



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

**ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI ZÁPORNÉ
ELEKTRODY TVOŘENÉ PŘÍRODNÍM A EXPANDOVANÝCH
GRAFITEM**

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NEGATIVE ELECTRODE MADE FROM NATURAL AND EXPANDED GRAPHITE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Juraj Priščák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2019

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Juraj Priščák

ID: 195421

Ročník: 3

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Elektrochemické vlastnosti záporné elektrody tvořené přírodním a expandovaným grafitem

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s lithiem-iontovými akumulátory, jejich charakteristickými vlastnostmi, operačním principem a využitím v konvenčních aplikacích. Věnujte důraz na zápornou elektrodu (anodu) v lithiem-iontovém akumulátoru, seznamte se detailně s její funkcí a elektrochemickým chováním. Prostudujte strukturní a elektrochemické vlastnosti přírodního a expandovaného grafitu a jeho použití v lithiem-iontovém akumulátoru. Porovnejte a vyhodnoťte elektrochemické vlastnosti přírodního a expandovaného grafitu. Analyzujte kapacitní a proudové charakteristiky záporné elektrody tvořené přírodním a expandovaným grafitem.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 30.5.2019

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

Konzultant:

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

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zaoberá problematikou lítiových akumulátorov z pohľadu konštrukcie, princípu a použitia.

Teoretická časť práce sa zameriava na štúdium materiálov na výrobu záporných elektród, zvlášť na prírodný a expandovaný grafit. Objasňuje princíp a konštrukciu lítiového akumulátora a jeho elektrochemické procesy.

Praktická časť sa zaoberá výrobou záporných elektród z prírodného a expandovaného grafitu a merania ich kapacitných a prúdových charakteristík. Cieľom práce je vyhodnotenie ich elektrochemických vlastností. V závere sa nachádza zhodnotenie oboch materiálov na základe nameraných dát a ich následne porovnanie.

Kľúčové slová

Galvanický článok, lítiový akumulátor, uhlík, SEI, prírodný grafit, záporná elektróda, anóda

Abstract

This bachelor thesis deals with lithium-ion accumulators from the perspective of its structure, operation and using. It studies anode materials, focusing on natural and expanded graphite. Explains operation and structure of lithium-ion accumulator.

The second part of thesis aims on manufacturing of anode electrodes of natural and expanded graphite. Deals with their measurement of its current and capacity rating. The aim of the thesis is how characteristic of accumulator depends on features of anode materials. In conclusion is sum up and comparison both materials on base of their measurement.

Keywords

Galvanic cell, lithium-ion accumulator, carbon, SEI, natural graphite, negative electrode, anode

PRIŠČÁK, Juraj. *Elektrochemické vlastnosti záporné elektrody tvořené přírodním a expandovaných grafitem* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-23].

Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119391>.

Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Jiří Libich.

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovávaní bakalárskej práce.

V Brne dňa 23. mája 2019

.....
podpis autora

Obsah

Úvod.....	11
1. Elektrochemický článok.....	13
1.1 Primárny článok	14
1.2 Sekundárny článok	15
2. Lítiový akumulátor.....	17
2.1 História.....	17
2.2 Konštrukcia	18
2.3 Princíp funkcie	19
2.3.1 Nabíjanie akumulátora.....	20
2.3.2 Vybíjanie akumulátora.....	21
2.4 Charakteristika a použitie.....	22
2.4.1 Vlastnosti	22
2.4.2 Použitie v mobilnej elektronike:	23
2.4.3 Použitie na trakčné účely:	24
2.5 Porovnanie lítiových článkov s alternatívnymi článkami Pb, Nicd, Nimh	25
2.6 Pasivačná vrstva:	26
3. Materiály pre zápornú elektródu:	28
3.1 Grafit	28
3.1.1 Prírodný grafit.....	29
3.1.2 Tvrdý grafit.....	29
3.1.3 Expandovaný grafit.....	30
3.2 LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).....	31
3.3 Materiály na báze zliatin	31
4. Praktická časť	32
4.1 Výroba záporných elektród	32
4.1.1 Zloženie elektródovej zmesi	32
4.1.2 Miešanie elektródovej zmesi	36
4.1.3 Nanášanie elektródovej zmesi	37
4.1.4 Vysekávanie a lisovanie elektród	40
4.1.5 Sušenie	40
4.1.6 Kompletizácia elektrochemickej cely.....	41

4.2	Elektrochemické metódy a techniky	42
4.2.1	Open Circuit voltage (OCV).....	42
4.2.2	Galvanostatické cyklovanie (GCPL)	42
4.2.3	Rate Capability (RC)	42
4.3	Postup merania	45
4.3.1	OCV	45
4.3.2	GCPL 2 cykly	45
4.3.3	GCPL 10 cyklov	45
4.3.4	Rate Capability	43
4.4	Výpočet a nastavenie hodnôt pre meracie metódy.....	43
4.4.1	Výpočet teoretickej kapacity prírodného grafitu	43
4.4.2	Výpočet prúdov pre jednotlivé merania.....	44
4.5	Vlastné merania.....	46
5.	Zhodnotenie.....	57
6.	Záver	58
7.	Bibliografia.....	59

Zoznam symbolov a skratiek

Skratky:

SEI	...	Solid Electrolyte Intherphase
LTO	...	chemická zlúčenina $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
OCV	...	Open Circuit
GCPL	...	Galvanostatic cycling with Potential Limitation (Galvanostatické cyklovanie)
RC	...	Rate Capability

Symboly:

Li	...	lítium
Li^+	...	kladný ión lítia
Co	...	kobalt
Ti	...	titán
e^-	...	elektrón
C	...	uhlík
O	...	kyslík
M	...	kov
PVDF	...	polyvinyliden flourid
NMP	...	n-metyl-2-pyrrolidon
280H	...	Prírodný grafit (Príloha A)
3775	...	Expandovaný grafit (Príloha B)

Zoznam obrázkov

Obr. 1-1 Galvanický článok [17]	13
Obr. 1-2 Elektrolytický článok [17].....	13
Obr. 1-3 Primárny článok [10].....	14
Obr. 1-4 Sekundárny článok [7]	15
Obr. 1-5 Voltov stĺpec [9].....	16
Obr. 2-1 Štruktúra lítiového akumulátora.....	18
Obr. 2-2 Válcový akumulátor [11]	19
Obr. 2-3 Prizmatický článok [12]	19
Obr. 2-4 Nabíjanie akumulátora [18].....	20
Obr. 2-5 Akumulátor v smartfóne [5]	23
Obr. 2-6 Prizmatický akumulátor pre trakčné účely [19]	24
Obr. 2-7 Válcový akumulátor [6]	24
Obr. 2-8 Vznik vrstvy SEI [8]	26
Obr. 4-1 Spojivo PVDF	33
Obr. 4-2 Rozpúšťadlo NMP.....	33
Obr. 4-3 Amorfný uhlík SUPER C65	34
Obr. 4-4 Miešanie elektródovej zmesi v laboratórnej vialke.....	37
Obr. 4-5 Nanosená elektródová zmes na kolektor o hrúbke 80um.....	38
Obr. 4-6 Roztieracia tyč 80um.....	38
Obr. 4-7 Prírodný grafit pod mikroskopom	39
Obr. 4-8 Expandovaný grafit pod mikroskopom	39
Obr. 4-9 Lis na lisovanie elektród	40
Obr. 4-10 Rozobratá elektrochemická cela.....	41
Obr. 4-11 Ribón kovového lítia	41
Obr. 5-1 Časová závislosť napätia článku pre prvé 2 cykly GCPL 0,2C expandovaného grafitu 3775.....	46
Obr. 5-2 Nabíjacia a vybíjacia charakteristika pre prvé dva cykly GCPL 0,2C expandovaného grafitu 3775.....	47
Obr. 5-3 Časová závislosť napätia článku pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775.....	49

Obr. 5-4 Nabíjacia a vybíjacia kapacita pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775.....	49
Obr. 5-5 Nevratná strata kapacity pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775	50
Obr. 5-6 Kolumbická účinnosť pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775	50
Obr. 5-7 Rate Capability expandovaného grafitu 3775	51
Obr. 5-8 Časová závislosť napätia článku pre prvé 2 cykly GCPL 0,2C prírodného grafitu 280H.....	52
Obr. 5-9 Nabíjacia a vybíjacia charakteristika pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H.....	52
Obr. 5-10 Nabíjacia a vybíjacia kapacita pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H.....	54
Obr. 5-11 Časová závislosť napätia článku pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H.....	54
Obr. 5-12 Kolumbická účinnosť pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H.....	55
Obr. 5-13 Nevratná strata kapacity pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H	55
Obr. 5-14 Rate Capability prírodného grafitu 280H.....	56

Zoznam tabuliek

Tab. 2-1 Porovnanie akumulátorov	25
Tab. 4-1 Parametre vzoriek grafitu	35
Tab. 4-2 Zoznam a množstvo použitých látok na výrobu elektródovej zmesi	36
Tab. 4-3 Nastavenie metódy Rate Capability	43
Tab. 4-4 Hmotnosti časti elektród prírodného grafitu 280H a expandovaného grafitu 3775 a kapacity článku po jednotlivých metódach	44
Tab. 4-5 Hodnoty kapacít a účinnosti prvé dva cykly expandovaného grafitu	48
Tab. 4-6 Hodnoty kapacít a účinnosti pre jednotlivé cykly expandovaného grafitu	48
Tab. 4-7 Hodnoty kapacít a účinnosti pre prvé dva cykly prírodného grafitu	53
Tab. 4-8 Hodnoty kapacít a účinnosti pre jednotlivé cykly prírodného grafitu	53

Zoznam príloh

A - Katalogový list prírodného grafitu 280H	61
B - Katalogový list expandovaného grafitu 3775	62
C - Data z porozimetrie prírodného grafitu 280H	63
D - Data z porozimetrie expandovaného grafitu 3775	64

ÚVOD

Za prvého objaviteľa elektrického prúdu sa považuje Benjamin Franklin. V roku 1752 dokázal elektrickú povahu blesku a na ochranu pred ním zostrojil bleskozvod. Od tej doby sa využívanie elektrickej energie stalo každodennou súčasťou. Zo začiatku bola využívaná na napájanie žiaroviek, ktoré nahradili bezpečnostne rizikové sviečky a petrolejové lampy. Výhodná bola taktiež na pohon strojov pred vynájdením a zavedením spaľovacieho motora s niekdajšou komplikovanou prevádzkou. V súčasnosti slúži na napájanie zariadení zabezpečujúcich automatizáciu procesov v každej oblasti nášho života. S výrobou elektrickej energie úzko súvisí jej uskladnenie. Uskladnenie elektriny je v súčasnosti najdôležitejšie buď z hľadiska je vyrovnávania počas výroby a odbere alebo v prípade jej použitia v mobilných zariadeniach. Existuje mnoho spôsobov jej akumulácie v závislosti využívania rôznych druhov premien energií. V súčasnosti sa na uskladnenie elektrickej energie najčastejšie využívajú elektrochemické zdroje založené na princípe galvanického článku.

Najperspektívnejší akumulátor z hľadiska pomeru medzi jeho kapacitou a hmotnosťou je lítiový akumulátor. Najväčší trh pre jeho použitie tvorí mobilná elektronika. Jej výpočtový výkon sa každým rokom zvyšuje, s čím súvisí potreba akumulátorov s čoraz väčšou kapacitou. Z tohto smeru vznikla požiadavka na ich vývoj s cieľom zlepšenia ich vlastností umožňujúcich zlepšiť užívateľský komfort alebo . Cieľom je zvýšenie výdrže batérie, zvýšenie výpočtového výkonu a zmenšenie jej rozmerov a hmotnosti.

V súčasnosti sa výskum zameriava aj na materiály na výrobu záporných elektród. Ako perspektívny materiál sa pre vysoko výkonové aplikácie sa javí LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Svoje uplatnenie nájde v použití na elektronické cigarety zabezpečujúce vysoký výkon v priebehu niekoľkých sekúnd.

Výskum sa taktiež zameriava na využívanie kompozitných materiálov. Príkladom je využitie expandovaného uhlíka ako matricu pre iný aktívny materiál. Najčastejšie sa využívajú materiály na báze zliatin, ktoré sú schopné akumulácie veľkého množstva lítia a tým poskytnutia vysokej kapacity. Uhlíková matrica slúži na vykompenzovanie objemovej rozťažnosti, ktorou sa tieto materiály vyznačujú a je technologickým obmedzením pri ich samotnom použití.

Ich trhom by mohla byť mobilná elektronika kde je požiadavkou vysoká kapacita aj pri nižšom špičkovom výkone. Vysokú kapacitu požaduje aj trh s elektromobilmi, ktoré by vďaka nej mohli poskytnúť väčší dojazd ako konvenčné elektromobily.

Cieľom práce je preskúmať vlastnosti materiálov pre výrobu záporných materiálov a určiť vlastností akumulátora s ich použitím.

1. ELEKTROCHEMICKÝ ČLÁNOK

Elektrochemický článok je sústava pozostávajúca z dvoch polčlánkov. Každý polčlánok je tvorený elektródou a elektrolytom. Elektródy sú spojené soľným mostíkom. Na jednom polčlánku dochádza ku oxidačným reakciám a na druhom ku redukčným reakciám [17].

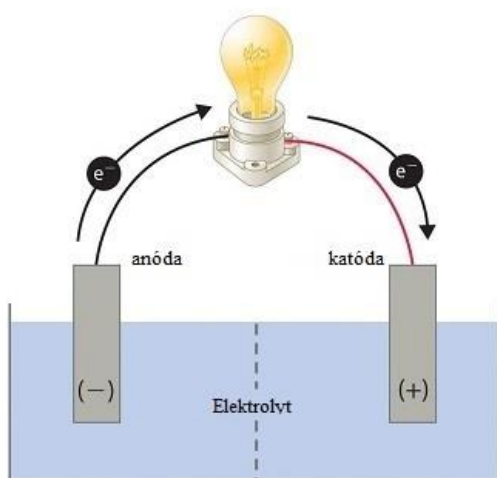
Podľa toho, či je energia dodávaná alebo odoberaná sa delí sa na galvanický a elektrolytický článok. Pre oba elektrochemické články platí, že anóda podlieha oxidácii a katóda redukcií. Vo vonkajšej slučke dochádza k toku elektrónov vždy v smere od anódy ku katóde [17].

Galvanický článok

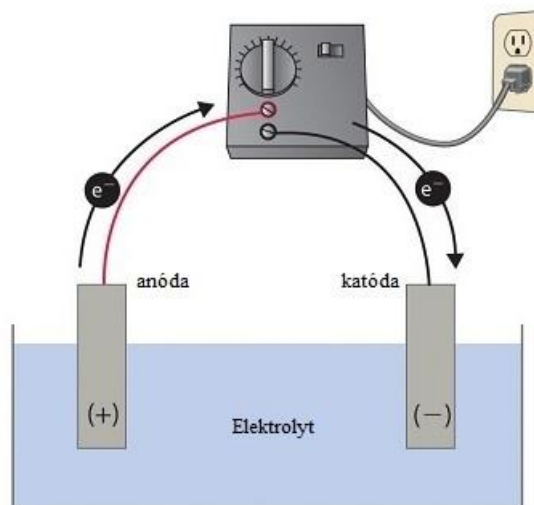
Galvanický článok slúži ako zdroj energie. Tvorí základ pre batérie a akumulátory Obr. 1-1. Vďaka samovoľným oxidačno-redukčným reakciám dochádza k premene chemickej energie na elektrickú. Tieto reakcie prebiehajú v oddelených komorách, ktoré sú medzi sebou prepojené soľným mostíkom alebo pórovitou membránou. Elektrický potenciál medzi elektródami spôsobí tok elektrónov v smere od anódy ku katóde cez spotrebič (žiarovku) vo vonkajšej slučke. Anóda je negatívna a katóda je pozitívna elektróda [17].

