



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ**  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY**

**MODIFIKACE MATERIÁLŮ PRO Kladné  
ELEKTRODY LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ**  
MODIFICATION OF CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION ACCUMULATORS

**DOKTORSKÁ PRÁCE**  
DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

Ing. TOMÁŠ KAZDA

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
SUPERVISOR

prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, Dr.Sc.

BRNO 2015

## Abstrakt

Tato dizertační práce je věnována studiu vlastností katodových materiálů pro lithno-iontové akumulátory. V teoretické části práce je uveden přehled katodových materiálů a stručný úvod do rozsáhlé problematiky lithno-iontových akumulátorů. V rámci práce byl stanoven jako cíl studium vlastností katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a jejich úprava pomocí dopování dalšími prvky. Tato práce byla následně rozšířena o studium nové generace vysokonapěťových katodových materiálů. U těchto materiálů byla studována syntéza jejich fyzikální a elektrochemické vlastnosti a vliv použitých elektrolytů na jejich elektrochemickou stabilitu. Dále se práce zaměřuje na vliv dopování těchto materiálů a vliv další části baterie tedy použitého separátoru na celkové elektrochemické vlastnosti těchto typů katodových materiálů. Výsledky dosažené během práce ukázali, že dopování katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  draslíkem a sodíkem vede k úpravě některých elektrochemických vlastností jako je stabilita při cyklování případně stabilita při vyšší zátěži a také k zlepšení stability katodového materiálu během jeho stárnutí. U vysokonapěťových materiálů se podařilo syntetizovat katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  ve srovnatelné i lepší kvalitě v porovnání se zahraničními pracovišti v obou jeho možných formách. Proces syntézy byl také sledován in-situ pomocí SEM mikroskopu, díky čemuž byla provedena jedinečná studie změn, které během syntézy tohoto materiálu probíhají. Byly také stanoveny nejvhodnější elektrolyty z pohledu stability při vysokém napětí, pro tento materiál, což je důležité pro jeho budoucí praktické použití. Dopováním tohoto materiálu pomocí chromu se povedlo zvýšit stabilitu a kapacitu jak při cyklování za normálních podmínek tak při cyklování při vyšší teplotě i při vyšší proudové zátěži. Byl také prokázán značný vliv použitých separátorů na celkové elektrochemické vlastnosti vysokonapěťových katodových materiálů, což by mohlo být velkým přínosem pro jejich praktické nasazení v budoucnu.

## Klíčová slova

Lithno-iontové akumulátory, katodové materiály, reakce z pevné fáze, vysokonapěťové katodové materiály,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , lithium

## Abstract

This doctoral thesis deals with properties of cathode materials for Lithium-Ion accumulators. The theoretical part consists of an overview of the cathode materials and a brief introduction into the very wide area of Lithium-Ion accumulators. The goal of this work was to study the  $\text{LiCoO}_2$  cathode material and to prepare some modifications of it by doping with other elements. This work was then extended with the study of the new generation of high-voltage cathode materials. The aim of this part was to study their synthesis, their physical and electrochemical properties and the influence of used electrolytes on their electrochemical stability. The work then focuses on the influence of doping these materials and the influence of another part of the battery – the separator – on the overall properties of these types of cathode materials. The results show that doping the  $\text{LiCoO}_2$  cathode material with sodium and potassium lead to an enhancement of some electrochemical properties as stability during cycling or stability at higher loads and also the long-term stability during aging is better. The  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  high voltage material was synthesized in both its forms in comparable or even better quality compared with the results from foreign laboratories. The synthesis process was watched in-situ by SEM, thanks to which a unique study of the ongoing changes during synthesis was done. Also the best suitable electrolytes for this material were identified from the viewpoint of stability at high voltages, which is important for the future practical use. Doping of the material with chromium resulted in better stability and capacity both during cycling at standard conditions and at higher temperature and load. A significant impact of the separators on the overall electrochemical properties of the cathode materials was proved, which could be a big benefit for their future usage.

## Key words

Lithium-ion accumulators, cathode materials, solid state reaction, high voltage cathode materials,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , lithium

## **Bibliografická citace**

KAZDA, T. *Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 229 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, Dr.Sc.



## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma „Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů.“ vypracoval samostatně pod vedením školitele dizertační práce prof. Ing. Jiřího Vondráka, Dr.Sc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 28. 08. 2015

.....  
Ing. Tomáš Kazda

## Poděkování

Děkuji vedoucímu dizertační práce prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za cílené vedení při plnění úkolů dizertační práce. Stejně tak děkuji i doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za cenné rady a podporu. Dále bych chtěl poděkovat za stáže, které jsem mohl s jejich pomocí absolvovat.

Děkuji Ústavu elektrotechnologie za poskytnutí prostoru a vybavení potřebného k realizaci cílů dizertační práce. Také bych chtěl poděkovat svým kolegům Ing. Ondru Čechovi a Ing. Petru Dvořákovi Ph.D., kteří mi pomohli především v začátcích mé práce se seznámením s problematikou týkající se lithno-iontových akumulátorů. Dále bych chtěl poděkovat kolegyni Andree Fedorkové Strakové za pomoc s technikou a přístupem k psaní článků. Děkuji i kolegovi Ing. Pavlu Čudkovi za přesčasové hodiny strávené při focení mých vzorků pomocí SEM mikroskopu. Stejně tak chci poděkovat svému kolegovi a kamarádu Bc. Ing. Jiřímu Tichému za jeho pomoc s korekcí veškerých mých anglicky psaných textů.

Také bych chtěl poděkovat lidem, které jsem poznal a pracovištím které jsem navštívil během svých stáží:

Prof. Vitu Di Notovi a jeho týmu za jejich dobré přijetí a cenné zkušenosti získané během stáže na Ústavu chemických věd na Univerzitě v Padově (Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli studi di Padova). Ivanovy a Maje za přátelství vzniklé během mé stáže.

Prof. Arnaldu Visintinovi a jeho týmu především Ritě Humana Ph.D. a Jorge Thomasovi Ph.D. za jejich vřelé přijetí a seznámení s jejich přístupem k práci i k životu během pobytů na Univerzitě v La Plata (Universidad Nacional de La Plata).

Prof. Pedru Gómez Romerovi a jeho týmu za jeho přijetí a umožnění plně využívat možnosti, které mi poskytoval Katalánský institut nanověd a nanotechnologií (Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia).

Také děkuji Československé mikroskopické společnosti a společnosti FEI za stipendium, které mi bylo uděleno a umožnilo mi účastnit se řady zahraničních konferencí. Současně děkuji společnosti FEI, že mi bylo umožněno realizovat experimenty s využitím jejich zařízení a také jejich zaměstnancům jmenovitě Tomáši Vystavělovi, Liboru Novákovi a Jaroslavu Stárkovi za jejich pomoc a trpělivost.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině bratrovi Milošovi, sestře Martině, svému otci a především své matce za jejich podporu a trpělivost během mého dlouhého studia.

Děkuji i všem lidem, které jsem zde přímo nejmenoval, ale kteří mě podporovali a byli mými přáteli.

Současně se omlouvám všem, kterým jsem nedostatečně věnoval čas z důvodu mého zabránění do řešení této práce.

## Acknowledgement

I should like to thank the supervisor of this thesis prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc. for goal-directed direction while doing the tasks of the doctoral thesis. I also thank doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc. for valuable advices and support. Then I would like to thank both of them for the internships I could do with their help.

I thank the Department of Electrical and Electronic Technology for the place and equipment needed for the realization of the goals of this thesis. I would like to thank my colleagues Ing. Ondřej Čech and Ing. Petr Dvořák, Ph.D. who helped me, especially in the beginnings of my work, to get familiar with the lithium-ion accumulators and the problems connected with them. My thanks go also to another colleague Andrea Fedorková Straková for her help with writing techniques and the approach to writing articles. I thank my colleague Ing. Pavel Čudek for his overtime hours spend taking photos of my samples with SEM. Then I thank my colleague and friend Ing. Bc. Jiří Tichý for his help with corrections of all my English texts.

I would also like to thank all the people I met and places where I worked during my internships:

Prof. Vito Di Noto and his team for their warm welcome and valuable experience gained during the internship at Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli studi di Padova. Ivan and Maja for the friendship which was born during my internship.

Prof. Arnald Visintine and his team, especially Rita Humana, Ph.D. and Jorge Thomas, Ph.D. for their warm welcome and sharing their approach to work and life during my internships at Universidad Nacional de La Plata.

Prof. Pedro Gómez Romero and his team for the acceptance and enabling me to fully use the possibilities of the Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia.

I also thank the Czechoslovak Microscopy Society and the FEI company for the scholarship which they granted to me and which helped me to attend many foreign conferences. At the same time I thank the FEI company that I could do experiments using their equipment and my thanks go to the employees of FEI, namely Tomáš Vystavěl, Libor Novák and Jaroslav Stárek for their help and patience.

Finally I would also like to thank my family – my brother Miloš, sister Martina, my father and especially my mother for their support and patience during my long study years.

Thanks to all the people who are not named here but they supported me and were my friends.

And at the same time I apologize to all those for whom I did not have so much time because I was too engrossed in this work.

# Obsah

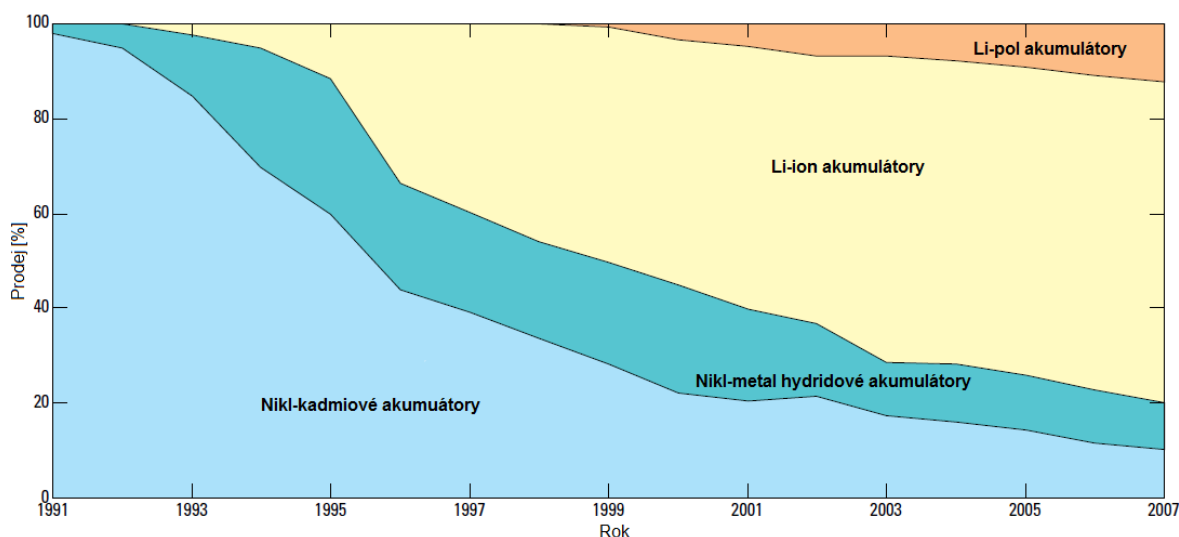
<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Základní seznámení s problematikou baterií</b>	<b>4</b>
2.1	Primární články	5
2.2	Sekundární články	10
<b>3</b>	<b>Lithno-iontové akumulátory</b>	<b>15</b>
3.1	Interkalační proces, základní složení a funkce lithno-iontových akumulátorů	15
3.2	Současné katodové materiály (I. /II. generace)	18
3.2.1	Katodový materiál $\text{LiCoO}_2$	18
3.2.2	Katodový materiál $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	20
3.2.3	Katodový materiál $\text{LiFePO}_4$	22
3.2.4	Katodový materiál $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	24
3.3	Katodové materiály další generace	26
3.3.1	Vysokonapěťový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	28
3.3.2	Vysokonapěťový materiál $\text{LiCoPO}_4$	33
3.3.3	System lithium – síra	34
<b>4</b>	<b>Cíle dizertační práce</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>39</b>
5.1	Použité elektrochemické měřicí metody a použité zařízení	39
5.1.1	Cyklická voltametrie	39
5.1.2	Galvanostatické cyklování	40
5.1.3	Elektrochemická impedanční spektroskopie	40
5.2	Použité strukturální analýzy	49
5.2.1	Rentgenová difrakce (XRD)	49
5.2.2	Termogravimetrie (TGA)	49

