



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## VÝZKUM INTERKALAČNÍCH VLASTNOSTÍ ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ ZALOŽENÝCH NA PŘÍRODNÍM GRAFITU

STUDY OF INTERCALATION PROPERTIES OF ELECTRODE MATERIALS BASED ON NATURAL GRAPHITE

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Bílek

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2020



# Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Lukáš Bílek

**ID:** 182747

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2019/20

**NÁZEV TÉMATU:**

## Výzkum interkalačních vlastností elektrodoých materiálů založených na přírodním grafitu

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

V úvodu se seznámte se s elektrochemickými články, detailně se zaměřte na lithium-iontové akumulátory. Následně prostudujte problematiku záporné interkalační elektrody založené na přírodním grafitu. Analyzujte za pomoci techniky elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) zápornou elektrodu tvořenou přírodním grafitem. Vyhodnoťte získané výsledky, zaměřte se na stanovení difuzního koeficientu.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 3.2.2020

**Termín odevzdání:** 3.6.2020

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

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

**UPOZORNĚNÍ:**

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



## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá problematikou lithium-iontových akumulátorů. Práce se zaměřuje na zápornou elektrodu lithium-iontového akumulátoru tvořenou přírodním grafitem. První část této práce představuje seznámení s elektrochemickými články. V teoretické části se práce zabývá SEI vrstvou, charakteristickými vlastnostmi lithium-iontových akumulátorů, jejich výhodami a nevýhodami, operačním principem a využitím lithium-iontových akumulátorů. Praktická část práce se zaměřuje na zápornou elektrodu, její elektrochemické vlastnosti, zejména stanovení difúzního koeficientu. Práce se zabývá elektrochemickou impedanční spektroskopií (EIS) a jejím využitím při stanovení ekvivalentního náhradního obvodu a výpočet difúzního koeficientu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Lithium-ion, přírodní grafit, SEI vrstva, záporná elektroda, impedanční spektroskopie, EIS, difúzní koeficient

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the issue of lithium-ion accumulators. The thesis focuses on the negative electrode of lithium-ion accumulators made of natural graphite. The first part of this thesis points to the issue of electrochemical cells. In the theoretical part the thesis deals with the SEI layer, advantages, disadvantages, characteristics, operating principle and the use of lithium-ion accumulators. The practical part focuses on the electrochemical properties of negative electrode, especially the determination of the diffusion coefficient. Thesis also deals with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and its use in determining the equivalent replacement circuit and calculating the diffusion coefficient.

## **KEYWORDS**

Lithium-ion, natural graphite, SEI layer, negative electrode, impedance spectroscopy, EIS, diffusion coefficient

BÍLEK, Lukáš. *Výzkum interkalačních vlastností elektrodových materiálů založených na přírodním grafitu*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/126899>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Jiří Libich.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Výzkum interkalačních vlastností elektrodoových materiálů založených na přírodním grafitu jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **3. června 2020**

.....  
podpis autora

## PODĚKOVÁNÍ

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

V Brně dne: 3. června 2020

.....  
podpis autora

# OBSAH

Úvod .....	9
<b>1. Seznámení s terminologií akumulátorů .....</b>	<b>10</b>
1.1 Nábojová kapacita baterie .....	11
1.2 Paměťový efekt .....	11
<b>2. Rozdělení baterií.....</b>	<b>12</b>
2.1 Primární články .....	12
2.1.1 Leclanchéův článek.....	12
2.2 Lithiový primární článek.....	12
2.3 Sekundární články .....	13
2.3.1 Olověné akumulátory.....	13
2.3.2 Nikl-kadmiové akumulátory .....	14
2.3.3 Nikl-metal hydridový akumulátor .....	14
<b>3. Lithium iontové akumulátory .....</b>	<b>16</b>
3.1 Složení článku .....	16
3.2 Elektrolyty .....	18
3.3 Separátor .....	18
3.4 Operační princip lithium iontových akumulátorů .....	19
3.5 Napětí článku .....	20
3.6 SEI vrstva .....	21
3.6.1 Účinky složení elektrolytu na tvorbu SEI vrstvy .....	22
3.7 Výhody Li-Ion akumulátorů .....	22
3.8 Nevýhody Li-Ion akumulátorů.....	23
3.9 Srovnání Li-Ion .....	23
<b>4. Záporné elektrodové materiály.....</b>	<b>24</b>
4.1 Grafit .....	24
4.2 Přírodní grafit.....	25
4.2.1 Vločkový grafit.....	25
4.2.2 Žilní grafit.....	26
4.2.3 Amorfni grafit.....	27
4.3 Expandovaný grafit .....	27
4.4 Syntetický grafit.....	28

4.5	Lithium-titanát (LTO) .....	29
4.6	Křemík.....	29
5.	<b>Kladné elektrodové materiály</b> .....	30
5.1	LiCoO <sub>2</sub> (LCO).....	30
5.2	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	30
5.3	LiFePO <sub>4</sub> .....	30
5.4	LiMn <sub>1/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> .....	31
6.	<b>Měřicí metody</b> .....	32
6.1	Cyklická voltametrie .....	32
6.2	Galvanostatické cyklování .....	33
6.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie .....	33
6.3.1	Potenciostatická a galvanostatická EIS.....	33
6.3.2	Interpretace naměřených dat .....	34
6.3.3	Ekvivalentní náhradní obvod .....	36
6.3.4	Randlesova cela .....	38
6.4	Elektrochemické metody k stanovení difúzních koeficientů .....	40
6.5	Výpočet difúzních koeficientů .....	40
7.	<b>Praktická část</b> .....	42
7.1	Vlastnosti použitých materiálů k přípravě záporného elektrodového materiálu 42	
7.1.1	Izolační pojivo polyvinylidenfluorid .....	42
7.1.2	Rozpouštědlo NMP .....	42
7.1.3	SUPER C65 .....	42
7.1.4	Přírodní grafit 280H.....	43
7.2	Příprava aktivní elektrodové hmoty .....	43
7.3	Nanášení elektrodové hmoty .....	44
7.4	Vysekávání elektrod.....	45
7.5	Lisování elektrod.....	45
7.6	Dehydratace elektrod .....	45
8.	<b>Měření</b> .....	46
8.1	Sestavení elektrochemické cely .....	46
8.2	Nastavení měřících technik v programu EC-LAB .....	46

8.3	Ekvivalentní obvod .....	47
8.4	Grafické výsledky EIS přírodního grafitu 280H.....	48
8.4.1	Výsledné grafické závislosti pro první měření .....	48
8.4.2	Výsledné grafické závislosti pro druhé porovnávací měření .....	50
8.5	Výstup hodnot z měření EIS .....	52
9.	<b>Výpočet difúzního koeficientu-polonekonečná difúze</b> .....	54
9.1	Výpočet koncentrace lithných iontů.....	54
9.2	Výpočet difúzního koeficientu .....	55
10.	<b>Výpočet difúzního koeficientu-konečná difúze</b> .....	57
10.1	Geometrie částic grafitu 280H.....	57
10.2	Výpočet difúzního koeficientu z dat EIS.....	59
11.	<b>Vyhodnocení výsledků</b> .....	61
12.	<b>Závěr</b> .....	62
	<b>Literatura</b> .....	63
	<b>Seznam obrázků</b> .....	69
	<b>Seznam tabulek</b> .....	72
	<b>Seznam symbolů a zkratk</b> .....	73
	<b>Příloha A</b> .....	74

# ÚVOD

Lithium-iontové akumulátory jsou v průmyslu stále nepostradatelné. Klesající cena baterií a prosperující trh se spotřební elektronikou a elektromobily řídí poptávku po lithiu. Do roku 2040 je předpokládáno, že automobilový trh bude z třetiny tvořen vozidly na elektrický pohon.

Tendencí zlepšování parametrů ve výrobním průmyslu vzniká tlak na neustálé zdokonalování vlastností lithium-iontových akumulátorů. Zejména jsou to zvýšené požadavky na rychlejší cyklování a větší výdrž akumulátoru.

Lithium-iontové baterie se vyznačují vysokou hustotou energie, vysokým jmenovitým napětím, nízkou úrovní samovybití a dlouhodobou životností. Vynikajícími vlastnostmi je dosaženo díky použití lithia, nejjednoduššího známého kovu s nezápornějším elektrodočným potenciálem, který má za následek vysoké svorkové napětí lithium-iontových článků.

Na druhé straně zde stále přetrvává problém s recyklací lithium-iontových akumulátorů. V současné době se recykluje méně než 5 % použitých Li-Ion baterií, ze kterých je recyklován veškerý materiál. Ve zbylých případech dochází k extrakci pouze drahých kovů - kobaltu, niklu, manganu a dalších katodových materiálů. Získané materiály lze použít k výrobě nových baterií a ke snížení výrobních nákladů. Pokud bychom dokázali tyto kovy extrahovat ve velkém měřítku, pravděpodobně by se snížila cena baterií. V současné době se ekologie lithium-iontových akumulátorů posouvá velmi rychle dopředu [1, 2].

Akumulátory prošly od vzniku prvního Voltova článku roku 1800 značným vývojem. Voltův sloup je považován za první funkční baterii. Později roku 1859 se zde objevuje první olovnatý článek. Přibližně o čtyřicet let později byly vynalezeny Nikl-kadmiové baterie, které se používají dodnes. Dále se přes Ni-MH (Nikl-metal hydridové 1967) akumulátory dostáváme až do 70. let 20. století, ve kterých se začaly komerčně vyrábět první primární články na bázi kovového lithia. S výrobou sekundárních lithium-iontových článků začala firma Sony až v roce 1991. Sekundární baterie byla obsažena v digitální kameře. Zápornou elektrodu tvořil grafitový materiál, kladná elektroda byla tvořena kobaltitanem lithným ( $\text{LiCoO}_2$ ). V současné době je grafit stále nejpoužívanějším materiálem pro záporné elektrodočné materiály v lithium-iontových akumulátorech.

# 1. SEZNÁMENÍ S TERMINOLOGÍÍ AKUMULÁTORŮ

Baterie pracují na principu elektrochemických reakcí (oxidace, redukce) elektrolytu s kovy. Když jsou do elektrolytu ponořeny dvě odlišné kovové látky, nazývané záporná a kladná elektroda, probíhají zde oxidačně-redukční reakce. Při oxidačně-redukčních reakcích putují ionty přes iontově vodivý elektrolyt od jedné elektrody ke druhé. Pokud probíhá i zpětná reakce, jedná se o sekundární baterie, které označujeme jako akumulátory [3].

Baterie se skládají z jednotlivých článků, které se paralelně nebo sériově spojují. Jednotlivé články se skládají ze záporné a kladné elektrody a elektrolytu, který je napuštěný v pórovité membráně – separátoru. Elektrody jsou tvořeny kolektorem, který je pokryt interkalační sloučeninou.

- Anoda – je definována jako elektroda, u které dochází k oxidaci – uvolňování elektronů.
- Katoda – je definována jako elektroda, u které dochází k redukci – přijímání elektronů.
- Záporná elektroda – u sekundárního článku rozlišujeme dvě fáze – vybíjení a nabíjení. Záporná elektroda v případě sekundárního článku je při vybíjení anodou a při nabíjení katodou.
- Kladná elektroda – u sekundárního článku je při vybíjení katodou, při nabíjení anodou.
- Elektrolyt – látka kapalného či pevného skupenství umožňující přenos iontů mezi elektrodami.
- Cyklus – proces, při kterém dochází k vybití a nabití článku.
- Měrná kapacita (specifická kapacita) – udává velikost elektrického náboje na jednotku hmotnosti aktivní látky. Jednotkou je  $[Ah \cdot g^{-1}]$ , častěji se však používá  $[mAh \cdot g^{-1}]$  [4].
- Skutečná kapacita baterie – udává kolik energie je baterie schopna dodat v plně nabitém stavu za určitých podmínek. Velikost kapacity se může lišit v závislosti na okolních faktorech (stáří baterie, vybíjecí proud, teplota aj.) [4].
- Jmenovitá kapacita baterie – odpovídá kapacitě, která je měřena po určitou dobu vybíjení při určitém vybíjecím proudu a teplotě. Hodnotu kapacity udává výrobce.
- Gravimetrická hustota energie - nebo také měrná energie udává množství energie na jednotku hmotnosti. Jednotkou je  $Wh \cdot kg^{-1}$ .
- Volumetrická hustota energie – udává množství energie na jednotku objemu. Jednotka se uvádí jako  $Wh \cdot l^{-1}$ .
- Skutečné napětí – napětí naměřené na svorkách při aktuálních podmínkách.
- Jmenovité napětí – je stanoveno normou, velikost se udává jako průměrné napětí při vybíjení baterií za daných podmínek [5].



## 1.1 Nábojová kapacita baterie

Jedná se o velikost elektrického náboje, který může dodat plně nabitý článek. Značí se  $Q$  a měřicí jednotkou je ampérhodina [Ah], při menších hodnotách se používají miliampérhodiny [mAh]. Ampérhodina je definována jako počet hodin, po které může baterie poskytnout proud rovnající se rychlosti vybíjení při jmenovitém napětí baterie [6, 7].

Nábojová kapacita je odvozena z prvního Faradayova zákona o elektrolyze. Velikost náboje určuje rovnice (1.1),

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt = n \cdot z \cdot F \text{ [A} \cdot \text{h]} \quad (1.1)$$

kde  $I(t)$  je proud částic v čase,  $n$  je počet molů dané látky,  $z$  je počet elektronů potřebných pro vyloučení jedné částice a  $F$  je Faradayova konstanta ( $96485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) určena následujícím vztahem (1.2):

$$F = e \cdot N_A [\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (1.2)$$

kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $e$  značí elementární náboj o velikosti  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  [8].

## 1.2 Paměťový efekt

Paměťový efekt se poprvé objevil v minulém století při použití NiCd akumulátorů v kosmických aplikacích. Jedná se o efekt, kdy jsou baterie dobíjeny opakovaně po částečném vybití. Článek se při následném vybíjení vybije pouze do předchozí úrovně (článek si zapamatuje stav před dobíjením). Baterie postupně ztrácí svoji využitelnou kapacitu kvůli sníženému pracovnímu napětí. Podstatou efektu jsou změny ve struktuře záporné elektrody. Děj lze označit jako reverzibilní – lze odstranit plným vybitím akumulátoru. V lithium-iontových akumulátorech se paměťový efekt nevyskytuje [9].

## 2. ROZDĚLENÍ BATERIÍ

### 2.1 Primární články

Primární články jsou určeny na jedno použití, nedají se opakovaně dobíjet. Primární baterie jsou vhodným zdrojem energie pro přenosná zařízení. Další výhodou je jejich malá hmotnost, vysoká hustota energie, trvanlivost, nízká cena a dobrá skladovatelnost [4].

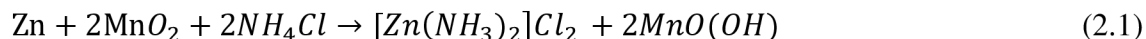
Primární články jsou z velké části tvořeny tzv. „suchým článkem“. Suché články obsahují elektrolyt ve formě pasty, ve které je pouze dostatečná vlhkost pro přenos elektrického proudu. Elektrolyt je zaveden do absorpčního materiálu, který znemožní uvolnění elektrolytu. Mezi nejčastější zástupce patří zinkové primární články a lithné články [10].

#### 2.1.1 Leclanchéův článek

Leclanchéův článek neboli také zinko – uhlíkový článek. Tento nejstarší suchý článek byl nejrozšířenější díky své nízké ceně, nízkému vnitřnímu odporu, relativně dobrému výkonu a dobré dostupnosti.

Zápornou elektrodu tvoří zinek. Kladná elektroda je tvořena  $MnO_2$  (oxid manganičitý, přezdívaný burel). Do oxidu manganičitého se přidává grafitový prášek pro zlepšení vodivosti. Porézní separátor, tvořený speciálním papírem, je napuštěný elektrolytem. Jako elektrolyt slouží  $NH_4Cl$  (chlorid amonný – salmiak) s přísadou  $ZnCl_2$  (chlorid zinečnatý). Napětí naprázdno Leclanchéova článku je 1,5 V. Nevýhodou systému je, že zinková elektroda tvoří současně i vnější obal pláště článku. Při vybíjení může dojít k porušení struktury a k následnému vytečení elektrolytu [4, 11].

Celkovou elektrochemickou reakci probíhající v článku popisuje rovnice (2.1):



### 2.2 Lithiový primární článek

Lithiové baterie se začaly používat zejména pro svou vysokou energetickou hustotu na začátku 70. let pro armádní aplikace a pohotovostní zdroje nouzového napájení. Primární lithný článek je energeticky výkonnější než článek alkalický. Avšak kvůli jeho vyšší ceně a jistému nebezpečí s použitím lithia jako záporné elektrody, je na trhu méně poptávaný než alkalický článek. Stejně jako u zinkových baterií je zde široká škála typů baterií v řádově od velikosti mAh až po desítky tisíc Ah.

Primární lithiové baterie se rozdělují do několika skupin podle použitého elektrolytu a katodového materiálu. Záporná elektroda je vždy tvořena kovovým lithiem. Primární lithné baterie se dělí do tří skupin [4].

- Baterie s rozpustnou katodou – jako plynné a kapalné katodové materiály se zde využívají  $\text{SO}_2$  (oxid siřičitý),  $\text{SOCl}_2$  (dichlorid thionylu) a  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (chlorid sulfurylu) s kombinací organických a anorganických elektrolytů. Kapacitní velikost se pohybuje až do desítek tisíc ampérhodin. Provozní rozsah teplot je v rozmezí  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  až  $70\text{ }^\circ\text{C}$  [4].
- Baterie s pevnou katodou – katody jsou z materiálu jako například  $\text{V}_2\text{O}_5$  (oxid vanadičný),  $\text{MnO}_2$  (oxid mangančitý),  $\text{FeS}_2$  (sulfid železičitý),  $\text{CuS}$  (sulfid měďnatý) aj. Elektrolytem je organická látka. Disponují menšími kapacitními velikostmi, řádově od desítek mAh po desítky Ah. Jejich využití spočívá ve výkonově méně náročných aplikacích [4].
- Baterie s pevným elektrolytem – vyznačují se vysokou dobou životnosti (10 až 25 let) a nízkým výkonem. Velikostně se pohybují od jednotek mAh po stovky mAh. Své uplatnění nachází například v kardiostimulátorech. Jako katodový materiál slouží  $\text{PbI}_2$  (jodid olovnatý),  $\text{PbS}$  (sulfid olovnatý) a samotný  $\text{I}_2$  (jód) [4].

## 2.3 Sekundární články

Sekundární články, nebo také akumulátory, jsou elektrochemickým zdrojem elektrické energie. Na rozdíl od primárních článků se po vybití mohou opakovaně nabíjet (akumulovat energii). Dobíjení akumulátorů se označuje jako reverzní reakce – průchod elektrického proudu je v opačném směru než při vybíjení. Charakteristické jsou díky vysoké hustotě energie a dobrému výkonu v nízkoteplotních podmínkách. Uplatnění nachází v přenosné spotřební elektronice, automobilovém průmyslu, stacionárních systémech a také jako nouzové zdroje pro pohotovostní napájení [4].

### 2.3.1 Olovené akumulátory

Olovený akumulátor je nejstarším a nejpoužívanějším typem akumulátoru. Byl vynalezen francouzským fyzikem Gastonem Plantém v roce 1859. Jednalo se o první dobíjecí baterii pro komerční užití. V minulém století byly olovené akumulátory hojně používány jako autobaterie, ve kterých je zapotřebí dodat vysoké startovací proudy. Další výhodou je vysoká životnost, snadná recyklace, nízké samovybíjení a velmi nízká cena. Na druhé straně olovený akumulátor není vhodný pro přenosná zařízení, kvůli nízké gravimetrické hustotě energie  $\sim 40\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

V nabitém stavu je akumulátor složený ze záporné elektrody, kterou tvoří Pb (olovo) a kladné elektrody z  $\text{PbO}_2$  (oxid olovičitý). Elektrolyt je tvořen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (kyselina sírová) a vodou. Při vybíjení dochází k následujícím reakcím.

Na záporné elektrodě se Pb rozpouští kyselinou sírovou za vzniku olovnatých kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  a volných elektronů  $e^-$  (2.2). Následně olovnaté kationty  $\text{Pb}^{2+}$  reagují s ionty kyseliny sírové za vzniku  $\text{PbSO}_4$  (síran olovnatý), děj značí rovnice (2.3).

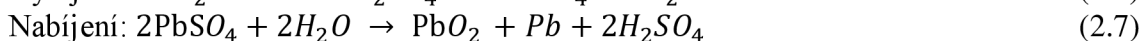
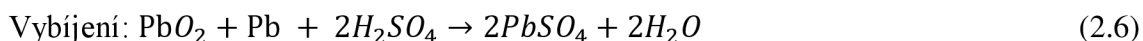


Na kladné elektrodě při vybíjení dochází k reakci oxidu olovičitého s vodíkem v kyselině sírové. Dochází k odtržení kyslíku z oxidu olovičitého, který následně reaguje

s ionty ( $\text{OH}^-$  a  $\text{H}^+$ ) za vzniku molekul vody a olovnatých kationtů, reakci značí rovnice (2.4). Následně olovnaté ionty  $\text{Pb}^{2+}$  reagují s ionty kyseliny sírové a vzniká síran olovnatý (2.5).



Následným spojením reakcí dochází k vytvoření jmenovitého napětí článku 2 V. Při nabíjení dochází k opačným reakcím, na kladné elektrodě se mění  $\text{PbSO}_4$  zpět na  $\text{PbO}_2$  a na záporné elektrodě probíhá zpětná reakce, ve které se mění  $\text{PbSO}_4$  na  $\text{Pb}$ . Souhrnné reakce vybíjení a nabíjení olovnatého akumulátoru označují rovnice (2.6) a (2.7) [4, 12, 13].



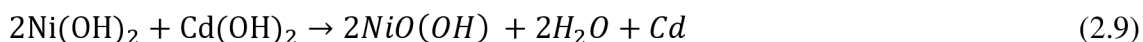
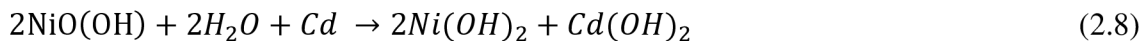
### 2.3.2 Nikl-kadmiové akumulátory

Nikl-kadmiové (Ni-Cd) akumulátory jsou známy již přes sto let. V roce 1899 je objevil Waldmar Junger ve Švédsku. Největší rozmach jejich využití probíhal po druhé světové válce. V průběhu 90. let je začaly nahrazovat Ni-MH (Nikl-metal hydridové akumulátory). Uplatnění našly v lékařství, letectví, přenosné elektronice (notebooky, mobilní telefony, nářadí), nouzová záložní napájení a ve stacionárních systémech.

Nikl-kadmiové akumulátory mají vyšší gravimetrickou hustotu energie ( $\sim 50\text{-}75 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) a jsou schopny dobře pracovat v širokém teplotním rozsahu  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  až  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ačkoliv Ni-Cd akumulátory vykazují dobré vlastnosti, neměly velký komerční úspěch vzhledem ke své mnohonásobně vyšší ceně a nižšímu jmenovitému napětí (1,2 V) oproti olovným bateriím. Další nevýhodou je, že trpí paměťovým efektem a obsahují velmi toxické kadmium [4, 14].

V nabitém stavu tvoří kladnou elektrodu  $\text{NiO}(\text{OH})$  (oxyhydroxid niklu) a zápornou elektrodu tvoří kadmium. Při vybíjení je kladná elektroda tvořena  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (hydroxid nikelnatý) a aktivní materiál záporné elektrody je  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (hydroxid kademnatý). Separátor je napuštěný elektrolytem  $\text{KOH}$  (hydroxid draselný) ve vodném roztoku. Dále baterie obsahuje kovové pouzdro s těsnicí deskou se zavíracím ventilem.