Elektrolytický článok

V elektrolytickom článku vonkajší elektrický zdroj slúži na vytvorenie potenciálu medzi elektródami, ktorý spôsobí tok elektrónov a vynútené chemické reakcie Obr. 1-2. Vonkajší zdroj spôsobí tok elektrónov v smere od katódy ku anóde vo vnútornej slučke. Konštrukcia väčšinou pozostáva z jedinej komory, v ktorej sa nachádzajú obe elektródy. Anóda je pozitívna a katóda negatívna elektróda. V praxi sa využíva na pokovovanie materiál za účelom ich povrchovej ochrany alebo k výrobe chemických látok elektrolýzou [17].



Obr. 1-1 Galvanický článok [17]



Obr. 1-2 Elektrolytický článok [17]

1.1 Primárny článok

V primárnom článku dochádza ku elektrochemickým procesom len v jednom smere Obr. 1-3. Po pripojení spotrebiča na primárny článok dôjde vďaka elektromotorickému napätiu článku k toku prúdu v smere napäťového rozdielu článku. Tento jav z pohľadu článku sa nazýva vybíjanie. Počas toku elektrického prúdu dochádza k premene chemickej energie článku na energiu elektrickú, ktorú spotrebuje pripojený obvod. Po jej premene nie je možné článok znovu použiť ako zdroj elektrického napätia. Článok v takom stave sa nazýva vybitým [21].

Vybitím článku sa rozumie spotrebovanie takého množstva energie článku, kedy dôjde k poklesu elektromotorického napätia pod hodnotu typickú pre každý druh článku, kedy nie je článok schopný dodávať spotrebiču požadovaný výkon [21].



Obr. 1-3 Primárny článok [10]

1.2 Sekundárny článok

V sekundárnom článku dochádza ku reverzibilnej premene energií Obr. 1-4. Po pripojení spotrebiča na sekundárny článok dôjde k procesom obdobným ako v primárnom článku. Od primárneho článku sa líši tým, že po premene chemickej energie na elektrickú je možné ho znovu použiť ako zdroj elektrického napätia, vďaka procesu nabíjania. Po pripojení zdroja napätia alebo prúdu na elektródy článku dôjde ku premene elektrickej energie elektrického zdroja na chemickú energiu článku. Tento jav spôsobí chemické zmeny v elektrolyte a na elektródach článku v opačnom smere ako pri vybíjaní a rast elektromotorického napätia [22].

Nabitím článku sa rozumie dodanie takého množstva elektrickej energie z externého zdroja článku, kedy dôjde k navýšeniu elektromotorického napätia na určitú úroveň typickú pre každý druh článku tak aby bol článok schopný dodávať požadovaný výkon [22].

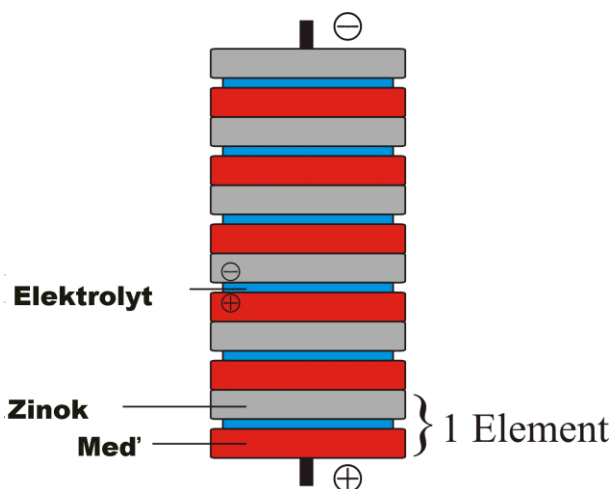


Obr. 1-4 Sekundárny článok [7]

Medzi základné parametre článkov patrí pracovné napätie článku, merná kapacita, počet nabíjajúcich cyklov, životnosť, prevádzková teplota, doba nabíjania, maximálny vybíjací prúd, atď [13].

História galvanického článku

V roku 1771 taliansky lekár Luigi Galvani objavil, že pri kontakte bimetalického oblúka so stehennými svalmi mŕtvych žiab dochádza k ich kontrakcii. Tento jav nazval galvanizmus. Nesprávne sa domnieval, že sa jedná o akúsi živočíšnu elektrinu, ktorá je do svalov dodávaná prostredníctvom nervov. Jeho oponent Allesandro Volta považoval jeho výklad za nesprávny, a ako dôkaz zostrojil v roku 1800 prvý galvanický článok, takzvaný Voltov stĺpec Obr. 1-5. Pozostával zo série elektrických článkov zlozenej z medenej a zinkovej elektródy oddelených vrstvou kože napustenou kyslým roztokom slúžiacim ako elektrolyt [9].



Obr. 1-5 Voltov stĺpec [9]

2. LÍTIOVÝ AKUMULÁTOR

2.1 História

Vznik primárnych článkov

V 60 tých rokoch minulého storočia vznikli prvé lítiové primárne články používané na vojenské účely. Ich výhodami oproti alkalickými článkami a dôvodom ich nasadenia bola vysoká hustota energie a nízke samovybíjanie [3].

Pre materiál na anódu bolo použité kovové lítium. Katódu tvorili rôzne zliatiny kovov, od čoho za odvíjalo menovité napätie článku v rozmedzí 1,5V - 4V [13].

Ich veľkou výhodou aj v súčasnosti oproti alkalickým článkom je vysoké menovité napätie, vďaka použitiu lítia, ktorý je prvok s najzápornejším elektrochemickým potenciálom [13].

Aj napriek výhodám voči alkalickým článkom nedošlo k ich dominancii na trhu z dôvodu ich vyššej ceny a nižších zásob lítia [13].

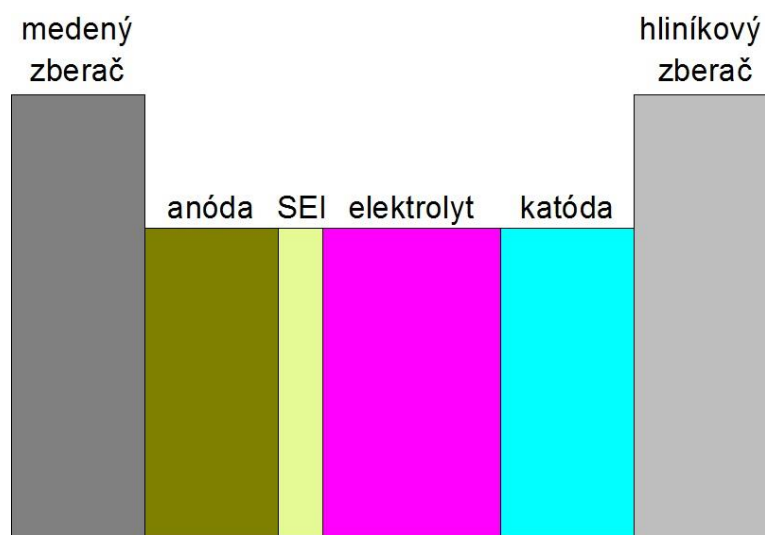
Vznik sekundárnych článkov

Prvé pokusy o zostrojenie sekundárnych lítiových článkov začali v 70 tých rokoch. Anódu tvorilo tak ako v prípade primárnych článkov kovové lítium a katódu sulfidy lítia. Výskum nebol natoľko úspešný, aby dosiahol komerčného nasadenia. Články vykazovali nespoľahlivosť, dochádzalo ku pasivácii elektród a ku korózii [13].

Prelom nastal až v roku 1990 na 4. medzinárodnom seminári o nabíjateľných akumulátoroch. Zástupcovia firmy SONY predstavili prvý úspešný komerčný lítiový akumulátor. Ako materiál pre anódu využívala uhlík obohatený lítiom. Materiál pre katódu bol použitý LiCoO_2 . Na zamedzenie reakcií medzi elektrolytom a elektródami bol použitý separátor na báze poleofínových polymérov [13].

2.2 Konštrukcia

Najbežnejšia konštrukcia pozostáva z kladnej a zápornej elektródy oddelenej elektrolytom Obr. 2-1. Elektrolyt, ktorý sa vyznačuje iónovou vodivosťou zabezpečuje prenos iónov medzi nesúhlasnými elektródami a zabraňuje toku elektrónov medzi nimi. Elektrolyt môže byť vyrobený v pevnom, gélovom alebo tekutom skupenstve. V prípade použitia tekutého elektrolytu, je nutné použiť separátor na oddelenie kladnej a zápornej elektródy. Akumulátor je uložený v ochrannom puzdre, ktoré chemicky nereaguje s elektrolytom a elektródami a zabezpečuje ich oddelenie od vonkajšieho prostredia. Pre potreby vyššieho napätia sa jednotlivé články zapájajú sériovo do väčších celkov nazývaných batérie [1] [14].



Obr. 2-1 Štruktúra lítiového akumulátora

Anóda sa nachádza na medenom zberači. Na jej výrobu sa používajú materiály schopné injektovať kladné ióny lítia. Najčastejšie používané materiály sú grafit, LTO alebo materiály na báze zliatin. Jej zloženie výrazne ovplyvňuje vlastnosti akumulátorov a je predmetom výskumu s cieľom zlepšenia jej parametrov [1] [14].

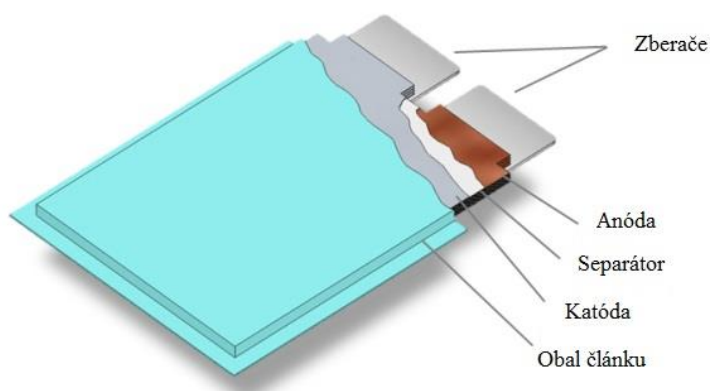
Katóda sa nachádza na hliníkovom zberači. Na jej výrobu sú používajú materiály na báze oxidov kovov obsahujúce lítium ako zdroj kladných iónov, ktoré sa počas nabíjania zabudujú do štruktúry anódy. Najčastejšie používané materiály sú LiCoO_2 a LiMnO_2 . Požiadavkou na tieto zliatinové materiály je schopnosť uchovať čo najväčšie množstvo lítia, od ktorého závisí výsledná kapacita akumulátora [1] [14].

2.3 Princíp funkcie

Najtypickejšia konštrukcia lítium iónového článku pozostáva z grafitovej anódy. Katóda je tvorená LiCoO_2 . Elektrolyt pozostáva z roztoku soli lítia v organickom rozpúšťadle uložený v plstennom separátore. Princíp lítium iónových akumulátorov je založený na vratnom elektrochemickom procese interkalácii kladných lítiových iónov do pórovitej grafitovej štruktúry uhlíka, ktorým je tvorená anóda. Zdrojom kladných iónov je katóda, ktorá je tvorená zliatinami lítia [1 - 2].



Obr. 2-2 Válcový akumulátor [11]



Obr. 2-3 Prizmatický článok [12]

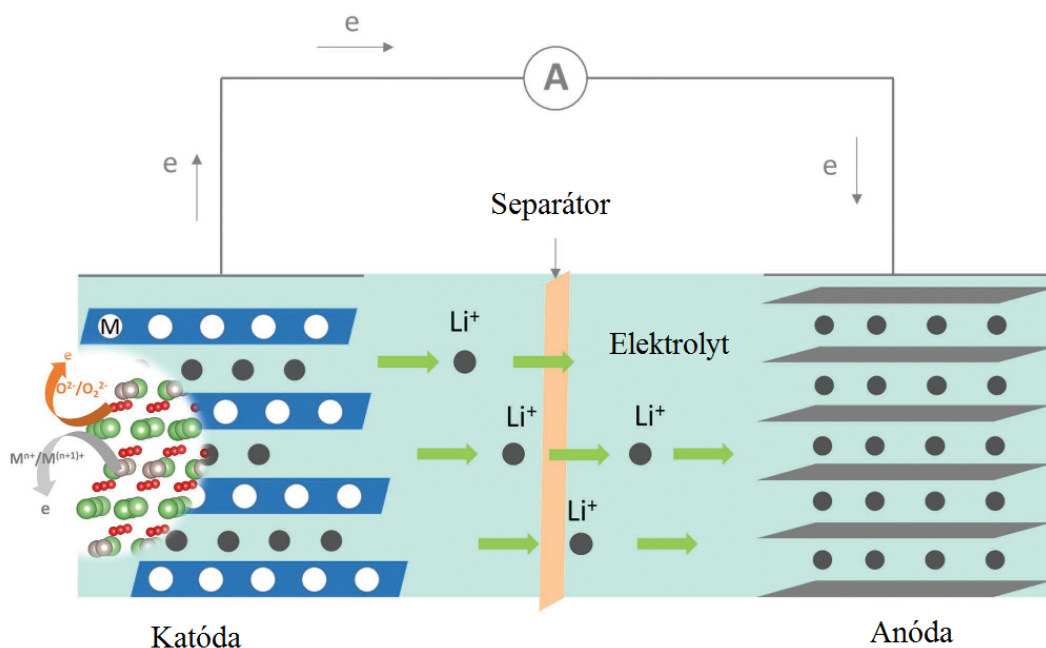
2.3.1 Nabíjanie akumulátora

Pri nabíjaní vďaka toku elektrického prúdu vonkajšou slučkou od anódy ku katóde dochádza ku extrakcii kladných iónov lítia zo štruktúry katódy do štruktúry pórovitého uhlíka anódy Obr. 2-4 [1].

Oxidačný proces na katóde:



Redukčný proces na anóde:



Obr. 2-4 Nabíjanie akumulátora [18]

2.3.2 Vybíjanie akumulátora

Pri vybíjaní proces interkalácie prebieha opačne. Po pripojení spotrebiča na článok dochádza ku toku elektrického prúdu v smere katódy ku anóde vonkajšou slučkou a extrakcii kladných iónov lítia zo štruktúry uhlíkovej anódy späť do katódy [1].

Redukčný proces na katóde:

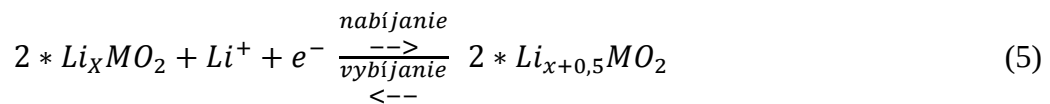


Oxidačný proces na anóde:

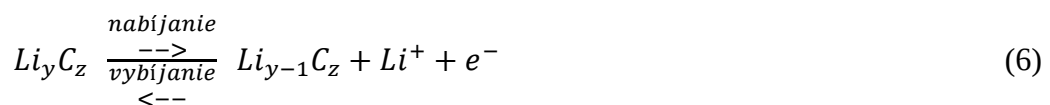


Proces interkalácie kladných iónov počas nabíjania a vybíjania akumulátora je možné popísať všeobecnými rovnicami pre rôzne materiály elektród.

Chemické procesy prebiehajúce na katóde:



Chemické procesy prebiehajúce na anóde:



2.4 Charakteristika a použitie

Lítium iónové akumulátory sú typické svojou veľkou špecifickou energiou, vysokou efektivitou a dlhou životnosťou. Najčastejšie využitie majú v zariadeniach s malým výkonom ako je prenosná elektronika. Vďaka svojim vlastnostiam vytlačili Ni-Cd a Ni-mh batérie z tejto pozície. Je vhodné ich využívať v priestoroch s vyrovnanými teplotami. Nie je vhodné ich skladovať plne nabité, ako je to v prípade ostatných druhov. Sú citlivé na prebitie, kedy môže dôjsť ku nafúknutiu alebo k explózii. Vďaka týmto bezpečnostným aspektom musí byť ich činnosť riadená elektronikou, ktorá udržiava status batérie ako je napríklad teplota, maximálny prúd alebo napätie [2] [13].