5.2.3	Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	49
5.2.4	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) a Energodisperzní analýza rentgenového záření (EDS).....	50
5.2.5	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	50
5.2.6	In-situ ESEM hot stage.....	51
5.2.7	Elektronová paramagnetická rezonance (EPR).....	51
<b>5.3</b>	<b>Syntéza, studium a modifikace materiálů na bázi LiCoO<sub>2</sub></b> .....	<b>52</b>
5.3.1	Syntéza a charakterizace katodového materiálu LiCoO <sub>2</sub> .....	52
5.3.2	Vliv dopování LiCoO <sub>2</sub> pomocí draslíku na elektrochemické vlastnosti.....	63
5.3.3	Vliv dopování LiCoO <sub>2</sub> pomocí sodíku na elektrochemické vlastnosti.....	78
5.3.4	Vliv dopování draslíkem na dlouhodobou stabilitu materiálu LiCoO <sub>2</sub> .....	88
5.3.5	Shrnutí kapitoly – Syntéza, studium a modifikace materiálů na bázi LiCoO <sub>2</sub> .....	103
<b>5.4</b>	<b>Syntéza a studium vlastností vysokonapěťového materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> a jeho modifikace</b> .....	<b>105</b>
5.4.1	Syntéza materiálu LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> .....	105
5.4.2	Elektrochemická charakterizace materiálu LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> .....	119
5.4.3	Fyzikální charakterizace materiálu LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> .....	124
5.4.4	Porovnání forem materiálu LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> .....	142
5.4.5	Dopování materiálu LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> pomocí Cr.....	150
5.4.6	Studium vlivu použitých elektrolytů na vlastnosti vysokonapěťových katodových materiálů .. .....	162
5.4.7	Dopování materiálu LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> pomocí Sc.....	171
5.4.8	Vliv použitých separátorů na vlastnosti vysokonapěťových katod materiálů.....	179
5.4.9	Shrnutí kapitoly – Syntéza a studium vlastností vysokonapěťového materiálu LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> a jeho modifikace.....	187
<b>6</b>	<b>Závěr</b> .....	<b>189</b>
<b>7</b>	<b>Bibliografie</b> .....	<b>190</b>
<b>8</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b> .....	<b>203</b>

<b>9</b>	<b>Seznam obrázků</b>	<b>206</b>
<b>10</b>	<b>Seznam tabulek</b>	<b>217</b>

## 1 Úvod

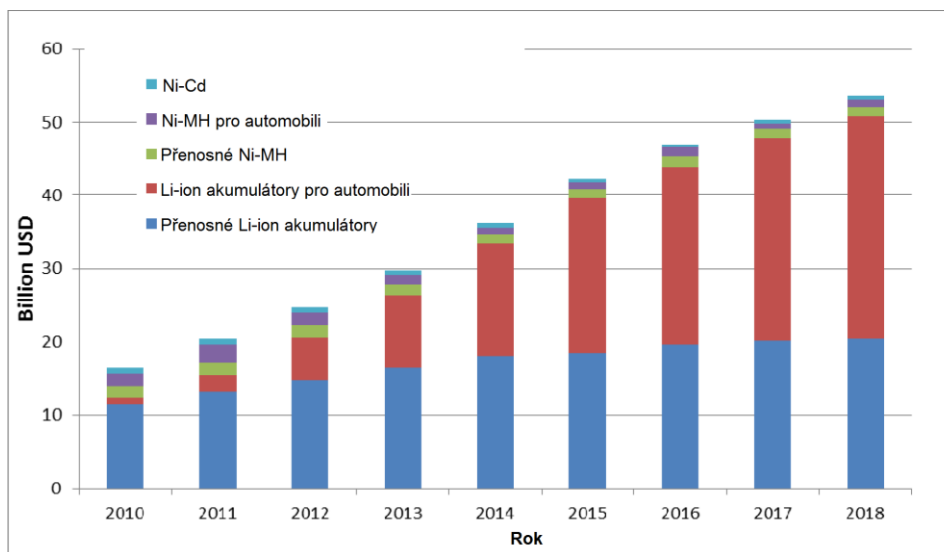
Ukládání elektrické energie je problematika, se kterou se v elektrotechnologii věda potýká od samého počátku a s ubíhajícím časem a rozvojem elektrických zařízení je tato problematika čím dál tím více důležitá. Od doby kdy byl sestaven první Voltův článek (1800), prošly akumulátory velkým vývojem přes olovené akumulátory (1859) k Ni-Cd akumulátorům (1899) a Ni-MH akumulátorům (1967) až po nové lithno-iontové akumulátory (1979), které se začali uplatňovat na počátku devadesátých let minulého století.[1] Spektrum využití lithno-iontových akumulátorů postupně roste s rostoucími nároky na množství dodávané energie a také díky postupnému zlepšování jejich vlastností, díky čemuž dochází k vytlačování další typů akumulátorů z trhu. Tento trend je dobře patrný na Obr. 1 kde vidíme, že od roku 1991 kdy byly poprvé nasazeny Li-ion akumulátory komerčně došlo k poklesu zastoupení prodaných Ni-Cd a Ni-MH na 20 % v roce 2007.[2]



Obr. 1: Zastoupení jednotlivých typů akumulátorů na celkovém prodeji.[2]

Podle dat z Japonského ministerstva Ministerstvo hospodářství, obchodu a průmyslu došlo k nárůstu výroby Li-Ion akumulátorů v Japonsku od roku 1995 do roku 2011 z 29,7 milionů kusů na 1,2 miliardy kusů akumulátorů.[3] Obdobně v roce 2011 bylo v Číně vyrobeno 2,97 miliardy kusů Li-Ion akumulátorů přičemž oproti roku předchozímu došlo k nárůstu produkce o 18,2 %.[4] Z těchto dat je patrné, že oblast vědy zabývající se výzkumem a vývojem lithno-iontových akumulátorů prochází v posledních letech prudkým rozvojem. Nejběžnější uplatnění v dnešní době nachází tento typ akumulátorů především v přenosných zařízeních, jako jsou holicí strojky, mobilní telefony, tablety a notebooky. Velký rozvoj také zažívají jako zdroje energie pro zdravotnictví a záložní zdroje energie. V posledních letech se staly také prakticky jediným typem akumulátorů používaných pro elektromobilitu, kdy se může využít plně jejich výhod v podobě nízké hmotnosti těchto akumulátorů v kombinaci s jejich vysokou kapacitou. V této oblasti se očekává v dalších letech velký rozvoj a předpokládá se, že velikost trhu s Li-Ion akumulátory pro automobilový

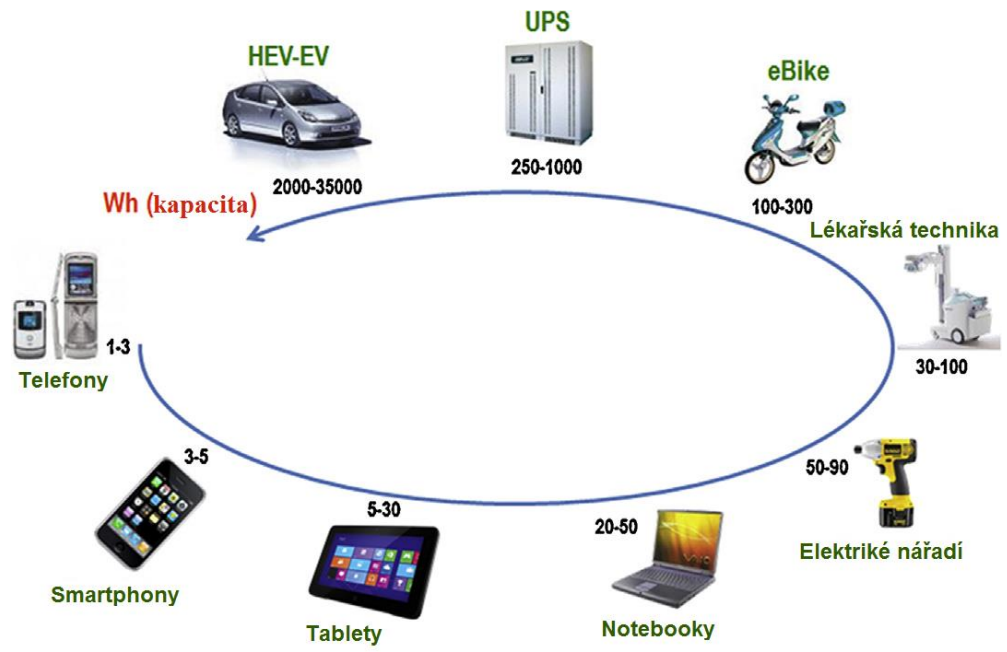
průmysl se do roku 2018 vyrovná velikosti trhu s Li-Ion akumulátory pro přenosná zařízení viz Obr. 2.[5]



Obr. 2: Zastoupení jednotlivých typů akumulátorů na celkovém prodeji.[5]

Dále se predikuje, že do roku 2025 dojde k nárůstu prodeje elektrických a hybridních vozidel až na 35 % z celosvětového počtu prodaných automobilů, takže by se dalo říci, že lithium bude benzinem pro 21. století.[6] Krom automobilového průmyslu se předpokládá také nárůst nasazení těchto baterií v leteckém průmyslu. Spektrum využití je tedy dosti široké a obdobně široké je i množství požadavků jak výkonových tak dalších, které jsou na tyto akumulátory kladeny, příklad použití a požadavky na kapacitu jsou znázorněny na Obr. 3. Z těchto informací je jasně patrné, že tlak na rozvoj v této oblasti vědy neustále roste. Existuje několik možností jak tyto nároky uspokojit a jednou z nich je snaha o optimalizaci vlastností jako je stabilita při cyklování, při vyšším zatížení nebo teplotní stabilita u dnes používaných katodových materiálů. Další možností je náhrada současných materiálů novými, které budou současné materiály překonávat co do dosažitelné kapacity, pracovního napětí, gravimetrické a volumetrické hustoty energie nebo stability při cyklování. Oběma těmito možnostmi se bude zabývat tato práce v následujících kapitolách i v samotné praktické části.