Při vybíjení (2.8) se  $\text{Cd}$  na záporné elektrodě přeměňuje na  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Na kladné elektrodě se  $\text{NiO}(\text{OH})$  mění na  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Nabíjení opět představuje opačná reakce (2.9) [4, 14].



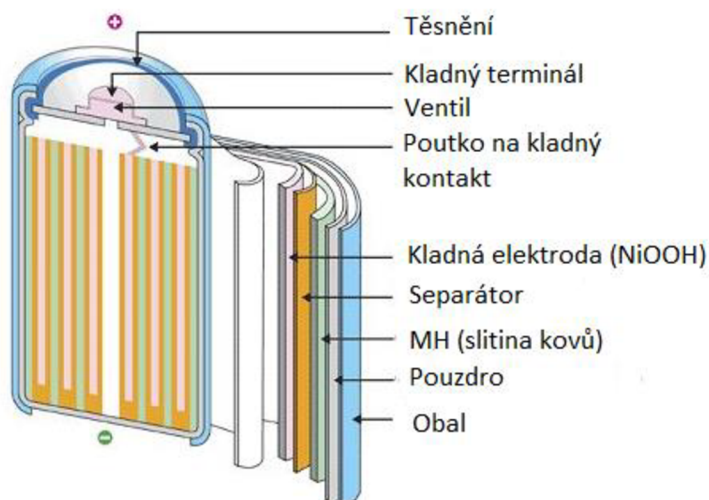
### 2.3.3 Nikl-metal hydridový akumulátor

Ni-MH akumulátory jdou ve stopách úspěšné technologie Ni-Cd akumulátoru. Stejně jako u Ni-Cd je kladná elektroda v nabitém stavu tvořena oxyhydroxidem niklu [ $\text{NiO}(\text{OH})$ ]. Za účelem vyloučení toxického kadmia je záporná elektroda tvořena rozdílným

materiálem, a to slitinou kovu, která je schopna absorbovat vodík. Nejčastěji používanými slitinami kovů pro zápornou elektrodu jsou V (vanad), Ti (titan), Ni (nikl), Co (kobalt), Mn (mangan), Sn (cín), Fe (železo). Elektrolyt je tvořen vodným roztokem KOH. Základním materiálem pro separátory je netkaný polyolefin, který zajišťuje elektrickou izolaci mezi elektrodami a zároveň umožňuje difúzi iontů.

Gravimetrická hustota energie je přibližně  $75-100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Jmenovité napětí je stejné jako u Ni-Cd akumulátorů  $1,2 \text{ V}$ . Ni-MH akumulátory jsou dlouhodobé skladovatelné, jsou šetrnější k životnímu prostředí a mají sníženou náchylnost k paměťovému efektu. Složení akumulátoru je naznačeno na Obr. 2.1.

Cyklování akumulátoru znázorňuje rovnice (2.10). Při vybíjení Ni-MH akumulátoru dochází k přeměně  $\text{NiO(OH)}$  na  $\text{Ni(OH)}_2$ . M je značka sloučeniny kovu a MH je vodík sloučený s kovem [14, 15].



Obr. 2.1: Složení Ni-MH akumulátoru [16]

## 3. LITHIUM IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Lithium iontové akumulátory jsou v dnešní době jedním z nejpoužívanějších a nejpobulárnějších typů elektrochemických zdrojů. Zejména díky vlastnostem nejlehčího známého kovu lithia, jehož relativní atomová hmotnost činí  $A_r = 6,941$  [ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]. Lithno-iontové akumulátory mají nejlepší poměr energie na jednotku hmotnosti a objemu. Mezi další výhody patří vysoké jmenovité napětí, malá hmotnost, absence paměťového efektu, nízká úroveň samovybíjení, vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů. Jejich využití je napříč celým průmyslem. Od malých přenosných zařízeních (powerbanky, tablety, přenosné počítače) až po elektricky poháněná vozidla, palivové články, záložní energetické zdroje a solární panely.

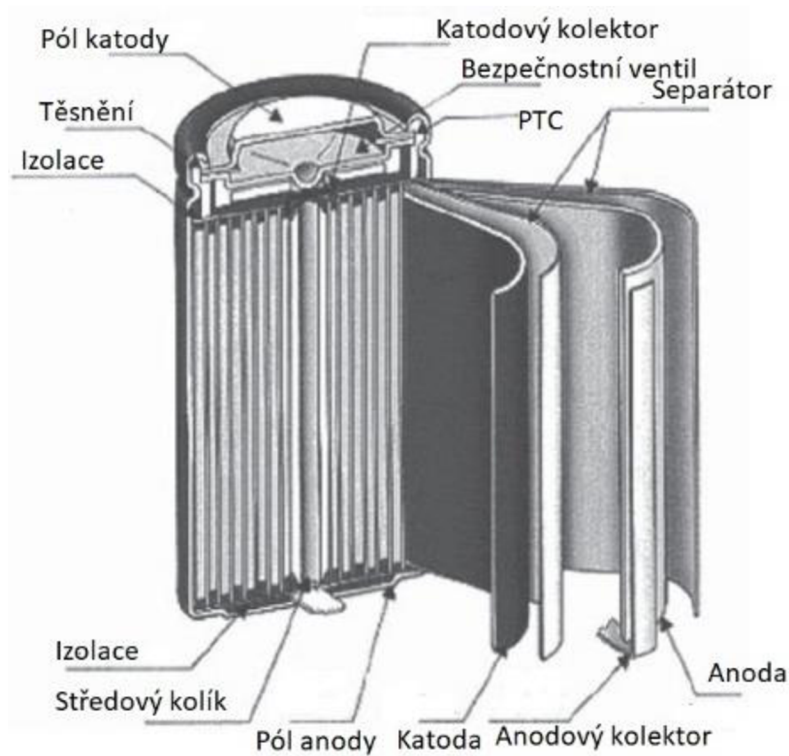
Název Li-Ion souvisí s interkalací lithných iontů do struktury elektrod během cyklování. Lithno-iontové akumulátory se dělí do několika skupin podle použitých materiálů. Nejběžnějším používaným materiálem pro kladnou elektrodu je již zmiňovaný  $\text{LiCoO}_2$  (kobaltitan lithný). Další katodové materiály jsou například  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (lithium-mangan-oxid),  $\text{LiFePO}_4$  (lithium-železo-fosfát) a  $\text{LiNiMnCoO}_2$  (lithium-nikl-mangan-kobalt-oxid) zkráceně NMC. Do systému elektrod se také dotují materiály jako je síra a draslík. Například systému lithium – síra, ve kterém se využívá vysoké teoretické kapacity síry ( $1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) v kombinaci s potenciálem okolo 2,1 V vůči lithiu se dosáhne vysoké gravimetrické hustoty. Dotací těchto prvků se zlepšuje difúze iontů a stabilita při nabíjení a vybíjení. Další metodou pro zlepšení vlastností je potažení materiálu hořčíkem a fosforem. Povrchově potažené elektrody vykazují zlepšení ve výkonu, lepší vodivosti a v teplotní stabilitě [17].

### 3.1 Složení článku

Lithno-iontové akumulátory se skládají ze záporné a kladné elektrody, elektrolytu a separátoru. Záporná elektroda je nejčastěji tvořena materiálem na bázi uhlíku, který umožňuje vázat lithné ionty do své struktury (proces interkalace). Příklady složení hranolového a válcového článku jsou zobrazeny na Obr. 3.1 a 3.2.



Obr. 3.1: Prismatic (hranolový) článek je prostorově úsporný, využití nachází jako externí baterie [18]



Obr. 3.2: Cylindrical (válcový) článek [18]

## 3.2 Elektrolyty

Elektrolyty zajišťují přenos lithných iontů mezi zápornou a kladnou elektrodou a také působí jako izolant pro elektrony. Rozdělujeme několik typů elektrolytů: kapalné (na vodní bázi, organické), gelové, suché, keramické a polymerní. Zejména kvůli lepší vodivosti jsou využívány kapalné elektrolyty.

Elektrolyty na bázi vody, například jako je NaCl (chlorid sodný) rozpuštěný ve vodě, nejsou přímo vhodné pro lithium-iontové akumulátory. Velice reaktivní lithium by prudce reagovalo s vodou a došlo by k explozi.

K dosažení lepších vlastností Li-Ion akumulátorů se používají elektrolyty na bázi organických rozpouštědel. Nejčastěji se jedná o organickou sloučeninu LiPF<sub>6</sub> (lithium hexafluorofosforečnan) s kombinací uhlíčitanových rozpouštědel. Kombinací organických sloučenin a několika rozpouštědel je zapotřebí dosáhnout dostatečné koncentrace lithných solí a zajistit tak dobrou vodivost iontů. Elektrolyt také musí být teplotně a elektrochemicky stabilní s vysokou úrovní smáčivosti. Poměr zastoupení rozpouštědla stanovuje velikost relativní permitivity a viskozity. Rozpouštědla usnadňují vznik SEI vrstvy. Také zajišťují stabilitu a zamezují vznik dendritických sloučenin a následně degradaci roztoku.

Jak již bylo uvedeno, v lithium-iontových akumulátorech se nejčastěji využívá lithné soli LiPF<sub>6</sub> rozpuštěné v ethylenkarbonátu (EC) s přidavkem dimethylkarbonátu (DMC) nebo diethylkarbonátu (DEC). Ethylen karbonát je bezbarvé, málo toxické rozpouštědlo, které se dobře rozpouští ve vodě. Disponuje vysokou relativní permitivitou, která přímo úměrně ovlivňuje množství rozpouštěné soli v rozpouštědle. Nevýhodou lithné soli LiPF<sub>6</sub> je vznik kyseliny fluorovodíkové při reakci s vodou. Kyselina fluorovodíková reaguje s elektrodovým materiálem (grafitem) a vytváří špatně vodivý film LiF (fluorid lithný).

Mezi další lithné soli patří LiBF<sub>4</sub> (lithium tetrafluorboritan), LiClO<sub>4</sub> (chloristan lithný), LiAsF<sub>6</sub> (lithium hexafluorarsenit) aj. Do solí se přidávají také další aditiva jako například propylenkarbonát (PC) a ethylmethylkarbonát (EMC) a vinylenkarbonát (VC), který zvyšuje životnost akumulátoru a stabilizuje rozhraní elektrolyt-elektroda. Specifické složení elektrolytu závisí na použitých elektrodových materiálech [19, 20].

## 3.3 Separátor

Ačkoliv separátorům není věnována velká pozornost, mají také klíčovou roli v lithium-iontových akumulátorech využívajících kapalný elektrolyt. Separátory jsou elektricky nevodivé, ale umožňují volný transport iontů. Vkládají se mezi zápornou a kladnou elektrodu, aby se zabránilo zkratu. Samotný separátor se neúčastní žádné reakce. Jeho struktura a vlastnosti však značně ovlivňují výkon baterie, hustotu energie a životnost cyklů. Separátor je mikroporézní vrstva tvořená polymerní membránou z PE (polyethylen), PP (polypropylen) a PVC (polyvinylchlorid) nebo tvořená netkanou textilní rohoží. V současné době se polymerní materiály nahrazují například nanovláknou PVDF (polyvinylidenfluorid).

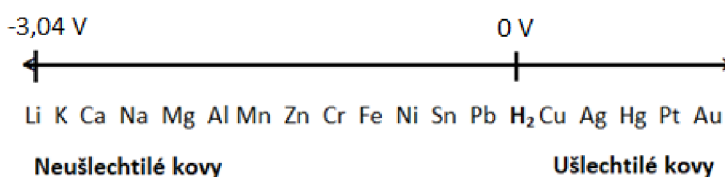
Je zde několik požadavků na separátory, jako je chemická a objemová stabilita, mechanická pevnost, dobrá smáčivost, propustnost a poréznost, aby se dostatečně absorboval kapalný elektrolyt. Rovnoměrná propustnost separátoru snižuje vznik dendritů. Separátor musí být elektrochemicky a chemicky stabilní vůči elektrolytu a elektrodám, zejména když je akumulátor v nabitěm stavu [19, 20].



### 3.4 Operační princip lithium iontových akumulátorů

Záporná a kladná elektroda je tvořena kolektorem, na který je nanesena interkalační sloučenina. V našem případě je kladná elektroda tvořena kolektorem z hliníkové fólie a interkalační sloučeninou je  $\text{LiCoC}_2$ . Kolektor z hliníkové fólie má nízký potenciál (-1,66 V), díky kterému tvoří oxidy již při nízkém napětí. Výběr vhodné interkalační sloučeniny ovlivňuje finální kapacitu akumulátoru. Interkalační sloučeniny musí dobře podléhat oxidačně-redukčním reakcím. Také jejich struktura musí obsahovat dostatečný prostor pro vpravování - host do struktury hostitel [8, 21].

Kolektor záporné elektrody je tvořen měděnou fólií, na které je nanesena vrstva grafitu. Měděný kolektor (0,377 V) je schopný přijmout dva valenční elektrony a tedy zvýšit oxidační číslo mědi na mědnatý kation  $\text{Cu}^{2+}$ . Materiál, který bude tvořit kolektor, se vybírá podle Beketovy řady standardních elektrochemických potenciálů, která je zobrazena na Obr. 3.3. Referenční bod v Beketově řadě je standardní elektrodový potenciál vodíku ( $\text{H}_2$ ). Neušlechtilé kovy, stojící vlevo od vodíku, jsou schopny kovy stojící vpravo zredukovat a sami sebe oxidovat. Princip platí i obráceně, kde kovy stojící vpravo od vodíku jsou schopny kovy stojící vlevo zoxidovat a přitom se sami redukují [8].

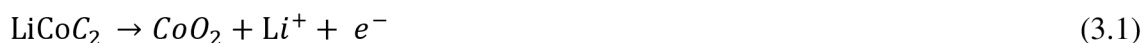


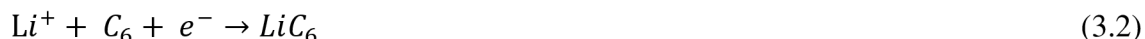
Obr. 3.3: Beketova řada standardních elektrochemických potenciálů [8]

Z Obr. 3.4 je zřejmé, že na záporné elektrodě dochází k začlenění kationtů  $\text{Li}^+$  do struktury grafitu (interkalace). Struktura grafitu se skládá z grafénových vrstev, které jsou spojeny slabými van der Waalsovými silami. Jedna grafénová vrstva tvoří spojené atomy uhlíku, které jsou uspořádané do šestiúhelníku. Při nabíjení a vybíjení se elektrony pohybují přes vnější obvod, jelikož je elektrolyt vodivý pouze pro ionty a ne pro elektrony.

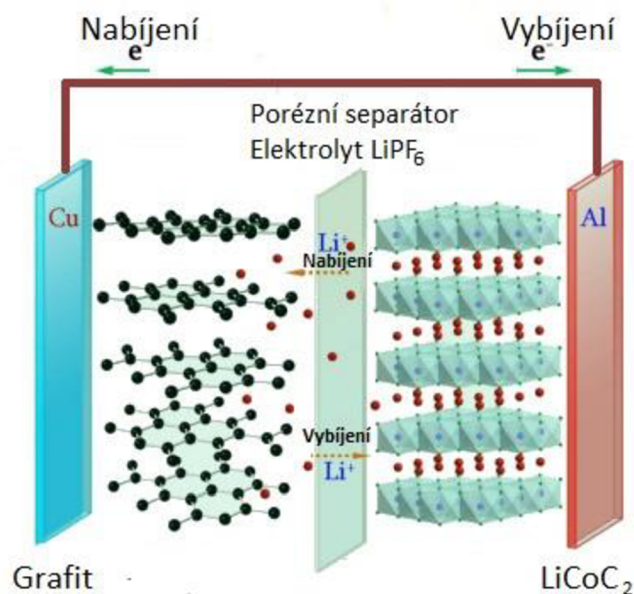
Při vybíjení se lithné ionty přesouvají ze záporné elektrody do kladné. Během nabíjení je pohyb lithných iontů opačný. Během cyklování probíhají oxidačně-redukční reakce. Při redukci látka přijímá elektron, dochází tedy ke zvýšení oxidačního čísla. Naopak při oxidaci se valenční elektron odtrhne a oxidační číslo se snižuje. Jednotlivé elektrochemické rovnice probíhající při cyklování jsou znázorněny v následujících rovnicích (3.1 až 3.4) [8, 21].

Rovnice (3.1, 3.2) znázorňují proces nabíjení, při kterém dochází na kladné elektrodě k oxidaci (3.1), zároveň na záporné elektrodě probíhá redukce (3.2). Během přijímání nebo odjímání iontů se mění struktura záporné elektrody. V důsledku strukturních změn se uvolňují ionty do elektrolytu, ve kterém zvyšují vnitřní odpor. Následné chemické reakce odevzdávají větší množství tepelné energie [8, 21].





Během vybíjení akumulátoru dochází na kladné elektrodě k redukci (3.3). Mezitím na záporné elektrodě probíhá oxidace (3.4).



Obr. 3.4: Operační princip Li-Ion akumulátoru [21]

### 3.5 Napětí článku

Napětí článku je určeno kompatibilitou celého systému. Výběr materiálu pro akumulátor výrazně závisí na napětí otevřeného obvodu  $V_{OC}$  (open circuit voltage).  $V_{OC}$  závisí na chemickém potenciálu obou elektrod, což lze popsat následující rovnicí (3.5):

$$V_{OC} = \frac{(\mu_A) - (\mu_C)}{F} \quad (3.5)$$

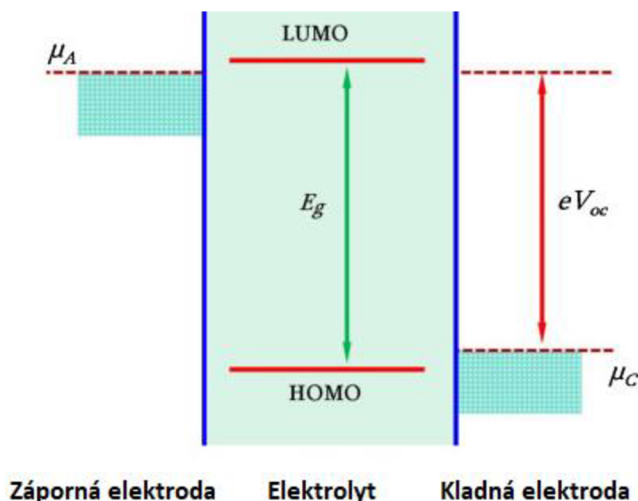
kde  $F$  je Faradayova konstanta ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a  $\mu_A$ ,  $\mu_C$  jsou chemické potenciály anodových a katodových materiálů. Pracovní napětí je také omezeno elektrochemickým oknem elektrolytu viz Obr. 3.5. Potenciální okno elektrolytu je určeno rovnicí (3.6):

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3.6)$$

kde  $E_g$  je elektrochemické okno elektrolytu,  $E_{LUMO}$  je nejnižší neobsazený molekulový orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) a  $E_{HOMO}$  představuje nejvyšší obsazený molekulový orbital (Highest Occupied Molecular Orbital).

Záporná a kladná elektroda musí být volena tak, aby úroveň Fermiho energie anody (E<sub>FA</sub>) byla nižší než E<sub>LUMO</sub> a hladina Fermiho energie katody (E<sub>FC</sub>) byla vyšší než E<sub>HOMO</sub>. Pokud by neplatila rovnice (3.7), mohlo by dojít k oxidaci a redukci elektrolytu [21, 22].

$$eV_{OC} = E_{FA} - E_{FC} \leq E_g \quad (3.7)$$



Obr. 3.5: Relativní energie elektrolytového okna  $E_g$  a vztah mezi elektrochemickým potenciálem elektrod [21]

### 3.6 SEI vrstva

Solid Electrolyte Interface (SEI) je pasivační vrstva na rozhraní obou elektrod a kapalného elektrolytu. Funkce z pohledu záporné elektrody spočívá v zabránění redukci lithných iontů. Chemické a fyzikální vlastnosti SEI závisí na pracovním potenciálu daných elektrod, velikosti pórů, stupni krystalinity a povrchové chemické struktuře.

SEI vrstva představuje selektivní membránu, která umožňuje transport lithných iontů. Pro elektrony je však membrána nevodivá, aby se zabránilo dalším reakcím, které by rozkládaly elektrolyt. K vytvoření SEI vrstvy dochází během prvního nebo druhého nabíjecího cyklu, pokud redoxní potenciál elektrod leží mimo elektrochemické okno elektrolytu. Při prvotních formovacích cyklech se k vytvoření SEI vrstvy spotřebuje až 45 % kapacity akumulátoru. Spotřebované množství kapacity ovlivňuje měrný povrch elektrody (poréznost). Větší poréznost zvyšuje plochu pro vytvoření SEI vrstvy a to vede k vyšší spotřebě celkové kapacity. V následujících cyklech je vrstva již stabilní. Pokud je baterie vystavena vysokému pracovnímu zatížení (vysoká proudová hustota) může docházet k popraskání struktury SEI vrstvy. K obnovení vrstvy se využijí další lithné ionty, což má za následek nárůst kapacitních ztrát [8, 23, 24].

SEI film na záporné elektrodě je obvykle složen z redukčních produktů elektrolytu. Tyto redukční produkty jsou vytvořeny díky reakcím mezi elektrolytem a elektrodami právě v důsledku úniku elektronů ze záporné elektrody [23, 24].

Chemické složení a morfologie SEI jsou ovlivněny nejen druhem elektrolytických rozpouštědel a lithných solí, ale také chemickým složením a morfologií povrchu grafitu. Kapalné elektrolyty se většinou skládají z kombinace nízkomolekulárních organických rozpouštědel jako je ethylen karbonát (EC), dimethyl karbonát (DMC), diethyl karbonát (DEC), ethyl methyl karbonát (EMC) nebo propylen karbonát (PC) a lithné soli  $\text{LiPF}_6$  nebo  $\text{LiBF}_4$ .  $\text{LiBF}_4$  disponuje lepší tepelnou stabilitou a menší citlivostí než  $\text{LiPF}_6$ . V průmyslu však nenašel velké uplatnění kvůli o 40 % menší vodivosti, než kterou vykazuje  $\text{LiPF}_6$  [23, 24].

### 3.6.1 Účinky složení elektrolytu na tvorbu SEI vrstvy

Jako nejčastější rozpouštědlo se používal propylen karbonát (PC), díky své vysoké dielektrické konstantě, která zvyšuje stupeň rozpouštění elektrolytu na ionty a tím zajišťuje vysokou vodivost. Nevýhodou používání PC je silná vzájemná interkalace rozpouštědla s lithnými ionty na grafitu záporné elektrody. Reakcí se naruší struktura grafitu a vznikají odpadní plyny jako například propylen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ).

Místo propylen karbonátu (PC) je široce využíván ethylen karbonát (EC). Disponuje také vysokou dielektrickou konstantou a je stabilní k SEI vrstvě. Ovšem jeho vysoká viskozita a nízká teplota tání  $36\text{ }^\circ\text{C}$  vyžadují ředění s dalšími organickými rozpouštědly jako je DMC, DEC a EMC. Například ve směsích EC/DMC a EC/DEC v hmotnostním poměru 1:1 se  $\text{LiPF}_6$  velice snadno rozpouští a poskytuje tím vysokou iontovou vodivost a vysoký redukční potenciál 1,3 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  a oxidační potenciál vyšší než 4,5 vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Tato kombinace přináší výborné vlastnosti elektrolytu, ale také je vysoce hořlavá. Při použití EC jako organického rozpouštědla, je SEI vrstva tvořena z největší části oxidem lithným ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) a uhličitánem lithným ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Mezi další složky patří plyny jako oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ), oxid uhelnatý ( $\text{CO}$ ) a ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) [23, 24].