2.4.1 Vlastnosti

Vďaka vysokému zápornému potenciálu lítia dosahujú lítium iónové články vysoké menovité napätia okolo 3,6V - 3,7V. Kvôli nízkej objemovej hustote lítia majú články vysokú gravimetrickú hustotu energie. Strmá vybíjania charakteristika je nevýhodou pri dodávaní konštantného výkonu do spotrebiča počas celej vybíjacej doby. Z tohto dôvodu sa praxi využíva napájania prúdovými zdrojmi alebo PWM meničmi. Výhodou je, že tento jav umožňuje jednoduchšiu detekciu stavu nabitia na základe jeho napätia. Článok využíva pasívačnú vrstvu SEI (Solid Elektrolyte Interface) na anóde, keďže rozhranie anóda elektrolyt je veľmi reaktívne. Pri teplote nad 90°C dochádza k jeho rozkladu, z čoho vyplýva užší rozsah prevádzkových teplôt. Vo svojej podstate nie je vhodný na veľké prúdové špičky, ale existujú aj typy pre veľké vybíjacie prúdy používané napríklad v elektronických cigaretách. Majú nízke samovybíjanie [2] [13].

2.4.2 Použitie v mobilnej elektronike

Vďaka svojim vlastnostiam sa stali populárnymi pre používanie v mobilných zariadeniach, kde sú požiadavkami vysoká kapacita, kompaktné rozmery a nízka hmotnosť. Vyššie menovité napätie umožňuje použitie menšieho počtu monočlánkov do batérie pre dosiahnutie rovnakého napätia. V prípade elektroniky nepožadujúcej vysoký výkon je napájanie možné pomocou jediného článku, pretože jeho napätie je dostatočné pre dosiahnutie difúzneho napätia svetivých diód, potrebného napätia pre napájanie CMOS obvodov a čipov. Toto riešenie ponúka jednoduchosť a kompaktnosť celého systému, ktorá je výhodná v prípade mobilných telefónov, ktoré tvoria veľký trh pre ich používanie Obr. 2-5. Vyššia kapacita, menšia veľkosť a vyšší výkon oproti alternatívnymi Ni-Cd a Ni-mh akumulátorom umožňujú dosiahnuť vysokým výpočtový výkon, kompaktné rozmery, dlhú výdrž prenosnej elektroniky a nižšiu hmotnosť. Na tento účel na využívajú najčastejšie prizmatické články s polymérovým obalom umožňujúce elasticitu akumulátora [2].



Obr. 2-5 Akumulátor v smartfóne [5]

2.4.3 Použitie na trakčné účely

Z pohľadu dojazdu elektromobilov sa lítiový akumulátor javí ako vhodný kandidát, vďaka jeho vysokej kapacite a hlavne nízkej hmotnosti. Globálnemu rozšíreniu však bráni niekoľko faktorov. Ich cena je vyššia kvôli komplikovanejšej výrobe, vyšším bezpečnostným rizikám a použitiu drahších materiálov ako je lítium a kobalt. Cena akumulátora môže v prípade elektromobilu tvoriť až polovicu jeho ceny. Materiály na jeho výrobu nemajú vysokú dostupnosť a ich dostupnosť závisí od geopolitickej situácie a taktiež ich zásoby sú obmedzené. Menší rozsah pracovných teplôt toto použitie mierne obmedzuje, s čím súvisí nižší dojazd v zimných mesiacoch. Na tento účel sa najčastejšie využívajú valcové akumulátory zapojené do veľkých batériových sústav Obr. 2-6. Bezpečnostný aspekt je veľmi dôležitý, kvôli vysokému dodávanému výkonu a spolupráci veľkého počtu monočlánkov. Batérie obsahujú elektroniku riadiacu proces nabíjania a vybíjania a sledovania jej stavu a parametrov [2].



Obr. 2-7 Válcový akumulátor [6]



Obr. 2-6 Prizmatický akumulátor pre trakčné účely [19]

2.5 Porovnanie lítiových článkov s alternatívnymi článkami

Výhody oproti niklovým a oloveným článkom [3]

- Vyššie menovité napätie 3,6V oproti 1,2V
- Vyššia volumetrická hustota energie
- Vyššia gravimetrická hustota energie
- Vyššia účinnosť
- Vysoký počet nabíjacích cyklov
- Dlhá životnosť
- Nízke samovybíjanie

Nevýhody oproti niklovým a oloveným článkom [3]

- Vyšší vnútorný odpor
- Vyššie finančné náklady
- Väčšie bezpečnostné rizika
- Náchylne na prebíjanie a podvybíjanie
- Technológie v štádiu výskumu
- Menší rozsah prevádzkových teplôt
- Menšia dostupnosť a vyššia cena materiálov ako lítium a kobalt
- Komplikovaná a finančne drahá recyklácia

Tab. 2-1 Porovnanie akumulátorov [3]

Typ akumulátora	Li-ion	Pb	Ni-Cd	Ni-mh
Napätie [V]	3,6 - 3,7	2	1,2	1,2
Hustota energie [Wh/kg]	250	40	50	100
Hustota energie [Wh/l]	650	70	100	240
Samovybíjanie [%/mes]	5	od 3 do 10	od 10 do 15	od 15 do 25
Prevádzková teplota [°C]	od -20 do 60	od -35 do 60	od -40 do 60	od -20 do 60

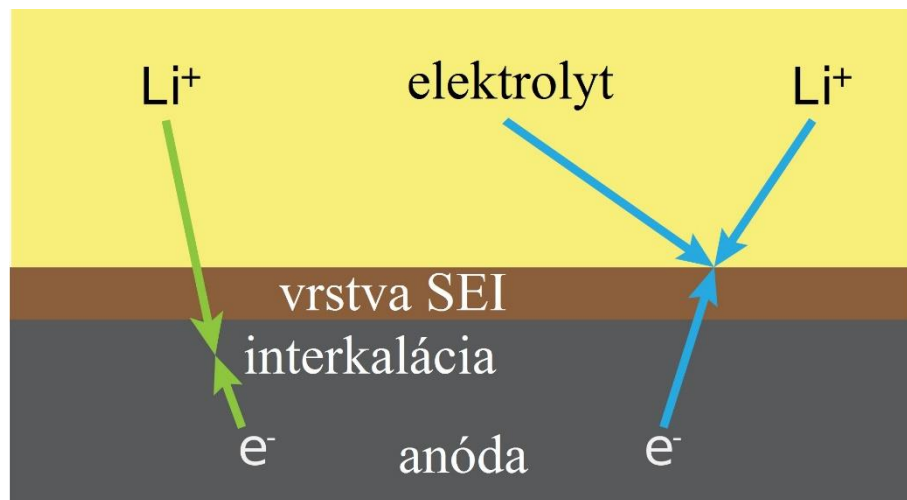
Porovnanie sa vzťahuje na bežne používané akumulátory. Kategóriu lítiových akumulátorov tvorí veľká skupina akumulátorov, ktoré sa môžu svojim vlastnosťami od seba výrazne líšiť.

2.6 Pasivačná vrstva:

Lítiové akumulátory sa vyznačujú vznikom pasivačnej vrstvy. Jedná sa o vrstvu medzi elektrolytom a zápornou elektródou, ktorá má významný vplyv na funkciu a vlastnosti akumulátora Obr. 2-1. Pre túto pasivačnú vrstvu existuje anglický názov Solid Electrolyte Interphase, skratka SEI [14 - 15].

Vznik SEI

Vzniká reakciou elektrolytu a zápornej elektródy v dôsledku rozdielu potenciálov Obr. 2-7. Táto vrstva sa vyznačuje iónovou vodivosťou, ale z pohľadu elektrónovej vodivosti je izolant. To znamená, že je schopná zabrániť mechanickým skratom elektród, ktorý je vyvolaný elektrónovou vodivosťou. Pri jej vytvorení dochádza ku rozkladu elektrolytu, ktorý sa svojím materiálovým zložením podieľa na jej stavbe. Počas toho dochádza ku spotrebovaniu lítia z kladnej elektródy, čo má za následok jeho spotrebu a zníženie kapacity akumulátora. Táto vrstva sa tvorí počas prvých nabíjacích cyklov nazývajúcich sa formovacie cykly. Na zamedzenie straty kapacity v prvých nabíjacích cykloch sa záporná elektróda interkaluje lítiom ešte pre jej vznikom [14 - 15].



Obr. 2-8 Vznik vrstvy SEI [8]

Význam SEI

SEI má z pohľadu funkcie akumulátora veľký význam. Vďaka nej dochádza ku obmedzeniu prúdových výkyvov počas vybíjania. Zabraňuje vzniku katiónov lítia v zápornej elektróde [16].

Jej zloženie sa líši od typu použitého elektrolytu a na vplyv na akumulátor má taktiež jej hrúbka a materiálové zloženie. Vzniká u všetkých materiálov na výrobu zápornej elektródy [16].

Jej hrúbka závisí od potenciálu materiálu anódy voči lítiu. Čím väčší potenciál tým menšia hrúbka SEI sa vytvorí. U materiálu na báze grafitu je jej hrúbka väčšia ako v prípade LTO. Vyššia hrúbka SEI znižuje rýchlosť injekcie a extrakcie lítia z a do materiálu elektródy. Menšia hrúbka SEI spôsobí pri rovnakej aktívnej ploche elektródy vylúčenie jej menšieho objemu, čo má za následok menšie straty lítia a tým menšie zníženie nevratnej kapacity behom formovacích cyklov. Keďže na jej tvorbe sa podieľa aj elektrolyt, tak nepodlieha takej miere rozkladu. Z tohto dôvodu sú anódové materiály s menšou hrúbkou SEI vhodné na vyššie prúdy [16].

3. MATERIÁLY PRE ZÁPORNÚ ELEKTRODU:

Prvý lítiový akumulátor využíval uhlík ako materiál na zápornú elektródu. V súčasnosti je to najviac využívaný materiál. Výskum sa zaoberá vývojom rôznych jeho modifikácií a taktiež novo vytvorenými modifikáciami ako sú grafén a nanotrúbice. Keďže sa jedná o nové materiály, akumulátory na ich báze sú ešte v štádiu intenzívneho výskumu. Vývoj sa zameriava aj na úplne nové materiály schopné injekcii kladných iónov lítia. Hľadá materiály dosahujúce vyšší hodnôt volumetrickej a gravimetrickej kapacity ako je uhlík. Medzi nich patria zliatiny kovov. Sú výhodné z hľadiska vysokej kapacity, ale trpia zmenou objemu počas interkalácie lítium. Ako perspektívny materiál na akumulátory pre vysoké dodávané prúdy sa javí LTO, ktorý je už úspešne komercializovaný. Každý zvolený materiál je vždy kompromisom medzi jeho vlastnosťami. Cieľom je nájsť metódy na eliminovanie jeho negatívnych vlastností. Zaujímavé je využívanie hybridných materiálov, napríklad použitie expandovaného uhlíka ako matricu pre iné aktívne materiály [2].

3.1 Grafit

Uhlík je základný stavebný prvok všetkých organických látok. Tvorí všetky živé organizmy na Zemi. V prírode sa vyskytuje v dvoch základných alotropných modifikáciách ako prírodný grafitový uhlík a diamant. V posledných rokoch boli objavené a laboratórne vytvorené ďalšie modifikácie [2].

Grafit sa stal komerčným materiálom pre anódové materiály pred viac ako 20 rokmi a stále je hojne využívaný. Jeho elektrochemická aktivita spočíva v zabudovaní atómov lítia do štruktúry vrstiev uhlíka. Je schopný zabudovať maximálne jeden atóm lítia na šesť atómov uhlíka. Jeho výhodou je nízka cena, vysoká dostupnosť materiálu a elektrická vodivosť. Veľkou výhodou je aj malá zmena objemu uhlíka počas deja interkalácie iónov lítia do jeho štruktúry. V opačnom prípade by dochádzalo ku značnej zmene objemu článku počas jeho nabíjania, čo by mohlo viesť ku mechanickému poškodeniu alebo ku skratom elektród. Má vysokú gravimetrickú kapacitu, dokonca vyššiu ako väčšina katódových materiálov, ale nižšiu volumetrickú kapacitu. Vďaka svojim vlastnostiam bol úspešne komercializovaný, keďže ponúka kompromis medzi cenou, dostupnosťou materiálov, hustotou energie a životnosťou [2].

Uhlíkový materiál pre anódové materiály sa delí na viacero skupín, líšiacich sa svojou štruktúrou.

3.1.1 Prírodný grafit

V prírode najčastejšie sa vyskytujúca modifikácia uhlíka. Skladá sa z vrstiev atómov usporiadaných do šesťuholníka. Jednotlivé vrstvy sú spojené slabými Van der Waalsovými silami. Vďaka tomu má vysokú štiepatelnosť, kde sa táto vlastnosť využíva pri výrobe ceruziek [2] [16].

Prírodný grafitový uhlík sa získava ťažbou v baniach. Pred jeho použitím ako materiálu na elektródy je nutné ho upraviť. Najprv sa namelie pomocou špeciálneho mlynu, čím sa získa mletý alebo mikromletý grafit. Následne sa čistí roztokom hydroxidu sodného (NaOH) pri teplote 400°C [16].

Patrí medzi najpoužívanejší materiál na výrobu záporných elektród.

Je tvorený veľkými grafitovými zrnami. Dokáže uchovať množstvo elektrického náboja blížiac sa teoretickej nabíjacej kapacite.

Jeho nevýhodou je použitie s elektrolytom na báze propylén karbonátu. Pri jeho kontakte dochádza ku injekcii atómov elektrolytu spolu s kationmi lítia do štruktúry grafitovej anódy, čo spôsobuje jej rozpad a stratu kapacity článku.

Počas formovacích cyklov akumulátora dôjde vytvoreniu pasívnej vrstvy SEI na vonkajších vrstvách grafitovej elektródy. Interkalácia lítiom môže poškodiť túto vrstvu na hranách týchto vonkajších vrstiev, hlavne pri vysokých prúdoch. Poškodenie spôsobí jej obnovu, ktorá súvisí so stratou lítia a rozkladom elektrolytu, čo vyústí v zníženú kapacitu a menší počet nabíjacích cyklov [2] [16].

Z tohto dôvodu sa na elektródu z grafitového uhlíka naniesie tenká vrstva amorfného uhlíka, ktorá ochráni elektródu pred pôsobením elektrolytu.

3.1.2 Tvrdý grafit

Je tvorený malými grafitovými zrnami, ktoré majú neusporiadanú priestorovú orientáciu, vďaka ktorej sú menej náchylné na rozpad [2].

Nevyužíva sa často, z dôvodu vyššej napäťovej hysterézie, nevratnej strate kapacity článku a nižšej volumetrickej kapacity [2].

Zná majú medzi sebou malé nanopriestory, ktoré zapríčiňujú zníženú volumetrickú kapacitu. Veľký počet nanopriestorov spolu s defektami spôsobujú zvýšenú gravimetrickú kapacitu dosahujúcu takmer teoretickú hodnotu. Výhodou je vysoká kapacita počas života článku a vysoký počet nabíjacích cyklov. Nevýhodou je, že veľký počet malých grafitových zrn zapríčiňuje veľkú funkčnú plochu elektródy, čo má za následok vylúčenie väčšieho množstva pasívnej vrstvy (SEI). Tento jav spôsobuje zníženie kapacity akumulátora v priebehu prvých nabíjacích cyklov [2].

Prázdne miesta medzi priestormi častíc znižujú hustotu častíc na objem s čím súvisí znížená volumetrická kapacita, ale naopak zvýšená gravimetrická kapacita z dôvodu nižšej hmotnosti [2].