Obr. 3: Příklady použití Li-ion akumulátorů.[7]

## 2 Základní seznámení s problematikou baterií

Baterie tak jak je známe, jsou elektrochemickými zdroji elektrické energie. Z toho vyplývá, že v jednotlivých článcích, které jsou nejmenší stavební jednotkou baterie, dochází k řízené nebo samovolné chemické oxidačně-redukční reakci, při níž dochází k pohybu iontů přes iontově vodivý elektrolyt od jedné elektrody ke druhé a elektrony se současně pohybují vnějším obvodem.[8]

Jak vyplývá z předchozího odstavce základní stavební jednotkou baterie je článek, jednotlivé články se spojují do série nebo paralelně a tak vzniká celá baterie. Každý článek je složen ze tří základních částí – anody, katody a elektrolytu, který bývá často napuštěn v separátoru. Elektrody jsou složeny ze sběrače proudu takzvaného kolektoru, dále nosné mřížky, případně kovové folie, na nichž je nanášena aktivní hmota, která zajišťuje samotnou funkci baterie. Další nezbytnou částí baterie je elektrolyt, který zajišťuje pohyb iontů mezi elektrodami, přičemž může mít formu kapalnou, pevnou či gelovou. Nejčastěji se setkáváme s formou kapalnou, kdy elektrolyt je napuštěn do pórovitého separátoru, který odděluje jednotlivé elektrody a zabraňuje tedy jejich vzájemnému zkratu a jeho vysoká pórovitost zajišťuje dobrou průchodnost iontů mezi elektrodami.[8]

Samotné baterie se dají rozdělit do dvou skupin podle schopnosti vydat elektrickou energii pouze jednou, tedy nenabíjitelné neboli primární baterie a baterie, které je možno pomocí určitého procesu opětovně nabít, tedy sekundární. Tyto sekundární opětovně nabíjitelné baterie jsou označovány jako akumulátory.[8]

### *Seznam pojmů:*

**Baterie** – Zařízení skládající se z jednoho nebo řady elektrochemických článků, spojených dohromady, ve kterém dochází pomocí chemické reakce ke generaci výkonu. Mohou být dále rozděleny do kategorií jako primární (bez možnosti dobíjení) nebo sekundární (s možností nabíjení) systémy. [9]

**Anoda** – Elektroda, u které dochází k oxidaci tedy uvolňování elektronů. Negativní elektroda. Tato elektroda uvolňuje elektrony při vybíjení článků. [9]

**Katoda** – Elektroda, u které dochází k redukci tedy k přijímání elektronů. Pozitivní elektroda. Tato elektroda přijímá elektrony při vybíjení článků. [9]

**Záporná elektroda** – v případě sekundárního článku je při vybíjení anodou a při nabíjení katodou. Během vybíjení článku elektroda oxiduje a uvolňuje elektrony. V případě sekundárních článků existuje úzus označovat zápornou elektrodu jako anodu. [9]

**Kladná elektroda** – v případě sekundárního článku je při vybíjení katodou a při nabíjení anodou. Během vybíjení článku se elektroda redukuje a přijímá elektrony. V případě sekundárních článků existuje úzus označovat kladnou elektrodu jako katodu. [9]

**Článek** – Jedna jednotka z baterie, obvykle se skládá z anody, katody, elektrolytu, separátoru a sběračů proudu. [9]

**Interkalační sloučenina** – Původně byl tento název určen konkrétně pro vrstvené struktury, které umožňují vložení iontů nebo molekul do van der Welsovy mezery, ale nyní je běžně používá pro jakékoliv struktury, které umožňují reakci pomocí topotactického vkládání. U materiálů pro lithno-iontové baterie se to týká konkrétně sloučenin, které umožňují vložení iontů lithia, jako je například grafit (používaný jako anoda) nebo  $\text{LiCoO}_2$  (používaný jako katoda). [9]

**Kapacita** – Vyjadřuje množství náboje, které je schopna baterie pojmout, většinou vyjádřena jako mAh nebo Ah. Závisí na velikosti baterie a její chemii. Jmenovitá kapacita závisí také na použitém proudu. [9]

**Specifická kapacita** – Množství náboje na jednotku hmotnosti aktivního materiálu, kterou elektroda baterie obsahuje, často vyjádřeny jako mAh/g. Jedná se o základní vlastnost materiálu, jež závisí na jeho chemii a struktuře. [9]

**Energetická hustota a specifická hustota energie** – Energie na objem nebo hmotnost materiálu nebo zařízení, často vyjádřeno jako Wh/L nebo Wh/kg. Tato energie je výsledkem napětí článku a kapacity na jednotku objemu nebo hmotnosti. [9]

**Výkonová hustota a specifická výkonová hustota** – Výkon na jednotku objemu nebo hmotnosti, často vyjádřený jako W/L nebo W/kg. Výkon je závislý na proudu a provozním napětí. To je určeno použitými materiály elektrod a konstrukcí akumulátoru. [9]

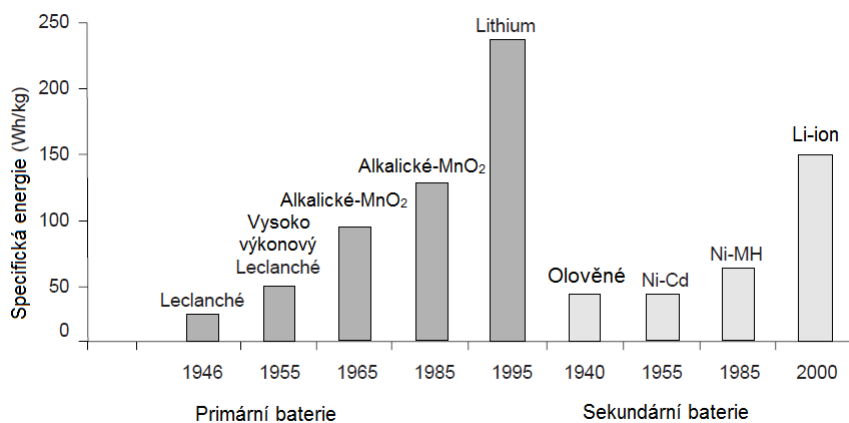
**SEI vrstva (Solid electrolyte interface)** – Velmi tenká (nanometrická) vrstva, vytvořená na povrchu lithia nebo lithiovaném grafitovém povrchu, která se vytváří po reakci s určitými druhy elektrolytických roztoků. SEI je zvláštní druh reakční vrstvy, která je iontově vodivá, ale elektronově izolační. To pasivuje elektrody, aby se zabránilo další reakci s elektrolytickým roztokem, a umožňuje vratný provoz zařízení. [9]

**Topotactická transformace** – Transformace v krystalové mřížce zahrnující posunutí nebo výměny atomů, při zachování základní strukturu. [9]

## 2.1 Primární články

Tyto baterie jak již bylo zmíněno, není možno opakovaně dobíjet a jsou tedy určeny pouze na jedno použití a následně se likvidují. Většina těchto baterií se vyrábí ve formě válcových nebo plochých knoflíkových baterií. Velká část primárních baterií je vyrobena ve formě takzvaných “suchých článků“ ve kterých je elektrolyt obsažen v absorpčním materiálu oddělujícím elektrody. Výhodou primárních baterií je jejich nízká cena, trvanlivost, vysoká hustota energie a prakticky nulová nutnost údržby. Svoje uplatnění nachází v přenosných elektrických zařízeních, hračkách, osvětlení, zálohování pamětí, hodinkách a také speciálních vojenských aplikacích. [8]

Typickými zástupci primárních akumulátorů jsou zinkové primární články (Leclanchéova baterie, Zinkochloridová baterie, Alkalická baterie) a primární lithiové baterie. Tyto baterie se liší svým chemizmem, pracovními potenciály a gravimetrickou hustotou energie. Nejstarším zástupcem této kategorie jsou Leclanchéovi baterie jejichž princip objevil roku 1866 Georges Leclanché. Novějším vylepšeným typem této baterie je zinkochloridová baterie. Jedná se o upravenou verzi Leclanchéovi baterie s odlišným typem elektrolytu. Novější technologií jsou alkalické baterie, které byly objeveny v roce 1899 a nejnovějším typem primárních baterií jsou baterie lithiové objevené v roce 1970, tyto primární baterie dosahují nejvyšších hodnot gravimetrické hustoty energie.[8]

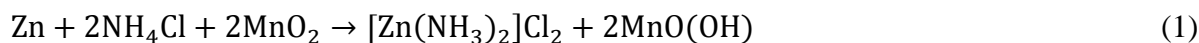


Obr. 4: Růst gravimetrické hustoty energie s technologiemi primárních a sekundárních baterií.[8]

### Leclanchéova baterie

Je nejstarším typem masivně komerčně využívaných baterií. Od roku 1866 kdy byla vynalezena, se stala velmi rozšířeným typem baterie známé prakticky každému člověku, včetně typického jevu spojeného s koncem života tohoto typu baterie a to vytečení elektrolytu. Tento typ baterie se skládá z kladné elektrody tvořené směsí MnO<sub>2</sub> (oxid manganitý neboli burel), grafitu a sazí, jako elektrolyt slouží NH<sub>4</sub>Cl (chlorid amonný). Záporná elektroda je tvořena kovovým zinkem, který slouží současně jako vnější vrstva baterie. Jako separátor je v tomto případě nejvíce používán speciální papír pokrývající stěny zinkové záporné elektrody a jako proudový sběrač slouží uhlíkový hřeb zalisovaný do katodové směsi. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že zinková elektroda sloužící současně jako obal baterie se v průběhu života spotřebovává a může dojít k vytvoření díry v povrchu baterie a následnému vytečení elektrolytu. Tomuto jevu se dá zabránit přidáním HgCl<sub>2</sub> (chlorid rtuťnatý) do separátoru. Tento materiál je však značně toxický, takže je tento postup dnes zakázán. Jmenovité napětí tohoto typu baterie je 1,5 V. [8]

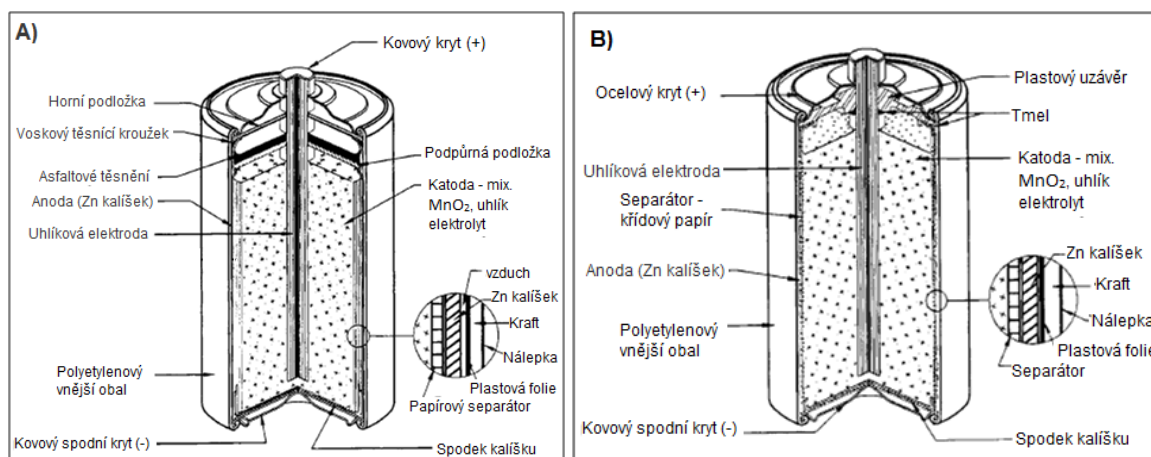
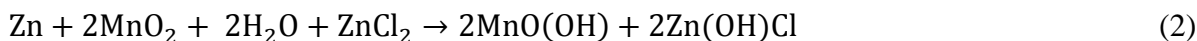
Celková elektrochemická reakce probíhající v Leclanchéově článku:



## Zinkochloridová baterie

Jedná se o baterii vycházející ze systému Leclanchéova článku, jeho uspořádání je prakticky totožné, jen došlo k výměně elektrolytu. Elektrolyt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , byl nahrazen mírně kyselým elektrolytem s  $\text{ZnCl}_2$  (chlorid zinečnatý). Tato náhrada má za následek snížení rizika úniku elektrolytu a tedy prodloužení doby, po kterou může být tato baterie skladována. Nevýhodou je vyšší cena těchto baterií. Jmenovité napětí tohoto článku je opětovně 1,5 V.[8]

Celková elektrochemická reakce probíhající v zinkochloridové baterii:



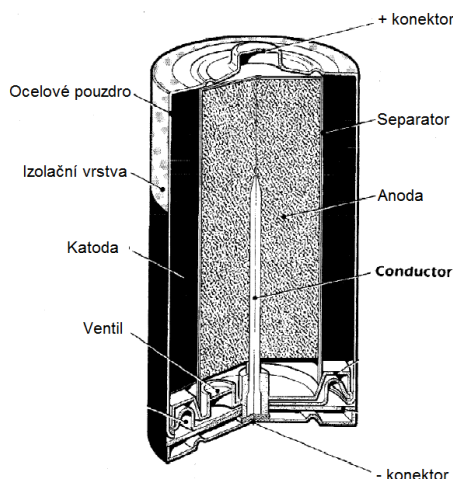
Obr. 5: Strukturální uspořádání **A)** Leclanchéovy a **B)** Zinkochloridové baterie.[8]

