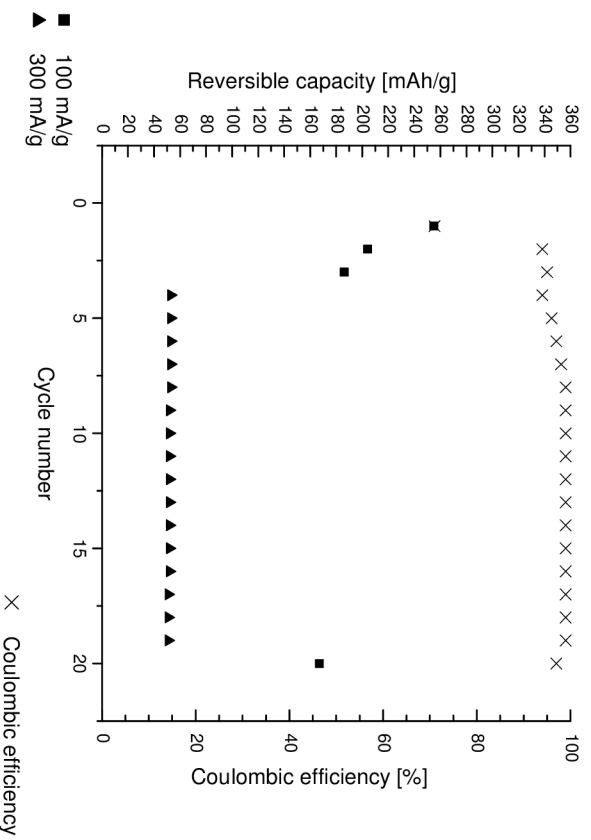


obr.75 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (Přírodní grafit – EG 290)

-CR 2995

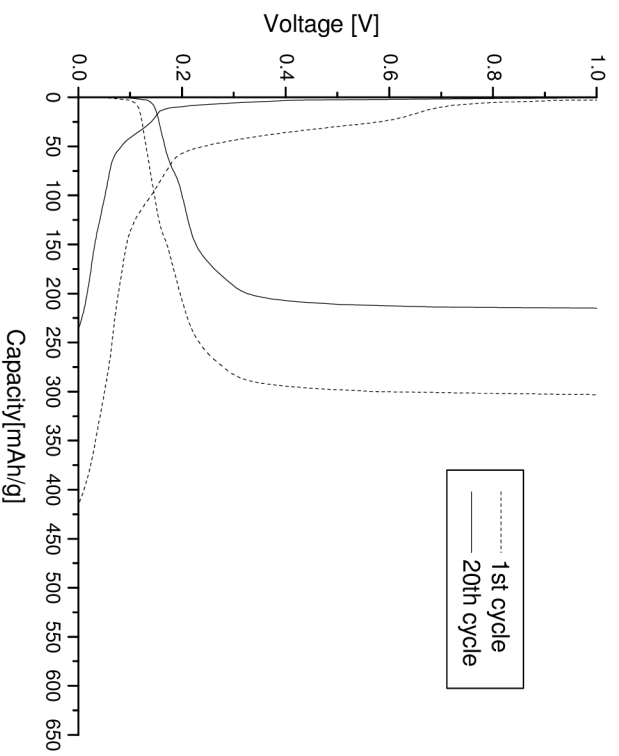


obr.76 Průběh galvanostatického nabíjení a vybití pro 1 a 20 cyklus (Přírodní grafit – CR 2995)

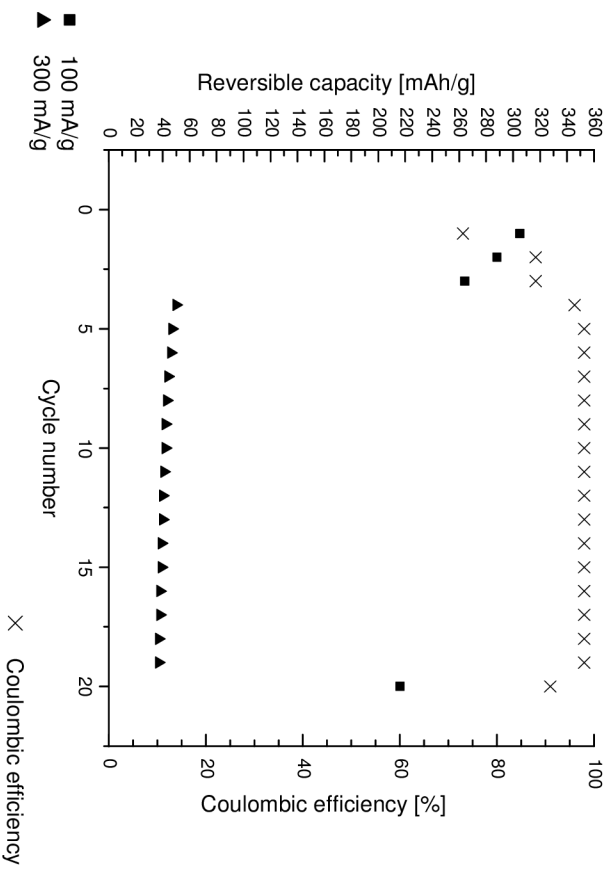


obr.77 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (Přírodní grafit – CR 2995)

-CR 5995



obr. 78 Průběh galvanostatického nabíjení a vybití pro I a 20 cyklus (Přirodní grafit – CR 5995)



obr. 79 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (Přirodní grafit – CR 5995)

10.3.8 Zhodnocení dílčích výsledků

V tab.9 jsou shrnuty vlastnosti různých typů přírodních grafitů. Vzorek EG 290 vykazuje nejnižší reversibilní kapacitu a zároveň nejvyšší ireversibilní kapacitu, která je způsobena největším povrchem tohoto grafitu ve srovnání se zbývajícími grafity. Tento materiál má také velmi malou reversibilní kapacitu při proudu 300 mA/h/g.