3.1.3 Expandovaný grafit

Vyrába sa z mletého prírodného grafitu rôznymi metódami. Jednou z metód je, že sa prírodný mletý grafit nechá zreagovať s kyselinou chrómovou a potom s kyselinou sírovou. Behom týchto reakcií dôjde ku oddeleniu jednotlivých jeho vrstiev. Po tomto procese sa musí zbaviť nečistôt žiňaním. Počas neho dôjde v atmosfére CO_2 pri teplote 400°C - 1000°C ku reakcii kyslíka so síranmi v uhlíku. Expandovaný grafit má v porovnaní s prírodným mletým grafitom nižšiu hustotu a väčší povrch [2] [15 - 16].

Expandovaný uhlík, jeden z najdôležitejších umelých modifikácií uhlíka. Je zaujímavý materiál na zápornú elektródu z dôvodu veľkého povrchu, elektrickej vodivosti a flexibilného použitia. Je vytváraný ako tenké nanovrstvy používané ako matrica pre iné aktívne materiály tvorené nanočasticami schopné akumulácie lítia. Patria tam zliatiny rôznych kovov, z dôvodu vysokej špecifickej kapacity. Výskumy anódových materiálov pre lítiové akumulátory preukázali, že kompozity na tejto báze sú schopné akumulovania väčšieho množstva lítia ako nanočastice samotného aktívneho materiálu. Výhodou tohto kompozitu je že uhlíková nanovrstva slúži k vykompenzovaniu objemovej rozťažnosti behom ineterkalácie lítiom. Vďaka vysokej vodivosti expandovaného uhlíka zlepšuje elektrickú vodivosť elektródy ako celku, čo ma za následok zvýšenie nabíjacieho a vybíjacieho prúdu [2] [15 - 16].

3.2 Lítium titanát oxid (LTO)

Komerčne používaný materiál z dôvodu teplotnej stability, vysokého dodávaného výkonu a vysokého počtu nabíjacích cyklov. Nevýhodami je vyššia cena titánu, nižšie napätie článku a nižšia kapacita [2].

Vďaka vysokému rovnovážnemu potenciálu voči lítiu dochádza ku nízkej tvorbe ochrannej pasivačnej vrstvy, ktorá má vplyv na zníženie injekcii iónov lítia do anódy. Sice LTO nemá vysokú vodivosť ani difúzivitu iónov lítia, je vhodný pre použitie pre články určené pre vysoké prúdové odbery, ale s nižšou kapacitou a veľkým počtom nabíjacích cyklov. Výhodou je vysoký rovnovážny potenciál 1,55V voči lítiu, ktorý výrazne znižuje hrúbku pasivačnej vrstvy oproti uhlíkovej elektróde, ktorá má za následok zníženie rýchlosti injekcii lítia do grafitovej anódy a stratu lítia pri jej tvorbe. Aj keď pri LTO nedochádza k tvorbe SEI dochádza k povrchovým reakciám na anóde pri použití organického elektrolytu. Tomuto javu sa zamedzuje nanosením tenkej vrstvy amorfného uhlíka na anódu. To prinesie tvorbu SEI a rozklad elektrolytu hlavne pri vyšších teplotách. LTO materiál je vodný pre akumulátor s vysokým počtom nabíjacích cyklov a pre väčšie prúdové záťaže [2].

3.3 Materiály na báze zliatin

Do tejto kategórie materiálov patria rôzne zliatiny kovov schopné akumulácie lítia. Majú nízky rovnovážny potenciál voči lítiu, ktorý činí menej ako 1V [4].

Ich prednosťou oproti predchádzajúcim materiálom je veľmi vysoká gravimetrická a volumetrická kapacita. Ich najväčšia nevýhoda spočíva vo veľkej zmene objemu počas interkalácie lítia, ktorá môže byť niekoľkokrát voči pôvodnému objemu. Tento jav môže viesť ku strate elektrického kontaktu. Zmena objemu je neželaný jav, pretože počas neho dochádza ku poškodeniu pasivačnej vrstvy. Ak k tomu dôjde, pasivačná vrstva sa začne obnovovať, s čím súvisí rozklad elektrolytu a strata aktívneho materiálu lítia, čo vyústi v zníženie kapacity akumulátora. Všeobecne akumulátory s anódou na báze týchto zliatin sa vyznačujú nízkym počtom nabíjacích cyklov z dôvodu straty aktívneho materiálu a rastu impedancii počas veľkej prúdovej záťaži. Najúspešnejšia stratégia pre výrobu článkov spočíva v obalení aktívneho materiálu uhlíkovým kompozitom s dostatočným priestorom určeným pre objemovú rozťažnosť počas procesu interkalácie. Táto konštrukcia umožní vyriešiť najväčšiu nevýhodu týchto typov materiálov a to objemovú rozťažnosť a priniesť vysokú kapacitu. Umožní stabilizovať pasivačnú vrstvu, keďže nedôjde k jej poškodeniu objemovou rozťažnosťou. Ako uhlíkový materiál sa využíva napríklad expandovaný uhlík [4].

4. PRAKTICKÁ ČASŤ

Cieľom praktickej časti bakalárskej práce bolo vytvoriť pomocou zadanej technológie záporné elektródy z prírodného a expandovaného grafítu. Elektródy boli následne vyseknuté a lisované predpísaným tlakom. Vlastnosti elektród boli analyzované zostaveným elektrochemickým článkom pomocou meracích techník OCV, GCPL a RC. Výsledky merania boli zhodnotené a porovnané medzi sebou v závislosti od použitého materiálu.

4.1 Výroba záporných elektród

Výroba záporných elektród pre lítiové akumulátory sa skladá z nasledujúcich častí:

- **Miešanie elektródovej zmesi**
- **Nanášanie elektródovej zmesi**
- **Vysekávanie elektródy**
- **Lisovanie elektródy**
- **Sušenie elektródy**
- **Kompletizácia elektrochemickej cely**

4.1.1 Zloženie elektródovej zmesi

Elektródová zmes sa skladá z nasledujúcich zložiek, ktoré sa v nej nachádzajú v definovanom pomere.

Obsah rozpúšťadla je navyše k celkovému množstvu, pretože dôjde k jeho odpareniu počas sušenia.

- **Aktívna elektródová hmota (80%)**
- **Spojivo (10%)**
- **Zložka zlepšujúca vodivosť (10%)**
- **Rozpúšťadlo**

Spojivo

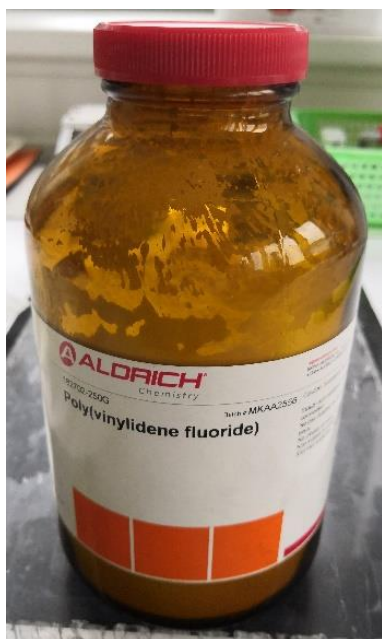
Slúži na spojenie jednotlivých zložiek elektródovej zmesi. Požiadavkou sú stále vlastnosti počas zmeny teplôt.

Použil som polyvinyliden flourid (PVDF) od firmy ALDRICH, termoplast so stálymi vlastnosťami do 150°C. Vyznačuje sa vysokou mechanickou a elektrochemickou odolnosťou.

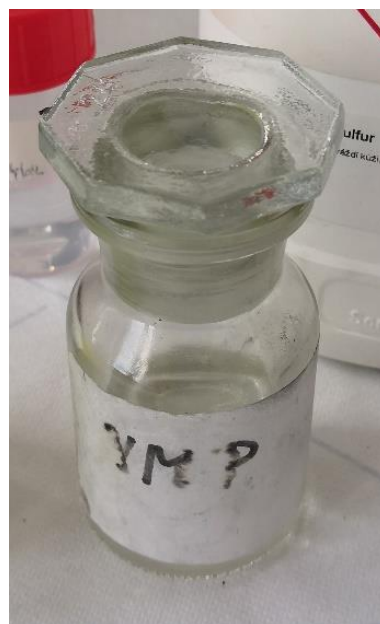
Rozpúšťadlo

Slúži na rozpustenie spojiva.

Použil som n-metyl-2-pyrrolidon (NMP), organické rozpúšťadlo. Vyznačuje sa prchavosťou, horľavosťou a toxicitou. Využíva sa v elektrochemickom a petrochemickom priemysle.



Obr. 4-1 Spojivo PVDF



Obr. 4-2 Rozpúšťadlo NMP

Zložka zlepšujúca vodivosť

Jej úlohou je zlepšenie elektrického kontaktu elektródovej hmoty s kolektorom.

Zvyčajne sa používa amorfný uhlík, ktorý je charakteristický veľkým merným povrchom. Jeho využitie spočíva aj počas formovacieho cyklu akumulátora, počas ktorého je schopný prijať katióny lítia. Požiadavkou na ňu je vysoká čistota a nízky obsah síry.

Na výrobu elektródovej zmesi som použil amorfný uhlík SUPER C65 od firmy IMERYS.



Obr. 4-3 Amorfný uhlík SUPER C65

Aktívna elektródová hmota

Funkčná zložka elektródovej zmesi. Slúži na akumulácii katiónov lítia.

Dôležitými parametrami sú merná plocha povrchu, čistota vzorku, maximálna veľkosť častíc grafitu a prímies síry.

Ako aktívnu hmotu som použil prírodný grafit 280H a expandovaný grafit 3775 od firmy Asbury Carbons. Základne parametre grafitov sú uvedené v tabuľke Tab. 4-1 a ich katalógové listy sú uvedené v prílohe A a B. Ich hlavný rozdiel spočíva v rozdielnej mernej ploche. V prílohe C a D sú uvedené namerané data z porozimetrie ukazujúce mernú plochu oboch grafitov.

Vzorka grafitu	Čistota [%]	Merná plocha[m ² /g]	Maximálna veľkosť 90% častíc[um]	Množstvo síry[%]	Vlhkosť[%]
Prírodný grafit 280H	97,01	4,93	-	-	0,25
Expandovaný grafit 3775	97,96	23,7	18,13	0,07	0,32

Tab. 4-1 Parametre vzoriek grafitu

4.1.2 Miešanie elektródovej zmesi

Zložka	Označenie	Relatívne množstvo	Absolútne množstvo
Spojivo	PVDF	10%	0,03g
Látka zlepšujúca vodivosť	C65	10%	0,03g
aktívna hmota	prírodný grafit 280H	10%	0,24g
	expandovaný grafit 3775	10%	0,24g

Tab. 4-2 Zoznam a množstvo použitých látok na výrobu elektródovej zmesi

Pred miešaním elektródovej zmesi boli nástroje použité na jej miešanie umyté čistiacim prostriedkom, opláchnuté v demineralizovanej vode a uložené v sušičke. Po pridávaní jednotlivých zložiek je potrebné zmes starostlivo premiešať, aby došlo k úplnej difúzii látok. Miešanie prebiehalo v laboratórnej vialke pomocou magnetického miešadla.

Pripravil som si dve laboratórne vialky, v ktorých som namiešal 0,3g elektródovej hmoty pre každý aktívny materiál. V prvom kroku som nechal spojivo rozpustiť v rozpúšťadle. Do každej vialky som pridal 2000ul organického rozpúšťadla n-metyl-2-pyrrolidon (NMP). V ňom som rozpustil 0,03g spojiva polyvinyliden flourid (PVDF). Zmes som nechal 3 dni miešať. Následne som do zmesi pridal 0,03g amorfného uhlíka, látku zlepšujúcu vodivosť. Túto zmes som nechal miešať 1 deň. Nakoniec som pridal aktívnu elektródovú hmotu. Do jednej vialky som pridal 0,24g prírodného grafitu a do druhej 0,24g expandovaného grafitu. Výslednú zmes som nechal miešať 4 dni. Počas miešania som do hmoty s prírodným grafitom pridal z dôvodu vysokej viskozity 800ul NMP a do expandovaného grafitu 1300ul NMP. Hmota s expandovaným grafitom vyžadovala väčšie množstvo rozpúšťadla z dôvodu nižšej hustoty a tým väčšieho objemu. Hmotnosť rozpúšťadla je navyše k celkovému objemu elektródovej hmoty, pretože dôjde ku jeho odpareniu počas sušenia.

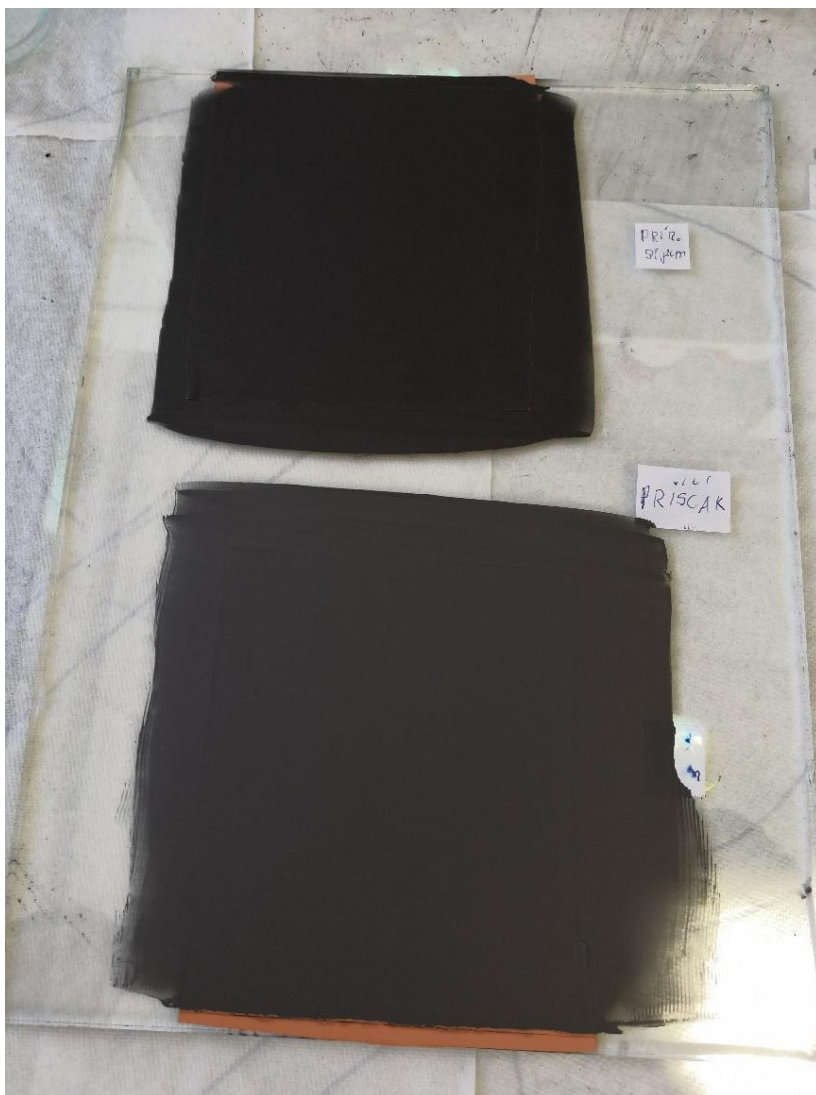


Obr. 4-4 Miešanie elektródovej zmesi v laboratórnej vialke

4.1.3 Nanášanie elektródovej zmesi

Po dosiahnutí optimálnej viskozity som obe elektródové zmesi naniesol na medený kolektor na definovanú hrúbku 80 μ m. Kolektor je tvorený medenou fóliou o hrúbke 12 μ m. Pred nanesením som ho očistil izopropilalkoholom, z dôvodu odstránenia mastného filmu a lepšieho priľnutia elektródovej zmesi. Nanesie som vykonal pomocou roztieracej tyče, kde hrúbka nanesenia vrstvy je definovaná jej výškou a šírkou zavítou.

Nanesený kolektor som nechal sušiť jeden týždeň v atmosférickej sušičke pri teplote 50°C. Počas sušenia došlo ku odpareniu rozpúšťadla a tým ku vytvrdeniu zmesi.