Elektrolyt s organickými rozpouštědly EC/DMC a lithnou solí  $\text{LiClO}_4$  (chloristan lithný) má vysokou iontovou vodivost. Nevýhodou je špatná tepelná stabilita. Při zvýšené teplotě lithná sůl reaguje s rozpouštědly a směs je výbušná. Při využití elektrolytické směsi EC/DMC se SEI vrstva nejvíce skládá z  $\text{Li}_2\text{O}$  [23, 24].

## 3.7 Výhody Li-Ion akumulátorů

- Samovybíjení - je mnohem nižší než u NiCd a Ni-MH baterií. Obvykle se samovybíjení pohybuje okolo 5 % v prvních čtyřech hodinách po nabití a následně 1 – 2 % měsíčně.
- Vysoká hustota energie - nejvyšší poměr energie na jednotku hmotnosti na komerčním trhu.
- Absence paměťového efektu.
- Vysoké pracovní napětí článku.
- Vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů (500-3000).
- Minimální údržba článku-není vyžadováno pravidelného vybíjení článku.
- Vysoká rozmanitost různých typů, široké spektrum využití.
- Malá hmotnost - více než o polovinu lehčí než olověné akumulátory pro stejnou aplikaci.
- Vysoká rychlost nabíjení [25, 26].

### 3.8 Nevýhody Li-Ion akumulátorů

- Značná citlivost na přebíjení a podvybíjení - pokud dochází k vybití pod určitou hranici, jsou akumulátory trvale poškozeny. Proto obsahují začleněné ochranné řídicí systémy, aby se zajistilo, že baterie je udržována v rámci svých provozních limitů. Systémy monitorující stav se označují jako BMS (battery management system).
- Rychlá doba stárnutí v době, kdy nedochází k pravidelnému používání akumulátoru.
- Vysoká minimální pracovní teplota  $-20\text{ °C}$ . Na rozdíl od NiCd akumulátorů, které jsou schopny pracovat v podmínkách až  $-40\text{ °C}$ .
- Stále přetrvávající vyšší cena oproti konkurenčním bateriím.
- Ne zcela ustálená technologie [25, 26].

### 3.9 Srovnání Li-Ion

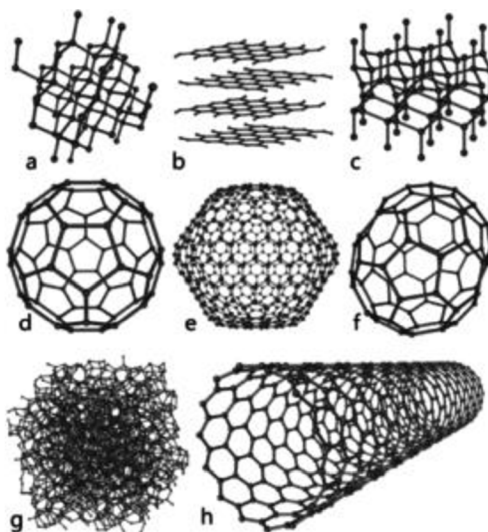
Tab. 3.1: Srovnání typů akumulátorů [27]

Typ akumulátoru	NiCd	NI-MH	Olověný	Li-Ion	Li-Ion polymer
<b>Komerční užití od roku</b>	1950	1990	1970	1991	1999
<b>Gravimetrická hustota energie [Wh·kg<sup>-1</sup>]</b>	45-80	60-120	30-50	110-160	100-130
<b>Průměrný čas nabíjení [hod]</b>	1	2-4	8-16	2-4	2-4
<b>Samovybíjení za měsíc [%]</b>	20	30	5	8-10	10
<b>Napětí [V]</b>	1,25	1,25	2	3,6	3,6
<b>Pracovní teplota při vybití [°C]</b>	-40 až 60 °C	-20 až 60 °C	-40 až 60 °C	-40 až 60 °C	0 až 60 °C
<b>Cena za kWh [USD]</b>	300-600	300-600	100-200	300-1000	10-30 % vyšší cena než Li-Ion
<b>Počet nabíjecích cyklů (do 80 % počáteční kapacity)</b>	1500	300-500	200-300	500-2000	300-500
<b>Nutnost údržby</b>	30-60 dnů	60-90 dnů	3-6 měsíců	Není vyžadováno	Není vyžadováno
<b>Toxicita</b>	Ano	Mírná toxicita	Ano	Ne	Ne

## 4. ZÁPORNÉ ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY

### 4.1 Grafit

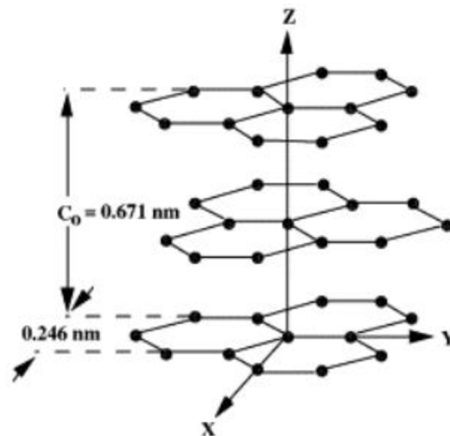
Uhlík je alotropický prvek, vyskytuje se tedy v různých strukturálních podobách. Alotropické podoby uhlíku mají rozdílné fyzikální vlastnosti. Na Obr. 4.1 je znázorněno několik alotropických modifikací uhlíku. Uhlík se vyskytuje ve dvou formách, a to ve formě krystalické, která je charakterizována pravidelnou strukturou. Do první formy se řadí diamant a grafit. Druhou formou je forma amorfní, vyznačující se nepravidelnou strukturou [28, 29].



*Obr. 4.1: Alotropické modifikace uhlíku a) diamant, b) grafit, c) lonsdaleit, d) C60 buckminsterfullerene, e) C540, Fullerite f) C70 g) amorfní uhlík h) uhlíková nanotrubička [28]*

Strukturu grafitu tvoří atomy uhlíku, které jsou k sobě silně vázány kovalentními vazbami a jsou uspořádány do hexagonálních rovin. Jednotlivé roviny jsou spojeny slabými van der Waalsovými silami. Každý atom uhlíku má čtyři valenční elektrony. Tři ze čtyř valenčních elektronů tvoří kovalentní vazby. Zbýlý čtvrtý valenční elektron poskytuje elektrickou vodivost grafitu. Takovéto uspořádání grafitu udává vynikající mechanické a tepelné vlastnosti, chemickou stabilitu a vysoký bod tání okolo 3500 °C [28, 29].

Pro hexagonální grafit na Obr. 4.2 je typická uhlíková posloupnost vrstev ABABA. Méně vyskytovaná je sekvence ABCABC, nazývána jako rhombohedrální grafit. Krystalografická struktura grafitu vykazuje vysoce anizotropní vlastnosti. Elektrická vodivost je v rovnoběžném směru se základní rovinou mnohonásobně vyšší než v kolmém směru [28, 29].



Obr. 4.2: Hexagonální grafit ABABA [29]

Grafit rozdělujeme do dvou skupin, na přírodní a syntetický. Přírodní grafit je levnější, také má vyšší tendenci k uložení elektrického náboje, ale ztrácí svou kapacitu rychleji a má kratší životní cyklus než syntetický grafit. Syntetický grafit je více teplotně stabilní, také pracuje spolehlivěji a předvídatelněji, proto je upřednostňován pro vysoce kvalitní akumulátory používané v elektromobilovém průmyslu [30].

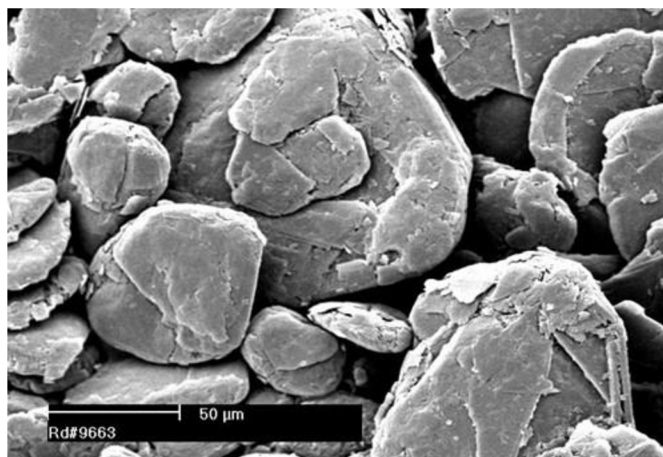
Přírodní grafit s teoretickou hodnotou kapacity  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  a vysokou hodnotou nevratné kapacity je stále nejpoužívanějším materiálem jako záporný elektrodový materiál v Li-Ion bateriích.

## 4.2 Přírodní grafit

Jak už bylo řečeno, přírodní grafit je levnější volbou grafitu. Díky nízkým nákladům a nižší úrovni poréznosti se přírodní grafit využívá při zpracování kovů v železářském a ocelářském průmyslu. Přírodní grafit je také obsažen v mazivech.

### 4.2.1 Vločkový grafit

Vločkový grafit (flake graphite) Obr. 4.3 je jednou z nejznámějších forem přírodního grafitu. Největší ložiska vločkového grafitu se nachází v USA, Kanadě, Číně, Ukrajině a Rusku. V současné době je největším producentem přírodního grafitu Čína. Z obchodního hlediska je nejdůležitější velikost jednotlivých grafitových vloček, která výrazně ovlivňuje finální vlastnosti materiálu. Při následném zpracování (drcení, mletí) se velikost vloček zmenšuje až do požadovaného stavu. Při průchodu sítem je grafit roztříděn do různých kategorií dle velikostí. Komerčně vločkový grafit je dostupný v různých čistotách, nejčastěji v rozmezí od 80 – 99 % obsahu čistého uhlíku. Vločkový grafit, který je v rozmezí čistoty 80 – 90 % byl obohacen pouze metodou pěnové flotace – metoda založena na rozdílném povrchovém napětí, využívají se hydrofobní a hydrofilní vlastnosti dané látky [30, 31].



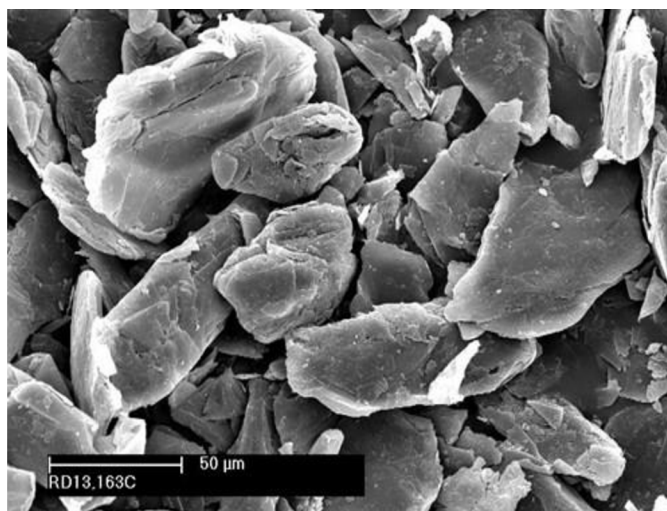
*Obr. 4.3: Vločkový grafit o průměru vloček 50  $\mu\text{m}$ , pořizeno pomocí SEM - Rastrovací elektronový mikroskop [31]*

#### 4.2.2 Žilní grafit

Žilní grafit (vein graphite), přezdíváný Cejlonský grafit, se v současné době komerčně těží pouze na Srí Lance (formálně Cejlon). Ovšem jeho ložiska se nachází po celém světě, mezi nejznámější patří naleziště ve Velké Británii a USA.

Jedná se o nejcennější formu přírodního grafitu. Pro komerční účely jsou typické hodnoty čistoty v rozmezí 94 – 99,5 %. Díky vysokému stupni krystalické dokonalosti má výbornou elektrickou a tepelnou vodivost. Žilní grafit je chemicky inertní, odolný vůči oxidaci a vysokým teplotám. Kromě toho se dobře tvaruje do pevných forem bez nutnosti přidání pojiv [32, 33].

Jednotlivé vločky žilního grafitu jsou znázorněny na Obr. 4.4.



*Obr. 4.4: Vločky žilního grafitu, snímek pomocí SEM [33]*

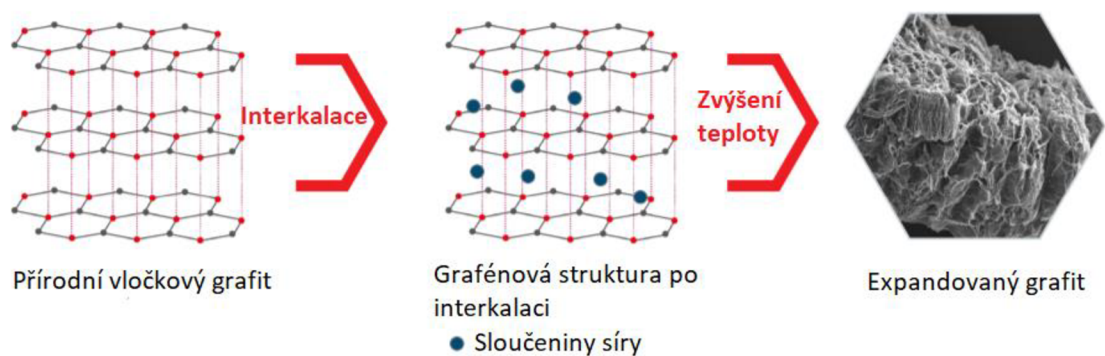


### 4.2.3 Amorfní grafit

Amorfní grafit je nejhojnější formou přírodního grafitu. Představuje asi 50 % světového trhu s grafitem. Většina amorfního grafitu je dovážena z USA, Mexika a Číny. Prodává se za výrazně nižší cenu než vločkový grafit. Amorfní grafit má obvykle nižší čistotu než ostatní přírodní grafity, důvodem je vysoký obsah popelu. Pro komerční využití je grafit dostupný s 75 – 85 % obsahem uhlíku. Vzhled amorfního grafitu je méně lesklý, téměř až do černé barvy, zatímco odstín ostatních grafitu je spíše stříbrno-šedý. Využití amorfního grafitu je v mazivech, v Li-Ion akumulátorech je přidáván do elektrodových hmot, kde zlepšuje vodivost [34].

### 4.3 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit je interkalační forma vločkového grafitu. Po interkalaci dostává výsledný grafitový materiál nové vlastnosti. Interkalační sloučeninou jsou ovlivněny nejen fyzikální vlastnosti, ale i chemické, včetně krystalografické struktury a elektrických vlastností grafitu. Do grafénových struktur se interkaluje pevné nebo kapalné oxidační činidlo (většinou se jedná o sloučeniny síry a dusíku), které odebírá valenční elektrony z grafitu. Princip interkalace je znázorněn na Obr. 4.5. Oxidací se snižuje aktivační energie grafitu. Prudké zahřívání za přítomnosti kyslíku takto upraveného grafitu má za následek přeměnu interkalační sloučeniny na plynou fázi. Vytvoření plyných látek a následně vzniklý tlak oddaluje grafénové roviny a tím dochází k nabobtnání grafitu až na 1000 násobně zvětšení. Pomalé zahřívání má za následek nedostatečnou nebo dokonce žádnou expanzi. Druhým a stejně důležitým parametrem, který ovlivňuje expanzivní poměr je velikost částic interkalovaného vločkového grafitu. Velikost částic je přímo úměrná poměru expanze. Velké vločky mají obvykle větší expanzivní poměr než malé [35, 36].

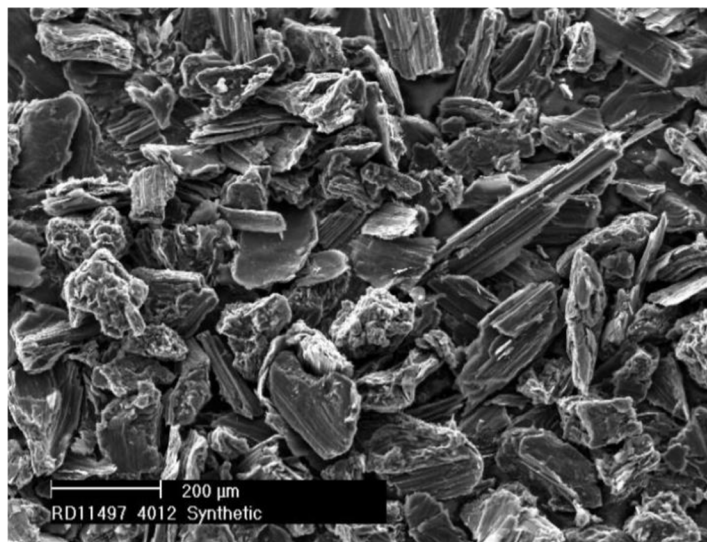


Obr. 4.5: Princip výroby expandovaného grafitu [36]

## 4.4 Syntetický grafit

Výroba syntetického grafitu je velmi složitá. Skládá se z několika různých technologických postupů. Primárně je pro výrobu používán ropný koks – petroleum coke. Ropný koks je uhlíkový zbytek, který vzniká po rafinaci surové ropy. Rafinace je proces, který odstraňuje složky s nízkým bodem varu. Tímto způsobem vzniklý ropný koks stále obsahuje zhruba 10-20 % těkavých látek ve formě vody a organických sloučenin. Těkavé látky se odstraňují kalcinačním procesem, při kterém se koks zahřeje na dostatečně vysokou kalcinační teplotu ~ 1300 °C. Dostatečně vysoká teplota odpaří nebo spálí všechny zbylé těkavé složky. Po tomto procesu vzniká tzv. kalcinovaný petroleum coke, který je základní složkou pro výrobu syntetického grafitu.

Kalcinovaný grafit následně podstupuje další zpracování nazývané proces grafitizace. Celý proces trvá 2-3 týdny a lze jej rozdělit do dvou cyklů (ohřev, chladnutí). V prvním cyklu, během několika prvních dní, se kalcinovaný ropný koks zahřeje nad teplotu 2800 °C. Čas chladnutí je ovšem velmi pomalý a může trvat až týdny než je pec dostatečně vychlazená. Při procesu grafitizace se dosáhne požadovaných elektrických a tepelných vlastností grafitu. V neposlední řadě se grafit zpracovává do výsledné morfologie. Struktura syntetického grafitu je zobrazena na Obr. 4.6 [8, 37].



Obr. 4.6: Snímek SEM struktury syntetického grafitu [37]

## 4.5 Lithium-titanát (LTO)

Relativně nízký potenciál  $\sim 1,55$  V vs. Li/Li<sup>+</sup> znemožňuje použití LTO jako kladné elektrody v Li-Ion akumulátorech. Může však sloužit jako záporná elektroda, pokud je spojen s vysokonapěťovými katodovými materiály, čímž se získají bezpečné Li-Ion články s dlouhodobou životností. Název lithium-titanát naznačuje, že se jedná o sloučeninu na bázi oxidu titaničitého (TiO<sub>2</sub>), po chemické stránce jde o sloučeninu se sumárním vzorcem Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. LTO je tvořen spinelovou strukturou a krystalizuje v krychlové (kubické) soustavě [38, 39].

Největší výhodou LTO je schopnost vydržet až desítky tisíc nabíjecích a vybíjecích cyklů. Další výhodou spočívá ve vysoké proudové zatížitelnosti, která umožňuje rychlé nabíjení a vybíjení. Kromě toho nedochází k téměř žádné změně objemu během procesu lithiace (nabíjení) a delithiace (vybíjení), což zajišťuje vysokou stabilitu a dlouhou životnost. Teoretická kapacita  $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  je přibližně dvakrát menší než u grafitu. Rovnovážný potenciál 1,55 V vs. Li/Li<sup>+</sup> částečně zabraňuje rozkladu elektrolytu, tvoření SEI vrstvy na záporné elektrodě a vzniku dendritických sloučenin. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> však vykazuje nízkou elektrickou vodivost rozmezí  $\sim 10^{-8}$  až  $\sim 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . LTO jako záporný elektrodový materiál je kvůli vyšší ceně komerčně využíván pouze ve velmi omezené míře [38, 39].

## 4.6 Křemík

Křemík (Si) je často zkoumán jako alternativa grafitu pro záporné elektrody v Li-Ion akumulátorech. Křemík není finančně náročný a disponuje vysokou teoretickou kapacitou, která je přibližně  $4000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  při nízkém potenciálu 0,4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, což je srovnatelné s grafitovým potenciálem. Vysoká teoretická kapacita je dána křemíkovou strukturou. Jeden atom křemíku na sebe váže až čtyři ionty lithia, kdežto šest atomů uhlíku se váže na jeden iont lithia. Přestože křemík dosahuje vynikajících kapacitních vlastností, není komerčně využíván jako záporný elektrodový materiál.

Počet cyklů je při nabíjení značně ovlivněn vysokou expanzí křemíku až na 400 % svého původního objemu. Následkem zvětšení objemu vznikají praskliny elektrodových materiálů. Popraskání elektrod způsobí rozšíření SEI vrstvy na poničených oblastech. Rozšíření SEI vrstvy vede k větší spotřebě lithných iontů a k následné další spotřebě kapacity. Jednou z možností, jak se vypořádat s vysokou expanzí, je lithiovat elektrody méně než je jejich plná kapacita. Pozornost se zaměřuje na kombinace s uhlíkovými nanotrubicemi a na křemíkové 3D nanostruktury [40, 41].

## 5. Kladné elektrodové materiály

### 5.1 LiCoO<sub>2</sub> (LCO)

Jedná se o první a komerčně stále nejvíce využívaný katodový materiál s vrstevnatou strukturou. Kobaltitan lithný je populární zejména kvůli relativně vysoké teoretické kapacitě 274 mAh·g<sup>-1</sup>, nízkému samovybití a velké měrné energii. V důsledku toho, že materiál disponuje vrstvenou strukturou, se dosažitelná kapacita pohybuje pouze okolo 140 mAh·g<sup>-1</sup>. Napětí vůči lithiu se pohybuje okolo 3,88 V.

Hlavním omezením je vysoká cena kvůli užití kobaltu, proto je materiál používán spíše do menších baterií pro přenosná zařízení. Dalším problémem je nízká tepelná stabilita. Jedná se o nejnižší tepelnou stabilitu mezi všemi katodovými materiály vůbec. Nízká tepelná stabilita je spojena s exotermickým uvolňováním kyslíku ze struktury materiálu při teplotách nad 200 °C. Ve většině případů dochází k exotermické reakci mezi uvolněným kyslíkem a organickou sloučeninou. Při uvolnění tepla může dojít k poškození některé části akumulátoru [42, 43].

### 5.2 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

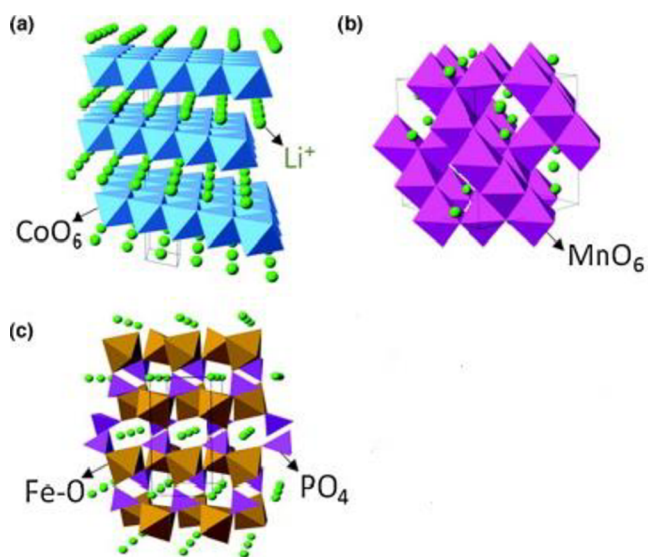
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (lithium-mangan-oxid) je šetrnější k životnímu prostředí díky absenci kobaltu a niklu. Další výhodou je vysoká hustota energie a nízká cena. Teoretická kapacita činí 148 mAh·g<sup>-1</sup>. Reálná kapacita materiálu dosahuje 120 mAh·g<sup>-1</sup>, přičemž potenciál vůči lithiu je 4,1 V.