Oproti EG 290 dává CR 2995 dvojnásobnou reversibilní kapacitu a mnohem nižší ireversibilní kapacitu. Rovněž jeho reversibilní kapacita při měrném proudu 300 mA/h/g ukazuje výrazné zvýšení. Poslední grafit 5995 vykazuje jednoznačně nejlepší výsledky z uvedených grafitových materiálů. Pracovní napětí uvedených materiálů je nízké a to cca 0,2 V proti kovovému lithiu. Všechny vzorky vykazují rovněž nízkou stabilitu kapacity v závislosti na cyklování.

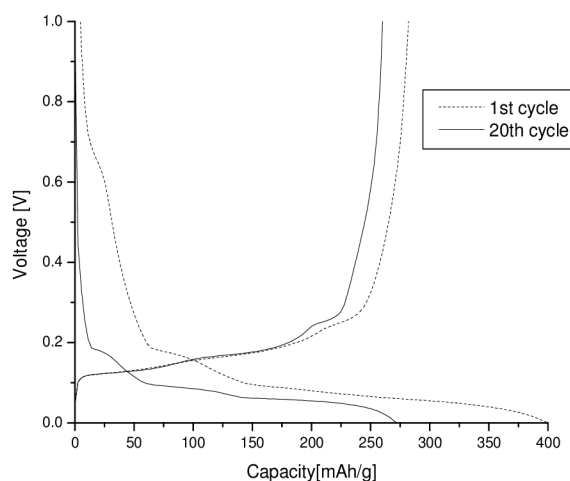
materiál	EG 290	CR 2995	CR 5995
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	124 mAh/g	255 mAh/g	305 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	151 mAh/g	95 mAh/g	111 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	50 mAh/g	35 mAh/g	25 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	45 %	71 %	73 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	98 %	98 %	98 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	90 mAh/g	186 mAh/g	216 mAh/g
Reverzibilní kapacita 4 cyklus (300 mA/g)	10 mAh/g	52 mAh/g	50 mAh/g

tab.9 Souhrn výsledků pro přírodní grafit

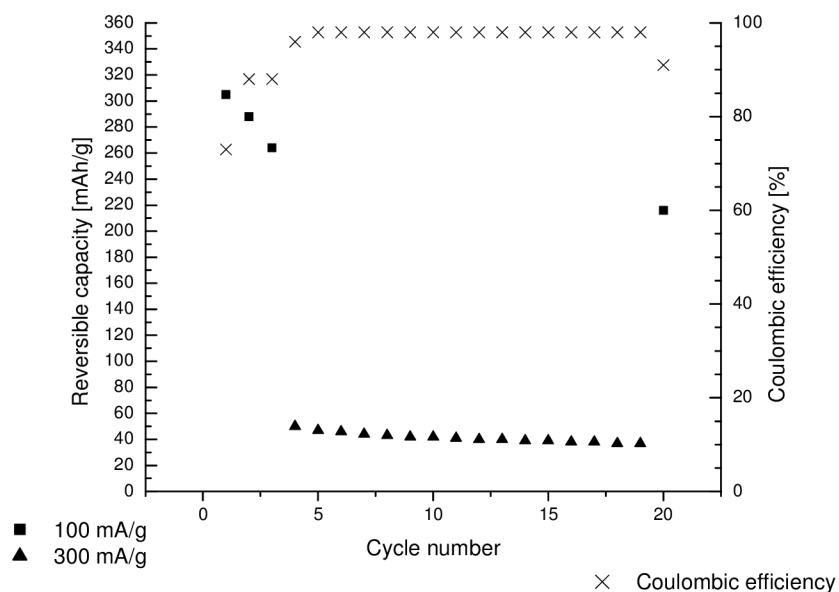
10.4 Mírná oxidace v CO₂

10.4.1 CR 5995

Přírodní grafit CR 5995 oxidovaný v CO₂ byl měřen galvanostatickou metodou.



obr.80 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 20 cyklus (Přírodní grafit – CR 5995 mírná oxidace CO₂)



obr.81 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (Přírodní grafit – CR 5995 mírná oxidace CO₂)

10.4.2 Zhodnocení dílčích výsledků

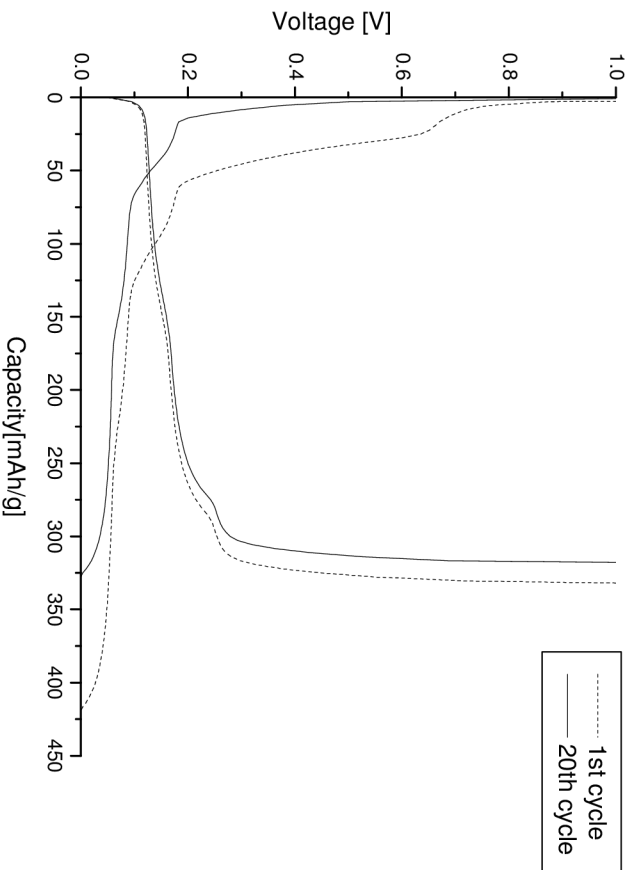
V tab.10 jsou shrnuty vlastnosti grafitu CR 5995 před a po mírné oxidaci. Vzorek CR 5995 po oxidaci vykazuje vyšší stabilitu vyjádřenou v cyklech a především také vyšší kapacitu při proudové hustotě 300 mA/g.