Obr. 4-5 Nanesená elektródová zmes na kolektor o hrúbke 80um



Obr. 4-6 Roztieracia tyč 80um

Prírodný grafit má na rozdiel od expandovaného grafitu drsnejšiu štruktúru, čo je spôsobené väčšou veľkosťou grafitových zŕn. Má vyššiu objemovú hustotu a menšiu mernú plochu. Expandovaný grafit je tvorený zrnami menšej veľkosti, vďaka čomu má menšiu objemovú hustotu a väčšiu mernú plochu. Väčšia plocha umožní zabudovanie väčšieho množstva katiónov lítia, ale trpí vyššiou stratou lítia počas inicializačných cyklov v dôsledku tvorby vrstvy SEI.



Obr. 4-7 Prírodný grafit pod mikroskopom



Obr. 4-8 Expandovaný grafit pod mikroskopom

4.1.4 Vysekávanie a lisovanie elektród

Vysušenú elektródu je potrebné vyseknúť na vhodný tvar a veľkosť vhodnú pre elektrochemický cel.

Po vysušení som pomocou vyrážača z nanesej elektródy vysekol elektródu s kruhovou podstavou o priemere 16mm. Hmotnosť medeného kolektora o zadanom priemere 16mm a hrúbke 12μm činila 21,8mg. Po vysekávaní som vykonal triedenie, kde som odfiltroval poškodené elektródy. Vyseknuté elektródy som lisoval pri tlaku 1000kg/cm² po dobu 5 sekúnd.



Obr. 4-9 Lis na lisovanie elektród

4.1.5 Sušenie

Vyseknuté elektródy sa musia vysušiť, pretože je lítium je veľmi reaktívny prvok a pri kontakte s vlhkosťou na elektróde by došlo ku exotermickej reakcii. Sušenie prebiehalo za zníženého tlaku (100Pa) počas doby 5 dní vo vákuovej sušičke pri teplote 55°C.

4.1.6 Kompletizácia elektrochemickej cely

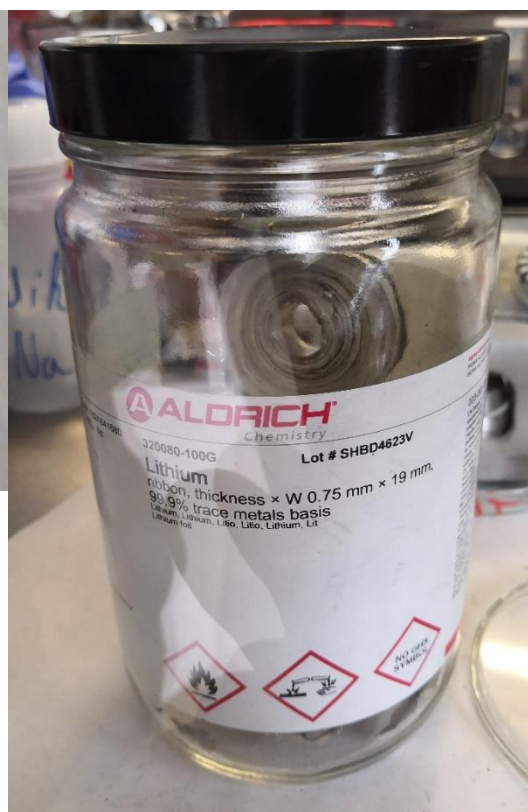
Pred kompletizáciou som utesňovací prstenec obalalil parafilmom z dôvodu zaistenia hermetickosti cely.

Kompletizáciu som vykonal v rukavicovom boxu v inertnej argónovej atmosfére z dôvodu manipulácie s lítium a iných látok reagujúcich s kyslíkom a vlhkosťou. Dôkladne umytú a vysušenú celu som umiestnil do argónového rukavicového boxu spolu s potrebnými nástrojmi na jej zosatenie. Ako kladnú elektródu som použil kovový ribón lítia o šírke 19mm od firmy Aldrich. Najprv som vyrazil lítium o tvare a priemeru zápornej elektródy, ktoré som následne očistil skalpelom od nečistôt a oxidov. Následne som ho umiestnil na spod cely. V ďalšom kroku som na lítium položil separátor zo sklených vlákien o priemere 18mm. Na separátor som pomocou pipety rovnomerne naniesol 138ul elektrolytu LiPF_6 . Nakoniec som na separátor položil vytvorenú zápornú elektródu.

Elektrochemickú celu som uzavrel a vybral z rukavicového boxu do bežnej atmosféry.



Obr. 4-10 Rozobratá elektrochemická cely



Obr. 4-11 Ribón kovového lítia

4.2 Elektrochemické metódy a techniky

Pre meranie charakteristík záporných elektród som použil potenciostat-galvanostat VMP od firmy BioLogic v súčinnosti s softwarom EC-lab. Pomocou tohto systému som vykonal merania OCV, GPCL a RC cely s prírodným grafitom 280H a expandovaným grafitom 3775.

4.2.1 Open Circuit voltage (OCV)

Metóda, pri ktorej je sledované napätie cely v závislosti od času. Počas tejto doby dochádza ku stabilizácii cely. Po jej uplynutí dôjde ku termodynamickej rovnováhe a ku ustáleniu napätia. Na celu nie je pripojený žiadny zdroj napätia alebo prúdu.

4.2.2 Galvanostatické cyklovanie (GCPL)

Metóda, pri ktorej pomocou zdroja konštantného prúdu dochádza ku cyklickému nabíjaniu a vybíjaniu článku vo vopred nastavených napäťových medziach. Počas cyklovania dochádza ku zaznamenávaniu potenciálu článku. Z tejto metódy sme schopný zistiť nabíjaciú, vybíjaciú kapacitu a taktiež nevratnú stratu kapacity v určených cykloch článku.

4.2.3 Rate Capability (RC)

Metóda, ktorá sleduje prúdové charakteristiky článku. Je založená na galvanostatickom cyklovaní so zmenou nastaveného prúdu článku pre jednotlivé cykly. Delí sa na symetrickú a asymetrickú. Pri symetrickej metóde je nastavený nabíjací prúd totožný s vybíjacím. Pri asymetrickej je jeden z prúdov počas metódy konštantný a počas cyklov meníme veľkosť druhého a sledujeme charakteristiky článku. Z tejto metódy sme schopný zistiť závislosť kapacity článku od nabíjacieho a vybíjacieho prúdu.

4.2.4 Rate Capability

Spustil som 5 cyklov GCPL pre tri rôzne prúdy v poradí 2C,4C,2C. Medzi metódami GCPL bola spustená OCV pod dobu 2 hodín pre ustálenie napätia.

Metóda	počet cyklov	nastavený prúd	nastavený čas [hod]
GCPL	5	2C	-
OCV	1	-	2
GCPL	5	4C	-
OCV	1	-	2
GCPL	5	2C	-

Tab. 4-3 Nastavenie metódy Rate Capability

4.3 Výpočet a nastavenie hodnôt pre meracie metódy

Pre nastavenie prvých dvoch inicializačných cyklov GCPL je potrebné vypočítať teoretickú kapacitu prírodného grafitu, na základe ktorej určím nabíjaci a vybíjaci prúd. Vypočítaná hodnota teoretickej kapacity prírodného grafitu je 372mAh/g.

4.3.1 Výpočet teoretickej kapacity prírodného grafitu

Faradayov vzorec:

$$Q_{TEOR} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} [mAh * g^{-1}] \quad (7)$$

n - počet mólov, $n_{C6}=1$

N_A - Avogadrova konštanta, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

q - elementárny elektrický náboj, $q = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

M - molekulárna hmotnosť, $M_{C6} = 72 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$Q_{TEOR,C6} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{3600 \cdot 72 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$Q_{TEOR,C6} \approx 372 \text{ mAh} * g^{-1}$$

4.3.2 Výpočet prúdov pre jednotlivé merania

Materiál	m[mg]			
	Elektróda	Kolektor	Elektródová zmes	Aktívna hmota
Prírodný grafit 280H	24,2	21,8	2,4	1,92
Expandovaný grafit 3775	22,8	21,8	1	0,8

Tab. 4-4 Hmotnosti časti elektród

Materiál	C[mAh/g]		
	Teoretická	po 2 cykloch	po 10 cykloch
Prírodný grafit 280H	372	223,3	101,36
Expandovaný grafit 3775	372	644,9	470

Tab. 4-5 Kapacity článku po jednotlivých metódach

$$I = m_{\text{GRAFIT}} * C_{\text{GRAFIT}} * X = 0,8\text{g} * 372\text{mAh} * \text{g}^{-1} * 0,2 = 59,52\mu\text{A} \quad (8)$$

m_{GRAFIT} - hmotnosť aktívnej hmoty

C_{GRAFIT} - kapacita prírodného grafitu

X - pomer vybíjacieho prúdu voči hodinovému vybíjaciemu prúdu

Pomocou vzorca som určil nabíjací a vybíjací prúd pre jednotlivé meracie metódy GCPL a RC. Pre expandovaný grafit 3775 o hmotnosti aktívnej časti elektródovej hmoty 0,8mg pre prvé dva cykly GCPL 10 hodinového cyklu činí nabíjací a vybíjací prúd 59,52uA.

4.4 Postup merania

Po poskladaní cely som ju pripojil na potenciostat-galvanostat VMP. Spustil som program EC-lab, na ktorom som nastavil nasledujúce meracie metódy. Metódu OCV a GCPL pre 2 cykly som nastavil do poradia. Pre získanie relevantných dát na vyhodnotenie a porovnanie zadaných materiálov bolo potrebné vykonať nasledujúce merania.

4.4.1 OCV

Najprv som vykonal meranie OCV, kde som sledoval zmenu napätia v čase počas stabilizácii cely a uštal'ovania napätia až po dosiahnutie termodynamickej rovnováhy. Meranie prebiehalo po dobu 12 hodín.

4.4.2 GCPL 2 cykly

Následne som spustil 2 cykly GCPL 0,2C. Teoretický čas nabitia alebo vybitia článku činil 5 hodín. Po týchto cykloch dôjde ku vytvoreniu vrstvy SEI. Nastavený prúd som vypočítal pomocou teoretickej kapacity prírodného grafitu 372mAh/g.

Pre jeho výpočet bolo nutné zistiť hmotnosť aktívnej zložky elektródovej hmoty. Tá činila 80% rozdielu hmotnosti celej elektródy a medeného kolektora.

Z tohto merania som zistil skutočnú kapacitu meraného materiálu, ktorú som použil ako vstupný parameter pre nasledujúce meranie.

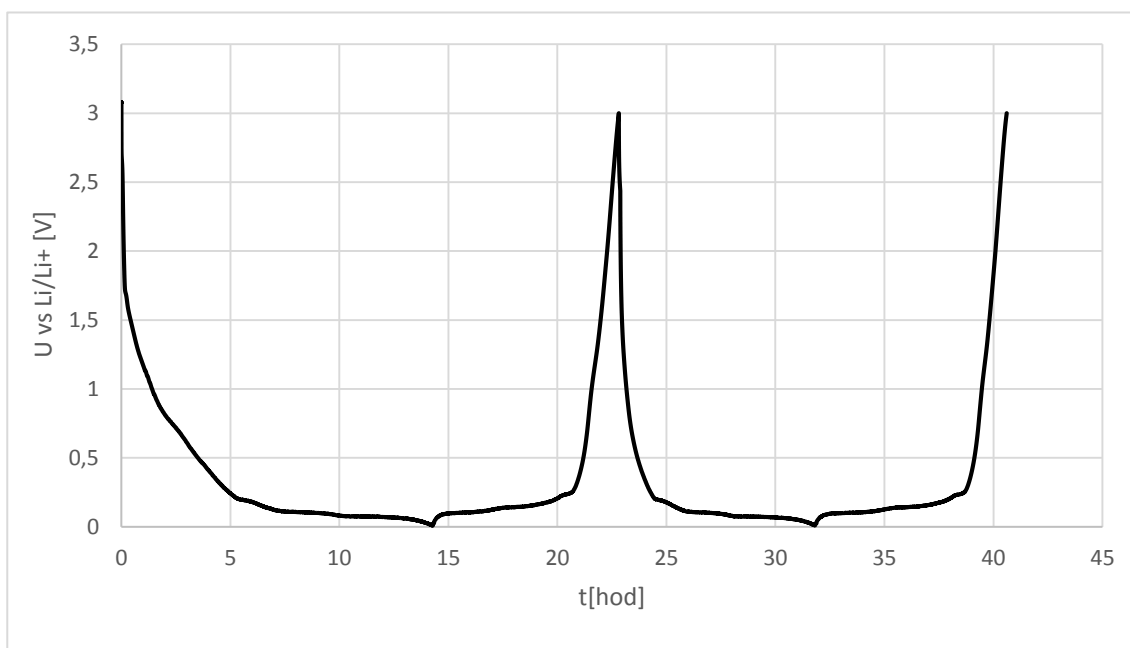
4.4.3 GCPL 10 cyklov

Spustil som 10 cyklov GCPL 1C. Teoretický čas nabitia alebo vybitia článku činil 1 hodinu. Z tohto merania som určil závislosť kapacity od nabíjajúcich cyklov, kolumbijskú účinnosť a nevratnú kapacitu. Po 10 cykloch sa reálna kapacita zmenila, ktorú som následne použil pre výpočet na nasledujúce meranie.

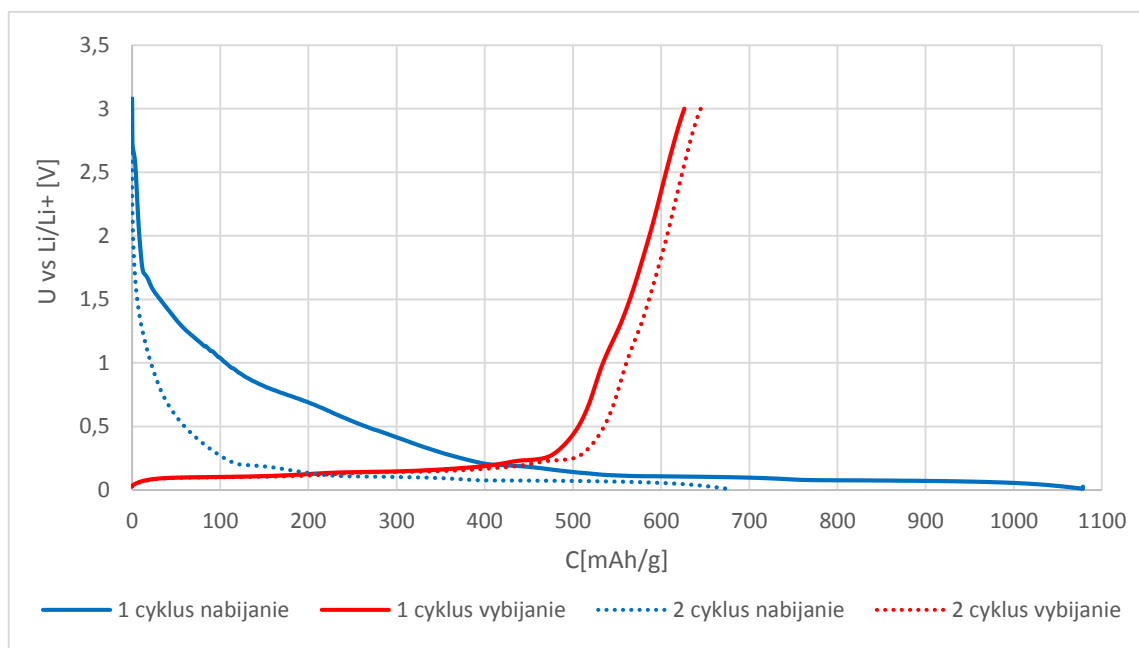
5. VÝSLEDKY MERANIA

5.1 Expandovaný grafit 3775

Prvá cyklus Obr. 5-1 trvá dlhší čas ako druhý. Je to spôsobené tým, že nabíjacia kapacita v prvom cykle je vyššia ako v druhom cykle. Tým pádom pri napájaní konštantným prúdom v prvom cykle bol potrebný dlhší čas na nabitie článku. Vybíjacia kapacity v oboch cykloch je približne rovnaká, takže na to nemá výrazný vplyv.