## Alkalická baterie

Jedná se v porovnání s předchozími dvěma typy baterií o novější typ primárních baterií, který se začal objevovat na trhu na začátku šedesátých let. Tyto baterie, se postupně staly, na úkor zinkochloridových baterií, dominantním typem primárních baterií na trhu. Jmenovité napětí těchto baterií je opětovně 1,5 V, ale jejich konstrukce je oproti zinkochloridové a Leclanchéova baterii odlišná. Obal baterie tvoří poniklovaná nádoba, do které je zalisován materiál kladné elektrody grafit a  $\text{MnO}_2$ , poté následuje separátor záporná elektroda tvořená práškovým zinkem do kterého je vložen ve středu baterie ocelový hřeb, který slouží jako proudový sběrač. Jako elektrolyt u tohoto typu primární baterie slouží alkalický elektrolyt s  $\text{KOH}$  (hydroxid draselný). Výhoda tohoto typu primární baterie je, díky uspořádání a odlišnému chemizmu, zabránění riziku vytečení elektrolytu, což prodlužuje životnost baterie, dále má tento typ primární baterie vyšší hustotu energie, vyšší rozměrovou stabilitu a menší vnitřní odpor, což vede k zvýšení hodnoty maximální proudové zátěže. Nevýhodou alkalických baterií je vyšší cena.[8][10]

Celková elektrochemická reakce probíhající v alkalické baterii:

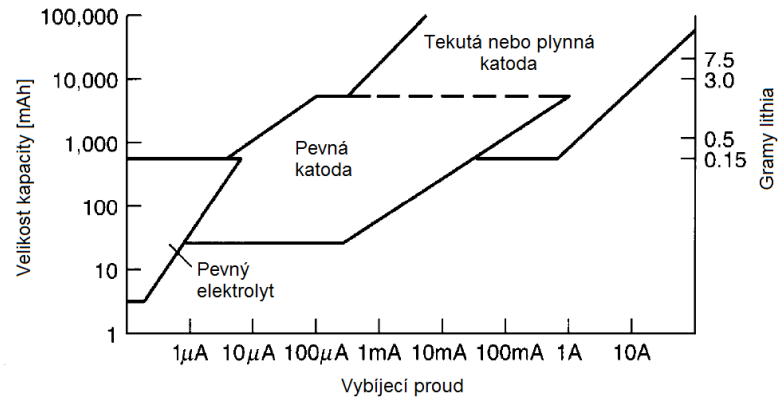




Obr. 6: Strukturální uspořádání Alkalické Baterie.[10]

### Lithiová primární baterie

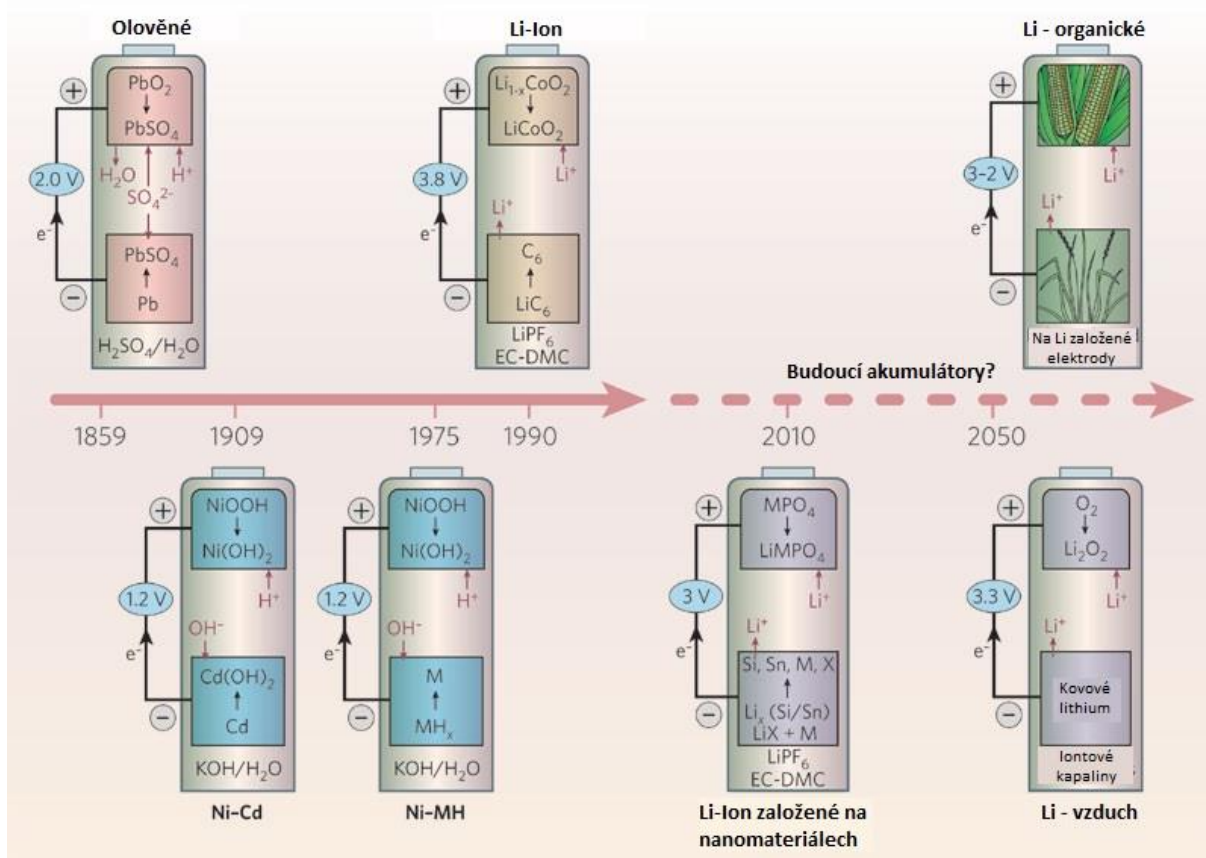
Nejnovějším zástupcem primárních baterií jsou lithiové primární baterie. Tyto baterie se začaly komerčně používat na začátku sedmdesátých let v armádních aplikacích, především díky jejich vysoké energetické hustotě vázané na využití kovového lithia jako záporné elektrody, to však snižuje jejich bezpečnost díky vysoké reaktivnosti tohoto kovu, což v případě armádního využití šlo systémově vyřešit. Existují v mnoha tvarech a velikostech od několika mAh po desítky tisíc Ah. Byť je tento typ primárních baterií výkonnější než alkalické baterie a je využíván především v záložních zdrojích energie pro paměti, v kalkulačkách, hodinkách a vojenské technice, nedosahuje dominantní pozice na trhu díky vyšší ceně v porovnání s alkalickými akumulátory a jistým rizikům spojeným s využitím kovového lithia.[8] To je vidět i na datech z výroby primárních baterií v Japonsku, kdy v roce 1993 tvořil lithiové primární baterie 11,9 % z celkového počtu vyrobených primárních baterií. V následujících letech díky rozšiřování jejich uplatnění docházelo k nárůstu jejich podílu na trhu a v roce 2004 tvořili 26,6 % v Japonsku vyrobených primárních baterií, v následujících letech už k dalšímu rapidnímu nárůstu nedocházelo a jejich zastoupení zůstává přibližně stejné, což je patrné při porovnání s daty v roce 2014, kdy byl jejich podíl na vyrobených primárních bateriích 30 %.[3] Pod názvem primární lithiové baterie je široká škála typů baterií využívajících vždy kovové lithium jako zápornou elektrodu, ale s různými typy katod a elektrolytů. Tyto primární lithiové baterie by se však daly rozčlenit do tří základních skupin a to s rozpustnou katodou (katoda je tekutá), u kterých se využívá jako katodový materiál  $\text{SOCl}_2$  (Chlorid thionylu) a  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (Chlorid sulfurylu) a organické i anorganické elektrolyty. Jsou určeny pro vyšší výkony a vyrábí se ve velikostech od jednotek po desítky tisíc Ah. Další skupinou jsou primární lithiové baterie s pevnou katodou. Jako katoda se kupříkladu využívá  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Oxid vanadičný),  $\text{MnO}_2$  nebo  $\text{CuS}$  (Sulfid měďnatý) v kombinaci s organickými elektrolyty. Tyto primární baterie jsou určeny pro malé výkony a vyrábí se ve velikostech od desítek mAh po desítky Ah. Posledním typem primárních lithiových baterií jsou baterie s pevným elektrolytem určené pro velmi malé výkony. Vyrábí se ve velikostech od jednotek mAh po stovky mAh. Jako katoda se využívá  $\text{I}_2$  (Jod) nebo  $\text{PbI}_2$  (Jodid olovnatý). Tento typ má z uvedených tří nejvyšší vlastní životnost a to v rozmezí 10-25 let.[8][10]



Obr. 7: Rozdělení typů primárních lithiových baterií.[8]

## 2.2 Sekundární články

Sekundární články neboli akumulátory jsou stejně jako články primární elektrochemickým zdrojem elektrické energie. Hlavním rozdílem při porovnání s články primárními je možnost opětovného nabití akumulátoru po jeho vybití, tedy možnost opětovného přijetí elektrické energie z vnějšího zdroje, jež se následně akumuluje v elektrodách jako energie chemická. Během nabíjení a vybíjení akumulátoru dochází v jeho elektrodách ke změnám chemického složení stejně jako u primárních baterií, ale v případě akumulátorů je tato chemická reakce po přiložení vnějšího napětí vratná. Technologie akumulátorů se rozvíjí stejně jako v případě primárních baterií více než sto let, přičemž nejstarším zástupcem této kategorie je olověný akumulátor objevený Gastonem Plantém v roce 1859. V současné době jsou akumulátory používány ve velké škále aplikací, od malých akumulátorů v počítačích nebo telefonech, přes startovací baterie v automobilovém průmyslu, stejně jako pro pohon hybridních a elektrických vozidel, až po velké stacionární akumulátory určené ke skladování přebytečné energie dodávané do sítě. Hlavními zástupci této kategorie jsou Olověné akumulátory, Nikl-kadmiové akumulátory, Nikl-metalhydridové akumulátory a Lithno-iontové akumulátory.[1][8][11] Do budoucna se počítá s rozvojem nových typů lithno-iontových akumulátorů dalších generací, jako jsou vysokonapěťové lithno-iontové akumulátory, akumulátory lithium-síra nebo akumulátory lithium-vzduch. Postupný vývoj akumulátorů v čase včetně odhadovaných budoucích systémů je naznačen na Obr. 8.[12]



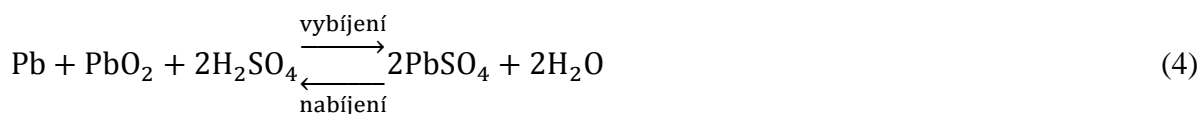
Obr. 8: Současný a předpokládaný vývoj akumulátorů v čase včetně naznačeného chemizmu.[12]