materiál	CR 5995	CR 5995 CO ₂
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	305 mAh/g	289 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	111 mAh/g	112 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	25 mAh/g	25 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	73 %	72 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	98 %	98 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	216 mAh/g	264 mAh/g
Reverzibilní kapacita 4 cyklus (300 mA/g)	50 mAh/g	157 mAh/g

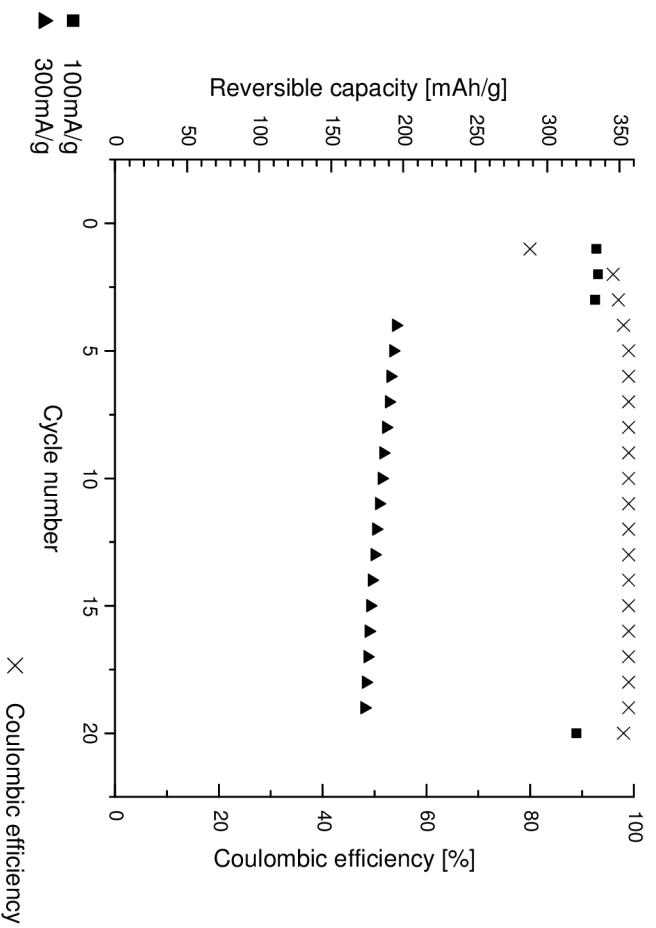
tab.10 Souhrn výsledků pro přírodní grafit CR 5995 před a po mírné oxidaci

10.4.3 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit oxidovaný v CO₂ byl měřen galvanostatickou metodou.



obr.82 Průběh galvanostatického nabíjení a vybití pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit - mírná oxidace CO₂)



obr.83 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit - mírná oxidace CO₂)

10.4.4 Zhodnocení dílčích výsledků

V tab.11 je shrnuty vlastnosti expandovaného grafitu před a po oxidaci. Jak je z tabulky vidět expandovaný grafit po oxidaci vykazuje zlepšené parametry v naprostě v každém ohledu oproti původnímu expandovanému grafitu.

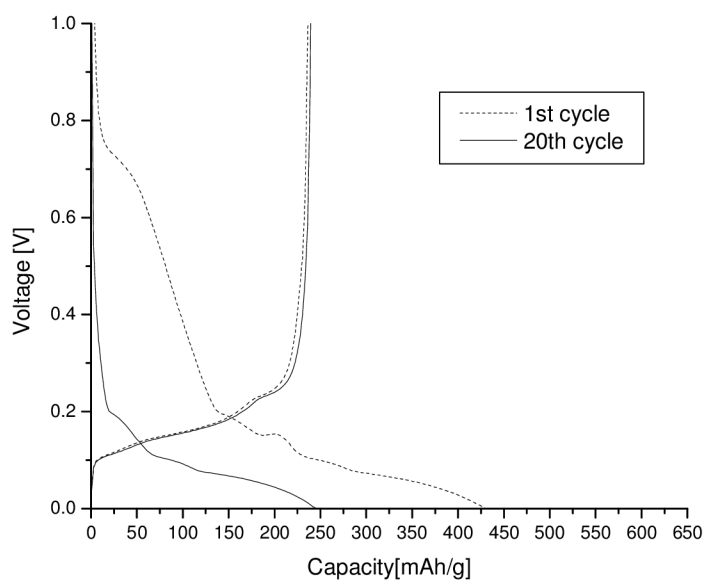
materiál	expandovaný grafit	expandovaný grafit CO ₂
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	140 mAh/g	334 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	140 mAh/g	83 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	80 mAh/g	27 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	51 %	80 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	98 %	99 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	145 mAh/g	320 mAh/g
Reverzibilní kapacita 4 cyklus (300 mA/g)	68 mAh/g	195 mAh/g