Obr. 5-1 Časová závislosť napätia článku pre prvé 2 cykly GCPL 0,2C expandovaného grafitu 3775



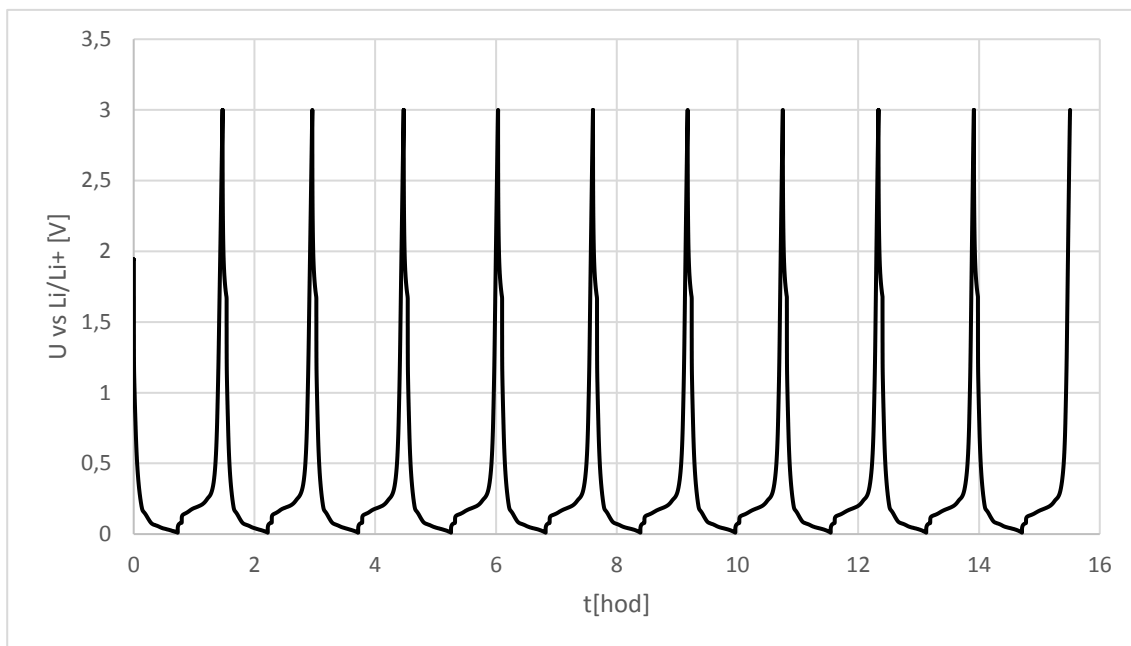
Obr. 5-2 Nabíjacia a vybíjacia charakteristika pre prvé dva cykly GCPL 0,2C expandovaného grafitu 3775

inicializačný cyklus	nabíjacia kapacita [mAh/g]	vybíjacia kapacita [mAh/g]	nevratná kapacita [mAh/g]	kolumbická účinnosť [%]	nevratná kapacita [%]
1	1078,45	626,44	452,01	58,09	41,91
2	674,77	644,94	29,83	95,58	4,42

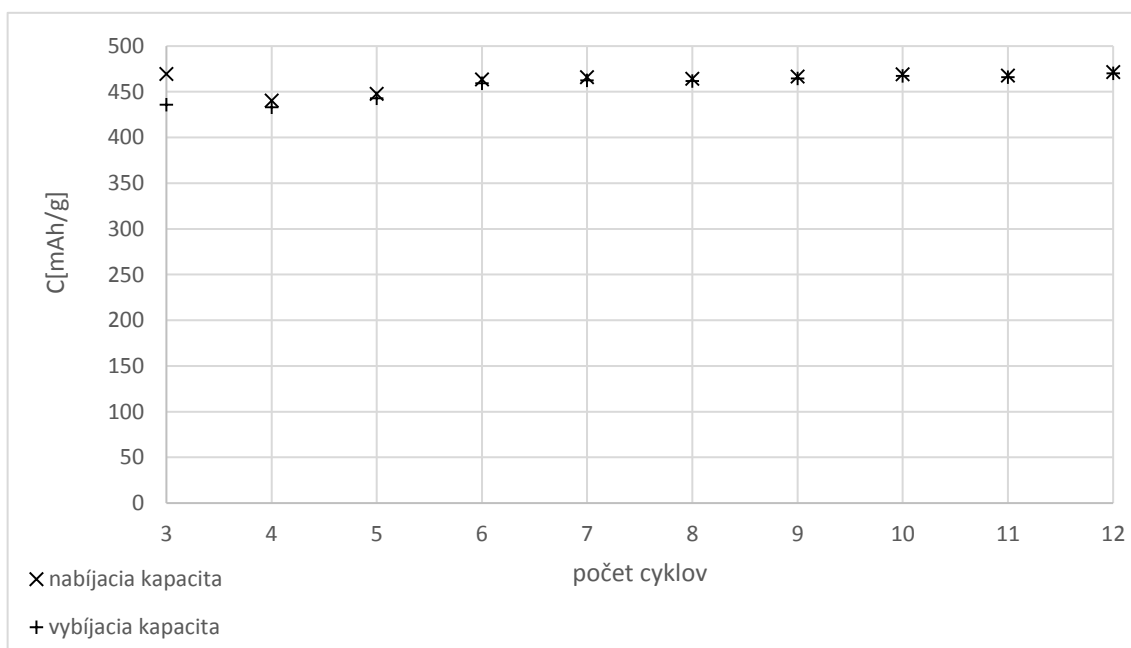
Tab. 5-2 Hodnoty kapacít a účinnosti prvé dva cykly GCPL 0,2C expandovaného grafitu 3775

cyklus	nabíjacia kapacita [mAh/g]	vybíjacia kapacita [mAh/g]	nevratná kapacita [mAh/g]	kolumbická účinnosť [%]	nevratná kapacita [%]
3	469,47	435,81	33,65	92,83	7,17
4	440,33	432,81	7,51	98,29	1,71
5	447,76	442,90	4,86	98,92	1,08
6	463,30	459,28	4,02	99,13	0,87
7	465,91	462,57	3,34	99,28	0,72
8	464,21	461,73	2,47	99,47	0,53
9	466,66	464,50	2,16	99,54	0,46
10	469,11	467,22	1,88	99,60	0,40
11	467,73	466,07	1,67	99,64	0,36
12	471,60	470,22	1,38	99,71	0,29

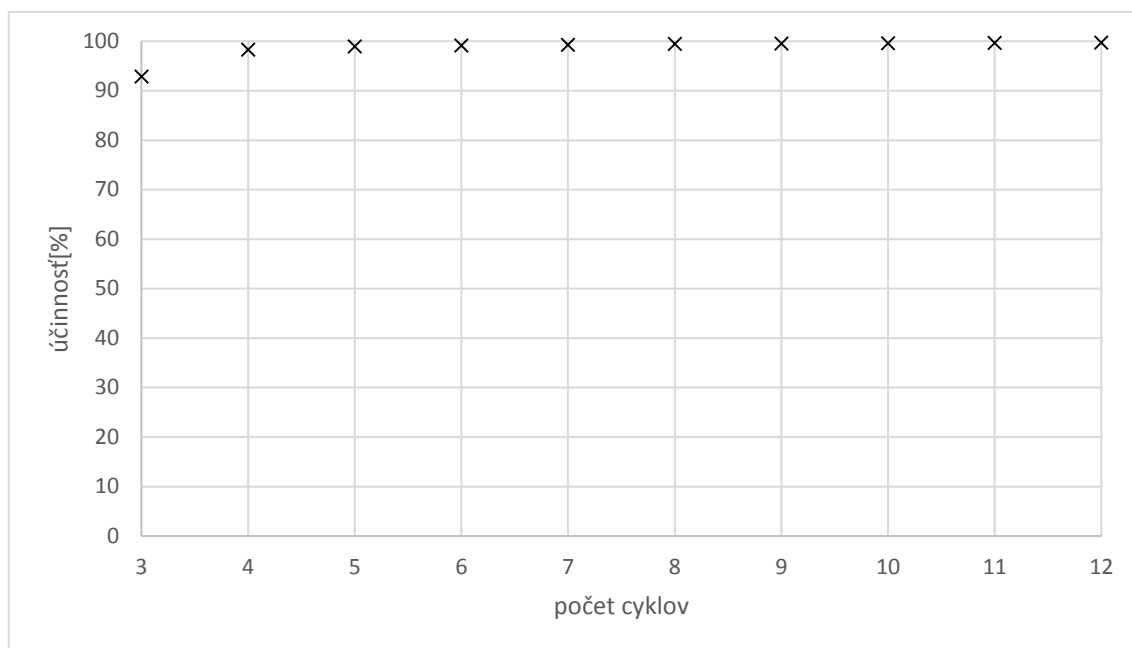
Tab. 5-1 Hodnoty kapacít a účinnosti pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775



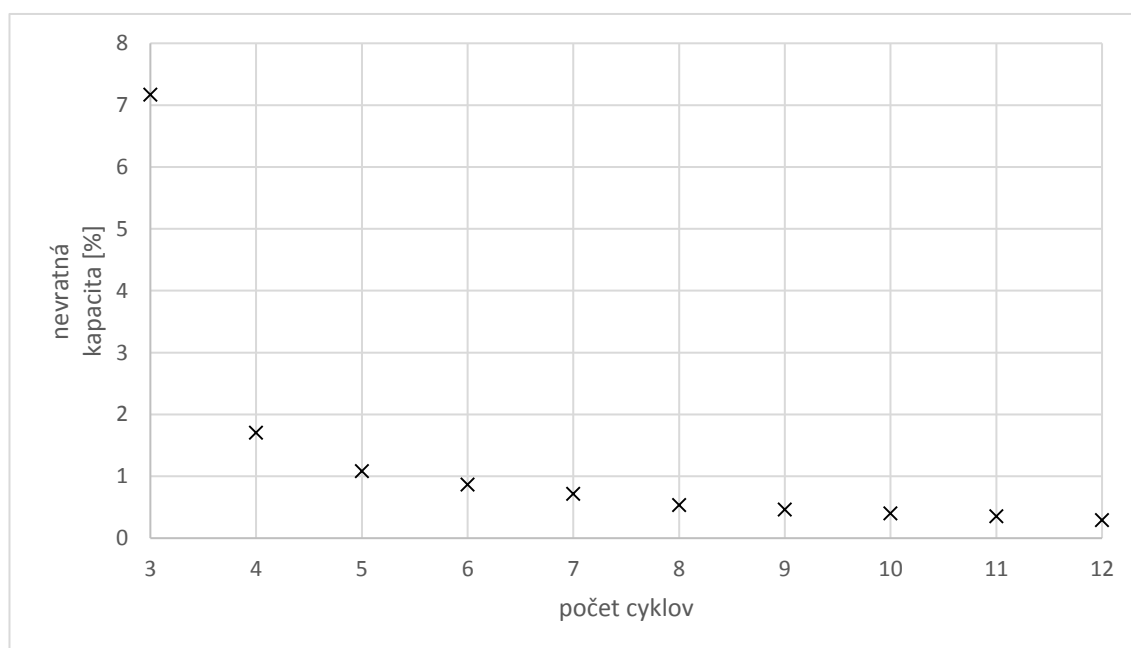
Obr. 5-3 Časová závislosť napätia článku pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775



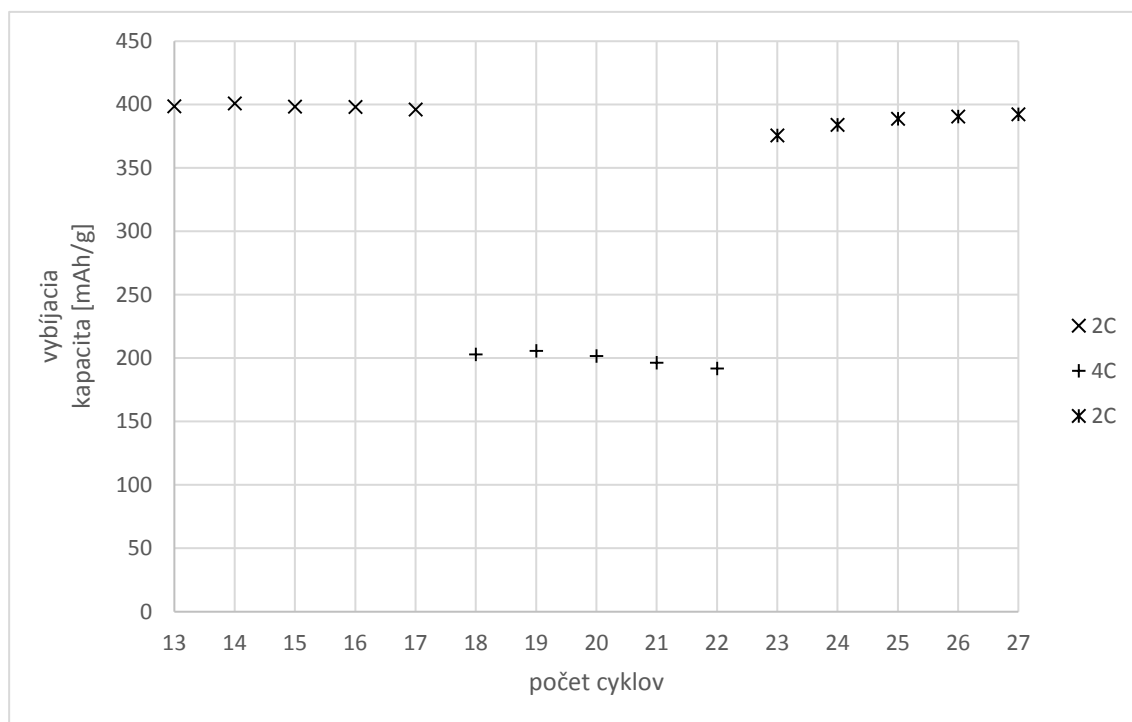
Obr. 5-4 Nabíjacia a vybíjacia kapacita pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775



Obr. 5-6 Kolumbická účinnosť pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775

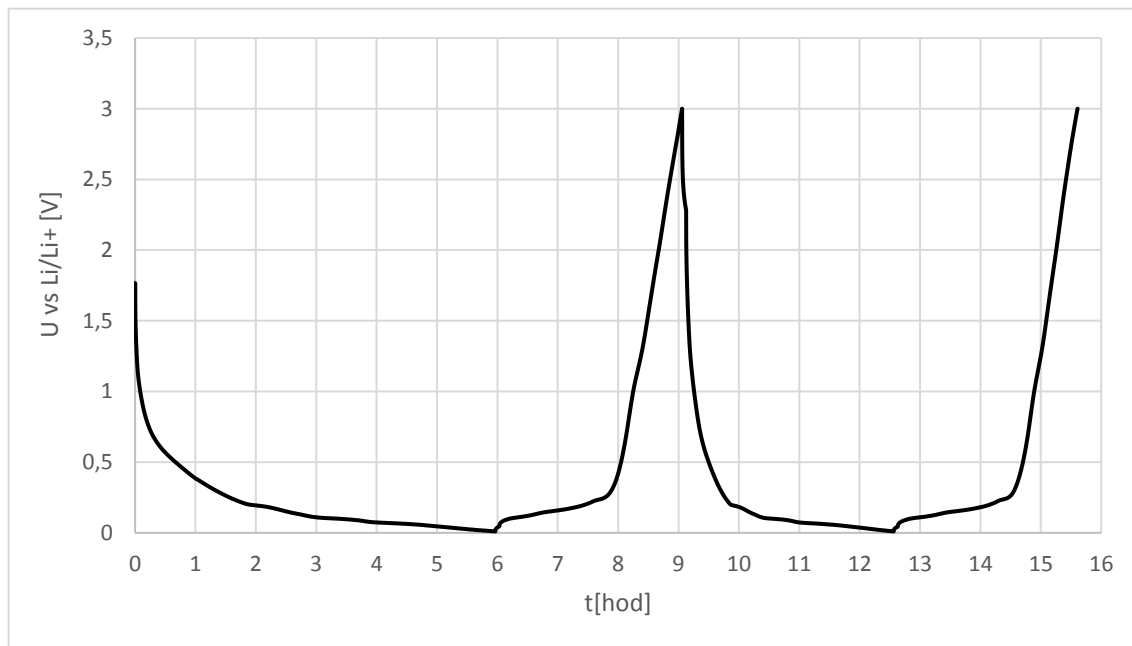


Obr. 5-5 Nevratná strata kapacity pre 10 cyklov GCPL 1C expandovaného grafitu 3775