## Olověný akumulátor

Jedná se o nejstaršího zástupce spadajícího do kategorie akumulátorů, od jeho objevení uplynulo již 156 let. Byť je tento typ akumulátoru na trhu již velmi dlouhou dobu, zaujímá na trhu v určitých oblastech těžko nahraditelnou pozici, například v oblasti startovacích akumulátorů, co vyplývá z jeho schopnosti dodávat vysoké rázové proudy, další jeho výhodou je velká spolehlivost v širokém rozsahu teplot, stejně tak jeho vysoká životnost a oproti novým typům akumulátorů, nízká pořizovací cena a také jejich snadná recyklace. Nevýhodami olověného akumulátoru jsou nízká gravimetrická (~ 40 Wh/kg) a volumetrická hustota energie (~ 70 Wh/l) vyplývající z použití elektrod na bázi olova a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (kyseliny sírové) jako elektrolytu. Jak již bylo zmíněno, kladná i záporná elektroda jsou založeny na bázi olova, v nabytém stavu tvoří kladnou elektrodu PbO<sub>2</sub> (oxid olovičitý) a zápornou elektrodu houbovité olovo Pb s vysokou porositou a tedy i vysokým měrným povrchem. Jmenovité napětí jednoho článku je 2 V. Při vybíjení dochází k přeměně kladné i záporné elektrody na PbSO<sub>4</sub> (síran olovnatý), přičemž souběžně dochází k ředění elektrolytu tvořeného kyselinou sírovou, která je v nabytém stavu přítomna v koncentraci ~ 37 %. Článek se považuje za vybitý, při dosažení napětí 1,75 V. Během nabíjení olověného akumulátoru, dochází k opačnému procesu, tedy PbSO<sub>4</sub> se mění na kladné elektrodě zpět na PbO<sub>2</sub> a na záporné zpět na olovo, následkem čehož elektrolyt opět houstne.[8][11]

Proces nabíjení a vybíjení olověného akumulátoru popisuje souhrnná reakce:



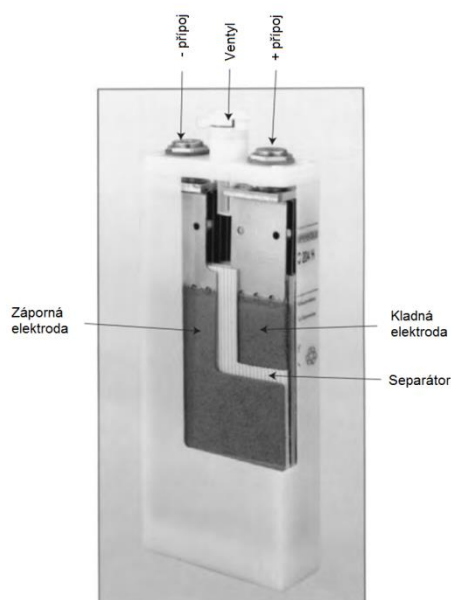
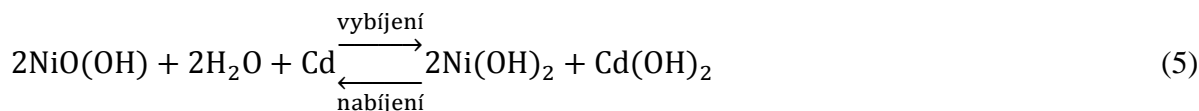
## Nikl-kadmiový akumulátor

Druhým nejstarším zástupcem komerčně rozšířených akumulátorů jsou nikl-kadmiové (Ni-Cd) akumulátory jež objevil v roce 1899 Waldmar Jungner ve Švédsku. Prvního komerčního nasazení se dočkaly v roce 1909, ale jejich velký rozmach nastal až po druhé světové válce. Jejich rozvoj pokračoval až do počátku devadesátých let, kdy je z jejich pozic na trhu začaly vytlačovat modernější nikl-metal hydridové (Ni-MH) akumulátory a později lithno-iontové akumulátory. Svoje uplatnění našli v oblasti přenosné elektroniky, jako jsou notebooky, mobilní telefony nebo akumulátorové nářadí, kde jsou využívány do dnes, tak ve stacionárních aplikacích jako jsou UPS nebo v armádě, letectví či lékařství. Jejich výhodou je, že gravimetrická hustota energie (~ 50 Wh/kg) a volumetrická hustota energie (~ 100 Wh/l) je o něco vyšší než v případě olověných akumulátorů, dalšími výhodami je vysoká spolehlivost a životnost, nízké nároky na údržbu a velký rozsah pracovních teplot přibližně od -40 °C do 60°C. Nevýhodami Ni-Cd akumulátorů pak jsou vyšší cena v porovnání s olověnými akumulátory, nižší jmenovité napětí 1,2 V, menší gravimetrická a volumetrická hustota energie v porovnání s novějšími typy akumulátorů, paměťový efekt a obsah jedovatého kadmia. Obsah kadmia je jedním z hlavních důvodů proč se od těchto akumulátorů ustupuje i z důvodů legislativních omezení například v rámci EU se dle směrnice 2006/66/EC

se nebudou moci prodávat baterie s obsahem Cd vyšším než 0,002 % celkové hmotnosti od 31.12.2018.[1][8][13]

Ni-Cd akumulátor se skládá v nabitém stavu z kladné elektrody tvořené NiO(OH) (oxid hydroxidu nikelnatého) a záporné elektrody kterou tvoří kadmium. Jako elektrolyt se využívá KOH rozpuštěný ve vodě a napuštěný do separátoru, který odděluje elektrody. Během vybíjení se kadmium na záporné elektrodě mění na Cd(OH)<sub>2</sub> (hydroxid kademnatý) a na kladné elektrodě dochází ke změně NiO(OH) na hydroxid nikelnatý (Ni(OH)<sub>2</sub>). [8]

Proces nabíjení a vybíjení Ni-Cd akumulátoru popisuje souhrnná reakce:



Obr. 9: Struktura Ni-Cd akumulátoru.[8]

### Nikl-metal hydridový akumulátor

Ni-MH akumulátory jsou podstatně novějším typem akumulátorů než Ni-Cd, jejich vývoj byl započat v sedmdesátých letech minulého století za účelem nalezení adekvátní náhrady za Ni-Cd akumulátory, které obsahují jedovaté kadmium. Stejně jakou u Ni-Cd akumulátorů je jmenovité napětí Ni-MH článku rovno 1,2 V. V porovnání s Ni-Cd akumulátory mají Ni-MH akumulátory přibližně dvojnásobnou hodnotu gravimetrické hustoty energie (~ 100 Wh/kg) i volumetrickou hustotu energie (~ 240 Wh/l). Další jejich výhodou je jen nepatrně vyšší cena oproti Ni-Cd akumulátorům, absence paměťového efektu a jejich menší ekologická zátěž. Jejich nevýhodou je pak menší rozsah pracovních teplot a větší samovybíjení (15-25 % za měsíc) v porovnání s Ni-Cd akumulátory (10-15 % za měsíc). Struktura Ni-MH akumulátoru vychází z Ni-Cd akumulátoru, tedy kladná elektroda je

opětovně složena v nabitém stavu z NiO(OH) a jako elektrolyt je použit vodný roztok KOH. Oproti Ni-Cd akumulátorům je záporná elektroda tvořena kovovou slitinou, která je elektrochemicky aktivní a je schopna vázat a uvolňovat vodík. Jako slitina kovů se nejčastěji využívá LaCePrNdNiCoMnAl nebo VTiZrNiCrCoMnAlSn. Během vybíjení tedy dochází ke změně NiO(OH) na Ni(OH)<sub>2</sub> a k uvolňování vodíku vázaného na slitinu kovů.[8]

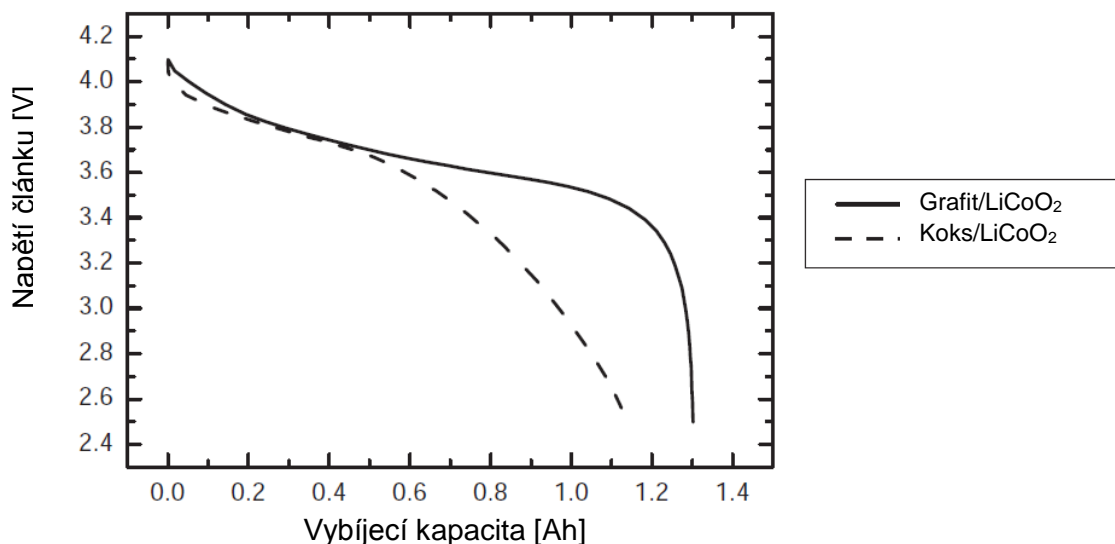
Proces nabíjení a vybíjení Ni-MH akumulátoru popisuje souhrnná reakce, kde M značí slitinu kovů a MH je slitina kovů s navázaným vodíkem.



### Lithno-iontové akumulátory

Nejnovějším zástupcem kategorie akumulátorů jsou lithno-iontové akumulátory. Jejichž prvotní vývoj byl zahájen v sedmdesátých letech minulého století. Hlavním důvodem zájmu o tento typ akumulátorů byla vysoká teoretická kapacita lithia (3829 mAh/g), jeho malá hustota a skutečnost že lithium je kovem s nejzápornějším potenciálem -3,04 V v Beketově řadě kovů. Tato kombinace vlastností tedy umožňuje sestavit akumulátor s velmi vysokou hustotou energie. V průběhu sedmdesátých let docházelo ve světě k prvním pokusům na poli vývoje lithno-iontových akumulátorů. V té době bylo využíváno čistého lithia jako anodového materiálu a TiS<sub>2</sub> (sulfid titaničitý) jako materiálu pro kladnou elektrodu tento koncept poprvé prezentoval v roce 1977 Whittingham. Nevýhoda tohoto konceptu bylo vytváření dendritů na povrchu lithia, které po určité době prorazily separátor a zkratovaly elektrodu.[1][14][15] Dalším velmi významným milníkem bylo objevení katodového materiálu LiCoO<sub>2</sub> (oxid kobalto lithný), tento objev učinil Goodenough v roce 1980, jako materiál anody bylo opětovně v jeho článku použito lithium.[16] Od objevení do uvedení tohoto katodového materiálu do praxe uplynulo více než deset let. V roce 1991 uvedla Japonská firma Sony první komerčně dostupný lithno-iontový akumulátor umístěný v mobilním telefonu stejné značky. Jednalo se o baterii, která využívala LiCoO<sub>2</sub> jako katodový materiál. Tato baterie fungovala na pracovním napětí 3,6 V. Jako materiál anody byl u této baterie využit ropný koks, díky kterému měla vybíjecí charakteristika této baterie typický skloněný tvar viz Obr. 10, výhodou tohoto materiálu byla kompatibilita s velkým množstvím elektrolytů včetně použitého PC (propylen-karbonát). Nevýhodou byla již zmíněná skloněná vybíjecí charakteristika díky využití ropného koksu, který má malou specifickou kapacitu 220 mAh/g a velkou nevratnou kapacitu 55 mAh/g. Tyto vlastnosti katody snižovaly kapacitu celého článku. Později byl tento materiál nahrazen MCMB uhlíkem (mezoporézní mikrostrukturovaný uhlík) s kapacitou ~300 mAh/g a nevratnou kapacitou ~20 mAh/g. Samostatný PC jako elektrolyt se přestal využívat z důvodu vytváření tlusté polymerní vrstvy SEI, docházelo k pronikání propylen karbonátu mezi vrstvy uhlíku a k následnému rozpadu grafitové struktury. Jako náhrada za propylen karbonát se začal používat například EC (ethylen-karbonát), DMC (dimethyl-karbonát) a DEC (diethyl-karbonát). Po odstranění těchto problémů rozvoji baterií

s katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$  nic nebránilo a tento materiál je v současné době nejvíce komerčně využívaným katodovým materiálem.[8][17] Další podrobnější popis vlastností jednotlivých v současnosti používaných katodových materiálů pro lithno-iontové akumulátory bude nastíněn v další kapitole.