tab.11 Souhrn výsledků pro expandovaný grafit před a po mírné oxidaci

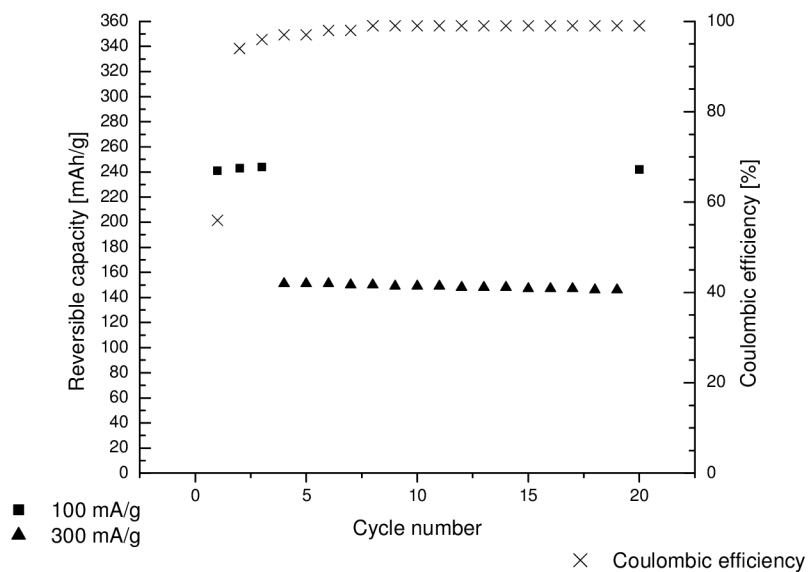
10.5 Mírná oxidace v H₂O₂

10.5.1 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit oxidovaný v H₂O₂ byl měřen galvanostatickou metodou.



obr.84 Průběh galvanostatického nabíjení a vybíjení pro 1 a 20 cyklus (expandovaný grafit - mírná oxidace H₂O₂)



obr.85 Reverzibilní kapacita a Coulombická účinnost v závislosti na počtu cyklů (expandovaný grafit –mírná oxidace H₂O₂)

10.5.2 Zhodnocení dílčích výsledků

V tab.12 jsou uvedeny vlastnosti expandovaného grafitu před a po oxidaci. Expandovaný grafit oxidovaný v H₂O₂ vykazuje především vyšší reversibilní kapacitu a vyšší reversibilní kapacitu při proudové hustotě 300 mA/g.

materiál	expandovaný grafit	expandovaný grafit H ₂ O
Reverzibilní kapacita 1 cyklus	140 mAh/g	241 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus	140 mAh/g	184 mAh/g
Ireverzibilní kapacita 1 cyklus kvůli tvorbě SEI	80 mAh/g	100 mAh/g
Coulombická účinnost 1 cyklus	51 %	56 %
Coulombická účinnost 10 cyklus	98 %	99 %
Reverzibilní kapacita 20 cyklus	145 mAh/g	242 mAh/g
Reverzibilní kapacita 4 cyklus (300 mA/g)	68 mAh/g	150 mAh/g

tab.12 Souhrn výsledků pro expandovaný grafit před a po mírné oxidaci

10.6 Výsledky měření Ramanových spekter

Výsledky jsou zobrazeny na obr.83. Je zde patrné, že postupem expandace roste povrch i signály Ramanova spektra. Tyto signály jsou patrně způsobeny povrchovými sloučeninami.

Jsou to tyto dva signály:

1. při vlnočtu 1350 až 1360 cm^{-1}
2. výrazně silnější nesymetrická čára při 1565 – 1575 cm^{-1} (patrně s malou boční linií vpravo)

Čára při 1580 cm^{-1} je patrně pás G, charakteristický pro povrch grafitu a připisovaný uhlíkovým atomům vázaným vazbou sp^2 .

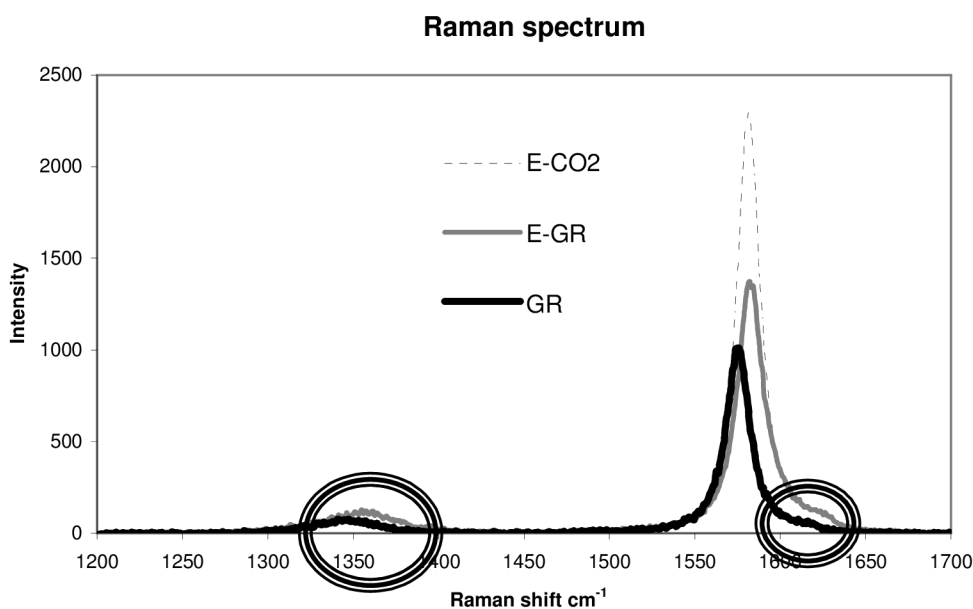
Čára při 1340 cm^{-1} je dána pásem D, a je spojována s volnými vazbami (ang.: *dangling bonds*) v rovině grafenových vrstev a je dána koncentrací defektů a neuspořádaností v uhlíkatých materiálech.

Toto vysvětlení tedy souhlasí s růstem měrného povrchu.