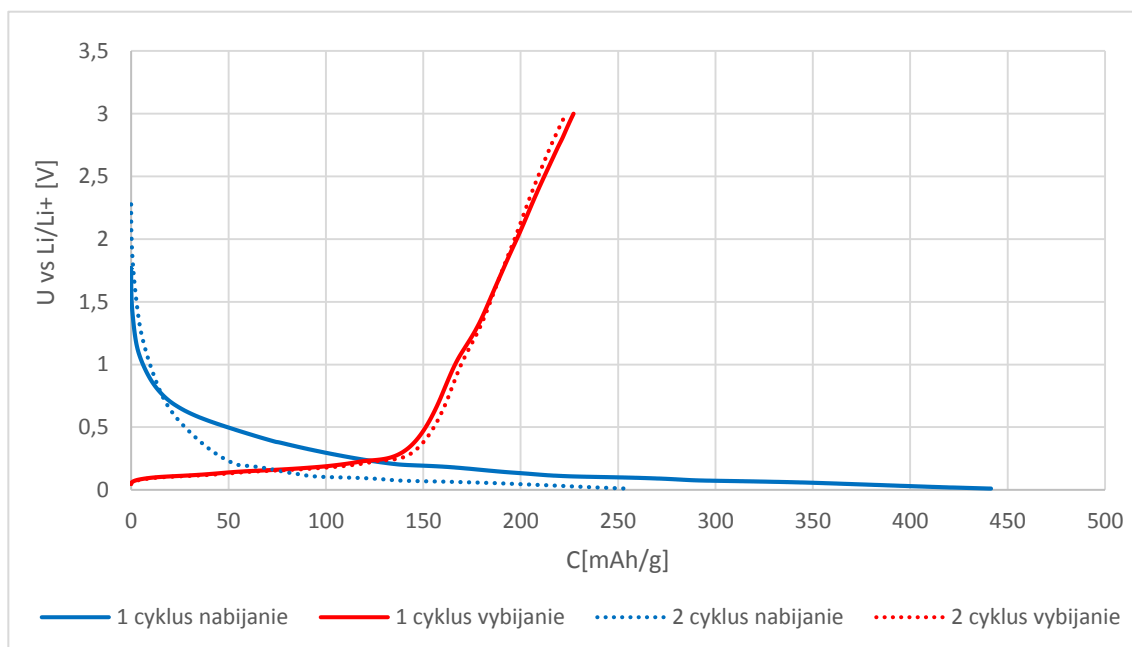


Obr. 5-7 Rate Capability expandovaného grafitu 3775

5.2 Prírodný grafit 280H



Obr. 5-8 Časová závislosť napätia článku pre prvé 2 cykly GCPL 0,2C prírodného grafitu 280H



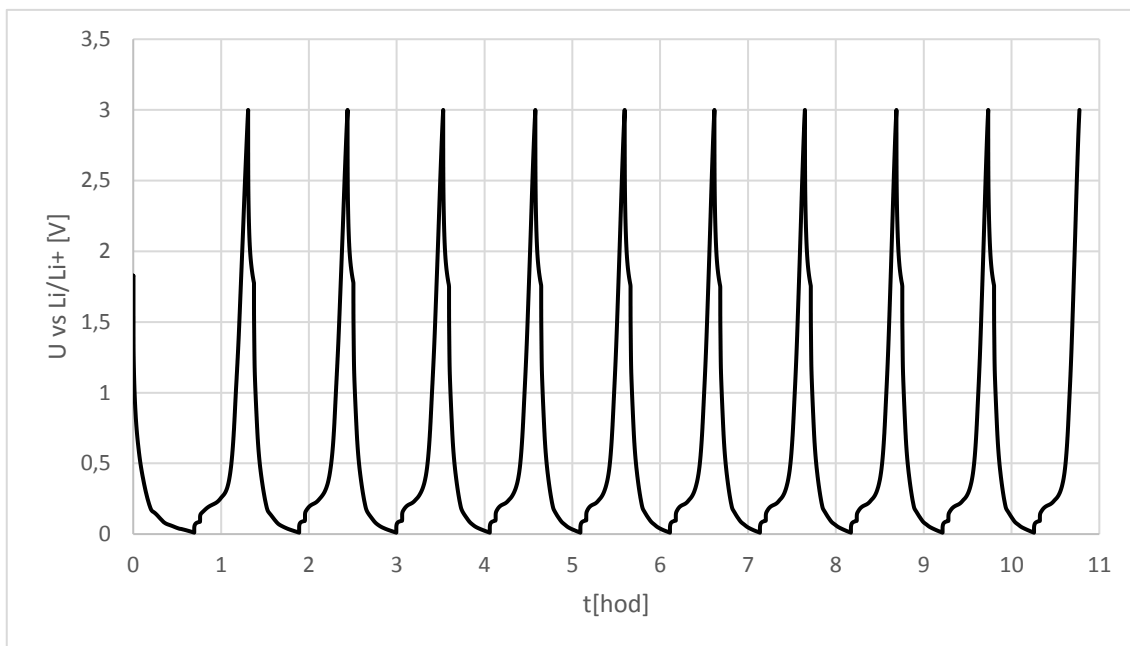
Obr. 5-9 Nabíjacia a vybíjacia charakteristika pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H

inicializačný cyklus	nabíjacia kapacita [mAh/g]	vybíjacia kapacita [mAh/g]	nevratná kapacita [mAh/g]	kolumbická účinnosť [%]	nevratná kapacita [%]
1	441,47	227,14	214,34	51,45	48,55
2	254,55	223,32	31,23	87,73	12,27

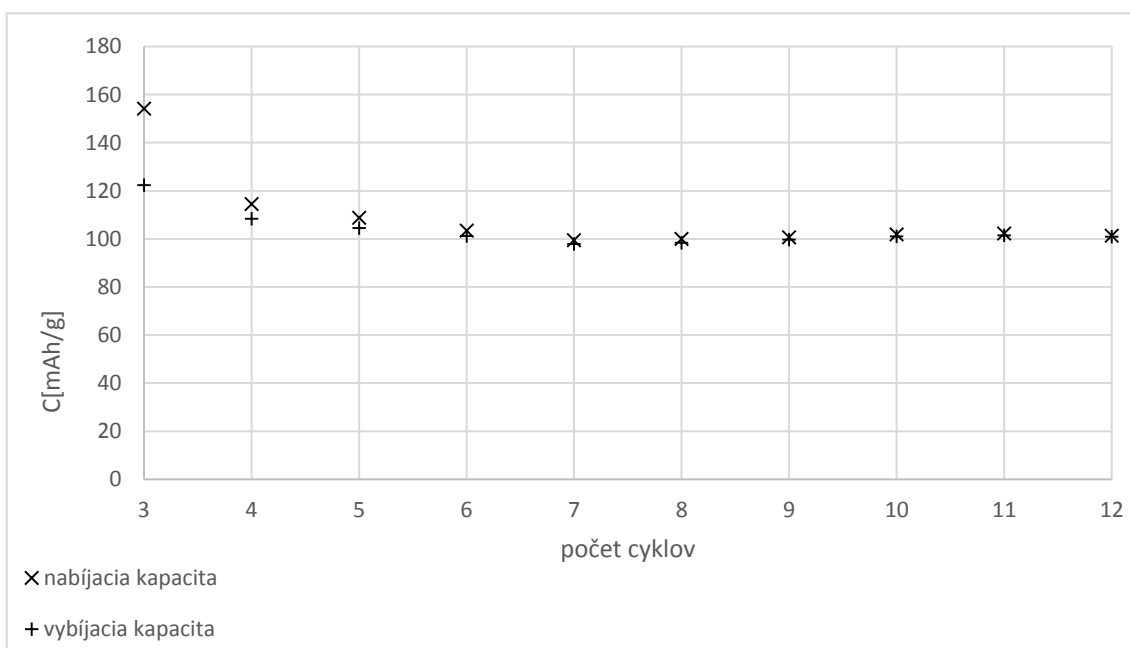
Tab. 5-3 Hodnoty kapacít a účinnosti pre prvé dva cykly GCPL 0,2C prírodného grafitu 280H

cyklus	nabíjacia kapacita [mAh/g]	vybíjacia kapacita [mAh/g]	nevratná kapacita [mAh/g]	kolumbická účinnosť [%]	nevratná kapacita [%]
3	154,10	122,38	31,72	79,41	20,59
4	114,54	108,41	6,14	94,64	5,36
5	108,80	104,50	4,30	96,05	3,95
6	103,37	101,14	2,23	97,84	2,16
7	99,42	97,89	1,53	98,46	1,54
8	99,97	98,38	1,60	98,40	1,60
9	100,62	99,71	0,91	99,10	0,90
10	101,79	101,01	0,78	99,24	0,76
11	102,19	101,37	0,82	99,20	0,80
12	101,36	100,86	0,51	99,50	0,50

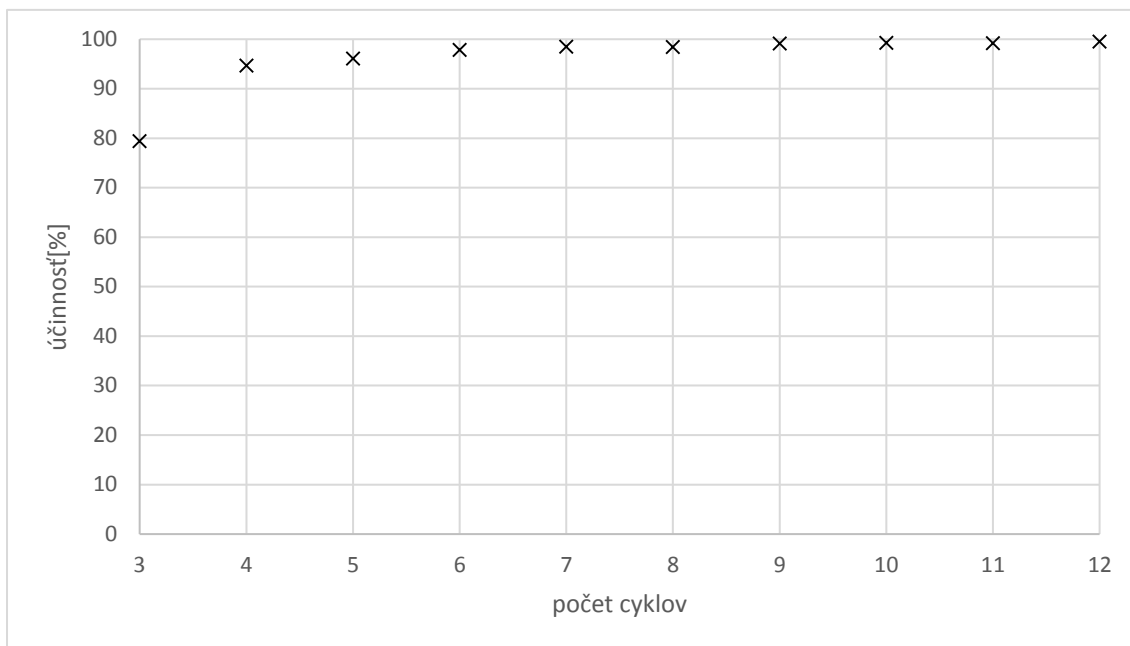
Tab. 5-4 Hodnoty kapacít a účinnosti pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H



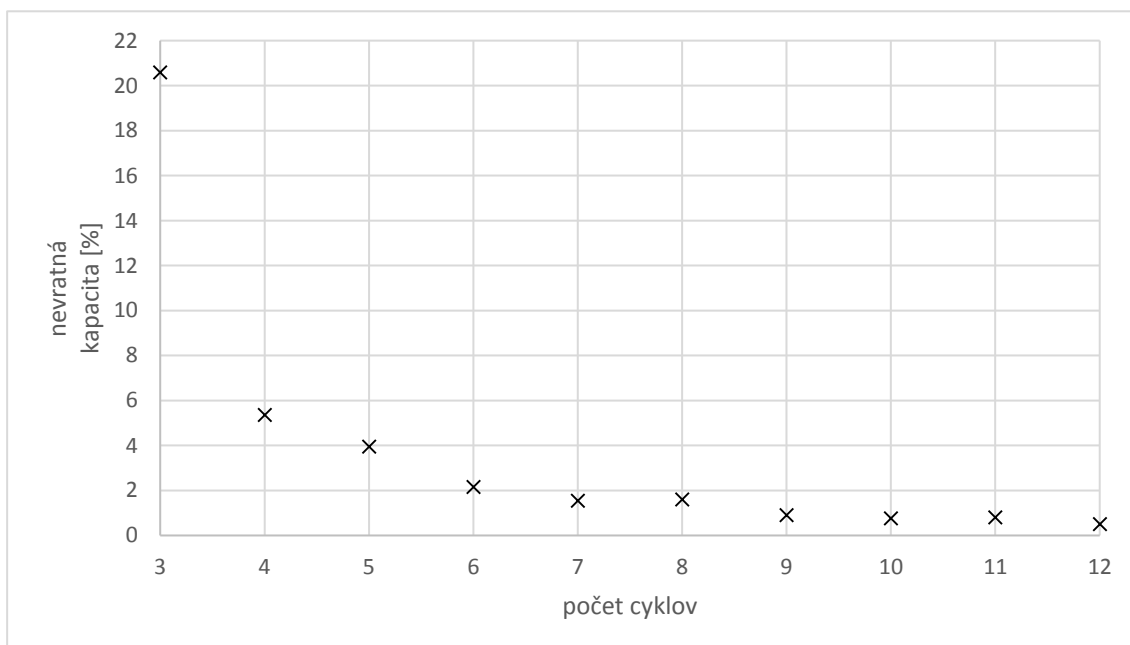
Obr. 5-10 Časová závislosť napätia článku pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H