Na druhé straně se jako značná nevýhoda jeví fakt, že při vyšších teplotách během nabíjení a vybití dochází k rozpouštění manganu do elektrolytu. Rozpouštění manganu má za následek vznik defektů ve struktuře a snížení kapacity [42, 43].

### 5.3 LiFePO<sub>4</sub>

Materiál LiFePO<sub>4</sub> (lithium-železo-fosfát) se vyznačuje značnou stabilitou, kterou ovlivňuje olivínová struktura. Příklad olivínové struktury LiFePO<sub>4</sub> je zobrazen na Obr. 5.1. Teoretická kapacita materiálu je 170 mAh·g<sup>-1</sup>, reálná kapacita se pohybuje kolem 150 mAh·g<sup>-1</sup>. Potenciál vůči lithiu se pohybuje přibližně kolem 3,4 V. Mezi hlavní výhody se řadí dobrá cenová dostupnost, výborná stabilita při vysokém zatížení. V neposlední řadě se jedná o bezpečný materiál, ze kterého nedochází k uvolňování kyslíku.

Nevýhodou je nízká elektrická a iontová vodivost. Tento problém se dá například vyřešit uhlíkovými povlaky, které jsou schopny zvýšit vodivost [42, 43].



Obr. 5.1: Krystalové struktury katodových materiálů a) vrstevná struktura  $\text{LiCoO}_2$ , b) spinelová struktura  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  c) olivínová struktura  $\text{LiFePO}_4$  [43]

## 5.4 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

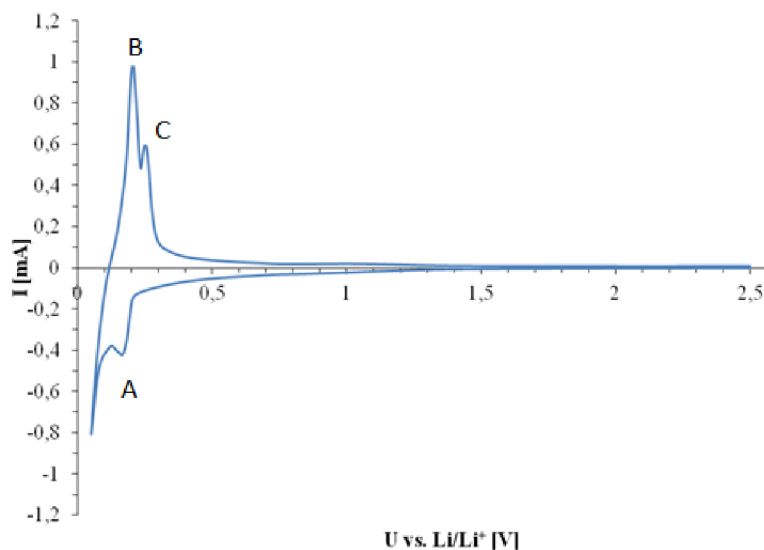
$\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (lithium-mangan-nikl-kobalt-oxid) též známý pod zkratkou NMC má, stejně jako LCO, vrstvenou strukturu. Jeho elektrochemické vlastnosti, tepelná stabilita jsou podstatně lepší než u LCO materiálu. Teoretická kapacita se pohybuje mezi  $274 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  až  $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Reálná dosažitelná kapacita činí přibližně  $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Potenciál vůči lithiu je 3,7 V. Nevýhodou je vysoká pořizovací cena vzhledem k použití kobaltu a niklu [42, 43].

## 6. MĚŘÍCÍ METODY

### 6.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) je jedna z nejvíce používaných měřících elektrochemických metod využívána ke zkoumání oxidačních, redukčních procesů a stanovení difúzního koeficientu. Jedná se o metodu odvozenou od polarografie. Při cyklické voltametii je na elektrody přikládán potenciál, který se lineárně mění od počátečního potenciálu po zlomový. Hlavními parametry je počet cyklů a rychlost změny potenciálu (scan rate), jehož jednotkou jsou  $[\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}]$ . Po skončení tzv. dopředného skenu následuje zpětný sken, při kterém se potenciál snižuje stejnou rychlostí, jakou byl zvyšován. Tyto dva skenovací procesy vytváří jeden cyklus.

Výsledkem měření je polarizační křivka (voltamogram), tedy grafická závislost elektrického proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí Obr. 6.1. Měřený proud analyzuje kvalitativní a kvantitativní informace o analyzované látce a rychlost elektroodové reakce. Proudové píky znázorňují elektrochemickou aktivitu materiálu v daném potenciálovém okně. Potenciostaty zpravidla pracují v tříelektroodovém zapojení, kde WE (working electrode-pracovní elektroda), RE (reference electrode-referenční elektroda), CE (counter electrode-protielektróda). Proud prochází mezi pracovní a protielektródu, zatímco požadované napětí je udržováno mezi pracovní a referenční elektroodou [8, 44].



Obr. 6.1: Cyklická voltametrie přírodního grafitu. V redukční oblasti (záporná část osy Y) dochází k nabíjení záporné elektroodové hmoty. Naopak oblast kladné osy Y znázorňuje oxidační oblast, kde dochází k vybití záporné elektroodové hmoty. Jednotlivé píky A, B, C představují interkalaci lithia do struktury grafitu [8]

## 6.2 Galvanostatické cyklování

Galvanostatické cyklování, též Galvanostatic Cycling with Potential Limitation (GCPL), je měřicí metoda, která simuluje cyklické vybíjení a nabíjení akumulátoru různými proudy. Na měřený systém je přiložen konstantní proud, který je potenciálně omezen při nabíjecím a vybíjecím cyklu. Během střídání cyklování se zaznamenává velikost potenciálu nezatíženého článku, tzv. Open Circuit Voltage. Jedním z možných výstupů jsou data, která popisují difúzní koeficienty pohybujících se iontů atd.

Pomocí této metody se zjišťují charakteristiky akumulátoru jako je například kapacita a její stabilita při proudovém zatížení [8].

## 6.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je jednou z diagnostických metod, která umožňuje sledovat elektrochemické a fyzikální procesy na rozhraní elektrolyt-elektroda. Velkou výhodou je poměrně snadná interpretace naměřených dat při analýze difúze iontů do aktivního elektrodového materiálu. Dále se také jedná o rychlé měření, ze kterého lze pomocí fyzikálních vztahů určit vstupní hodnoty pro výpočet difúzních koeficientů.

Nevýhodou je značná citlivost na vstupní definované podmínky EIS. Také je nutné znát vedlejší hodnoty, jako je například množství aktivního materiálu v elektrodě a molární objem.

Vzhledem k následujícím popsaným vlastnostem elektrochemické impedanční spektroskopie bude tato metoda zvolena pro výpočet difúzních koeficientů spolu v kombinaci s dalšími analýzami.

### 6.3.1 Potenciostatická a galvanostatická EIS

Princip potenciostatické EIS (PEIS) metody spočívá v nastavení periodického střídavého napětí a v následném vyhodnocení proudové odezvy. Amplituda střídavého signálu je velmi malá, nejčastěji v rozsahu 1 až 10 mV. Používané frekvence se zpravidla pohybují od 1 Mhz do 0,1 mHz, kvůli omezené stabilitě některých systémů se začíná měřit vysokými frekvencemi [42, 45, 46].

K získání impedančních charakteristik lze využít i obrácený postup, nazývaný jako galvanostatická EIS (GEIS). Místo modulovaného napětí se na systém vkládá periodický střídavý proud o malé amplitudě a měřenou veličinou je střídavá složka napětí. Z poměru střídavého napětí a střídavého proudu dostaneme hodnotu impedance systému. Impedance je vyjádřena pomocí komplexních čísel, je tedy složena z reálné a imaginární části, které jsou závislé na frekvenci [42, 45, 46].

Využívanější je potenciostatická impedanční spektroskopie, která má výhodu přímého řízení potenciálu pracovní elektrody. Také lépe popisuje elektrochemické děje na kladné a záporné elektrodě. Na druhé straně metoda GEIS je vhodnější pro sledování změn vnitřního odporu elektrochemické cely a pro měření baterií s nízkým vnitřním odporem [46, 47].

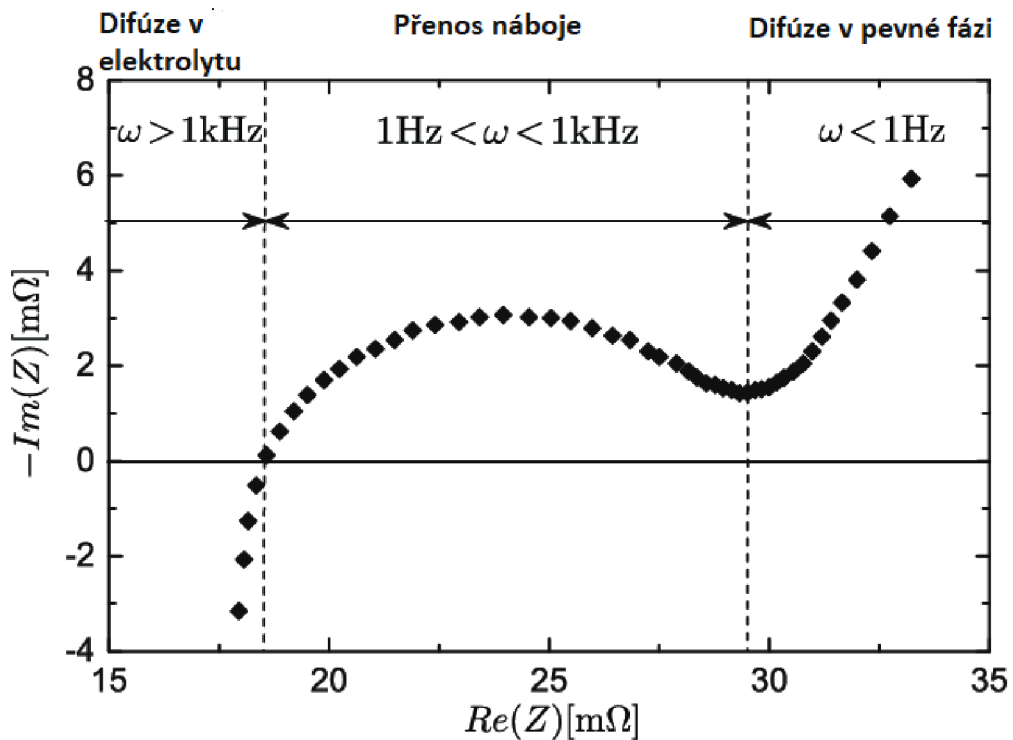
### 6.3.2 Interpretace naměřených dat

Získaná data se nejčastěji graficky interpretují Nyquistovým grafem Obr. 6.2. V Nyquistově grafu se na vodorovnou osu vynášá reálná složka impedance  $Z'$  a na svislou osu imaginární složka impedance  $Z''$ . Každý bod na této křivce odpovídá impedanci naměřené při dané frekvenci. Impedanční spektrum lze rozdělit do tří částí.

V první části, při největších frekvencích, dochází k difúzi v rámci elektrolytu. V Nyquistově grafu je děj interpretován jako posuv po vodorovné ose x. Impedance v této části je tvořena pouze odporem. Velikost odporu lze odečíst z grafu na vodorovné ose x jako vzdálenost mezi osou y a počátkem půlkruhu.

Přenos náboje je v Nyquistově grafu zobrazen jako půlkruh. Přenos náboje je tvořen paralelní kombinací odporu přenosu náboje  $R_{ct}$  a kapacity dvojrvtvy  $C_{dl}$ . Vzdálenost prvního a posledního bodu půlkruhu značí difúzi lithia uvnitř elektrod.

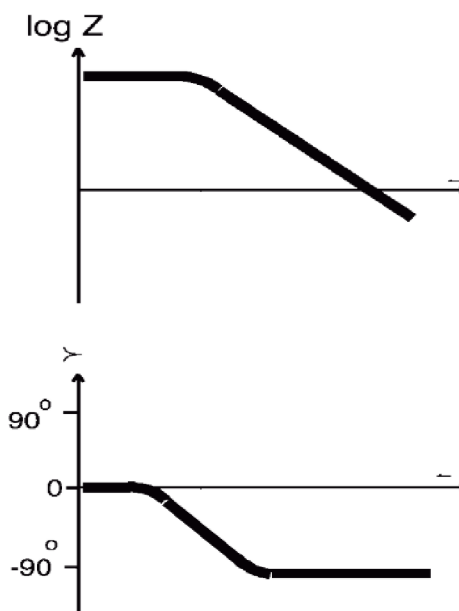
V poslední části, při nízkých frekvencích, je impedance tvořena ideální nebo neideální kapacitou. V tomto případě se jedná o neideální podobu kapacity tzv. konstantní fázový element CPE (viz. dále). Nízkofrekvenční část je hlavně způsobena elektrochemickými reakcemi dvou vrstev a přenosu náboje [42, 45, 48, 49].



Obr. 6.2: Nyquistův diagram impedančního spektra naměřeného z Li-Ion článku [48]



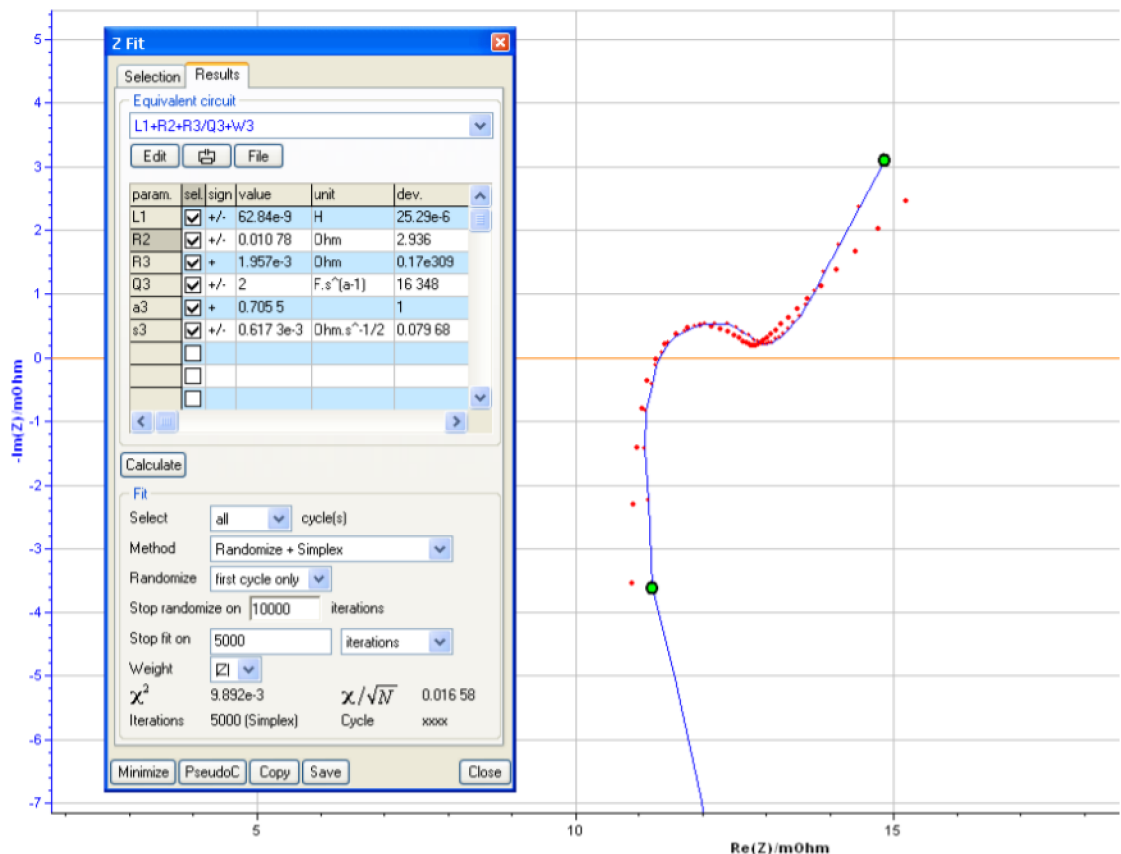
Druhým typem interpretace naměřených dat je pomocí Bodeova grafu, jehož průběh znázorňuje Obr. 6.3. V grafu se vynáší absolutní hodnota impedance proti frekvenci, která je nejčastěji zobrazena v logaritmickém měřítku na ose x. Také je možné interpretovat fázový posun proti frekvenci. Výhodou Bodeova grafu je možnost odečtení přesné hodnoty frekvence naměřených bodů.



Obr. 6.3: Bodeho graf s jednou časovou konstantou [45]

Výsledkem měření elektrochemické impedanční spektroskopie jsou impedanční spektra. Impedanční spektra zobrazují reálné obvodové prvky a jejich typické odezvy na budící signál. K interpretaci spekter se využívá vhodně zvolený ekvivalentní obvod, který se skládá z obvodových prvků. Ekvivalentní obvod je fyzikální model, který popisuje reálný elektrochemický systém.

K vyhodnocení EIS analýzy se volí postup zvaný fitování Obr. 6.4, který matematicky popisuje naměřená spektra. Při fitování je důležité, aby se impedanční odezva ekvivalentního obvodu co nejvíce shodovala s naměřenou impedanční odezvou. Nafitovaný obvod by měl také obsahovat co nejmenší množství obvodových prvků [46, 48, 50].



Obr. 6.4: Nafitovaný ekvivalentní obvod v programu EC-Lab. Modrá křivka znázorňuje naměřené spektrum pomocí PEIS, červené tečky představují ekvivalentní nafitovaný obvod pomocí sériově-paralelní kombinace obvodových prvků [51]

Problém EIS spočívá v tom, že naměřená data je možné fitovat několika různými náhradními modely. Z toho vyplývá, že EIS nemůže být použita jako jediný spolehlivý zdroj zkoumaného systému.

### 6.3.3 Ekvivalentní náhradní obvod

Analýza systému se provede nafitováním ekvivalentního elektrického obvodu. Ekvivalentní obvod je složen ze sériových a paralelních kombinací elementů. Většina modelů v obvodu jsou běžné elektrické prvky jako rezistor, kondenzátor, induktor aj:

#### ➤ Rezistor R

Rezistor představuje odpor a vodivost elektrolytu. Impedance rezistoru není frekvenčně závislá a nemá imaginární složku. Fázový posun mezi napětím a proudem je  $0^\circ$ . V Nyquistově grafu se projevuje pouze posuvem po reálné ose. Celková impedance samostatného rezistoru je  $Z = R$ .

➤ **Kapacitor C**

Kapacita je naopak na frekvenci závislá a fázový posun je mínus 90°. V Nyquistově grafu se projevuje v záporných hodnotách imaginární osy. Celkovou impedanci samotného kapacitoru znázorňuje rovnice (6.1).

$$Z = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (6.1)$$

➤ **Induktor L**

Indukčnost je také frekvenčně závislá, fázový posun činí +90°. Naopak od kapacitoru se v Nyquistově grafu projevuje v kladných hodnotách imaginární osy. Celková impedance samostatného induktoru je značena rovnicí (6.2).

$$Z = j \cdot \omega \cdot L \quad (6.2)$$

➤ **Konstantní fázový element CPE (Constant Phase Element)**

Kondenzátory se při měření EIS nemusí chovat ideálně, proto se zavádí konstantní fázový element. Tento prvek je obdobou kapacitoru s tím rozdílem, že fázový posun je jiný než 90°. Znázorňuje se jako polopřímka svírající s reálnou osou úhel  $\alpha$ . CPE udává informace o nerovnosti povrchů nebo popisuje měnící se elektrochemickou aktivitu elektrody. Celková impedance samotného CPE značí rovnice (6.3).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Y_0} \quad (6.3)$$

kde  $Y_0 = C$ ,  $n$  je sklon polopřímky v rozmezí 0 až 1. Pro  $n = 1$  jde o kapacitor.

➤ **Warburg W**

Warburgova impedance je podtypem CPE. Vyskytuje se, pokud úhel  $\alpha$  v Nyquistově grafu je roven 45°, což znamená, že reálná a imaginární část impedance si jsou rovny při všech frekvencích. Warburgova impedance popisuje difúzi iontů (6.4). Z pohledu ekvivalentních obvodů je tento prvek složek ze sériového zapojení  $C_w$  a  $R_w$ . Celková impedance odpovídá modelu CPE s hodnotou  $n = 0,5$ .

$$Z_W = \frac{1}{(j\omega)^{0,5} Y_0} \quad (6.4)$$

➤ **Tangenciální člen O**

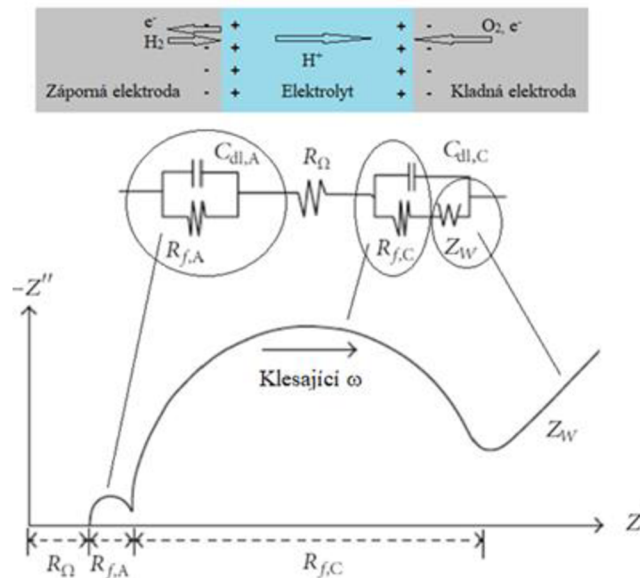
Tangenciální člen O, přezdívaný Finite Warburg. Ve vysokých frekvencích má člen O stejný průběh jako Warburgova impedance. Celková impedance modulu O popisuje následující rovnice (6.5):

$$Z_O = \frac{\tanh(B\sqrt{j\omega})}{Y_0\sqrt{j\omega}} \quad (6.5)$$

kde  $Y_0 = C, B$  je difúzní časová konstanta související s tloušťkou difúzní vrstvy  $\delta$  a difúzního koeficientu  $D$  [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ] [42, 45, 46].

Výše obvodové prvky mohou vyjadřovat vlastnosti elektrod a elektrolytu. Na Obr. 6.5 je elektrolytová oblast znázorněna jako odporový model s malými odpory v elektrodových částech, které představují odpor pohybu elektronů. Rozhraní obou elektrod a kapalným elektrolytem představuje elektrická dvojrůstka, která tvoří kapacitor. Velikost dvojrůstky závisí na potenciálu elektrod, teplotě, typu a koncentraci iontů, povrchu elektrod, nečistotách aj. Warburgův prvek odpovídá difúzní vrstvě vytvořené v oblasti kladné elektrody.