Obr. 10: Porovnání vybíjecích charakteristik baterie na bázi  $\text{LiCoO}_2$  v závislosti na použitém anodovém materiálu.[8]

Lithno-iontové akumulátory, jak je patrné z předchozího textu, prošly za posledních přibližně třicet let prudkým rozvojem. Oproti akumulátorům olověným, Ni-Cd a Ni-MH přináší řadu výhod jako je velmi nízké samovybíjení (do 5 % za měsíc), žádný paměťový efekt a vyšší šetrnost k životnímu prostředí jelikož neobsahují olovo nebo kadmium. Další výhodou je vysoké napětí článků, které se povětšinou pohybuje ~ 3.7 V společně s jejich vysokou kapacitou mají lithno-iontové akumulátory přibližně trojnásobnou gravimetrickou i volumetrickou hustotu energie v porovnání s Ni-MH akumulátory. Nevýhodami tohoto typu akumulátorů je jejich menší teplotní rozsah použití a jistá specifika týkající se jejich užívání a údržby vázaná na specifické vlastnosti použitých materiálů. Lithno-iontové akumulátory jsou kupříkladu velmi citlivé na podbíjení a přebíjení akumulátoru, kdy může dojít k poškození elektrodových materiálů až k explozi akumulátoru, další nevýhodou je jejich vyšší cena v porovnání s ostatními jmenovanými typy akumulátorů.[8]

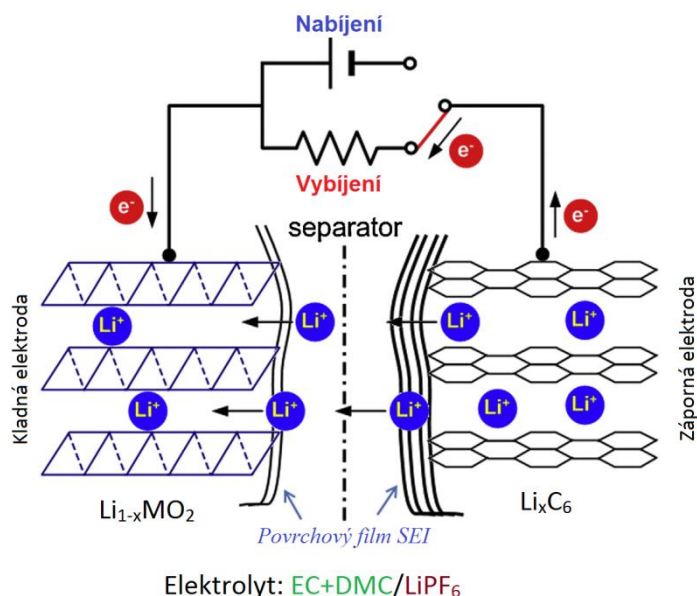
### 3 Lithno-iontové akumulátory

V této kapitole se seznámíme se základními principy funkce lithno-iontových akumulátorů a podrobně se zaměříme na jednotlivé typy v současnosti komerčně používaných katodových materiálů a jejich vlastnosti. V další části této kapitoly si blíže přiblížíme nové typy katodových materiálů a jejich vlastnosti, výhody a nevýhody v porovnání se současným katodovými materiály.

#### 3.1 Interkalační proces, základní složení a funkce lithno-iontových akumulátorů

Lithno-iontové akumulátory jsou elektrochemické zdroje energie, pracující s využitím interkalačního procesu. Interkalační proces u lithno-iontových akumulátorů probíhá na základě reverzibilního včleňování a vyjímání iontů lithia mezi materiálem katody a anody. Stejně jako jiné druhy akumulátorů jsou i lithno-iontové akumulátory tvořeny třemi základními částmi a to katodou, anodou a elektrolytem, přičemž materiály anody a katody jsou interkalačními látkami. Materiál katody je tvořen obvykle oxidy kovů s rozličnou strukturou, ze které jsou deinterkalovány případně do ní interkalovány ionty lithia. Tyto ionty, následně pomocí elektrolytu, který v tomto druhu akumulátorů slouží pouze k přenosu iontů, putují k anodě, která je tvořena grafitem nebo jinými uhlíkovými materiály, do jejichž vrstvené struktury jsou následně interkalovány, případně z ní deinterkalovány v závislosti na probíhajícím nabíjecím/vybíjecím procesu. Nabíjení a vybíjení baterie je tedy zajištěno pouze přechodem iontů z jedné elektrody do druhé z tohoto důvodu jsou v anglické literatuře tyto akumulátory označovány jako „rocking chair battery“, což by se dalo přeložit jako baterie na principu houpačického křesla.[7][8]

Základní princip funkce lithno-iontových akumulátorů je naznačen na Obr. 11, z tohoto obrázku je patrné, že v okamžiku kdy je akumulátor nabíjen dochází k deinterkalaci iontu lithia a elektrony prochází vnějším obvodem do anody, do níž se interkalují ionty lithia po průchodu elektrolytem. V případě vybíjení akumulátoru dochází k přesně opačnému procesu.



Obr. 11: Princip činnosti lithno-iontového akumulátoru.[7]

Proudová reakce probíhající na kladné elektrodě Li-Ion baterie:



Proudová reakce probíhající na záporné elektrodě Li-Ion baterie:



Souhrnná reakce:



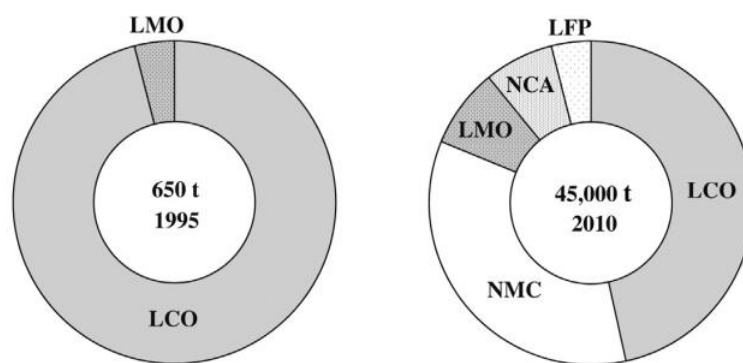
V těchto rovnicích  $\text{LiMO}_2$  představuje oxidy kovů používané jako katodový materiál, jako například  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_x\text{C}$  uhlíky používaný jako anodový materiál. Z těchto reakcí je patrné, že elektrolyt slouží jen jako iontový vodič a nevstupuje do těchto reakcí.

Velmi důležitou skutečností pro praktické použití lithno-iontových článků bylo zjištění, že je možné docílit reverzibilní elektrochemické interkalace iontů lithia do struktury grafitu při nízkém potenciálu (0,05 V až 0,03 V proti Li), bez vzniku velkých objemových změn. Struktura grafitu umožňuje interkalaci jednoho atomu lithia ( $\text{LiC}_6$ ), což odpovídá teoretické kapacitě 372 mAh/g. Některé druhy amorfního uhlíku jsou schopny dosáhnout i vyšší kapacity, což odpovídá stechiometrii  $\text{LiC}_3$ . Náhradou kovového lithia se sice ztratilo 90 % kapacity anody (Li – 3829 mAh/g, grafit – 372 mAh/g), ale získala se dlouhodobá stabilita díky zamezení růstu dendritů z Li anody a zvýšila bezpečnost, což souvisí s faktem, že v lithno-iontovém akumulátoru je zdrojem iontů obvykle katodová strana na rozdíl od lithiové baterie, kde je zdrojem iontů vysoce reaktivní kovové lithium na straně anody. V současné době nejdůležitějšími katodovými materiály pro lithno-iontové akumulátory jsou  $\text{LiCoO}_2$  (vrstvená struktura),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (spinel),  $\text{LiFePO}_4$  (olivín) a  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Li}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (vrstvená struktura) jejichž potenciál proti lithiu se pohybuje v rozmezí 3,2 – 4 V. Tyto materiály budou

podrobněji rozebrány v dalších kapitolách.[14][18][19][20] Nejčastěji používaným anodovým materiálem je grafit, případně nanostrukturované uhlíky (soft carbon, hard carbon). [21] Při samotném sestavování akumulátoru jsou na kovové folie (hliník - katoda, měď - anoda), které slouží jako proudový sběrač, nanášeny velmi tenké vrstvy pasty (desítky mikrometrů), která je tvořena aktivním materiálem, vodivými přísadami (uhlík) a polymerním pojivem, které zajišťuje propojení jednotlivých částic a dobrou přilnavost nanášené elektrodové vrstvy na proudovém sběrači. Tyto elektrody jsou následně kontaktovány přes separátor napuštěný elektrolytem. Elektrolyty jsou tvořeny především velmi vhodnou lithnou solí  $\text{LiPF}_6$  (lithium hexafluorofosfát) a aprotickými rozpouštědly na bázi karbonátů, z nichž se jako nejvíce vhodná ukázala kombinace EC a DMC, která je i uvedena na Obr. 11. Tento elektrolyt je vhodný pro použití nejen díky odpovídajícímu potenciálovému oknu, ve kterém pracují obvyklé katodové materiály a díky velké iontové vodivosti, ale především díky tvorbě kvalitní SEI vrstvy. Tvorba SEI vrstvy na povrchu elektrod je velice důležitým fenoménem, který v důsledku umožňuje dlouhodobou funkčnost lithno-iontových akumulátorů, díky vytvoření pasivační vrstvy především na anodě, která umožňuje relativně rychlý průchod Li iontů, ale zabraňuje průchodu elektronů a udržuje strukturu anody stabilní při cyklování. Tato vrstva je tvořena nerozpustnými zbytky rozpouštědel a lithných solí ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – uhličitan lithný,  $\text{LiOH}$  – hydroxid lithný,  $\text{LiF}$  - fluorid lithný) a k její formaci dochází během prvního nabíjecího a vybíjecího cyklu. [22][23]

### 3.2 Současné katodové materiály (I. /II. generace)

Rozdělení katodových materiálů do jednotlivých generací uvádí Stanly Whittingham ve své publikaci *Lithium Batteries and Cathode Materials* [14] a v této části práce se z tohoto rozdělení bude dále vycházet. Do první a druhé generace katodových materiálů používaných v lithno-iontových akumulátorech spadají materiály, které se v současnosti komerčně používají a které byly objeveny v osmdesátých a devadesátých letech minulého století.