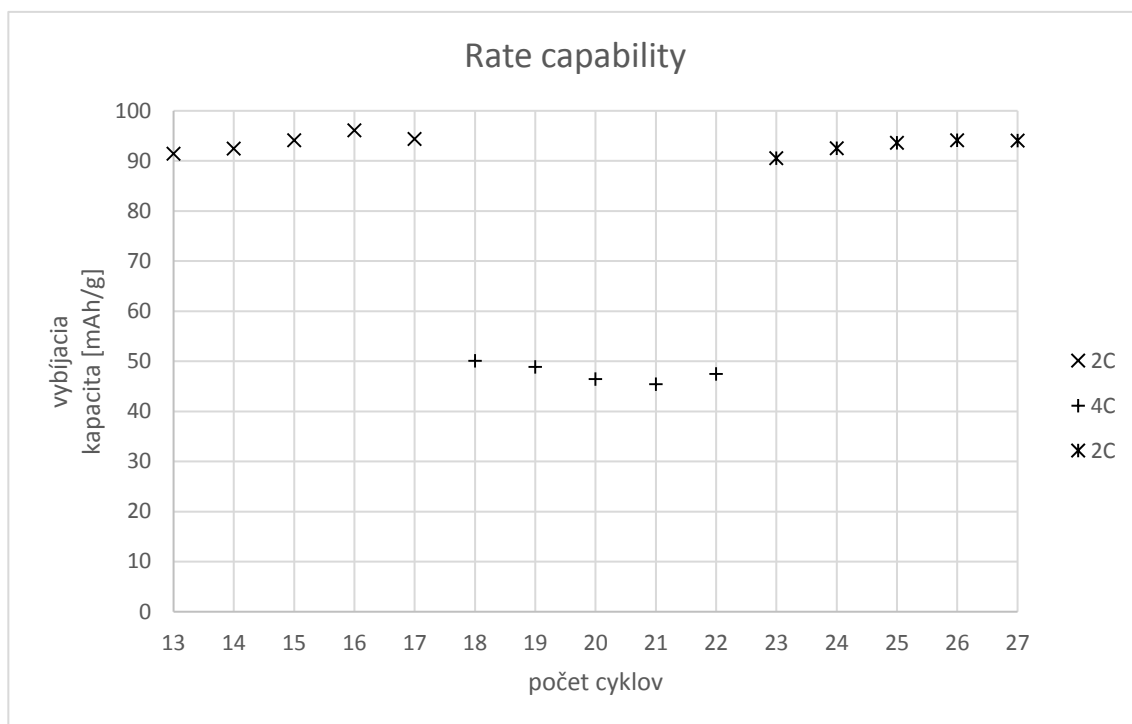
Obr. 5-11 Nabíjacia a vybíjacia kapacita pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H



Obr. 5-12 Kolumbická účinnost' pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H



Obr. 5-13 Nevratná strata kapacity pre 10 cyklov GCPL 1C prírodného grafitu 280H



Obr. 5-14 Rate Capability prírodného grafitu 280H

6. ZHODNOTENIE

6.1 Expandovaný grafit 3775

Expandovaný grafit 3775 dosiahol po druhom cykle GCPL pri prúde 0,2C vybíjajúcu kapacitu 645mAh/g. Pri zvýšení prúdu na 1C po 12. cykle došlo ku poklesu kapacity na 470mAh/g. Počas prvého inicializačného cyklu expandovaného grafitu 3775 došlo ku nevratnej strate kapacity 42% čo je menej ako v prípade prírodného grafitu ktorý dosiahol 48,6%. Je to mierne paradoxné, pretože expandovaný grafit s vyššou mernou plochou by mal podliehať tvorbe väčšieho množstva vrstvy SEI, ktorá sa vyznačuje stratou lítia v inicializačných cykloch článku. Maximálnu kolumbickú účinnosť som dosiahol 99,5%, pričom nevratnú stratu kapacity pod 1% som dosiahol po štvrtom cykle.

6.2 Prírodný grafit 280H

Prírodný grafit 280H dosiahol po druhom cykle GCPL pri prúde 0,2C vybíjajúcu kapacitu 223mAh/g. Po zvýšení prúdu na 1C došlo ku výraznejšiemu poklesu kapacity na 101mAh/g ako v prípade expandovaného grafitu 3775. Počas prvého inicializačného cyklu došlo ku nevratnej strate kapacity 48,6%. Tretí cyklus vykazoval vysokú nevratnú stratu kapacity 20,6%, ktorá značí potrebu ešte jedného inicializačného cyklu pre spoľahlivé vytvorenie vrstvy SEI. Maximálnu kolumbickú účinnosť som dosiahol taktiež ako u expandovaného grafitu 3775 99,5%, pričom nevratnú stratu kapacity pod 1% som dosiahol po siedmom cykle.

6.3 Porovnanie

Počas GCPL cyklovania pri prúde 1C dosiahol expandovaný grafit 3775 voči prírodnému grafitu takmer päťnásobne vyššiu gravimetrickú kapacitu 470mAh/g oproti 110mAh/g. Kolumbickú účinnosť dosiahli oba materiály rovnakú 99,5%. Prírodný grafit 280H vykazoval v prvom inicializačnom cykle mierne vyššiu nevratnú stratu kapacity 48,6% oproti 42% expandovaného grafitu 3775.

7. ZÁVER

Bakalárska práca sa zaoberala operačným princípom a vlastnosťami lítium-iónovými akumulátormi a ich konvenčnými využitiami. Cieľom práce bolo vyhodnotenie elektrochemických vlastností zápornej elektródy z prírodného a expandovaného grafitu a ich porovnanie. Zhotovil som záporné elektródy z prírodného grafitu 280H a expandovaného grafitu 3775, ktoré som podrobil meraniam. Z nich som získal ich kapacitné a prúdové charakteristiky.

Merania expandovaného grafitu 3775 dosiahli požadované výsledky, kde merania zodpovedajú jeho teoretickým vlastnostiam. Jeho gravimetrická kapacita dosiahla hodnotu 470mAh/g po 10. cykle GCPL 1C, čím presiahla teoretickú kapacitu prírodného grafitu. Vysoká kapacita oproti prírodnému grafitu 280H je spôsobená väčšou mernou plochou, ktorej zodpovedajú namerané data z porozimetrie uvedené v prílohe C a D. Za jeho zvýšenú kapacitu je taktiež zodpovedná vytvorená vrstva SEI, ktorá sa počas vybíjania môže extrahovať a slúžiť ako zdroj iónov lítia. Jeho gravimetrická kapacita je síce vysoká, ale nevýhodou je veľká strata kapacity počas formovacích cyklov, ktorá dosiahla po prvom formovaní cykle 42%. Je to zapríčinené veľkou mernou plochou, vďaka ktorej dôjde ku tvorbe veľkého množstva vrstvy SEI, na ktorej tvorbe sa podieľa lítium, čím dôjde ku jeho strate a zníženiu kapacity.

Všeobecne je expandovaný grafit výhodný na použitie pre vysoké dodávané prúdy, pretože veľká plocha grafitu umožní väčší tok katiónov lítia. Jeho uplatnenie vidím pre použitie v elektronických vaperoch, kde je prioritou vysoký prúd pre dosiahnutie odparenia fajčiva.

Merania prírodného grafitu nedosiahli požadované výsledky. Nevratná kapacita v prvom formovaní cykle dosiahla vysokú hodnotu 48,6%. Typické hodnoty pre prírodný grafit sú v rozmedzí 25% - 30%. Počas merania došlo ku prudkému poklesu kapacity z 223mAh/g na 101mAh/g po 10. cykle GCPL 1C. Dosiahnutie týchto výsledkov mohlo byť spôsobené poruchami cely alebo dosiahnutím skratu vo vnútri článku.

Všeobecne výhodou prírodného grafitu oproti expandovanému je menšia nevratná strata kapacity. Nie je vhodný pre vysoké vybíjacie prúdy ako expandovaný grafit, pretože pri zvyšovaní prúdu dôjde ku značnému poklesu vybíjacej kapacity. Jeho uplatnenie vidím v spotrebnej elektronike, kde je vyšší dôraz na stálosť kapacity ako na vysoké dodávané prúdy, ktoré nie sú v tomto prípade smerodajným parametrom.

Z pohľadu budúceho výskumu by som sa zameral na vplyv lisovacích tlakov na elektrochemické vlastnosti materiálov. Zaujímavou alternatívou ku konvenčným materiálom sú hybridné materiály kombinujúce použitie expandovaného grafitu a zliatin kovov, umožňujúce vysokú kapacitu, pričom nedochádza ku veľkej rozťažnosti počas nabíjania. Technológie spojené s výskumom lítium-iónových akumulátorov umožňujú veľa kombinácii použitých materiálov a výrobných procesov.

8. BIBIOGRAFIA

- [1] SCROSATI, Bruno a Jürgen GARCHE. Lithium batteries: Status, prospects and future [online]. 2009 [cit. 2018-10-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309020564>
- [2] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Juang Tae LEE a Gleb YUSHIN. *Li-ion battery materials: present and future* [online]. 2015 [cit. 2018-10-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114004118>
- [3] ZUBI, Ghassan, Rudolfo DUFO-LÓPEZ, Monica CARVALHO a Guzey PASAOGLU. *The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives* [online]. 2018 [cit. 2018-10-22]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118300728>
- [4] WU, Yanan a Oichang PAN. *Sb@C/expanded graphite as high-performance anode material for lithium ion batteries* [online]. 2018 [cit. 2018-11-05]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881830481X>
- [5] *Vyznajte sa v smartfónoch – batérie, reproduktory a ostatný hardvér* [online]. In: . [cit. 2018-12-11]. Dostupné z: <https://techbox.dennikn.sk/temy/vyznajte-sa-v-smartfonoch-baterie-reproduktory-a-ostatny-hardver/>
- [6] *94 Year Old Inventor of Lithium Battery Invents a Better Battery!* [online]. In: . [cit. 2018-10-15]. Dostupné z: <https://thinkamericaradio.com/project/94-year-old-inventor-of-lithium-battery-invents-a-better-battery/>
- [7] *1.2V AA 2300 mAh Maxell Rechargeable NiMH Battery Tests* [online]. In: . [cit. 2018-11-15]. Dostupné z: <https://rightbattery.com/298-1-2v-aa-2300-mah-maxell-rechargeable-nimh-battery-tests/>
- [8] *Schematic representation of solid electrolyte interphase layer formation on a silicon anode in a lithium silicon battery.* [online]. In: . 2015 [cit. 2018-12-11]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SEI_layer_formation_on_silicon.svg
- [9] *Voltův sloup* [online]. 2015 [cit. 2018-10-05]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Volt%C5%AFv_sloup
- [10] *BAT-1V5-AA alkalická baterie* [online]. In: . [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://www.jablotron.com/sk/produkt/alkalicka-baterie-17/>
- [11] MATTHEY, Johnson. *Internal construction of a typical cylindrical cell* [online]. In: . 2015 [cit. 2018-12-05]. Dostupné z: <https://www.technology.matthey.com/article/59/1/4-13/>

- [12] MATHENY, Mitchell. *Ultrasonic Metal Welding for Lithium-Ion Battery Cells* [online]. In: . 2014 [cit. 2018-11-18]. Dostupné z: <https://ewi.org/ultrasonic-metal-welding-for-lithium-ion-battery-cells-2/>
- [13] MAREK, Jiří a Luděk STEHLÍK. *Li - akumulátory* [online]. 2004 [cit. 2018-10-14]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory>
- [14] Kaňa, M. Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 73 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich.
- [15] Tichý, J. Uhlíkové materiály pro elektrochemické zdroje elektrické energie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 50 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Vítěslav Novák.
- [16] Paulovics, P. Přírodní expandovaný a vločkový grafit jako záporná elektroda lithium-iontového článku .Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 91 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich.
- [17] Electrolytic Cells [online]. 2018 [cit. 2018-12-05]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells)
- [18] LI, Biao a Dingguo XIA. *Anionic Redox in Rechargeable Lithium Batteries* [online]. In: . 2017 [cit. 2019-5-15]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Anionic-Redox-in-Rechargeable-Lithium-Batteries.-Li-Xia/24365ef3e8745ae763ff4a21e4e37a7f805fdd46>
- [19] *LIFEPO AKUMULÁTOR 3,2V 20AH (LIFEPO4)* [online]. In: . 2019 [cit. 2019-5-15]. Dostupné z: <http://esku.cz/cs/baterie/59-lfp-akumulator-32-v-20-ah-lifepo4.html>
- [20] *Ausbury Carbons: 3775 Product Data Sheet* [online]. [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://www.asburystore.com/v/vspfiles/templates/174/pdf/3775.pdf>
- [21] MAREK, Jiří a Luděk STEHLÍK. *Primární články* [online]. 2004 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory>
- [22] MAREK, Jiří a Luděk STEHLÍK. *Elektrické akumulátory* [online]. 2004 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory>

Príloha A - Katalogový list prírodného grafitu 280H



Product Data Sheet 280H

General Product Description

	Min	Max	Target
%-325 Mesh (44 Micron)	98	100	☐
%Carbon (LOI)	96	100	☐

Type: Sri Lankan

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

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

Test Methods

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

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

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

Revision Level: ISSUE

Revision Date:

10/4/1993

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.

Asbury, New Jersey 08802

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

Príloha B - Katalogový list expandovaného grafitu 3775



Product Data Sheet 3775

General Product Description

	Min	Max	Target
%Carbon (LOI)	95	100	☐
%Moisture	0	1	☐
MT%50 (Microns)	5	10	☐
Surface Area m2/g	20		☒

Type: SURFACE ENHANCED FLAKE GRAPHITE

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	97.96
%Moisture	0.32
%Sulfur	0.07
%+325 Mesh (44 Micron)	0.01
%-325 Mesh (44 Micron)	99.99
MT%10 (Microns)	3.1
MT%50 (Microns)	8.04
MT%90 (Microns)	18.13
Surface Area m2/g	23.7

Test Methods

Carbon	E4-1
Microtrac	E3-5B
Moisture	E4-7
Sieve Analysis	E2-3
Sulfur	E4-9
Surface Area	E36/9

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

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

Revision Level: Revision 3

Revision Date: 4/27/2009

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

Príloha C - Data z porozimetrie prírodného grafitu 280H

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
Š1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

Analysis	Report
Operator: JH	Date:2018/11/17 Operator: JH
Date:2018/12/12	
Sample ID: Minda	Filename: sttn_A_20181116_1.qps
Sample Desc: Prirodni 1	Comment:
Sample weight: 1.2024 g	Sample Volume: 0.36771 cc
Outgas Time: 20.0 hrs	OutgasTemp: 300.0 C
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 273.0 K
Press. Tolerance:0.050/0.050 (ads/des) Equil time: 60/60 sec (ads/des) Equil timeout: 180/180 sec (ads/des)	
Analysis Time: 277.1 min	End of run: 2018/11/17 19:40:48 Instrument: Nova Station A
Cell ID: 3	

Data Reduction Parameters		
Adsorbate	Nitrogen	Temperature 77.350K
Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc
Relative	Volume @ STP Pressure	1 / [W((Po/P) - 1)]
	P/Po	cc/g
1.29868e-01	1.1773	1.0143e+02
1.54733e-01	1.2101	1.2103e+02
1.76893e-01	1.2431	1.3832e+02
2.03441e-01	1.2928	1.5807e+02
2.27741e-01	1.3386	1.7627e+02
2.52943e-01	1.3927	1.9451e+02
2.77966e-01	1.4576	2.1132e+02

BET summary
Slope = 743.907
Intercept = 5.993e+00
Correlation coefficient, r = 0.999712
C constant= 125.128

Surface Area = 4.644 m₂/g

Príloha D - Data z porozimetrie expandovaného grafitu 3775

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
Š1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

Analysis	Report
Operator: JH	Date:2018/11/19 Operator: JH
Date:2018/12/12	
Sample ID: Minda	Filename: sttn_A_20181119_1.qps
Sample Desc: Prirodni 3	Comment:
Sample weight: 0.4523 g	Sample Volume: 0.13832 cc
Outgas Time: 60.0 hrs	OutgasTemp: 300.0 C
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 273.0 K
Press. Tolerance:0.050/0.050 (ads/des) Equil time: 60/60 sec (ads/des) Equil timeout: 180/180 sec (ads/des)	
Analysis Time: 175.7 min	End of run: 2018/11/19 11:29:16 Instrument: Nova Station A
Cell ID: 1	

Data Reduction Parameters
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molec. Wt.: 28.013 Cross Section: 16.200 Å² Liquid Density: 0.808 g/cc

Relative	Volume @ STP Pressure P/Po	1 / [W((Po/P) - 1)] cc/g
1.50441e-01	6.2680	2.2605e+01
1.75598e-01	6.4892	2.6263e+01
2.00806e-01	6.7628	2.9727e+01
2.24982e-01	7.0330	3.3025e+01
2.48766e-01	7.3324	3.6134e+01
2.74984e-01	7.7000	3.9411e+01
2.98651e-01	8.0326	4.2415e+01

BET summary
Slope = 133.276
Intercept = 2.825e+00
Correlation coefficient, r = 0.999649
C constant = 48.181

Surface Area = 25.588 m²/g