Měření provedla:

DR. Ana Arenilas, Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC

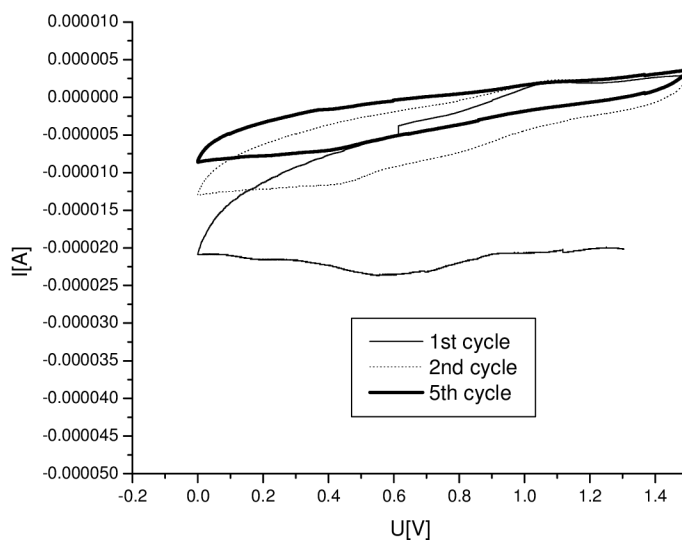
Apartado 73, 33080 Oviedo, España



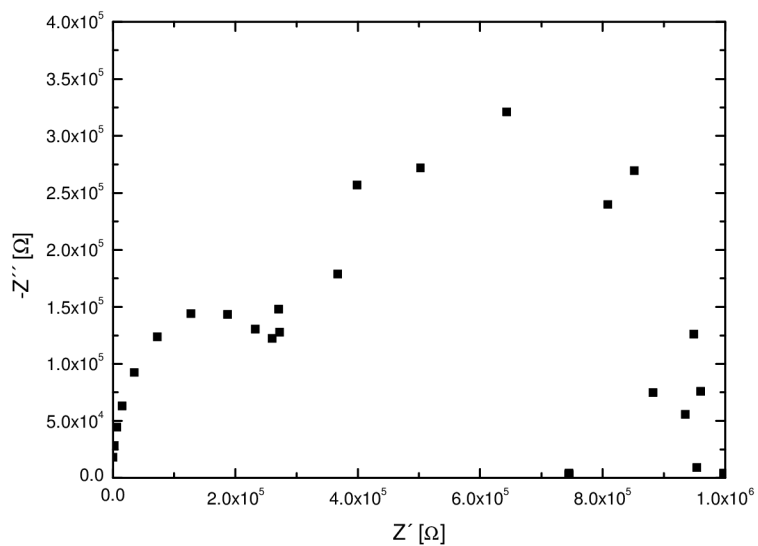
obr.86 Ramanova spektra pro výchozí grafit před expandací (GR), expandovaný grafit (E-GR) a expandovaný grafit v CO_2 atmosféře E- CO_2

10.7 Expandovaný grafit v gelovém elektrolytu

Expandovaný grafit v gelovém elektrolytu byl měřen cyklickou voltametrií a impedanční spektroskopií.



obr.87 Průběh cyklické voltametrie (Expandovaný grafit – gelový elektrolyt, rychlost změny polarizace 0,5 mV/s)



obr.88 Průběh impedanční spektroskopie (Expandovaný grafit – gelový elektrolyt, kmitočtové pásmo 0,01 Hz -10 kHz)

10.7.1 Zhodnocení dílčích výsledků

Na obr.87 je zobrazena cyklická voltametrie expandovaného grafitu s gelovým elektrolytem. Je jasně vidět, že v průběhu jednotlivých scanů nedochází k interkalační/deinterkalační reakci a uskutečňuje se zde pouze nabíjení a vybíjení elektrické dvojvrstvy.

Z grafu impedanční spektroskopie (obr.88) je patrné, že vzorek expandovaného grafitu v gelovém elektrolytu vykazuje velmi vysoký odpor rozhraní elektroda-gel ($1 \text{ M}\Omega$), který je pravděpodobně způsobený špatnou přilnavostí gelu na povrch expandovaného grafitu.

11. Závěr

Řešení problematiky záporných hmot pro Li-ion akumulátory patří v současné době k aktuálním tématům impaktovaných publikací a konferencí zabývajících se elektrochemickou tematikou.

I přes skutečnost, že uhlíkové materiály se používají už 15 let v Li-ion akumulátorech a počátek jejich výzkumu pro tyto aplikace se datuje do padesátých let minulého století, tak se v poslední době objevují nové moderní materiály včetně nanostrukturovaných a nové možnosti úprav těchto materiálů. Platí zde mnohem více než jinde, že pole tohoto výzkumu je velmi široké.

Na základě teoretického rozboru vlastností uhlíkatých materiálů pro zápornou elektrodu Li-ion akumulátorů byly navrženy tyto tři hlavní úkoly:

1. Výroba elektrod a optimalizace jejich složení a technologického postupu přípravy.
2. Volba vhodného uhlíkatého materiálu
3. Popis a rozbor chování použitých materiálů v kapalných elektrolytech
4. Chemická úprava vhodného uhlíkatého materiálu
5. Popis a rozbor chování vhodného uhlíkatého materiálu v gelovém elektrolytu

Pro testování elektrod jsem navrhl a zrealizoval tříelektrodivou měřicí nádobku pro kapalnou elektrolytu. Tato nádobka bude sloužit dalším studentům diplomového popřípadě postgraduálního studia.

Úvodní část této práce byla věnována optimalizaci přípravy záporné uhlíkové elektrody. Byl zde navržen pracovní postup pro výrobu elektrod a proveden výběr vhodného pojiva spolu s vhodně zvoleným tlakem pro lisování elektrod. Jak se ukázalo z několika měření na druhu pojiva a vhodného tlaku velice záleží. Rovněž záleží na postupu výroby elektrod.