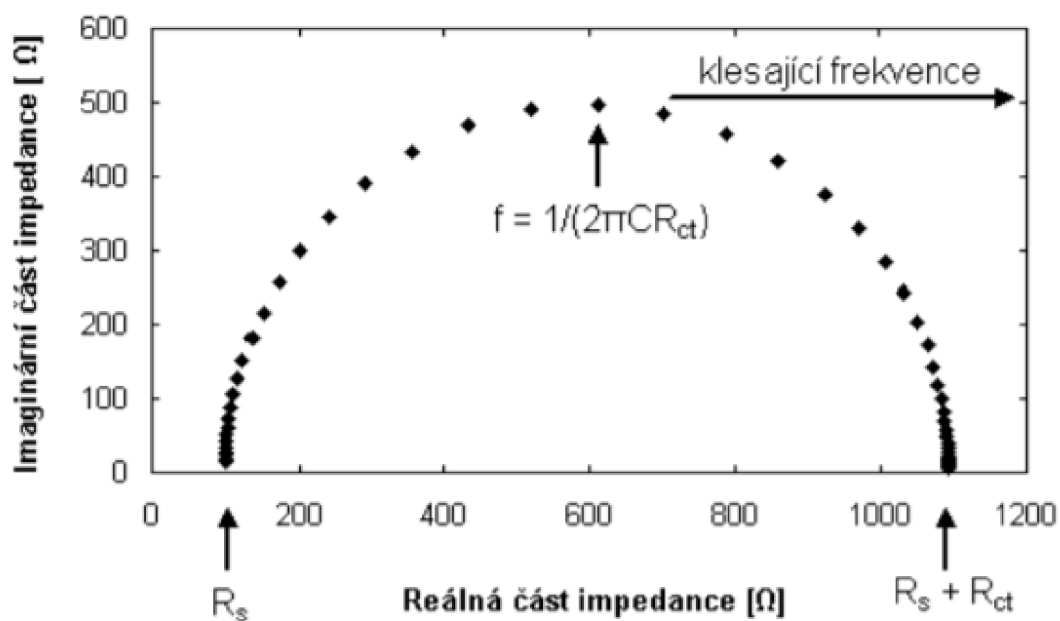
Nyquistův graf na Obr. 6.5 je tvořen dvěma půlkruhy. První půlkruh představuje časovou konstantu pro zápornou elektrodu a druhý pro kladnou elektrodu. Průměr první smyčky určuje velikost  $R_{f,A}$  a průměr druhé smyčky udává velikost  $R_{f,C}$ , kde koeficienty A, C značí zápornou a kladnou elektrodu (anode, cathode) [47, 52, 53, 54].



Obr. 6.5: Příklad Nyquistova diagramu a k němu naitovaný ekvivalentní obvod [47, 52]

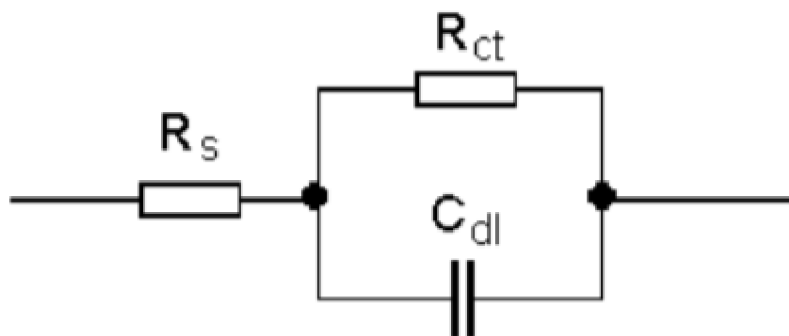
### 6.3.4 Randlesova cela

Nejjednodušším modelem je Randlesova cela, jejíž impedanční spektrum je zobrazeno na Nyquistově grafu Obr. 6.6. Změna vodivosti elektrolytu způsobí posun po vodorovné ose. Odpor přenosu náboje  $R_{ct}$  mění velikost půlkruhu a změna kapacity se projevuje změnou rozložení bodů po půlkruhu [46].



Obr. 6.6: Nyquistův graf pro Randlesovu celu [46]

Funkční jednotkou je paralelní zapojení kondenzátoru a odporu, naznačené na Obr. 6.7. Jedná se o užitečný model, který je výchozí pro složitější modely. Sestavený náhradní obvod by měl mít odpovídající impedanční spektrum a také by měl reprezentovat chemické děje probíhající v systému [45, 46].



Obr. 6.7: Náhradní obvod pro Randlesovu celu, kde  $R_s$  je odpor roztoku,  $R_{ct}$  je odpor přenosu náboje a  $C_{dl}$  je kapacita dvojvrstvy [46]

## 6.4 Elektrochemické metody k stanovení difúzních koeficientů

Vyjma metod CV a EIS se pro stanovení difúzního koeficientu řadí metoda PITT (potential intermittent titration technique). Metoda spočívá ve funkci potenciostatického režimu jako coulometr, ve kterém jsou experimentálními parametry náboj v závislosti na čase. Podstata měřeného prošlého náboje vychází z Faradayových zákonů. Difúzní koeficient je určen díky aproximaci druhého Fickova zákona pro krátké difúzní časy. K provedení analýzy je potřeba znát aktivní plochu a koncentraci všech aktivních částic [55].

Další elektrochemickou technikou je metoda GITT (galvanostatic intermittent titration technique). Je metoda využívající proudové odezvy. Difúzní koeficient je určen z potenciálové změny napětí během trvání proudového pulsu. Výhodou metody je možnost vyjádření difúzního koeficientu jako funkce potenciálu. Naopak nevýhodou je fakt, že je nutné znát plochu rozhraní elektroda-elektrolyt [56].

## 6.5 Výpočet difúzních koeficientů

V elektrochemické impedanční spektroskopii je reakční kinetika a difúze charakterizována impedancí, kterou mimo jiné udává Warburgův prvek, popisující difúzní chování. Difúze tedy vytváří Warburgovu impedanci. Při vysokých frekvencích je Warburgova impedance malá, jelikož se difúzní reaktanty nepohybují do dostatečné hloubky. Difúze lithných iontů se začíná projevovat při nízkých frekvencích. Warburgovu impedanci znázorňuje následující rovnice (6.6):

$$Z_w = \sigma_w(\omega)^{-1/2}(1 - j) \quad (6.6)$$

kde  $\sigma_w$  [ $\Omega \cdot s^{-1/2}$ ] je Warburgův koeficient, který je vyjádřen rovnicí (6.7).

$$\sigma_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad (6.7)$$

kde  $\omega$  je úhlová rychlost,  $D_0$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ] je difúzní koeficient oxidantu,  $D_R$  [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ] je difúzní koeficient reduktantu,  $A$  [ $m^2$ ] značí plochu elektrod,  $n$  je počet elektronů přenesených při oxidaci a redukci,  $C_0$  [ $m^{-3}$ ] je koncentrace oxidantu,  $C_R$  [ $m^{-3}$ ] je koncentrace reduktantu,  $T$  [K] – termodynamická teplota,  $F$  [ $C \cdot mol^{-1}$ ] Faradayova konstanta a  $R$  [ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ] je molární plynová konstanta. Tato rovnice platí pouze v případě, že difúzní vrstva má nekonečnou tloušťku.

Rovnice (6.8) platí pro reverzibilní reakci v případě difúze  $Li^+$ , ve které jsou lithné ionty jediným účastníkem reakce.

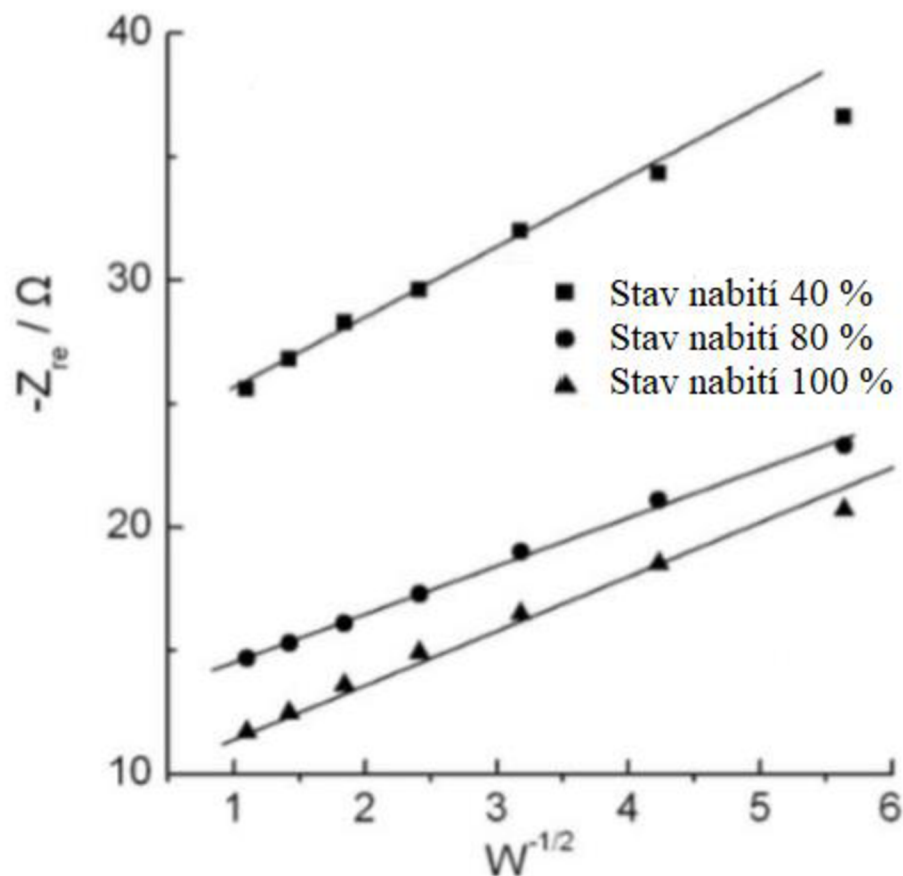
$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 \sigma_{Li^+}^2} [m^2 \cdot s^{-1}] \quad (6.8)$$

kde  $C_{Li^+}$  [ $mol \cdot cm^{-3}$ ] je koncentrace lithných iontů v pevné fázi elektrody.

Pokud využijeme obvod, který se skládá ze tří odporových prvků  $R_s$ ,  $R_{sei}$  a  $R_{ct}$  a tyto prvky odpovídají elektrochemickým dějům v soustavě, tak můžeme určit Warburgův koeficient pomocí rovnice (6.9).

$$Z_{re} = R_s + R_{sei} + R_{ct} + \sigma(\omega)^{-1/2} \quad (6.9)$$

kde  $Z_{re}$  je reálná část impedance a  $\omega = 2\pi f$ . Příklad grafu závislosti reálné impedance na  $(\omega)^{-1/2}$  je na Obr. 6.8 [57, 58, 59].



Obr. 6.8: Graf závislosti reálné impedance na  $(\omega)^{-1/2}$  v oblasti nízkých frekvencí pro druhé cyklování a při různých hodnotách stavu nabití (state of charge-SOC) [57]

## 7. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část se zaměřuje na výrobu záporného elektrodového materiálu na bázi přírodního vločkového grafitu 280H. Dále je znázorněno vyhodnocení analýzy interkalačních a elektrochemických vlastností záporné elektrody za pomoci různých výpočetních technik.

### 7.1 Vlastnosti použitých materiálů k přípravě záporného elektrodového materiálu

K výrobě záporného elektrodového materiálu byly použity následující materiály, které jsou charakteristické svými specifickými vlastnostmi.

#### 7.1.1 Izolační pojivo polyvinylidenfluorid

Polyvinylidenfluorid (PVDF) je velice často používané izolační pojivo, též označováno jako binder. Spolu s dalším pojivem polytetrafluorethylen (teflon) se řadí do skupiny termoplastů. Jedná se o semi-krystalický polymer, pro který je charakteristické, že krystalická fáze poskytuje mechanickou pevnost a odolnost proti nárazu. Zatímco amorfnní fáze zajišťuje flexibilitu. PVDF se také vyznačuje vysokou mechanickou a elektrochemickou odolností, také značnou stabilitou až do teplot dosahujících 170 °C. Díky snadnému rozpouštění v běžných organických rozpouštědlech jako je například N-dimethylformamid (DMF) a N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) se PVDF používá jako pojivo do elektrodových hmot. V našem případě se jedná o práškový materiál od společnosti Sigma-Aldrich s.r.o. Pojivo PVDF obalí grafitové částice, díky čemuž se částice na sebe lépe napojí a zlepší se jejich výsledná vodivost [8, 60].

#### 7.1.2 Rozpouštědlo NMP

N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) se spolu s dalšími rozpouštědly, jako jsou například N-dimethylformamid (DMF), dimethylsulfoxid (DMSO), hexamethylfosfortriamid (HMPA) řadí do dipolárních aprotických rozpouštědel. Aprotická rozpouštědla mají silné vodíkové vazby, které nedovolují odštěpení vodíku.

Rozpouštědlo NMP se vykazuje nízkou hustotou, silnou toxicitou, minimální hořlavostí, chemickou a teplotní stabilitou, teplota varu dosahuje 204 °C. Pro naše účely toto silné rozpouštědlo rozpouští pojivo PVDF. Po vzájemné interakci vzniká homogenní směs, která má požadovanou viskozitu [8, 61].

#### 7.1.3 SUPER C65

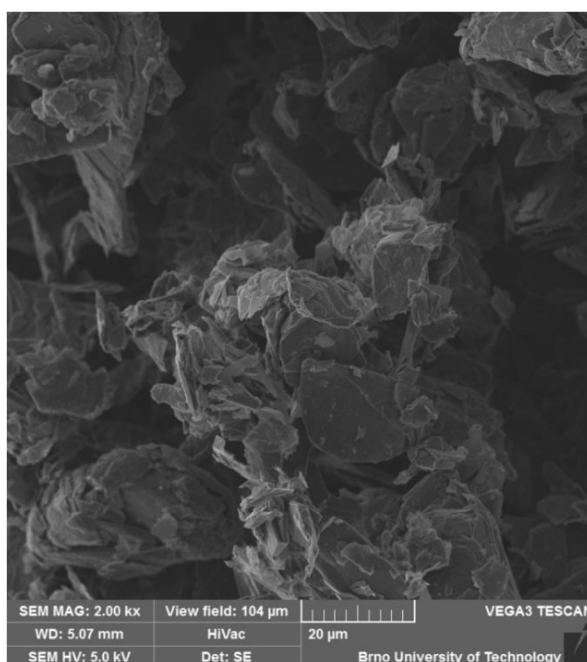
Super C65 též „Carbon Black“ je přísada zlepšující vodivost. Jedná se o amorfnní uhlík, který obaluje jednotlivá grafitová zrna, aby se dosáhlo co největšího elektrického



kontaktu. Materiál je do velmi malé míry krystalický, proto se můžeme setkat i s pojmenováním mikrokrystalický grafit. Amorfní uhlík je finančně nenáročný, jelikož se jedná o saze, které se získávají z odpadního produktu při spalování [8].

### 7.1.4 Přírodní grafit 280H

Přírodní vločkový grafit 280H Obr. 7.1 je aktivní elektrodový materiál, u něhož je nejdůležitější velikost jednotlivých vloček, která ovlivňuje výsledné elektrochemické vlastnosti. Výrobcem přírodního grafitu 280H je společnost Asbury Carbons sídlící v New Jersey, USA. Veškerá charakteristika tohoto materiálu je zobrazena na konci práce v Product Data Sheet 280H v příloze A.



Obr. 7.1: Přírodní vločkový grafit 280H. Snímek pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem typu VEGA3 od výrobce TESCAN. Použité urychlovací napětí  $U_k=2$  kV

## 7.2 Příprava aktivní elektrodové hmoty

Podle stanovených laboratorních pokynů byla umyta vialka. Vialka se důkladně myje a čistí pomocí jarové vody. Poté se vialka umyje v demineralizované vodě. V poslední části se provádí očištění vialky izopropylalkoholem. Do takto ošetřené vialky se vložilo magnetické míchátko, které bylo stejným způsobem zbaveno nečistot.

Na analytických vahách bylo naváženo 6 % hmotnostního podílu pojiva PVDF. Navážené pojivo se přisypalo do vialky. Pomocí nastavitelné mikropipety se PVDF naředilo 1,5 ml rozpouštědlem NMP. Vzniklá hmota se umístila na magnetickou míchačku, kde byla ponechána po dobu 24 hodin. Do rozmíchané hmoty se přidalo 12 % hmotnostní množství přísady SUPER C63. Hmota se promíchávala po dobu 72 hodin.

Jako poslední se přidal přírodní vločkový grafit 280H, který tvoří zbylých 82 % hmotnostního podílu. Po 48 hodinách se do elektrodové hmoty přidalo dalších 0,6 ml rozpouštědla NMP, aby se dosáhlo požadované viskozity. Finální směs se poté nechala míchat 96 hod. Tab. 7.1 shrnuje finální poměr všech složek elektrodové hmoty.

*Tab. 7.1: Poměr složek elektrodové hmoty*

PVDF	NMP	SUPER C63	Grafit 280H
18 mg	2,1 ml	36 mg	246 mg

### 7.3 Nanášení elektrodové hmoty

Pro nanesení elektrodové hmoty je nutná skleněná podložka, která eliminuje promáčknutí měděného kolektoru o tloušťce 17,8  $\mu\text{m}$ . Leštěná měděná fólie se chemicky ošetří izopropylalkoholem. Následně pomocí důkladně vyčištěného nanášecího válečku byla konstantně rychlým pohybem nanesena elektrodová hmota. Nanesená tloušťka vrstvy je 80  $\mu\text{m}$ .

Skleněná podložka s nanesenou hmotou na měděném kolektoru se umístila do sušárny, kde byla ponechána po dobu 144 hodin při konstantní teplotě  $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Při sušení dochází k odpařování kapalně fáze rozpouštědla NMP. Vysušená aktivní elektrodová hmota grafitu 280H je v porovnání s expandovaným grafitem 3626 na Obr. 7.2.



*Obr. 7.2: Detailní záběr na rozdílnou strukturu vysušených elektrodových hmot. Vlevo grafit vločkový, vpravo grafit expandovaný s označením 3626*

## 7.4 Vysekávání elektrod

Použitím kruhového výsečníku o průměru 16 mm a kladívka byly z vysušené elektrodové hmoty vyseknuty elektrody. Pod měděný kolektor s nanesenou vrstvou se umístila podložka s vrstvou papíru, aby se zamezilo případnému ztupení hrotu. Vyseknutí elektrody je důležité provádět jedním úderem kladíva. Také je důležité dbát na šetrné zacházení s vyseknutými elektrodami pomocí pinzety. Při jakémkoliv nešetrném dotyku pinzety na povrchu elektrody dochází k znehodnocení elektrody, které ovlivní výsledky měření.

## 7.5 Lisování elektrod

Vyseknuté elektrody se dále mohly začít lisovat pomocí hydraulického lisu od výrobce Trystom. Nejdříve se nastříhal měděný proužek, který se chemicky očistil izopropylalkoholem. Do měděného proužku se vložila elektroda. Z vnějších stran této fólie se vložila vrstvička papíru. Obalení elektrod měděnou fólií a vrstvou papíru pomáhá k rovnoměrnému působení tlaku na plochu elektrod. Následně obalená elektroda byla připravena k zalisování.

Zadaný lisovací tlak je  $1100 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , který musíme přepočítat na plochu dané elektrody. Plocha vyseknuté elektrody je znázorněna rovnicí (7.1).

$$S = \frac{\pi \cdot R^2}{4} = \frac{\pi \cdot (16 \cdot 10^{-1})^2}{4} = 2,02 \text{ cm}^2 \quad (7.1)$$

Jelikož hydraulický lis uvádí jednotky v Newtonech [N], můžeme využít následující rovnici (7.2):

$$F = m \cdot g = 1100 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot 2,02 \text{ cm}^2 \cdot 9,81 = 21,798 \text{ kN} \quad (7.2)$$

## 7.6 Dehydratace elektrod

Elektrody v plastové lahvičce byly přemístěny do vakuové komory, kde se při tlaku  $\sim 100 \text{ Pa}$  ponechaly 168 hodin dehydratovat. V aprotickém systému, za přítomnosti Lithia či jiného alkalického kovu, je přítomnost molekul vody velice nežádoucí z důvodu vysoké reaktivity.

## 8. MĚŘENÍ

### 8.1 Sestavení elektrochemické cely

Veškeré součásti elektrochemické cely byly řádně umyty a následně přemístěny do sušárny. Po vysušení komponentů se těsnící kroužek a kolíček omotaly fólií z parafilmu. Přichystaná cela, pracovní nástroje a připravené elektrody byly přemístěny do rukavicového boxu s inertní atmosférou.

V rukavicovém boxu se pomocí kruhové výsečníku o průměru 16 mm vyjmul disk lithia, který byl z obou stran pomocí skalpelu zbaven povrchového plaku a jiných nečistot. Disk lithia se pinzetou umístil na nejspodnější část elektrochemické cely. Na disk lithia se umístil separátor o průměru 18 mm. Separátor je tvořen ze skelných mikrovláken. Separátor se pomocí mikropipety rovnoměrně napustil elektrolytem o objemu 180  $\mu\text{l}$ . Elektrolyt je tvořen kombinací EC a DMC v hmotnostním poměru 1:1 ve kterém byl rozpuštěn  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ . Připravená elektroda se v rukavicovém boxu nejdříve zvažila na analytických vahách a poté se grafitovou stranou umístila na napuštěný separátor. Umístění lithia a elektrody spočívá v co nejpřesnějším vycentrování do středu elektrochemické cely. Okraje disku lithia a elektrody by se neměly dotýkat stěn elektrochemické cely. V poslední části se elektrochemická cela uzavřela a sevřela do mechanického držáku. Takto sestavená cela je připravená k připojení a započetí měření.

### 8.2 Nastavení měřících technik v programu EC-LAB

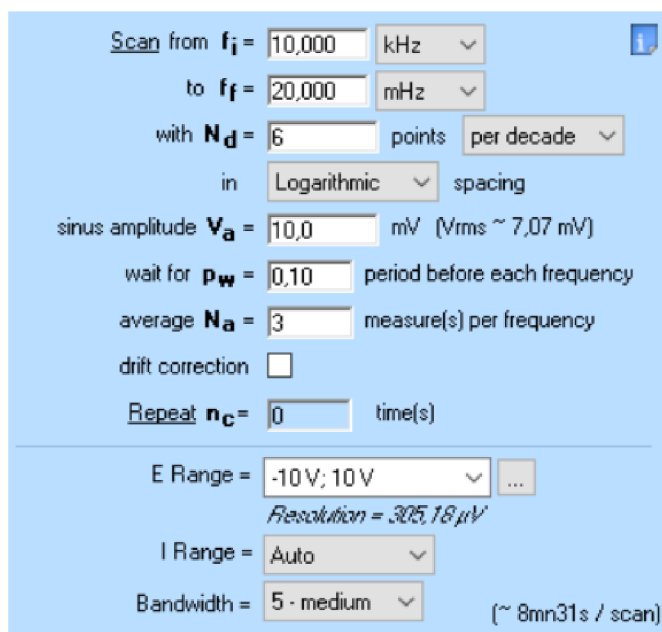
Měření se provádělo na elektrochemickém zařízení od firmy BioLogic. Měření započalo metodou OCV (open circuit voltage) při které dojde ke stabilizace chemických dějů uvnitř elektrochemické měřící cely. Po ukončení techniky OCV se napětí ustálí na určitou hodnotu  $E_{we}$ .