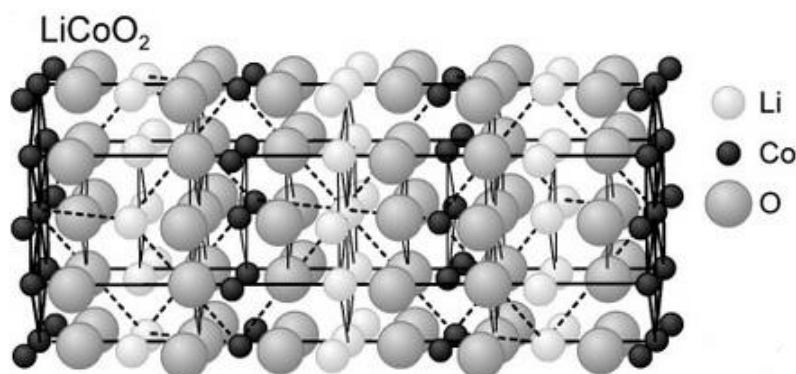
Obr. 12: Typy katodových materiálů dostupných na trhu a jejich zastoupení v roce 1995 a 2010; LCO:  $\text{LiCoO}_2$ , NMC:  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Li}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , LMO:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , NCA:  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , LFP:  $\text{LiFePO}_4$ . [24]

#### 3.2.1 Katodový materiál $\text{LiCoO}_2$

Tento materiál byl objeven v roce 1980 a jedná se o první komerčně využitý katodový materiál, jenž byl poprvé použit v roce 1991 firmou Sony. [1][8] Byť je tento materiál na trhu již dlouhou dobu, je stále jedním z nejvíce používaných katodových materiálů při sériové výrobě lithno-iontových akumulátorů viz Obr. 12. [24]. Katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$  se vyznačuje vrstvenou strukturou. Atomy kobaltu jsou obsaženy v kyslíkatých mezirovinách a atomy lithia jsou v prostoru mezi vrstvami kyslíku viz Obr. 13. [8][25] Díky této struktuře dochází k snadnému uvolňování lithných iontů během cyklování. Tento materiál se vyznačuje napětím 3,88V proti Li a dosažitelnou kapacitou  $\sim 140 \text{ mAh/g}$  v závislosti na použitém maximálním nabíjecím napětí a dále jednoduchou výrobou. Gravimetrická hustota energie se pohybuje u tohoto materiálu okolo  $550 \text{ Wh/kg}$ . Jeho nevýhodou je použití kobaltu, který je poměrně drahým materiálem, což prodražuje cenu tohoto katodového materiálu a z tohoto důvodu je především používán v menších bateriích do telefonů a notebooku. Teoretická kapacita tohoto materiálu je  $274 \text{ mAh/g}$ . Rozdíl mezi teoretickou a dosažitelnou kapacitou je způsobený nevýhodou, která se váže na vrstvenou strukturu tohoto materiálu. Jelikož jde o vrstvený materiál celá jedna vrstva je tvořena atomy lithia a v případě že dojde k deinterkalaci většího než 50 % zastoupení lithia z materiálu, struktura se začne hroutit, což vede ke ztrátě stability a poklesu kapacity. Z tohoto důvodu je nastaven většinou maximální horní potenciál nabíjení na 4,2 V, což je potenciál, při kterém je stav lithia ve struktuře materiálu okolo 0,5 Li/Co. Díky tomuto omezení se zaručí stabilita kapacity při

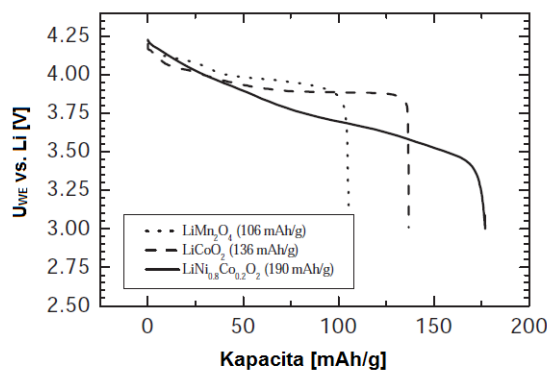
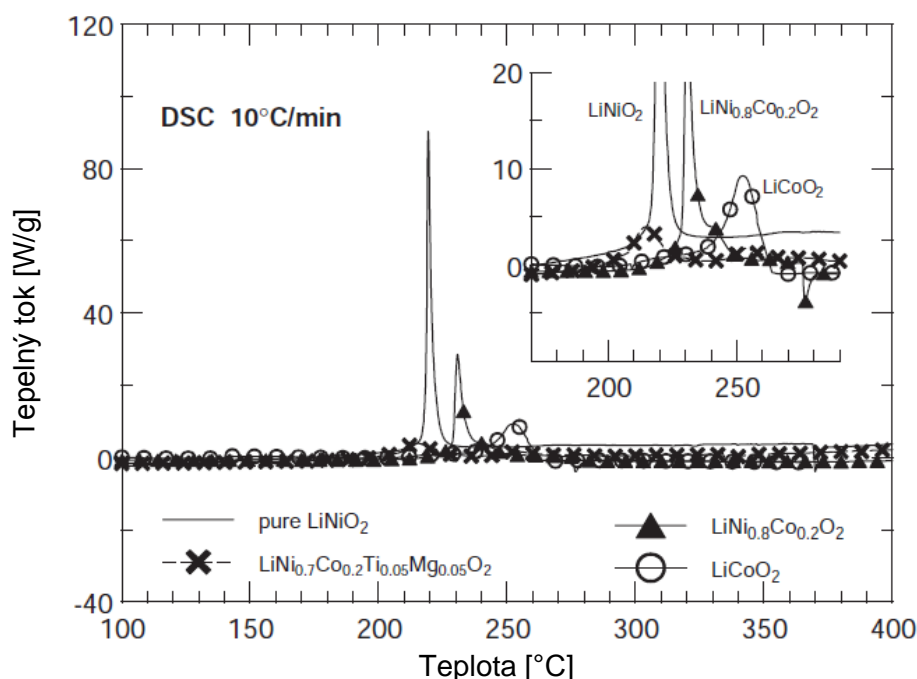


cyklování, ale i tak jen po omezenou dobu jelikož při dlouhodobé interkalaci a deinterkalaci lithia i tak dochází k pozvolnému poškozování struktury tohoto materiálu.[9][8][14][26] Dalším problémem tohoto materiálu je teplotní nestabilita, při vyšších teplotách přesahujících 180 °C dochází k uvolňování kyslíku ze struktury. Toto uvolňování v reakci s organickými rozpouštědly obsaženými v elektrolytu vede k vytváření tepla, které následně urychluje rozklad elektrolytů a poškození SEI a k vzplanutí akumulátoru. Tento negativní jev, který souvisí s bezpečností lithno-iontových akumulátorů, kdy jeden materiál při svém poškození generuje teplo, které rozkládá další část materiálů obsažených v akumulátoru a ohřev se tak stává neřízeným a nezastavitelným je v anglické literatuře označován jako “Thermal runaway” a je důvodem nezbytnosti kontroly teploty velkých bateriových bloků.[8][27] Jednou z možností jak zvýšit stabilitu materiálu  $\text{LiCoO}_2$  je potahování povrchu tohoto materiálu pomocí oxidů kovů ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), čímž dojde ke zvýšení kapacity na hodnotu okolo 170 mAh/g, to je možné díky použití vyšších napětí ~ 4,5 V při nabíjení, kterým potažený materiál lépe odolává, bez toho, aby došlo k jeho rozpadu.[14][28][29][30] Za účelem odstranění nedostatků vázících se na tento materiál, byla také vytvořena celá řada dalších materiálů ve snaze o náhradu  $\text{LiCoO}_2$ . [8][14]



Obr. 13: Vrstvená struktura materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . [25]

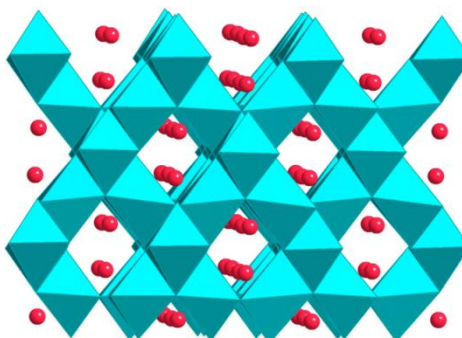
Jedním z materiálů vytvořených k náhradě  $\text{LiCoO}_2$  je  $\text{LiNiO}_2$ . Tento materiál má také vrstvenou strukturu jako  $\text{LiCoO}_2$ , ale jeho specifická kapacita je mnohem vyšší 200 mAh/g a napětí proti lithiu u tohoto materiálu je 3,55 V. Tento materiál bohužel vykazuje mnohem vyšší teplotní nestabilitu a dochází u něj k většímu exotermnímu rozkladu nežli u materiál  $\text{LiCoO}_2$  a to při nižších teplotách. Jako další náhrada vznikl materiál  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  kombinující vlastnosti obou předchozích materiálů. Velikost kapacity a napětí proti lithiu tohoto materiálu závisí na zastoupení Co. Specifická kapacita tohoto materiálu se pohybuje v rozmezí od 190 mAh/g do 220 mAh/g. Stejně jako kapacita i napětí proti lithiu se pohybuje kolem 3,75 V v závislosti na zastoupení Co, přičemž nejvíce používanou kombinací je  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ . [9][8][14] Vybíjecí charakteristika tohoto materiálu není plochá, jako u  $\text{LiCoO}_2$ , ale dochází u ní k pozvolnému poklesu napětí. Tento rozdíl je zobrazen na Obr. 14. Teplotní stabilita tohoto materiálu je na pomezí stability  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{LiNiO}_2$  viz Obr. 15. [8][30]


 Obr. 14: Vybíjecí charakteristiky LiCoO<sub>2</sub> a LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>, vybíjecí proud 0,05 C.[8]


Obr. 15: DSC analýza různých vzorků katodových materiálů.[8]

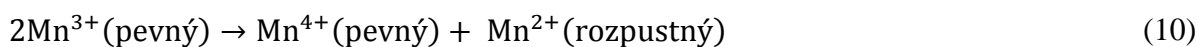
### 3.2.2 Katodový materiál LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Inserci lithných iontů do spinelové struktury LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (oxid manganičito-lithný) poprvé popsal Thackerayem v roce 1983. [31] Následně na základě jeho práce probíhal intenzivní výzkum především v laboratořích Bellcore labs během devadesátých let minulého století.[9][14] Na základě těchto výzkumů bylo zjištěno že tento katodový materiál má strukturu stechiometrického spinelu (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), a jeho krystalografická soustava je kubická (krystalový tvar Fd-3m) přičemž v obecném vzorci AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pozici A zaujímá lithium, jehož ionty jsou umístěny v tetraedrických uzlech 8a mřížky a pozici B zaujímá mangan obsazující oktaedrické uzly 16d mřížky. Dále jsou v této tří dimenzionální struktuře tetraedrické vakance a oktaedrické intersticiály, které poskytují dráhy pro difúzi lithných iontů.[9][32] Tato struktura je zobrazena na Obr. 16.