V další části byly testovány různé uhlíkové materiály a to saze, přírodní a expandovaný grafit a uhlíkové nanotrubičky. Nejvhodnějším materiálem se podle očekávání stal expandovaný grafit spolu s přírodním grafitem. Nejvýraznější výhodou expandovaného grafitu je velký měrný povrch, který umožňuje vyšší proudovou zatížitelnost. Bohužel na druhou stranu expandovaný grafit vykazuje vysokou koncentraci defektů a neuspořádanosti uhlíkových atomů, což dokládá galvanostatické měření (ireversibilní kapacita) a naměřená Ramanova spektra.

V následující části práce byla pozornost zaměřena na zlepšení vlastností grafitových materiálů (především expandovaného grafitu) a bylo zjištěno, že mírná oxidace expandovaného grafitu v CO_2 nejenže zvyšuje měrný povrch (tvorba pórů a nanokanáleků), ale také výrazně snižuje koncentraci defektů a neuspořádanosti uhlíkových atomů, což je opět doloženo pomocí galvanostatického měření (ireversibilní kapacita) a pomocí naměřených Ramanových spekter.

Další část práce byla věnována testování gelového elektrolytu. Při použití gelového elektrolytu byly využity obsáhlé znalosti z několikaletého výzkumu, který probíhá ve spolupráci s UACH AV ČR Řež. V této práci bylo zjištěno, že gelový elektrolyt má špatnou adhezi k částicím expandovanému grafitu.

V dalším výzkumu by bylo vhodné se zabývat optimalizací doby a teploty mírné oxidace uhlíkových materiálů v CO₂ atmosféře, případně použít jiné oxidační plyny jako např. kyslík (vzduch). Je třeba se také zabývat výzkumem nových alkalických solí a rozpouštědel pro tvorbu elektrolytů. V neposlední řadě je nutné se zabývat testováním různých gelových elektrolytů s uhlíkovými materiály.

Stanovené cíle této práce byly splněny.

Na závěr bych chtěl zopakovat a zdůraznit několik nových a původních zjištění této práce, které posouvají výzkum problematiky kupředu:

1. Expandovaný grafit vykazuje vyšší koncentraci defektů ve struktuře než přírodní grafit.
2. Koncentrace defektů expandovaného grafitu je možno výrazně snížit (pod úroveň přírodního grafitu) pomocí mírné oxidace v CO₂ atmosféře.
3. Při mírné oxidaci expandovaného grafitu v CO₂ roste jeho povrch.
4. Saze a nanotrubičky nemají strukturu grafitu, a proto nevykazují interkalační vlastnosti.
5. Jako nejlepší postup vedoucí ke zlepšení vlastností grafitových materiálů se ukazuje žhání v CO₂ atmosféře.

Výše zmíněná zjištění tvoří jádro článku, který byl přijat do impaktovaného časopisu Journal of solid state electrochemistry.

12. Seznam použitých zdrojů

- [1] Linden. D, Reddy B., T., Handbook of batteries, 3. vydání 2002 ISBN 0-07-135978-8
- [2] Markušová, K. Elektrochemické metody. Košice Univerzita P.J. Šafárika 2003 ISBN 80-7097-513-X
- [3] <http://www.cartage.org.lb/en/themes/sciences/Chemistry/Electrochemis/Electrochemical/CyclicVoltammetry/CyclicVoltammetry.htm>
- [4] Brauner S., Emmet P., H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of American Chemical Society 60,1938
- [5] Herold, A., Bulletin Chemical Society 187, str. 999, 1955
- [6] Besenhard, J.,O.,The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal- and NR₄-graphite intercalation compounds in organic electrolytes, Carbon 14(2), str. 93-138, 1976
- [7] Pistoia, G., Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives, str. 34, 1994
- [8] Shi, H., Barker, J., Saidi, M.,Y., Koksang, R., Morris, L., Graphite structure and lithium intercalation, Journal of Power Sources 68, str. 291-295, 1997
- [9] Leroy, S., Martinez, H., Dedryvere, R., Influence of lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries, Applied Surface Science 2006, article in press
- [10] Chung, G., C., Kim, H., J., Yu, S., I., Jun, S., H., Choi, J.W., Kim, M., H., Journal of Electrochemical. Society. 147, 2000
- [11] Steriebel, K.,A., Sierra, A., Shim, J., Wang, C., W., Sastry, A., M., The effect of compression on natural graphite anode performance and matrix conductivity, Journal of Power Sources, 241-251 2004
- [12] Azuma, H., Imoto, H., Yamada, S., Sekai, K., Advanced carbon anode materials for lithium ion cells, Journal of Power Sources 81-82, 1-7, 1999
- [13] Chen Z., Wang A., Improving the performance of soft carbon for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta 51, 3890-3894, 2006
- [14] Bonino, F., Brutti, S., Piana, M., Natale, S., Scrosati, B., Gherghel, L., Mullen, K., Structural studies of a hexaphenylbenzene paralyzed soft carbon as anode material in lithium batteries, Electrochimica Acta 51, 3407-3412, 2006
- [15] Gotoh., K., Maeda M., Nagai A., Properties of a novel hard carbon optimized to large size Li ion secondary battery studied by Li NMR, Journal of Power Sources 162,1322-1328 2006
- [16] Jong-Hyuk, L., Heon-Young, L., Seh-Min, O., Seo-Jae, L., Ki-Young, L., Sung-Man, L., Effect of carbon coating on electrochemical performance of hard carbons as anode materials for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 166, 250-254, 2007
- [17] Paradise, M., Goswami, T., Carbon nanotubes – Production and industrial applications, Materials and Design, 1477-1489, 2007
- [18] Yang S., Huo J., A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries, Electrochimica Acta 53, 2238-2244, 2008
- [19] Sheem, K., Lee, Y., H., Lim, H., S., High-density positive electrodes containing carbon nanotubes for use in Li-ion cells, Journal of Power Sources 158, 1425-1430, 2006
- [20] Peled, E., Manachem, C., Bar-Tow, Melan, A., Improved graphite anode for Lithium-Ion batteries chemically, Journal of Electrochemical society, 143, 1996
- [21] Menachem C., Peled E., Characterization of modified NG7 graphite as improved anode for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 68,277-282, 1997
- [22] Menachem C., Wang.Y., Characterization of lithiated natural graphite before and after mild oxidation, Journal of Power Sources 76, 180-185, 1998