Stanovení difúzního koeficientu bude probíhat pomocí potenciostatického režimu metody EIS, a to ve dvou fázích. První základní fáze je ihned po uplynutí OCV metodiky, jejíž počáteční nastavení v programu EC-Lab je znázorněno na Obr. 8.1. Druhý stav je po cyklování GCPL při kterém se formuje SEI vrstva. Procedura GCPL o nabíjecím a vybíjecím proudu  $I_s=0,5C$  pro 10 cyklů. Pro výpočet proudu  $I_s$  se vychází z reálné kapacity přírodního grafitu 280H, která se v dřívějších experimentálních měřeních stanovila na  $Q_{real} = 240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . Nejdříve je nutné zjistit hmotnost aktivní elektrodové hmoty, která se počítá jako rozdíl hmotnosti elektrody a hmotnosti měděného kolektoru (8.1).

$$m_{\text{aktivní hmota}} = m_{\text{elektroda}} - m_{\text{Cu}} = 24,1 - 22,16 = 1,94 \text{ mg} \quad (8.1)$$

Z aktivní elektrodové hmoty je nutné odečíst 12 % hmotnosti přísady SUPER C63 a 6 % pojiva PVDF. Tím dostaneme skutečnou čistou hmotnost aktivního grafitového materiálu, která po procentuálním odečtení vychází na  $m_{\text{aktivní grafitový materiál}}=1,591 \text{ mg}$ . Výpočet nabíjecího a vybíjecího proudu  $I_s$  pro 0,5C značí rovnice (8.2).

$$0,5C = 0,5 \cdot Q_{real} \cdot m_{\text{aktivní grafit.materiál}} = 0,5 \cdot 240 \cdot 1,591 = 0,19092 \text{ mA} \quad (8.2)$$



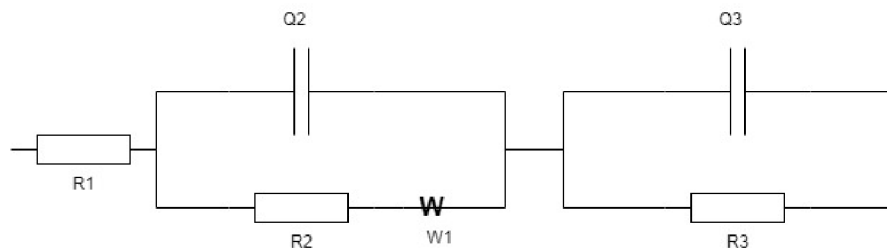
Obr. 8.1: Nastavení v programu EC-Lab pro potenciostatickou elektrochemickou impedanční spektroskopii

### 8.3 Ekvivalentní obvod

Výstupem měření EIS je Nyquistův diagram, který je prezentován naměřenou charakteristickou křivkou. Na křivku se pomocí softwaru EC-Lab fituje ekvivalentní obvod, který matematicky popisuje elektrochemické chování celého měřeného systému. V našem případě se popisují elektrochemické děje probíhající v Li-Ion článku. Práce vychází ze základního obvodového modelu, popsaného v teoretické části o EIS a jeho rozšíření o další paralelní větev Obr. 8.2.

Odpor  $R_1$  značí odpor elektrolytu, přes který prochází lithné ionty. Odezva odporu  $R_1$  se projevuje posunem od počátku os po vodorovné ose  $x$ . Parametr  $Q_2$  je neideální kapacitou CPE reprezentující kapacitní odezvu, která s paralelní kombinací odporu  $R_2$  představuje tvorbu dvojvrstvy na rozhraní elektroda/elektrolyt. Odpor  $R_2$  popisuje velikost této dvojvrstvy na rozhraní elektroda/elektrolyt. Paralelní kombinace  $Q_2$  a  $R_2$ , která má částečný vliv na tvorbu SEI vrstvy, se v Nyquistově grafu při vyšších hodnotách frekvence zobrazuje jako půloblouk či jako půlkružnice. Prvek  $W_1$  reprezentuje Warburgův člen, který popisuje polonekonečnou difúzi lithia do pevné fáze elektrody (do částic grafitu). Specifické vlastnosti Warburgova členu, včetně jeho znázornění v Nyquistově grafu, jsou popsány v kapitole 6.3.3 o ekvivalentním náhradním obvodu.

Další větev ekvivalentního obvodu tvoří paralelní kombinace neideální kapacity  $Q_3$  s odporem  $R_3$ . Kapacita  $Q_3$  již přímo vyjadřuje tvorbu SEI vrstvy a její specifické chování na rozhraní elektrolytu. Odpor  $R_3$  vyjadřuje velikost odporu této vrstvy. Pokud se v Nyquistově grafu, za Warburgovou difúzi, vykreslí náznak stáčení k reálné ose impedance, jedná se o případ paralelní kombinace odporu  $R_3$  a neideální kapacity  $Q_3$ .



Obr. 8.2: Stanovený ekvivalentní obvod v EC-Lab, jehož výstupem jsou nafitované křivky a jejich hodnoty

## 8.4 Grafické výsledky EIS přírodního grafitu 280H

Následující grafické závislosti znázorňují výsledky impedanční odezvy a jejich nafitované křivky ve dvou stavech, před cyklováním a po proběhnutí 10 nabíjecích/vybíjecích cyklů. Výsledky jsou znázorněny pro dvě různá na sobě nezávislá měření.

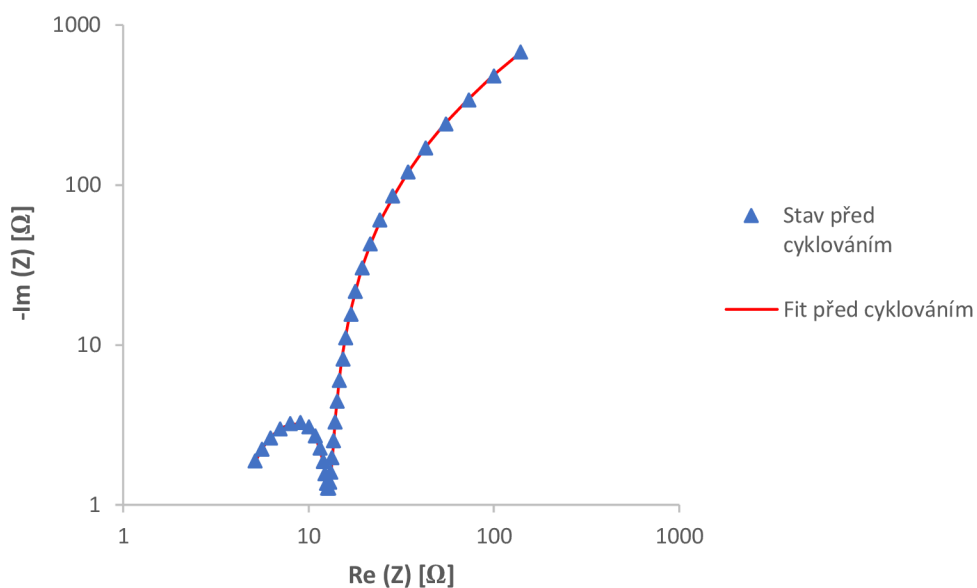
Ekvivalentní obvod Obr. 8.2 popisuje několik různých procesů při rozdílných časových konstantách a různých hodnotách impedance. Během procesů dochází k difúzi v rámci elektrolytu, k přenosu náboje, interkalaci kladných iontů do struktury aktivních částic a k dalším vedlejším elektrochemickým reakcím viz kapitola 6.3. Jak již bylo zmíněno, při nízkých frekvencích je impedance tvořena ideální nebo neideální kapacitou a dochází k difúzním dějům. Naopak při vysokých frekvencích dochází k reakcím na rozhraní elektroda/elektrolyt, například formování SEI. Každý bod naměřené impedance odpovídá jedné frekvenční hodnotě. V závislosti na vstupní frekvenci se tedy mění hodnota impedancí.

Do impedanční odezvy také kromě odporových prvků patří odpor SEI vrstvy na rozhraní elektroda/elektrolyt. Velikost SEI vrstvy je určena počtem přenesených elektronů a iontů, které mají vlastní odpor.

### 8.4.1 Výsledné grafické závislosti pro první měření

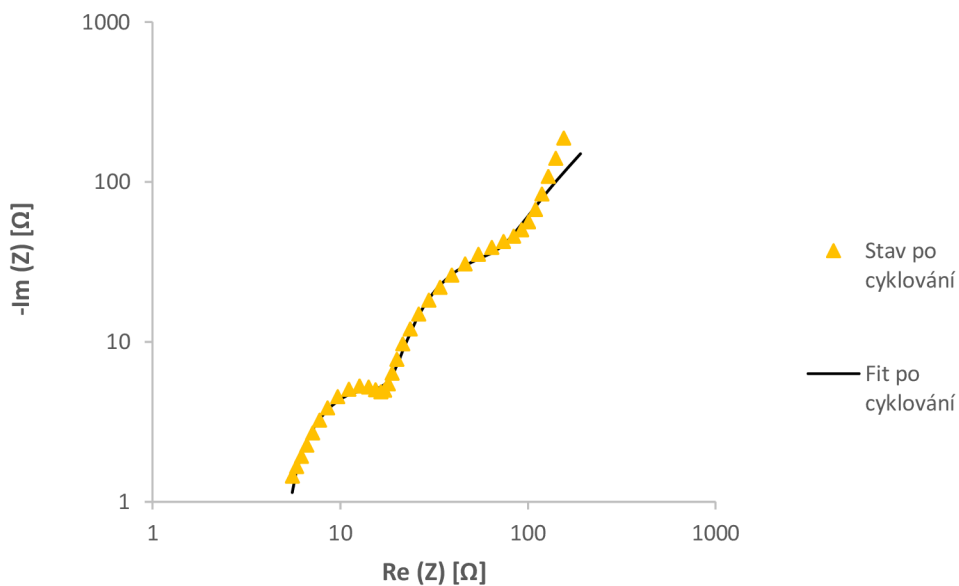
Obr. 8.3 a 8.4 znázorňují stavy před a po cyklování prvního měření. Fitovaný model před cyklováním přesněji vystihuje naměřená data. Na Obr. 8.4 je vidět, jak má fitovaný model náběh na Warburgovu impedanci při sklonu  $45^\circ$  stupňů, zatímco měřená hodnota se stáčí do sklonu  $60^\circ$  stupňů. Na Obr. 8.4 lze pozorovat, jak parametry  $R_2$  a  $Q_2$  formují kružnici v oblasti klesajících frekvencí.

### Nyquistův diagram s impedanční křivkou přírodního grafitu 280H



Obr. 8.3: Naměřený a nafitovaný průběh před cyklováním pro první měření

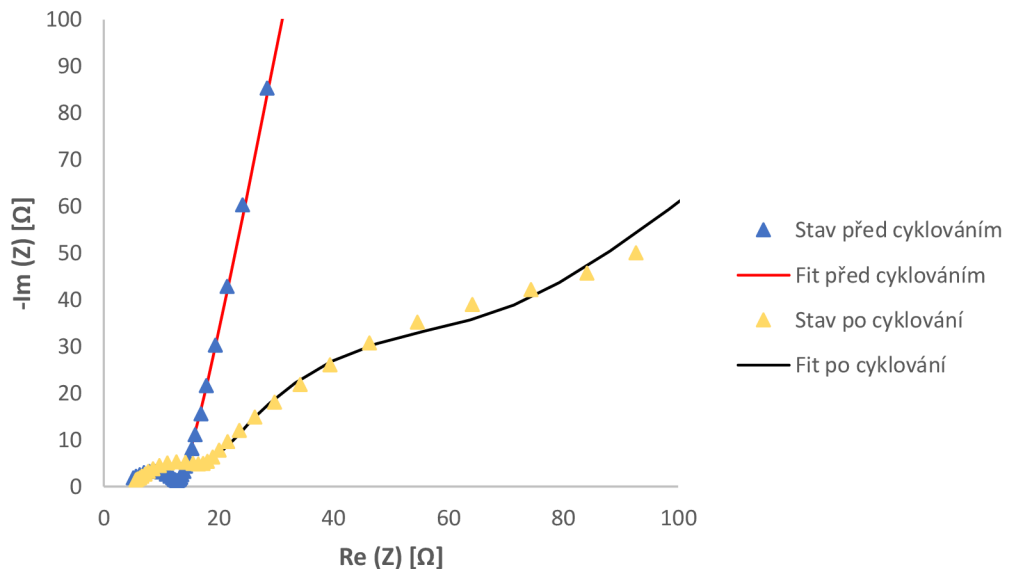
### Nyquistův diagram s impedanční křivkou přírodního grafitu 280H



Obr. 8.4: Naměřený a nafitovaný průběh po cyklování pro první měření

Při porovnání obou stavů Obr. 8.5 je významný vliv vytvoření SEI vrstvy, která ve stavu po cyklování v oblasti nízkých frekvencí způsobuje zakřivení směrem k reálným hodnotám impedance. Zakřivení může být také způsobeno vznikem jiných vrstev. Z porovnání je patrná i vyšší hodnota odporu  $R_1$  a velikost kapacitního členu po cyklování, jelikož počáteční oblouk se zvedá dále od počátku a dosahuje většího maxima.

### Srovnání nafitovaných impedančních křivek před a po cyklování



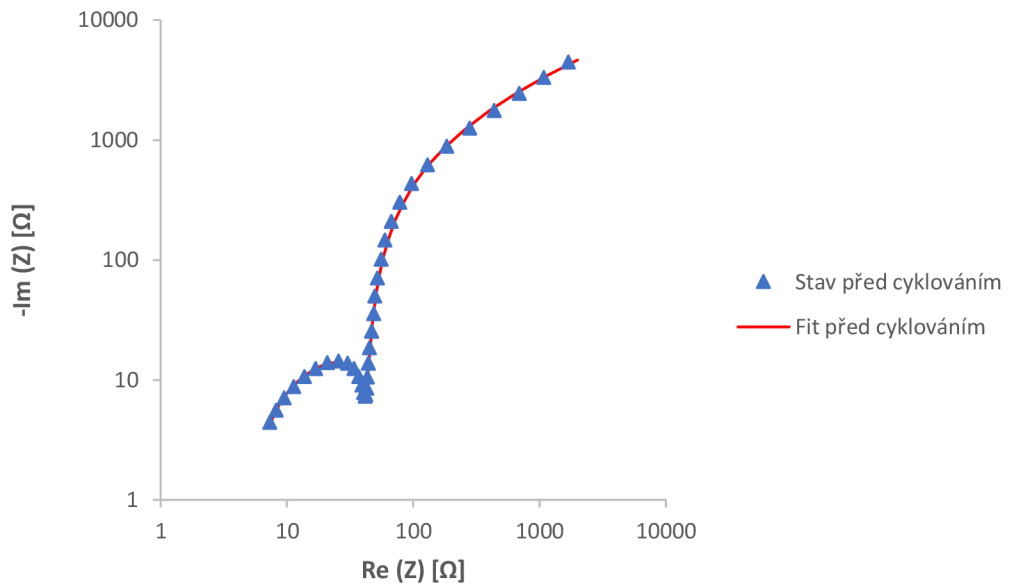
Obr. 8.5: Srovnání naměřených a nafitovaných křivek ve stavu před a po cyklování pro první měření

#### 8.4.2 Výsledné grafické závislosti pro druhé porovnávací měření

Následující Obr. 8.6, 8.7 jsou výsledkem druhého měření. Ve druhém měření, ve stavu před cyklováním, jsou fitované průběhy velmi podobné předchozímu prvnímu měření. Největší rozdíl spočívá ve velikosti odporu  $R_2$ , jehož velikost je určena vzdáleností od počátku po konec prvního oblouku. Porovnání druhého měření pro stavy před cyklováním a po cyklování znázorňuje Obr. 8.8.

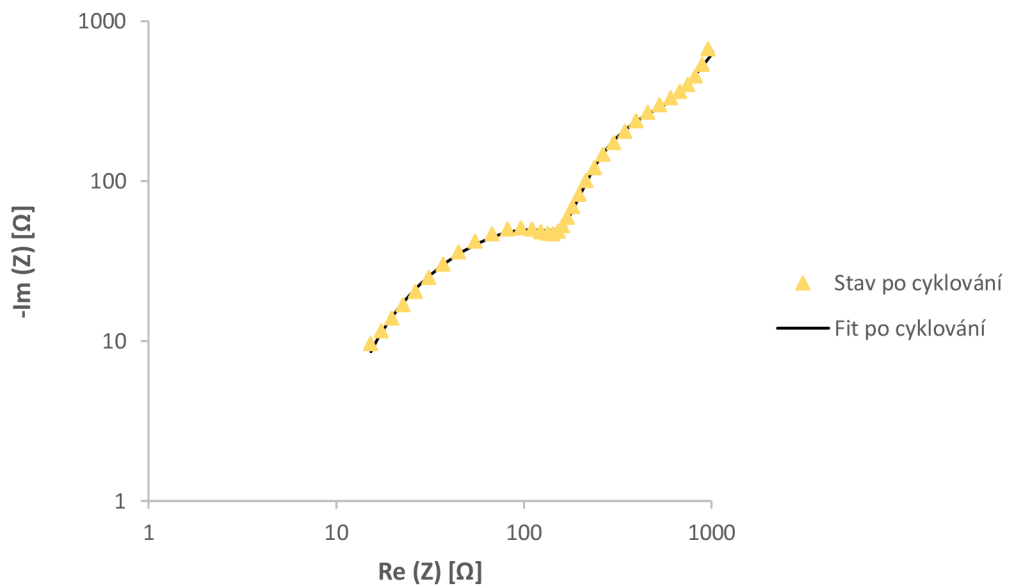


### Nyquistův diagram s impedanční křivkou přírodního grafitu 280H



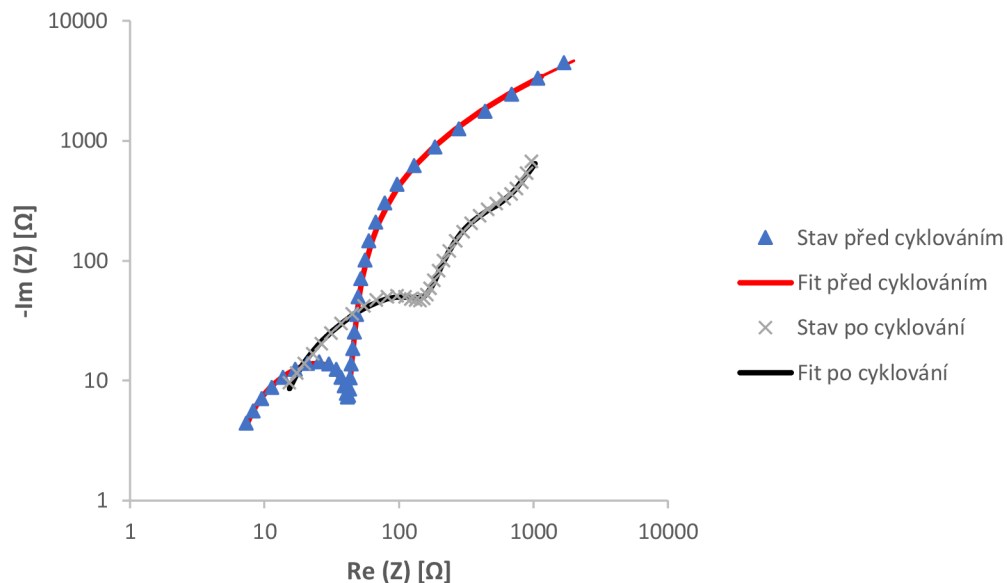
Obr. 8.6: Naměřený a nafitovaný průběh před cyklováním pro druhé porovnávací měření

### Nyquistův diagram s impedanční křivkou přírodního grafitu 280H



Obr. 8.7: Naměřený a nafitovaný průběh po cyklování pro druhé porovnávací měření

## Srovnání nafitovaných impedančních křivek před a po cyklování



Obr. 8.8: Srovnání naměřených a nafitovaných křivek ve stavu před a po cyklování pro druhé porovnávací měření

Z porovnání prvního a druhého měření, lze usoudit, že měření mají podobný průběh. Křivky se liší v hodnotách odporů a v neideálních kapacitách, které posouvají a formují velikosti půlkružnic. Detailní popis jednotlivých výstupů z měřených a nafitovaných křivek je popsán v následující kapitole 8.5.

### 8.5 Výstup hodnot z měření EIS

Tab. 8.1 reprezentuje výsledná data měření EIS a to ve dvou stavech elektrody pro dvě různá na sobě nezávislá měření. První stav odpovídá situaci, kdy se sestavená elektrochemická cela připojila k měřicímu systému a započala se měřící metoda PEIS. Druhý stav je po následném proběhnutí deseti nabíjecích a vybíjecích cyklů. Data se odečítají z tabulky V EC-Lab po vhodném nafitování ekvivalentního obvodu. V našem případě se pro všechna měření využívá ekvivalentního obvodu Obr. 8.2.

Odpor  $R_1$ , jehož velikost je určena jako vzdálenost od počátku osy x k prvnímu bodu začínající křivky, se po 10 cyklech nabíjení/vybíjení mírně zvyšuje pro obě měření. Zvýšení odporu  $R_1$  je zapříčiněno spotřebou elektrolytu pro tvorbu SEI vrstvy a kapacitních dvojvrstev. Velikost kapacity elektrické dvojvrstvy  $Q_2$  se po cyklování v prvním měření zvyšuje o dva řády na hodnotu  $1,75 \cdot 10^{-3}$  a dosahuje tak nejvyšší stability. Naopak ve druhém měření se velikost kapacity pouze zdvojnásobila. Následkem zvýšení kapacity může být zvětšení aktivní plochy na rozhraní elektroda/elektrolyt.

Odpor  $R_2$  cyklováním přibližně čtyřnásobně zvyšuje svou hodnotu a to u obou měření. Odpor se zvětšuje v důsledku zvýšeného množství reakčních produktů na rozhraní elektrolytu a částic. Parametr  $a_2$  odpovídá stabilitě dvojvrstvy, která se nikterak výrazně nezměnila. Warburgův faktor  $s_1$ , znázorňující polonekonečnou difúzi, se v prvním měření zvýšil 7x, ve druhém měření zvýšil hodnotu na desetinásobek.

Kapacitu spojenou s tvorbou SEI vrstvy, vyjadřuje elektrochemický prvek CPE, který je zastoupen parametrem  $Q_3$ . Parametr  $Q_3$  se po cyklování v prvním měření značně snižuje, to může být zapříčiněno růstem tloušťky vrstvy, či vytvoření nedokonalého povrchu vrstvy. Růst SEI vrstvy ovlivňuje i stabilizační kapacitní parametr  $a_3$ , který v obou měřeních po cyklování mírně klesá. Odpor SEI vrstvy značí odpor  $R_3$ , který s cyklováním mnohonásobně klesá.

Chí kvadrát ( $\chi^2 |Z|$ ) určuje, s jakou přesností naitovaná křivka kopíruje měřený průběh. Čím je menší hodnota chí kvadrátu, tím naitovaný obvod přesněji kopíruje měřenou křivku. Přesnost je vztahena k velikosti modulu impedance pro jednotlivé elementy. Z Tab. 8.1 je zřejmé, že při prvním měření naitovaný obvod lépe kopíruje měřenou křivku než ve stavu po cyklování. U druhého měření jsou již hodnoty chí kvadrátu velice podobné.

Tab. 8.1: Výsledné hodnoty naitovaných impedančních křivek

Číslo měření	Stav elektrody	$R_1$ [ $\Omega$ ]	$Q_2$ [ $F \cdot s^{(1/a)}$ ]	$a_2$ [-]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$s_1$ [ $\Omega \cdot s^{-1/2}$ ]	$Q_3$ [ $F \cdot s^{(1/a)}$ ]	$a_3$ [-]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$\chi^2  Z $
1.	Počáteční	4	64e-06	0,79	8,79	7,26	0,01	0,93	13758	1,76e-03
	Po cyklování	4,8	1,75e-03	0,93	39,15	51,74	0,38e-03	0,68	15,38	0,17
2.	Počáteční	5,5	26,3e-06	0,81	36,57	22,77	1,35e-03	0,95	15969	0,017
	Po cyklování	9,8	57,5e-06	0,67	153,11	222,9	1,85e-03	0,86	255,3	0,019

## 9. VÝPOČET DIFÚZNÍHO KOEFICIENTU- POLONEKONEČNÁ DIFÚZE

V následující části je znázorněn první postup stanovení difúzního koeficientu, jehož teoretické podklady jsou popsány v teoretické části 6.5. Metoda využívá Warburgův element a předpokládá, že difúzní děj je polonekonečný. Pro využití rovnice (6.8) je potřebné výpočtem zjistit koncentraci lithných iontů  $C_{Li^+}$  v pevné fázi elektrody a Warburgův koeficient  $\sigma_w$ , který se odečte v EC-Labu jako faktor  $s_1$  vhodným nařizováním ekvivalentního obvodu.