- [23] Wu Y., Jiang Ch., Effect of catalytic oxidation on electrochemical performance of common natural graphite as an anode material for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications* 2, 272-275, 2000
- [24] Kumar T., P., Stephan M., A., Thermally oxidized graphites as anodes for lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*, 118-121, 2001
- [25] Buga H., Golob P., Modified carbons for improved anodes in lithium ion cells, *Journal of Power Sources* 97-98, 122-125, 2001
- [26] Wu Y., P., Jiang C., Modified natural graphite as anode material for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 111, 329-334, 2002
- [27] Wu Y., P., Jiang C., Mild preparation of anode materials by a salt-free green method, *Electrochemistry Communication* 4, 483-487, 2002
- [28] Wu Y., P., Rahm E., Carbon anode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 228-236, 2003
- [29] Vondrák, J., *Material research for chemical power sources*, VUTIUM BRNO, 2004, ISBN 80-214-2775-2
- [30] Fukuda, K., Kikuya, K., Isono, K.,: Foliated natural graphite as the anode material for rechargeable lithium-ion cells, *Journal of Power Sources* 69, 165-168, 1997
- [31] Wang, H., Ikeda, T., Fukuda, K.,: Effect of milling on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium-ion battery, *Journal of Power Sources* 83, 141-147, 1999
- [32] Winter M., Besenhard J., Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochimica Acta* 45, 31-50, 1999
- [33] Ohara S., Suzuki J., A thin silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life, *Journal of Power Sources* 136, 303-306, 2004
- [34] Kim B., Ch., Uono H., Li-ion battery anode properties of Si-carbon nanocomposites fabricated by high energy multiring-type mill, *Solid State Ionics* 172, 33-37, 2004
- [35] Vologmyr G., Khomenko G., Lithium-ion batteries based on carbon-silicon-graphite composite anodes, *Journal of Power Sources* 165, 598-608, 2007
- [36] Shu J., Li H., Yang R., Cake-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications* 8, 51-54, 2006
- [37] Ishihara T., Nakasu M., Carbon nanotube coating silicon doped with Cr as a high capacity anode, *Journal of Power Science* 146, 161-165, 2005
- [38] Wang W., Kumta P., N., Reversible high capacity nanocomposite anodes of Si/C/SWNTs for rechargeable Li-ion Batteries, *Journal of Power Sources* 172, 650-658, 2007
- [39] Khomenko G., V., Barsukov Z., Characterization of silicon and carbon based composite anodes for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 52, 2829-2840, 2007

13. Seznam použitých zkratek a symbolů

CO_2	- oxid uhličitý
E^0	- standardní elektrodový potenciál [V]
ΔG	- standardní volná Gibbsova energie [J]
z	- počet vyměněných elektronů v redoxní reakci
F	- Faradayova konstanta [96487 C. mol ⁻¹]
R	- molární plynová konstanta 8,314 41 [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
T	- termodynamická teplota [K]
a_{ox}	- aktivita oxidované složky
a_{red}	- aktivita redukované složky
U^0	- celkové napětí [V]
E^{0+}	- potenciál kladné elektrody [V]
E^{0-}	- potenciál záporné elektrody [V]
Q	- nábojová kapacita [Ah]
n	- počet molů látky účastnících se elektrochemické reakce
q_t	- teoretická měrná nábojová kapacita [Ah.kg ⁻¹]
m_i	- hmotnost látek vstupujících do reakce [kg]
w_{mi}	- teoretická měrná energie [Wh.kg ⁻¹]
V_i	- objem látek vstupujících do reakce [dm ⁻³]
P_m	- měrný výkon [W.kg ⁻¹]
I	- proud tekoucí vnějším obvodem baterie [A]
P_v	- měrný výkon [W.dm ⁻³]
CE	- coulombická účinnost [%]
$LiCoO_2$	- kobaltitan lithný
$LiFePO_4$	- lithim železo fosfát
v	- strmost [V.s ⁻¹]
Z	- impedance [Ω]
Z_{real}	- reálná složka impedance [Ω]
Z_{img}	- imaginární složka impedance
R_s	- odpor elektrolytu (sériový odpor) [Ω]
R_{ct}	- odpor elektrod a rozhraní elektroda elektrolyt [Ω]
C_{dl}	- kapacita elektrické dvojvrstvy [F]
$\bar{\nu}$	- Ramanův posuv [cm ⁻¹]