### 9.1 Výpočet koncentrace lithných iontů

Od průměrné výšky elektrody  $h_{El}=0,0245$  mm se odečte průměrná výška měděného kolektoru  $h_{Cu}=0,0178$  mm rovnice (9.1). Rozdílem dostáváme výšku elektrodové hmoty  $h_{EH}$ . Z kapitoly o přípravě elektrody víme, že plocha jedné elektrody je  $S=2,02$  cm<sup>2</sup>. Objem elektrodové hmoty  $V_{EH}$  je tedy součinem plochy elektrody a výšky elektrodové hmoty (9.2). Objem elektrodové hmoty se skládá z přírodního vločkového grafitu 280H, pojiva PVDF, přísady SUPER C63 a rozpouštědla NMP. Za předpokladu, že se veškeré množství rozpouštědla NMP při sušení vypařilo, hmotnostní procento PVDF se po lisování zmenšilo na 2 % a hmotnostní procento SUPER C63 se zmenšilo na 4 %, jsme schopni určit čistý aktivní elektrodový objem  $V$  (9.3).

$$h_{EH} = h_{El} - h_{Cu} = 0,0245 \text{ mm} - 0,0178 \text{ mm} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \quad (9.1)$$

$$V_{EH} = S \cdot h_{EH} = 2,02 \text{ cm}^2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 1,3534 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad (9.2)$$

$$V = 94 \% \cdot V_{EH} = 0,94 \cdot 1,3534 \cdot 10^{-3} = 1,2722 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad (9.3)$$

Celkový zbytkový náboj, který po cyklování zůstal v záporné elektrodě rovnice (9.4), se spočítá jako konstanta jedné ampérhodiny (3600 C) vynásobená odečteným zbytkovým nábojem  $|-1,3 \text{ mAh}| = 1,3 \text{ Q}$ . Zbytkový náboj se odečítá jako poslední hodnota po skončení 10 nabíjecích/vybíjecích cyklů, kde se na vodorovnou osu  $x$  vynáší čas  $t$  [s] a na svislou osu  $y$  se zobrazuje  $Q-Q_0$  v [mAh]. Zbytkový náboj se odečetl jako hodnota  $|-1,3 \text{ mAh}|$ .

$$Q = 1,3 \cdot 3,6 \text{ C} = 4,68 \text{ C} \quad (9.4)$$

Pomocí zbytkového náboje lze určit počet atomů lithia  $N_{Li}$  jako podíl zbytkové náboje a náboje elektronu  $e=1,602 \cdot 10^{-19}$  (9.5).

$$N_{Li} = \frac{Q}{e} = \frac{4,68}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 2,921 \cdot 10^{19} \quad (9.5)$$

Dále je nezbytné znát hmotnost jednoho atomu Li, které se určí jako součin relativní atomové hmotnosti lithia  $A_{Li}=6,941$  a atomové hmotnostní konstanty  $m_u=1,661 \cdot 10^{-27}$  kg (9.6).

$$m_{Ali} = A_{Li} \cdot m_u = 6,941 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 1,153 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad (9.6)$$

Z počtu atomů Li a hmotnosti jednoho atomu Li se spočítá jejich celková hmotnost  $m_{Li}$  (9.7).

$$m_{Li} = N_{Li} \cdot m_{Ali} = 2,912 \cdot 10^{19} \cdot 1,153 \cdot 10^{-26} = 3,368 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \quad (9.7)$$

Nyní jsme schopni určit látkové množství lithia v jednom molu látky, kde molární hmotnost lithia  $M=6,941$  g·mol<sup>-1</sup> (9.8).

$$n = \frac{m_{Li}}{M_{Li}} = \frac{3,368 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{6,941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,852 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad (9.8)$$

Z předchozího výpočtu látkového množství lithia  $n$  a ze znalosti aktivního elektrodového objemu  $V$ , lze určit koncentraci lithia  $C_{Li^+}$  v [mol·cm<sup>-3</sup>] (9.9) potřebnou pro výpočet difúzního koeficientu.

$$C_{Li^+} = \frac{n}{V} = \frac{4,852 \cdot 10^{-5}}{1,2722 \cdot 10^{-3}} = 3,81 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (9.9)$$

## 9.2 Výpočet difúzního koeficientu

Následující rovnice (9.10), (9.11) znázorňují výpočet difúzních koeficientů pouze po cyklování vzorku pro dvě na sobě nezávislá měření. Po složení elektrochemické cely a před započítáním cyklování lze považovat koncentraci lithných iontů za nulovou, tudíž difúzní koeficient do pevné nelze určit.

Podrobný popis výpočtu difúzního koeficientu je znázorněn v teoretické části. Warburgův koeficient  $\sigma_w$  [ $\Omega \cdot s^{-1/2}$ ] se odečetl z fitování v Ec-Labu viz. Tab. 8.1 jako člen  $s_1$ . Zbylé hodnoty jsou již známy:  $T$  [K] – termodynamická teplota při laboratorní teplotě 20 °C,  $F$  [c·mol<sup>-1</sup>] je Faradayova konstanta a  $R$  [J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>] je molární plynová konstanta,  $A$  [cm<sup>2</sup>] značí plochu elektrod a  $n$  je počet elektronů přenesených při oxidaci a redukci, v našem případě  $n$  nabývá hodnoty 1.  $C_{Li^+}$  je koncentrace lithných iontů v pevné fázi elektrody, jejíž hodnota je vypočtena výše.

$$D_{Li_1^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 \sigma^2 C_{Li^+}^2} = \frac{(8,314)^2 \cdot (293,15)^2}{2 \cdot (2,02)^2 \cdot 1^4 \cdot (96485)^4 \cdot (51,74)^2 \cdot (3,81 \cdot 10^{-2})^2} =$$

$$= 2,16 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (9.10)$$

$$D_{Li_2^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 \sigma^2 C_{Li^+}^2} = \frac{(8,314)^2 \cdot (293,15)^2}{2 \cdot (2,02)^2 \cdot 1^4 \cdot (96485)^4 \cdot (222,9)^2 \cdot (2,93 \cdot 10^{-2})^2} =$$

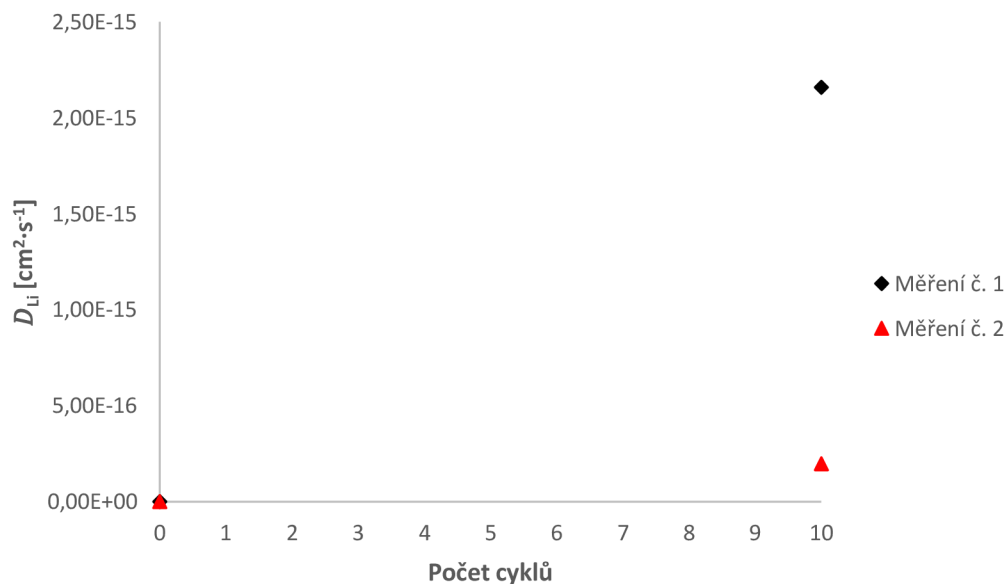
$$= 1,97 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (9.11)$$

Tab. 9.1: Souhrnná tabulka mezivýpočtů a výsledná hodnota difúzních koeficientů

Číslo měření	Stav elektrody	Celkový zbytkový náboj Q [C]	Koncentrace lithných iontů $C_{Li^+}$ [mol·cm <sup>-3</sup> ]	Difúzní koeficient $D_{Li^+}$ [cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
1.	Počáteční	4,75e-06	Považujeme za hodnotu 0	Nelze stanovit
	Po cyklování	4,68	3,81e-02	2,16e-15
2.	Počáteční	0,43e-06	Považujeme za hodnotu 0	Nelze stanovit
	Po cyklování	3,6	2,93e-02	1,97e-16

Pro přehlednější porovnání velikosti difúzních koeficientů jsou hodnoty vyneseny do grafické závislosti Obr. 9.1. Difúzní koeficient v prvním měření po cyklování dosahuje hodnot  $2,16 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , zatímco ve druhém porovnávacím měření  $1,97 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Závislost difúzního koeficientu na průběhu cyklování pro první metodu



Obr. 9.1: Průběh velikosti difúzního koeficientu v závislosti na proběhnutí deseti nabíjecích a vybíjecích cyklů

## 10. VÝPOČET DIFÚZNÍHO KOEFICIENTU-KONEČNÁ DIFÚZE

Druhý postup stanovení difúzního koeficientu vychází z druhého Fickova zákona, který pojednává o rychlosti změny koncentrace. Za předpokladu ideální platnosti druhého Fickova zákona a za okolností, které také předpokládají ohraničené podmínky, kde koncentrace iontů na hranicích je maximální a koncentrace směrem do středu se považuje za nulovou, lze pro případ konečné difúze pro planární geometrie částic využít následující vztah (10.1).

$$D_{Li^+} = \frac{l^2}{C_d R_d} \quad (10.1)$$

, kde  $l$  je difúzní délka částice,  $C_d$  značí distribuční kapacitu a  $R_d$  je distribuční odpor.

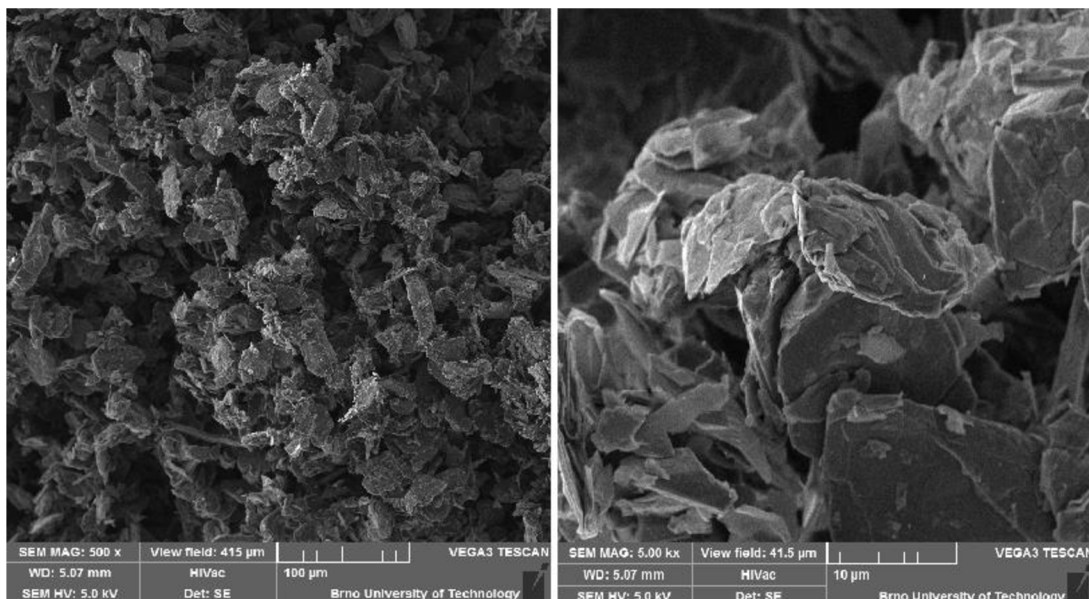
Distribuční odpor dostáváme z výstupu dat nabitovaného ekvivalentního obvodu, kde se odečte jako odpor  $R_3$ . Distribuční kapacita se získá z hodnoty imaginární impedance při frekvenci blízké se nule podle vztahu (10.2) [62].

$$C_d = \frac{1}{\omega \cdot \{-Im(Z)\}} \quad (10.2)$$

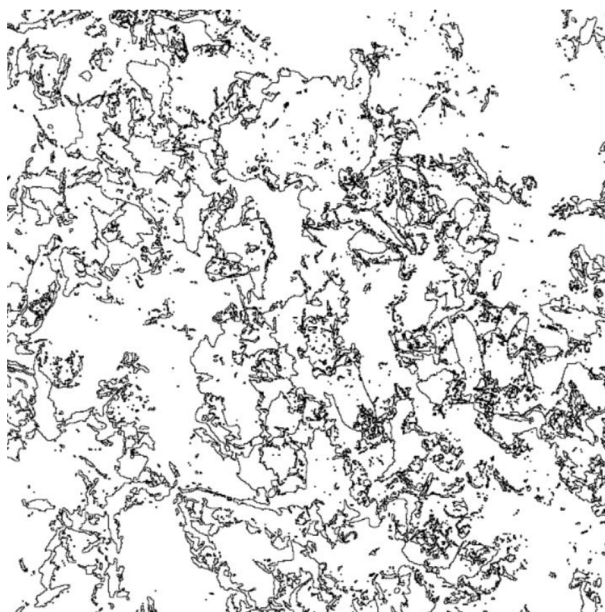
### 10.1 Geometrie částic grafitu 280H

Geometrie částic přírodního grafitu 280H se provádí strukturní analýzou SEM. Pro analýzu jsou pořízeny snímky rastrovacím elektronovým mikroskopem Vega 3 TESCAN při zvětšení 500x a 5000x. Na Obr. 10.1 vpravo je vidět nepravidelná vločková struktura grafitu. Také je ze snímku zřejmé, že se jedná o planární částice, proto je nutné zjistit difúzní délku, v našem případě se jedná o průměrnou délku jednotlivých grafitových částic. Jednotlivé vločky jsou rozdílně dlouhé, avšak převládá jedna průměrná délka částic, která se stanovila analýzou programu ImageJ. Analýza pomocí softwaru ImageJ je převedena na osmibitový obrázek, kde Obr. 10.2 a 10.3 zobrazují jednotlivé ohraničené částice grafitu. Průměrná délka planárních částic přírodního grafitu 280H je stanovena na 11,6  $\mu\text{m}$ .

Pro zpětnou kontrolu průměrné velikosti grafitových částic je využito funkce ROI Manager, ve které se za pomoci kalibrovaného měřítka analyzuje potřebné množství vloček, z nichž se určí průměrná délka.

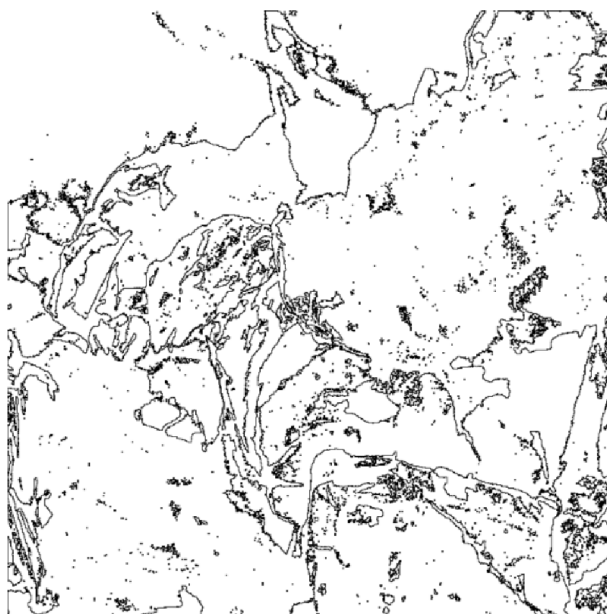


*Obr. 10.1: Aktivní grafitové částice vločkového grafitu 280H. Vlevo 500x zvětšený snímek SEM, vpravo zvětšený 5000x*



*Obr. 10.2: Ohraničené částice přírodní vločkového grafitu 280H pro SEM snímek při zvětšení 500x. Analýza pořizena softwarem ImageJ*





Obr. 10.3: Ohraničené částice přírodního vločkového grafitu 280H pro SEM snímek při zvětšení 5000x. Analýza pořízena softwarem ImageJ

## 10.2 Výpočet difúzního koeficientu z dat EIS

Ze změřené geometrické délky grafitových částic a elektrochemických parametrů, získaných měřeními PEIS, lze stanovit velikost difúzního koeficientu. Především měření EIS a její nafitovaná data jsou stejná i pro tuto metodu výpočtu difúzního koeficientu. Parametr  $R_d$  je tedy prezentován jako odpor  $R_3$  z předchozích fitovaných obvodů Tab. 10.1.

Distribuční kapacita  $C_d$  se počítá ze známé hodnoty nejvyšší hodnoty impedance při nejnižší měřené frekvenci daných PEIS měření (10.3). Jako nejnižší hodnota frekvence, při které probíhalo PEIS měření se stanovila hodnota 0,02 Hz [62].

$$C_d = \frac{1}{\omega \cdot \{-Im(Z)\}} = \frac{1}{2\pi \cdot 0,02 \cdot 680,81} = 0,011 \text{ F} \quad (10.3)$$

Na základě získaných geometrických a elektrochemických parametrů se vypočte difúzní koeficient a to ve dvou stavech. Ve stavu před cyklováním a ve stavu po 10 cyklech (nabíjení/vybíjení). Výpočet difúzního koeficientu pro stav před cyklováním pro první měření značí rovnice (10.4).

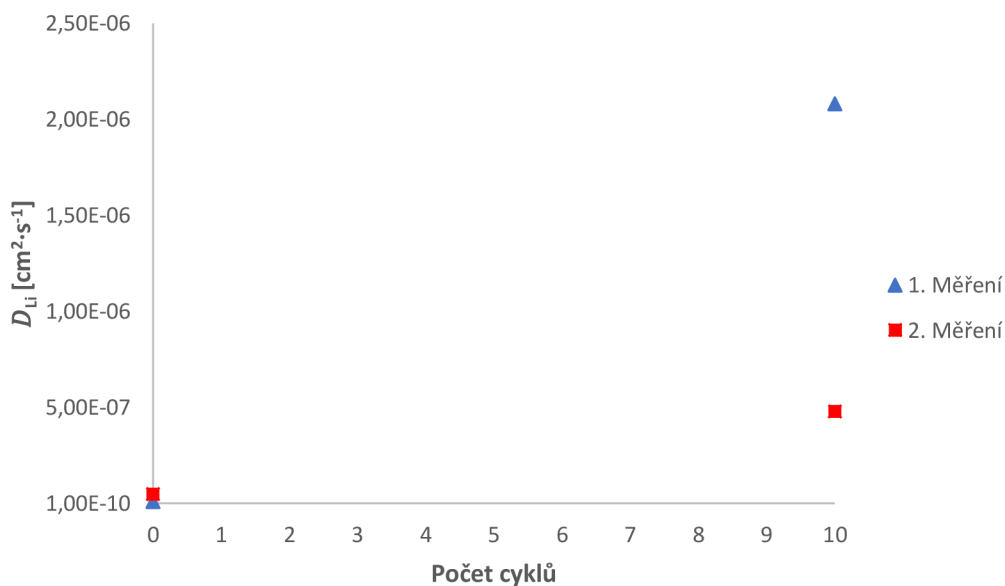
$$D_{Li^+} = \frac{l^2}{C_d R_d} = \frac{(11,6 \cdot 10^{-6})^2}{0,011 \cdot 13758} = 8,89 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (10.4)$$

Využitím předchozích výpočtu jsou v Tab. 10.1 znázorněny získané distribuční parametry  $R_d$  a  $C_d$ , včetně výsledných vypočtených difúzních koeficientů. Rostoucí průběh hodnoty difúzního koeficientu je znázorněn na Obr. 10.4. Difúzní koeficient v prvním měření po cyklování zvýšil hodnotu o tři řády, zatímco ve druhém porovnávacím měření pouze o jeden řád

Tab. 10.1: Souhrnná tabulka mezivýpočtů a výsledná hodnota difúzních koeficientů pro metodu č. 2

Číslo měření	Stav elektrody	Distribuční kapacita $C_d$ [F]	Distribuční odpor $R_d$ [ $\Omega$ ]	Difúzní koeficient $D_{Li^+}$ [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
1.	Počáteční	0,011	13758	8,89e-09
	Po cyklování	0,042	15,38	2,08e-06
2.	Počáteční	1,78e-03	15969	4,73e-08
	Po cyklování	0,011	255,3	4,79e-07

Závislost difúzního koeficientu na průběhu cyklování



Obr. 10.4: Průběh velikosti difúzního koeficientu v závislosti na proběhnutí deseti nabíjecích a vybíjecích cyklů

## 11. VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

První metoda vychází z úvahy, že celý difúzní děj je polonekonečný. V Nyquistově diagramu bychom potřebovali přesně určit počátek a konec difúzní křivky, což je velice komplikované bez užití dalších měřících metod. V práci se předpokládá, že difúzní křivka začíná za první půlkružnicí ve vyšších frekvencích a směřuje přibližně pod úhlem  $45^\circ$  do oblasti nízkých frekvencí. Takovýto průběh by mohl značit polonekonečnou difúzi. Výsledky ale vykazují značné stáčení křivky, které jsou charakteristické pro chování kapacitoru. Ohyb křivky je pravděpodobně způsoben dalším difúzním dějem, který už je ale ohraničený z obou stran a difúze je tedy blokována. Pokud je difúze ohraničená, označuje se jako konečná. Za reálných podmínek se projevuje kombinace více difúzních dějů. První metoda je tedy vhodná jen při ideálních podmínkách polonekonečné difúze, a proto k výše zmíněnému, difúzní koeficienty vypočtené touto metodou vychází po cyklování  $2,16 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $1,97 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , což je téměř o devět řádů jiný výsledek než při výpočtu druhou metodou. Jako mezivýpočet bylo nezbytné určit hodnotu koncentrace lithných iontů  $C_{Li^+}$ . Po cyklování, koncentrace pro první měření vychází  $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  a pro druhé měření  $2,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Před cyklováním nelze určit koncentraci lithných iontů, proto difúzní koeficient před cyklováním lze považovat za nulový. Metoda využívající Warburgův element je méně přesná pro reálnou elektrochemickou analýzu difúze do grafitových částic, jelikož vychází za zjednodušených podmínek využití Warburgova elementu  $s_1$ , a také, že skutečná plocha elektrody se může od té geometrické velmi lišit, například z důvodu porézности.

Druhá metoda naopak vychází z konečné difúze za předpokladu ideálních podmínek. Za reálných podmínek je metoda také kombinací více difúzních dějů, které jsou od sebe těžce rozlišitelné. Druhá metoda tedy nevyužívá Warburgův element, naopak využívá délky aktivních částic přírodního vločkového grafitu 280H. Pomocí software ImageJ se průměrná délka grafitové částice stanovila na hodnotu  $11,6 \mu\text{m}$ . Na rozdíl od první metody, tato metoda určuje hodnotu difúzního koeficientu i před cyklováním. Výsledné hodnoty před cyklováním vychází  $8,89 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $4,73 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Po cyklování jsou koeficienty stanoveny na hodnoty  $2,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a  $4,79 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Souhrnný přehled výsledných difúzních koeficientů pro dvě nezávislé měření pomocí dvou rozdílných metod výpočtů znázorňuje Tab 11.1.