λ_{dop}	- vlnová délka dopadajícího fotonu [cm]
λ_{odr}	- vlnová délka odraženého fotonu [cm]
<i>BET</i>	- metoda měření měrného povrchu (Brunauer-Emmett-Teller)
p_0	- parciální tlak plynu [Pa]
p	- tenze nasycených par [Pa]
a	- látkové množství adsorbovaného plynu na gram látky
a_m	- látkové množství adsorbovaného plynu na gram látky pro jednomolekulovou vrstvu [mol]
c	- BET konstanta
S_m	- měrný povrch [m ² /g]
N_A	- Avogadrova konstanta [6,022.10 ²³ mol ⁻¹]
A_m	- plocha připadající na 1 molekulu plynu [m ²]
<i>SEI</i>	- solid electrolyte interface
Li_2CO_3	- lithium karbonát
Li_2O	- oxid lithný
<i>EC</i>	- ethylen karbonát
<i>PC</i>	- propylen karbonát
<i>DEC</i>	- diethyl karbonát
<i>DMC</i>	- dimethyl karbonát
<i>CNT</i>	- uhlíkové nanotrubičky
HNO_3	- kyselina dusičná
H_2O_2	- peroxid vodíku
$(NH_4)_2S_2O_8$	- peroxodisíran amonný
$Ce(SO_4)_2$	- síran céričitý
<i>ABIN</i>	- 2,2'-azobis (2-methylpropionitril)
<i>GPES</i>	- General Purpose Electrochemical System (program pro AUTOLAB)
$LiClO_4$	- chloristan lithný
<i>MMA</i>	- methylmethakrylát
<i>NMP</i>	- N-Methyl-2-Pyrrolidon
<i>PTFE</i>	- polytetrafluorethylen
<i>PVDF</i>	- polyvinylidendifluorid
<i>EDMA</i>	- ethylenglykol dimethakrylát
<i>GPES</i>	- General Purpose Electrochemical System (program pro AUTOLAB)

14. Seznam příloh

- A EG 290 Fyzikální a chemická data
- B CR 2995 Fyzikální a chemická data
- C CR 5995 Fyzikální a chemická data
- D Jakost a použití materiálu CHEZACARB

Příloha A

EG 2 90

FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÁ DATA

Specifikace

Uhlík	(C)	90 – 94 %
Popel	(PN 73006)	≤ 10 %
Vlhkost	(ČSN 721610)	< 0,3 %
Laserová analýza	(Cilas 930)	$d_{10} \leq 1,5 \mu\text{m}$ $d_{50} < 3 \mu\text{m}$ $d_{90} \leq 8 \mu\text{m}$

Typické údaje z analýz

Uhlík		92 %
Popel		8 %
Vlhkost		0,2 %
Laserová analýza	(Cilas 930)	$d_{10} = 0,8 \mu\text{m}$ $d_{50} = 1,6 \mu\text{m}$ $d_{90} = 4,1 \mu\text{m}$ $d_{99} = 7,0 \mu\text{m}$
Měrný povrch	(DIN 66131)	25 m ² /g
Sypná váha	(DIN EN ISO 60)	200 g/l

Analýza popela

(v poměru k celkovému objemu dat):

Si	1,8 %
Al	1,5 %
Fe	0,4 %
Ca	0,1 %
Mg	0,2 %
S	0,1 %

Zdroj: www.graphite-tyn.cz

Příloha B

CR 2 995

FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÁ DATA

Specifikace

Uhlík	(C)	min. 99,5 %
Popel	(PN 73 006)	< 0,5 %
Vlhkost	(ČSN 72 1610)	< 0,4 %
Laserová analýza	(Cilas 930)	d ₅₀ 3,5 – 5,5 μm

Typické údaje z analýz

Uhlík		99,7 %
Popel		0,3 %
Vlhkost		0,2 %
Laserová analýza	(Cilas 930)	d ₅₀ 4,3 μm d ₉₀ 8 μm
Měrný povrch	(DIN 66131)	13,0 m ² /g
Sypná váha	(DIN EN ISO 60)	160 g/l

Analýza popela

(v poměru k celkovému objemu dat):

Si	1 500 ppm
Al	250 ppm
Fe	200 ppm
Ca	450 ppm
Mg	100 ppm

Zdroj: www.graphite-tyl.cz

Příloha C

CR 5 995

FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÁ DATA

Specifikace

Uhlík	(C)	min. 99,5 %
Popel	(PN 73 006)	< 0,5 %
Vlhkost	(ČSN 72 1610)	< 0,4 %

Laserová analýza (Cilas 930) d_{50} 5,5 – 7,0 μm

Typické údaje z analýz

Uhlík	99,7 %
Popel	0,3 %
Vlhkost	0,2 %

Laserová analýza (Cilas 930) d_{10} 2,5 μm
 d_{50} 6,0 μm
 d_{90} 11,0 μm

Měrný povrch (DIN 66131) 10,0 m^2/g

Sypná váha (DIN EN ISO 60) 180 g/l

Analýza popela (v poměru k celkovému objemu dat):

Si	1 050 ppm
Al	100 ppm
Fe	200 ppm
Ca	300 ppm
Mg	50 ppm

Zdroj: www.graphite-tyn.cz

Příloha D

Příloha – Jakost a použití materiálu CHEZACARB

Znak jakosti	Jednotka	Druh A	Druh B
Měrný povrch adsorpce dusíku	m ² /g	min. 800	-
Jodová adsorpce	mg/g	900 až 1200	950 až 1250
DBF adsorpce	ml/100 g	340 až 420	380 až 460
pH hodnota		6,5 až 9	6,5 až 9,5
Ztráta sušením	% hm.	Max. 0,8	max. 0,8
Obsah popela	% hm.	Max. 0,9	max. 1, 7
Obsah síry	% hm.	Max. 0,5	max. 0,6
Prachové podíly*	% hm.	Max.15	max. 20
Tvrdost granulí (průměr)	g	max. 10	-
Tvrdost granulí (nejtvrdší)	g	max. 20	-
Elektrický měrný odpor	Ohm/m	max. 1,5	max. 1,5
Zbytek na síť 0,045 mm	% hm.	Max. 0,05	max. 0,05
Sypná hmotnost	g/l	min. 115	min. 112
Obsah vanadu**	% hm.	Max. 0,17	max. 0,50
Obsah niklu**	% hm.	Max. 0,1	max. 0,25
Obsah železa**	% hm.	Max. 0,05	max. 0,18
*) Garantované výrobcem. **) Informativní hodnota.			