Tab. 11.1: Výsledné vyhodnocení difúzních koeficientů

Měřicí metoda	Číslo měření	Stav elektrody	Difúzní koeficient $D_{Li^+} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
1. Měřicí metoda za předpokladu polonekonečné difúze	1.	Počáteční	0
		Po cyklování	$2,16\text{e-}15$
	2.	Počáteční	0
		Po cyklování	$1,97\text{e-}16$
2. Měřicí metoda za předpokladu konečné difúze	1.	Počáteční	$8,89\text{e-}09$
		Po cyklování	$2,08\text{e-}06$
	2.	Počáteční	$4,73\text{e-}08$
		Po cyklování	$4,79\text{e-}07$

## 12. ZÁVĚR

Diplomová práce je zaměřena na všeobecnou problematiku akumulátorů s důrazem na velmi populární lithium-iontové akumulátory. V první části se práce seznamuje s terminologií akumulátorů. Následně je nastíněno rozdělení baterií na primární a sekundární. Druhá část práce se již zaměřuje na problematiku Li-Ion, a to zejména na jejich výhody a nevýhody, operační princip, elektrochemické děje, složení článku a SEI vrstvu, která hraje klíčovou roli v pochopení elektrochemických vlastnostech akumulátoru. V práci jsou zmiňovány materiály pro zápornou elektrodu, jejich výrobní technologie a charakteristické vlastnosti. Pro zápornou elektrodu jsou v současnosti využívány materiály na bázi přírodního grafitu, a to zejména kvůli nižším výrobním nákladům a dobré dostupnosti.

V měřících metodách je důkladně prostudována elektrochemická impedanční spektroskopie a její interpretace naměřených dat. Pomocí impedanční spektroskopie jsou vypočteny difúzní koeficienty přírodního grafitu 280H, a to ve dvou stavech s využitím dvou rozdílných výpočetních metod. Za ideálních podmínek každá metoda předpokládá, že probíhá pouze jeden typ difúze. Avšak v reálných podmínkách se projevuje kombinace více difúzních dějů najednou.

Výsledky druhé metody vykazují přesnější hodnoty, které dokazují, že lithné ionty po cyklování snadněji difundují do aktivních grafitových částic přírodního vločkového grafitu 280H. Výsledkem měření je reálná představa o interkalačních vlastnostech grafitu 280H.

Předmětem pro další výzkum difúzních koeficientů je porovnání hodnot EIS s hodnotami získanými pomocí dalších měřících technik, jako jsou například GITT a PITT metody. Dalším námětem může být srovnání výsledků s dalšími elektrodovými materiály pro zápornou elektrodu za využití těchto analyzačních technik.

# LITERATURA

- [1] Solar: How Green are Home Batteries? The Environmental Impact of Lithium-Ion [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.solar.com/learn/how-green-are-home-batteries-the-environmental-impact-of-lithium-ion/>
- [2] C&en: It's time to get serious about recycling lithium-ion batteries [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://cen.acs.org/materials/energy-storage/time-serious-recycling-lithium/97/i28>
- [3] Electrical 4 you: How Battery Works? Working Principle of Battery [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.electrical4u.com/battery-working-principle-of-batteries/>
- [4] REDDY, T., LINDEN D.: Linden's handbook of batteries. 3rd ed. 1454s, New York: McGraw-Hill,
- [5] Abeceda baterií a akumulátorů: Napětí akumulátorů [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <http://www.battex.info/slovnicek-a-pojmy/nap%C4%9Bt%C3%AD+akumul%C3%A1toru>
- [6] KIRCHEV, Angel. Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing [online]. 2015 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444626165000206>
- [7] Pveducation: Battery Capacity [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/battery-characteristics/battery-capacity>
- [8] LIBICH, Jiří. Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=109533](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=109533). Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [9] SASAKI, Tsuyoshi, Yoshio UKYO a Petr NOVÁK. Memory effect in a lithium-ion battery [online]. 2013 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/nmat3623>
- [10] [Upsbatterycenter: What is a dry cell battery? [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.upsbatterycenter.com/blog/what-is-a-dry-cell-battery/>
- [11] YU, Xiao, Yongping FU, Xin CAI, et al. Nano Energy: Flexible fiber-type zinc-carbon battery based on carbon fiber electrodes [online]. 2013 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285513000979>
- [12] Battery university: Can the Lead-acid Battery Compete in Modern Times? [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/archive/can\\_the\\_lead\\_acid\\_battery\\_compete\\_in\\_modern\\_times](https://batteryuniversity.com/learn/archive/can_the_lead_acid_battery_compete_in_modern_times)
- [13] JOHSON, Neil. M. Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance: Battery technology for CO2

- reduction [online]. 2014 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857095220500194>
- [14] REVANKAR, Shripad T. Storage and Hybridization of Nuclear Energy: Chapter Six - Chemical Energy Storage [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139752000065>
- [15] KAZACOS, M. Skyllas. Stand-Alone and Hybrid Wind Energy Systems [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978184569527950010X>.  
 University of New South Wales, Australia.
- [16] KŘIVÍK, P. a P. BAČA. Electrochemical Energy Storage [online]. In: . 2013 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.5772/52222. Dostupné z:  
[https://www.intechopen.com/books/energy-storage-technologies-and-applications/electrochemical\\_energy\\_storage](https://www.intechopen.com/books/energy-storage-technologies-and-applications/electrochemical_energy_storage)
- [17] MISHRA, Amit, Akansha MEHTA, Soumen BASU, Shweta J. MALODE, Nagaraj P. SHETTI, Shyam S. SHUKLA, Mallikarjuna N. NADAGOUDAD a Tejraj M. AMINABHAVIC. Materials Science for Energy Technologies: Electrode materials for lithium-ion batteries [online]. 2018 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299118300533#f0010>
- [18] TMS: Materials and Processing for Lithium-ion Batteries [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.tms.org/pubs/journals/jom/0809/daniel-0809.html>
- [19] YUAN, Xianxia, Hansan LIU a JiuJun ZHANG. Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://books.google.at/books?id=uruKWWpWYewC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [20] MIAO, Yu, Patrick HANYAN, Annette von JOUANNE a Alexandre JOKOCHI. Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://www.mdpi.com/1996-1073/12/6/1074>
- [21] LIU, Chaofeng, Zachary G. NEALE a Guozhong CAO. Materials today: Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries [online]. 2016 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702115003181>
- [22] LIU, F. a P.P. MUKHERJEE. Rechargeable Lithium Batteries: Materials for positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries [online]. 2015 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978178242090300002X>
- [23] WANG, Aiping, Sanket KADAM, Hong LI, Siqi SHI a Yue QI. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries [online]. 2018 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:  
<https://www.nature.com/articles/s41524-018-0064-0>

- [24] AN, Seong Jin, Jianlin LI, Claus DANIEL, Debasish MOHANTY, Shrikant NAGPURE a David L. WOOD. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling [online]. 2016 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316302676#sec5>
- [25] Electronics Notes: Lithium Ion Battery Advantages & Disadvantages [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [https://www.electronics-notes.com/articles/electronic\\_components/battery-technology/li-ion-lithium-ion-advantages-disadvantages.php](https://www.electronics-notes.com/articles/electronic_components/battery-technology/li-ion-lithium-ion-advantages-disadvantages.php)
- [26] Electronic specifier: Lithium-ion batteries: benefits, risks and regulation [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.electronicspecifier.com/power/lithium-ion-batteries-benefits-risks-and-regulation>
- [27] What's the Best Battery? Battery university [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/archive/whats\\_the\\_best\\_battery](https://batteryuniversity.com/learn/archive/whats_the_best_battery)
- [28] St Marys Carbon: WHAT IS CARBON GRAPHITE [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.stmaryscarbon.com/what-is-carbon-graphite/>
- [29] KINOSHITA, Kim a Karim ZAGHIB. Negative electrodes for Li-ion batteries. In: Journal of Power Sources [online]. 2002, s. 416-423 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00206-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302002069#FIG1>
- [30] Leading edge materials: About Graphite [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://leadingedgematerials.com/graphite/>
- [31] Asbury Carbons: Natural Flake Graphite [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/natural-flake-graphite/>
- [32] Amg Graphite Gk: VEIN GRAPHITE [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.gk-graphite.com/en/products-services/vein-graphite/>
- [33] Asbury Carbons: Vein Graphite [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/vein-graphite/>
- [34] Asbury Carbons: Amorphous Graphite [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/amorphous-graphite/>
- [35] Asbury Carbons: Expandable Flake Graphite [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/expandable-flake-graphite/>
- [36] Amg Graphite GK: EXPANDABLE GRAPHITE [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.gk-graphite.com/en/products-services/expandable-graphite/>
- [37] Asbury Carbons: Synthetic Graphite [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/synthetic-graphite/>
- [38] ZHAO, Bote, Ran RAN, Meilin LIU a Zongping SHAO. Materials Science and Engineering: A comprehensive review of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives [online]. In: . 2015,

- s. 1-71 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.mser.2015.10.001. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X15000856#fig0200>
- [39] YOSHIKAWA, Daisuke, Yoshihiro KADOMA, Jung-Min KIM, Koichi UI, Naoaki KUMAGAI, Naoto KITAMURA a Yasushi IDEMOTO. *Electrochimica Acta: Spray-drying synthesized lithium-excess  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12-\delta}$  and its electrochemical property as negative electrode material for Li-ion batteries* [online]. In: . 2010, s. 1872-1879 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.10.082. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609013590#fig4>
- [40] CASIMIR, Anix, Hanguang ZHANG, Ogechi OGOKE, Joseph C. AMINE, Jun LU a Gang WU. *Nano Energy: Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation* [online]. In: . 2016, s. 359-376 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.07.023. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285516302622#f0030>
- [41] BEATTIE, Shane D., M.J. LOVERIDGE, Michael J. LAIN, Stefania FERRARI, Bryant J. POLZIN, Rohit BHAGAT a Richard DASHWOOD. *Journal of Power Sources: Understanding capacity fade in silicon based electrodes for lithium-ion batteries using three electrode cells and upper cut-off voltage studies* [online]. In: . s. 426-430 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.066. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315304535#fig1>
- [42] KAZDA, T. *MODIFIKACE MATERIÁLŮ PRO KLADNÉ ELEKTRODY LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTOR* [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-05-20]. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, ústav elektrotechnologií. Vedoucí práce Prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, Dr.Sc.
- [43] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE, Gleb YUSHIN a . *Materials Today: Li-ion battery materials: present and future* [online]. In: . 2015, s. 252-264 [cit. 2020-05-20]. DOI: 2014.10.040. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114004118#fig0020>
- [44] ELGRISHI, N., K. J. ROUNTREE, B. D. MCCARTHY, E. S. ROUNTREE, T. T. EISENHART a J. L. DEMPSEY. *Journal of chemical education: A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry* [online]. In: . 2018, 197–206 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- [45] *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Gamry instruments [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [46] TATARKOVIČ, M., G. BRONCOVÁ a M. KRONDŽÁK. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Application in Chemical Analysis* [online]. Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Institute of Nuclear Research [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_11\\_1067-1074.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf). 2012.



- [47] ZSIGMOND, A. Testing of a Prototype Device Using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). [online]. Brno, 2019 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=191743](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=191743). Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [48] ZOU, Changfu, Lei ZHANG, Xiaosong HU, Zhenpo WANG, Torsten WIK a Michael PECHT. Journal of Power Sources: A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors [online]. In: . 2018, s. 286-296 [cit. 2020-05-20]. DOI: [doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.033](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.033). Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318303768>
- [49] BARSOUKOV, E., J. H. KIM, D. H. KIM, K. S. HWANG, C. O. YOON a H. LEE. In: *PARAMETRIC ANALYSIS USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY: RELATIONSHIP BETWEEN MATERIAL PROPERTIES AND BATTERY PERFORMANCE* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Yevgen\\_Barsukov/publication/243345481\\_Parametric\\_analysis\\_of\\_electrical\\_storage\\_materials\\_New\\_concept\\_and\\_application/links/5cc71ff6299bf12097884a60/Parametric-analysis-of-electrical-storage-materials-New-concept-and-application.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Yevgen_Barsukov/publication/243345481_Parametric_analysis_of_electrical_storage_materials_New_concept_and_application/links/5cc71ff6299bf12097884a60/Parametric-analysis-of-electrical-storage-materials-New-concept-and-application.pdf)
- [50] BARSOUKOV, Evgenij, Jong Hyun KIM, Jong Hun KIM a Hosull LEE. In: *Solid State Ionics: Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence* [online]. 1999, s. 249-261 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273898004111>
- [51] Getting Started with EC-Lab: Zfit: EIS data analysis [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.bio-logic.net/>
- [52] CHANG, Jing-Yi, Yean-Der KUAN a Shi-Min LEE. Experimental Investigation of a Direct Methanol Fuel Cell with Hilbert Fractal Current Collectors [online]. In: . 2014 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1155/2014/371616. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/275594420\\_Experimental\\_Investigation\\_of\\_a\\_Direct\\_Methanol\\_Fuel\\_Cell\\_with\\_Hilbert\\_Fractal\\_Current\\_Collectors](https://www.researchgate.net/publication/275594420_Experimental_Investigation_of_a_Direct_Methanol_Fuel_Cell_with_Hilbert_Fractal_Current_Collectors)
- [53] *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Impedance Spectroscopy* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <http://www.consultrsr.net/resources/eis/index.htm>
- [54] *Battery science and electrochemistry: Electrochemical Impedance Spectroscopy* [online]. [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: [http://lacey.se/science/eis/?fbclid=IwAR3tubC3HWuItA2dAhXKKECnUTSCp9mxHwdRsLLWQTMc21gK2HnGR\\_5Zne8](http://lacey.se/science/eis/?fbclid=IwAR3tubC3HWuItA2dAhXKKECnUTSCp9mxHwdRsLLWQTMc21gK2HnGR_5Zne8)
- [55] YU, Ping, B. N. POPOV, J. A. RITTER a R. E. WHITE. *Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite* [online]. In: . 1998 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z:

- <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.828.5815&rep=rep1&type=pdf>
- [56] In: *Electrochimica Acta 50: SPURIOUS CHEMICAL DIFFUSION COEFFICIENTS OF LI+ IN ELECTRODE MATERIALS EVALUATED WITH GITT* [online]. 2005, s. 2927–2932 [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.042. Dostupné z: <https://kundoc.com/pdf-spurious-chemical-diffusion-coefficients-of-li-in-electrode-materials-evaluated-.html>
- [57] WANG, Li, Jishi ZHAO, Xiangming HE, Jian GAO, Jianjun LI, Chunrong WAN a Changyin JIANG. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 for Li-ion Batteries* [online]. In: . 2012, 345 - 353 [cit. 2020-05-20].
- [58] CAPRON, Odile, Rahul GOPALAKRISHNAN, Joris JAGUEMONT, Peter Van Den BOSSCHE, Noshin OMAR a Joeri Van MIERLO. On the Ageing of High Energy Lithium-Ion Batteries—Comprehensive Electrochemical Diffusivity Studies of Harvested Nickel Manganese Cobalt Electrodes [online]. In: . 2018 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/2/176/pdf-vor>
- [59] VEDALAKSHMI, R., V. SARASWATHY, Ha-Won SONG a N. PALANISWAMY. *Corrosion Science: Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient* [online]. In: . 2009, s. 1299–1307 [cit. 2020-05-20]. DOI: doi:10.1016/j.corsci.2009.03.017. Dostupné z: [https://krc.cecri.res.in/ro\\_2009/034-2009.pdf](https://krc.cecri.res.in/ro_2009/034-2009.pdf)
- [60] JI, Jing, Fu LIU, N. Awanis HASHIM, M. R. MOGHARED ABED a Kang LI. *Reactive and Functional Polymers: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation* [online]. In: . 2015, 134 -153 [cit. 2020-05-20]. DOI: 2014.09.023. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514814002028#s0005>
- [61] WANG, Hui, Kai XIE, Lingyan WANG a Yu HAN. *Journal of Power Sources: N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for the non-aqueous electrolyte of rechargeable Li-air batteries* [online]. In: . 2012, s. 263-271 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312012001>
- [62] LIBICH, J., J. MINDA, M. SEDLAŘÍKOVÁ, et al. In: *Journal of Energy Storage: Sodium-ion batteries: Electrochemical properties of sodium titanate as negative electrode* [online]. 2020 [cit. 2020-05-20]. DOI: doi.org/10.1016/j.est.2019.101150.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 2.1: Složení Ni-MH akumulátoru [16]</i> .....	15
<i>Obr. 3.1: Prismatic (hranolový) článek je prostorově úsporný, využití nachází jako externí baterie [18]</i> .....	17
<i>Obr. 3.2: Cylindrical (válcový) článek [18]</i> .....	17
<i>Obr. 3.3: Beketova řada standardních elektrochemických potenciálů [8]</i> .....	19
<i>Obr. 3.4: Operační princip Li-Ion akumulátoru [21]</i> .....	20
<i>Obr. 3.5: Relativní energie elektrolytového okna <math>E_g</math> a vztah mezi elektrochemickým potenciálem elektrod [21]</i> .....	21
<i>Obr. 4.1: Alotropické modifikace uhlíku a) diamant, b) grafit, c) lonsdaleit, d) C60 buckminsterfullerene, e) C540, Fullerite f) C70 g) amorfni uhlík h) uhlíková nanotrubička [28]</i> .....	24
<i>Obr. 4.2: Hexagonální grafit ABABA [29]</i> .....	25
<i>Obr. 4.3: Vločkový grafit o průměru vloček 50 <math>\mu\text{m}</math>, pořízeno pomocí SEM - Rastrovací elektronový mikroskop [31]</i> .....	26
<i>Obr. 4.4: Vločky žilního grafitu, snímek pomocí SEM [33]</i> .....	26
<i>Obr. 4.5: Princip výroby expandovaného grafitu [36]</i> .....	27
<i>Obr. 4.6: Snímek SEM struktury syntetického grafitu [37]</i> .....	28
<i>Obr. 5.1: Krystalové struktury katodových materiálů a) vrstevná struktura <math>\text{LiCoO}_2</math>, b) spinelová struktura <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math> c) olivínová struktura <math>\text{LiFePO}_4</math> [43]</i> .....	31
<i>Obr. 6.1: Cyklická voltametrie přírodního grafitu. V redukční oblasti (záporná část osy Y) dochází k nabíjení záporné elektrodové hmoty. Naopak oblast kladné osy Y znázorňuje oxidační oblast, kde dochází k vybití záporné elektrodové hmoty. Jednotlivé píky A, B, C představují interkalaci lithia do struktury grafitu [8]</i> .....	32
<i>Obr. 6.2: Nyquistův diagram impedančního spektra naměřeného z Li-Ion článku [48]</i> .....	34
<i>Obr. 6.3: Bodeho graf s jednou časovou konstantou [45]</i> .....	35
<i>Obr. 6.4: Nafitovaný ekvivalentní obvod v programu EC-Lab. Modrá křivka znázorňuje naměřené spektrum pomocí PEIS, červené tečky představují ekvivalentní nafitovaný obvod pomocí sériově-paralelní kombinace obvodových prvků [51]</i> .....	36

<i>Obr. 6.5: Příklad Nyquistova diagramu a k němu nabitý ekvivalentní obvod [47, 52].....</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 6.6: Nyquistův graf pro Randlesovu celu [46] .....</i>	<i>39</i>
<i>Obr. 6.7: Náhradní obvod pro Randlesovu celu, kde <math>R_s</math> je odpor roztoku, <math>R_{ct}</math> je odpor přenosu náboje a <math>C_{dl}</math> je kapacita dvojvrstvy [46] .....</i>	<i>39</i>
<i>Obr. 6.8: Graf závislosti reálné impedance na <math>(\omega)^{-1/2}</math> v oblasti nízkých frekvencí pro druhé cyklování a při různých hodnotách stavu nabití (state of charge-SOC) [57] 41</i>	
<i>Obr. 7.1: Přírodní vločkový grafit 280H. Snímek pořízený rastrovacím elektronovým mikroskopem typu VEGA3 od výrobce TESCAN. Použité urychlovací napětí <math>U_k=2</math> kV .....</i>	<i>43</i>
<i>Obr. 7.2: Detailní záběr na rozdílnou strukturu vysušených elektrodoých hmot. Vlevo grafit vločkový, vpravo grafit expandovaný s označením 3626.....</i>	<i>44</i>
<i>Obr. 8.1: Nastavení v programu EC-Lab pro potenciostatickou elektrochemickou impedanční spektroskopii.....</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 8.2: Stanovený ekvivalentní obvod v EC-Lab, jehož výstupem jsou nabitované křivky a jejich hodnoty .....</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 8.3: Naměřený a nabitovaný průběh před cyklováním pro první měření .....</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 8.4: Naměřený a nabitovaný průběh po cyklování pro první měření.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 8.5: Srovnání naměřených a nabitovaných křivek ve stavu před a po cyklování pro první měření .....</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 8.6: Naměřený a nabitovaný průběh před cyklováním pro druhé porovnávací měření .....</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 8.7: Naměřený a nabitovaný průběh po cyklování pro druhé porovnávací měření .....</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 8.8: Srovnání naměřených a nabitovaných křivek ve stavu před a po cyklování pro druhé porovnávací měření.....</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 9.1: Průběh velikosti difúzního koeficientu v závislosti na proběhnutí deseti nabíjecích a vybíjecích cyklů .....</i>	<i>56</i>
<i>Obr. 10.1: Aktivní grafitové částice vločkového grafitu 280H. Vlevo 500x zvětšený snímek SEM, vpravo zvětšený 5000x .....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 10.2: Ohraničené částice přírodního vločkového grafitu 280H pro SEM snímek při zvětšení 500x. Analýza pořízena softwarem ImageJ .....</i>	<i>58</i>

<i>Obr. 10.3: Ohraničené částice přírodního vločkového grafitu 280H pro SEM snímek při zvětšení 5000x. Analýza pořízena softwarem ImageJ .....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 10.4: Průběh velikosti difúzního koeficientu v závislosti na proběhnutí deseti nabíjecích a vybíjecích cyklů .....</i>	<i>60</i>

## SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 3.1: Srovnání typů akumulátorů [27] .....</i>	23
<i>Tab. 7.1: Poměr složek elektrodové hmoty .....</i>	44
<i>Tab. 8.1: Výsledné hodnoty nafitovaných impedančních křivek .....</i>	53
<i>Tab. 9.1: Souhrnná tabulka mezivýpočtů a výsledná hodnota difúzních koeficientů</i>	56
<i>Tab. 10.1: Souhrnná tabulka mezivýpočtů a výsledná hodnota difúzních koeficientů pro metodu č. 2 .....</i>	60
<i>Tab. 11.1: Výsledné vyhodnocení difúzních koeficientů .....</i>	61

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

A <sub>r</sub>	Relativní atomová hmotnost
CV	Cyklická voltametrie
DEC	Diethylkarbonát
DMC	Dimethylkarbonát
EC	Ethylenkarbonát
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
EMC	Ethylmethylkarbonát
F	Faradayova konstanta
Li-Ion	Lithium-iontový
PC	Propylenkarbonát
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SEI	Solid Electrolyte Interface
VC	Vinylenkarbonát
Z	Impedance

# PŘÍLOHA A



## Product Data Sheet 280H

### General Product Description

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

Type: Sri Lankan

### Typical Analysis

*(U.S. Standard Test Sieves)*

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

### Test Methods

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

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

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

Revision Level: ISSUE

Revision Date:

10/4/1993

### **Asbury Graphite Mills, Inc.**

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

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