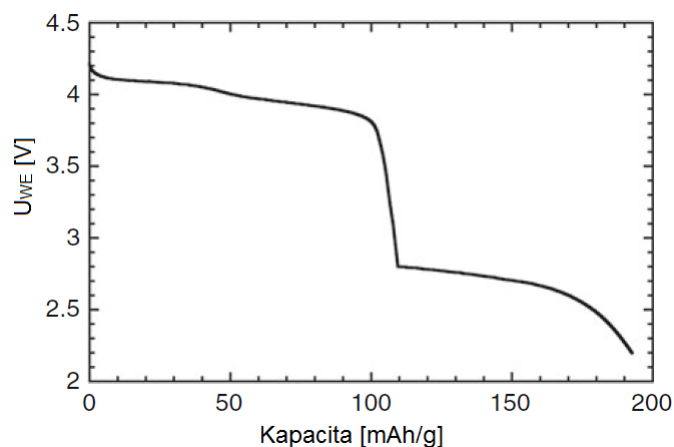


Obr. 16: Krystalová struktura  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . [30]

V případě, že se tento materiál skombinuje s anodou z kovového lithia je možné ho vybíjet dvoufázově za vzniku vybíjecích plat při 4 V a 3 V. To je umožněno, díky vkládání lithia do vakancí ve struktuře tohoto materiálu, čímž vzniká  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Tento proces vede ke vzniku nižšího tří-voltového vybíjecího plata. Vybíjecí charakteristika tohoto materiálu při hlubokém cyklování je zobrazena na Obr. 17. Teoretická kapacita tohoto systému je 285 mAh/g. Nevýhodou je že při změně struktury na  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  dochází k 16 % zvětšení objemu, což vede k rozpadu částic a ke ztrátě propojení jednotlivých částí elektrody, důsledkem čehož je rychlý pokles kapacity. V praxi se tedy používá pouze cyklování s využitím 4 V vybíjecího plata. [9][14][33] V tomto případě je teoretická kapacita tohoto materiálu rovna 148 mAh/g, avšak prakticky dosažitelná kapacita se pohybuje v rozmezí 110 a 120 mAh/g, díky obtížnosti deinterkalace veškerého obsaženého lithia. Výhodami tohoto materiálu jsou nízká cena dána využitím dostupných materiálů, schopnost snášet vysoká zatížení daná strukturou tohoto materiálu, vyšší potenciál vybíjecího plata nežli u  $\text{LiCoO}_2$  a vyšší teplotní stabilita v porovnání s  $\text{LiCoO}_2$ . Hlavními nevýhodami jsou nižší kapacita, která i přes vyšší potenciál vybíjecího plata způsobuje, že gravimetrická hustota energie se pohybuje u tohoto materiálu okolo 480 Wh/kg a rozpouštění manganu do elektrolytu během cyklování při vyšších teplotách. [9][30][14] Tato rozpustnost je způsobena disproporcí  $\text{Mn}^{3+}$  v přítomnosti elektrolytů používaných v lithno-iontových akumulátorech, složených z karbonátových rozpouštědel a solí na bázi  $\text{LiPF}_6$ . Proces rozpouštění je popsán v rovnici 10. [9][14][34]



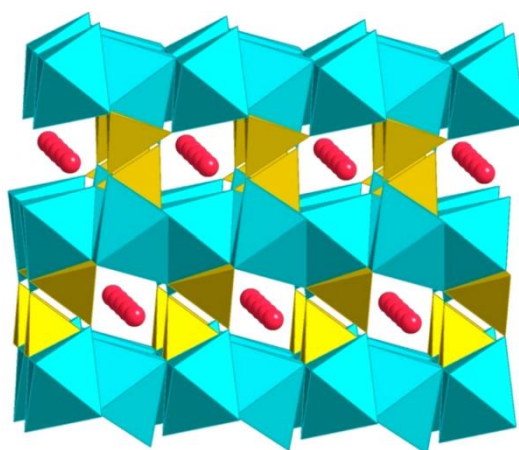
Tato rozpustnost manganu vede ke vzniku defektů ve struktuře a poklesu kapacity. Dále dochází k separaci fází a vzniku sloučenin jako je  $\text{MnO}$  nebo  $\text{MnF}_2$ , což vede k růstu impedance během cyklování a dalšímu poklesu kapacity. Dalším problémem s rozpouštěním manganu je jeho pozvolné usazování na anodě, které vede ke snížení rychlosti přenosu náboje a pozvolnému narušování SEI vrstvy. [9][34][35][36] Tento jev je možno omezit pomocí částečné náhrady manganu dalším prvkem například Al (hliník)  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_4$ , což vede ke stabilizaci struktury. Další možností je potahování částic pomocí  $\text{AlPO}_4$  (fosforečnan hlinitý) nebo  $\text{ZrO}_2$  (oxid zirkoničitý). [14]



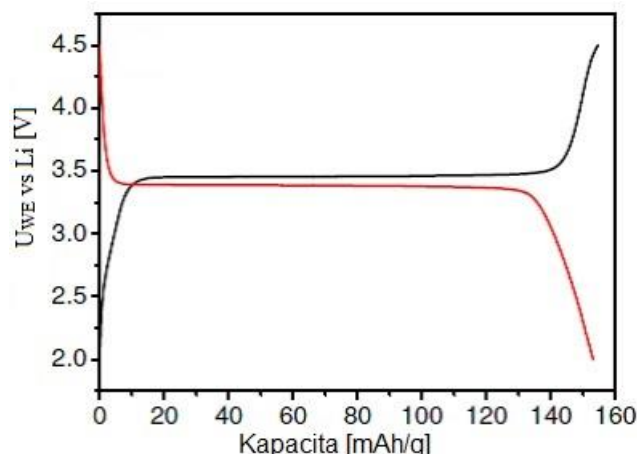
Obr. 17: Vybíjecí charakteristika Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Použitý proud 0,1 mA/cm<sup>2</sup> potenciálové okno 2,0 – 4,3 V.[9]

### 3.2.3 Katodový materiál LiFePO<sub>4</sub>

Roku 1997 byla poprvé popsána Goodenoughem nová třída katodových materiálů a jako její první zástupce objeven materiál LiFePO<sub>4</sub> (Lithno-železnatý fosfát).[37] Tento materiál se vyznačuje olivínovou strukturou, jeho krystalografická soustava je kosočtverečná (krystalový tvar Pnma). Struktura LiFePO<sub>4</sub> je zobrazena na Obr. 18. Díky tunelové struktuře mohou lithné ionty snadno interkalovat a deinterkalovat ze struktury tohoto katodového materiálu. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 170 mAh/g, což je vyšší kapacita nežli v případě LiCoO<sub>2</sub> a LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Potenciál vůči lithiu se pohybuje okolo 3,4 V. Typický průběh vybíjecí charakteristiky je zobrazen na Obr. 19. Byť tento materiál dosahuje poměrně vysoké kapacity jeho gravimetrická hustota energie je díky nižšímu potenciálu vůči lithiu nižší a pohybuje se v rozmezí 500 – 550 Wh/g.[9][14][30][37]

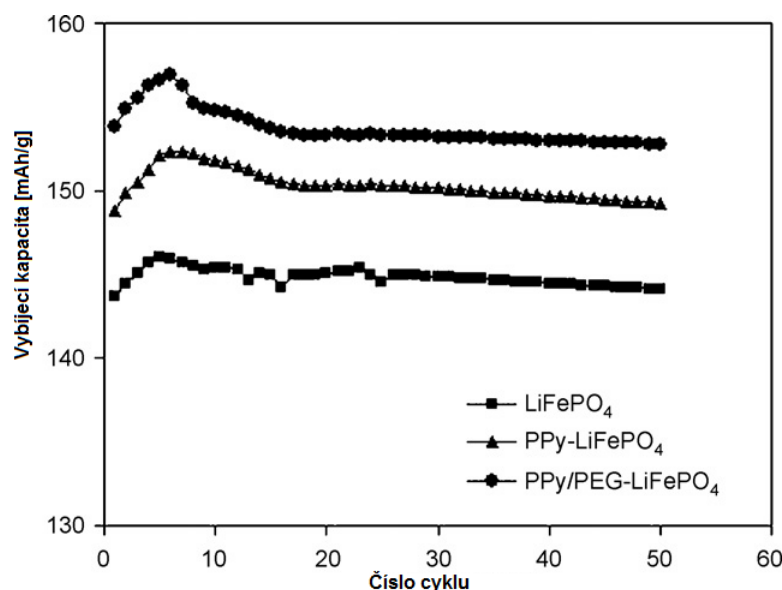


Obr. 18: Krystalová struktura LiFePO<sub>4</sub> - (FeO<sub>6</sub> – modrý šestistěn, PO<sub>4</sub> – žlutý čtyřstěn).[30]



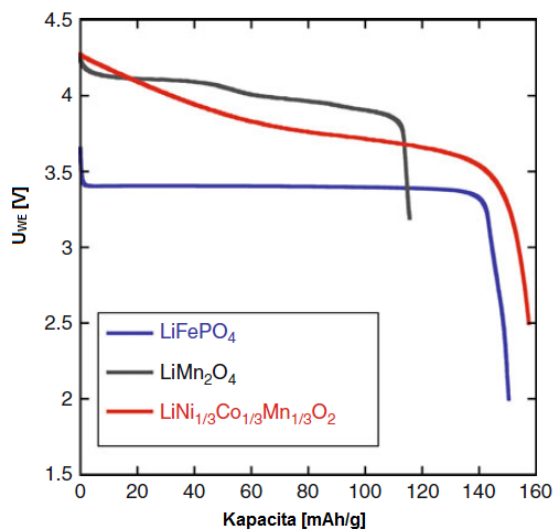
Obr. 19: Typická nabíjecí a vybíjecí charakteristika LiFePO<sub>4</sub>. [38]

Hlavními výhodami tohoto materiálu jsou poměrně nízká cena používaných materiálů a jejich dostupnost. Výborná stabilita při vyšším zatížení, která je daná olivínovou strukturou tohoto materiálu, pakliže je pomocí modifikací zvýšena vodivost. Další výhodou je pak malá reaktivita s elektrolytem a vysoká bezpečnost jelikož nedochází k uvolňování kyslíku ze struktury jako v případě LiCoO<sub>2</sub>. Hlavními nevýhodami je nízký potenciál vůči lithiu a z něj vyplývající již zmíněná nižší gravimetrická hustota energie. Další nevýhodou tohoto materiálu je jeho nízká vodivost pohybující se kolem 10<sup>-9</sup> S/cm, která umožňuje dosažení vyšších kapacit pouze při nízkém zatížení. [9][14][17][30] Tento problém se dá řešit v zásadě pomocí třech způsobů: a) zmenšením velikosti částic, b) potahováním povrchu uhlíkem nebo polymerními látkami, c) dopováním dalšími prvky. [14] Takto lze vodivost zásadně zvýšit a tím dosáhnout lepších elektrochemických vlastností. Nazar pomocí dopínku zirkonem a niklem dosáhla zvýšení vodivosti na 10<sup>-3</sup> S/cm. [39] Podobného zvýšení vodivosti a tím zlepšení stability při vyšším zatížení dosáhl Huang pomocí potahování materiálu LiFePO<sub>4</sub> uhlíkem a kdy při 30 C dosahoval stabilní kapacity 93 mAh/g. [40] Zvýšení vodivosti lze dosáhnout také vytvořením uniformního polymerního filmu na povrchu částic LiFePO<sub>4</sub>, jak ve své práci prezentuje Fedorková, která dosáhla zvýšení vodivosti na 10<sup>-3</sup> S/cm a zvýšení stability při cyklování viz Obr. 20, pomocí potažení částic směsí PPy/PEG (polypyrrol/polyethylenglykol). [41]

Obr. 20: Vliv potažení částic LiFePO<sub>4</sub> vodivým polymerem.[41]

### 3.2.4 Katodový materiál $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Jedná se o nejnovější materiál spadající do druhé generace katodových materiálů. Tento materiál poprvé syntetizoval a popsal Ohzuku v roce 2001.[42] Tento materiál se vyznačuje obdobně jako LiCoO<sub>2</sub> vrstvenou strukturou. LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> se dá považovat za pevný roztok LiCoO<sub>2</sub>, LiNO<sub>2</sub> a LiMnO<sub>2</sub>. [30] Přičemž při jeho syntéze se vycházelo z materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, který byl díky vadám ve struktuře způsobených niklem nestabilní a přídavek Co vedl ke snížení počtu těchto vad.[9][30] Tento materiál pozvolna na trhu nahrazuje LiCoO<sub>2</sub> jak je patrné z Obr. 12. Jeho vybíjecí plato se nachází v rozmezí 4,3 až 3,7 V a jeho pokles je pozvolný, tedy nedrží pevné stabilní vybíjecí plato jako LiCoO<sub>2</sub> viz Obr. 21, kde je vybíjecí charakteristika porovnána s dalšími materiály. Tento pozvolný nárůst a pokles vybíjecí charakteristiky je způsobený pozvolnou oxidací obsažených prvků, které jsou v základním stavu Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup> přičemž během nabíjení dochází k oxidaci Ni<sup>2+</sup> na Ni<sup>3+</sup> a následně Ni<sup>4+</sup> a k oxidaci Co<sup>3+</sup> na Co<sup>4+</sup>. Mangan by měl během tohoto procesu zůstat stabilní ve stavu Mn<sup>4+</sup>. Bylo prokázáno, že při nabíjení do vyšších potenciálů (>4,5 V) dochází k uvolňování kyslíku ze struktury a k její postupné degeneraci.[9][43][44] Teoretická kapacita tohoto katodového materiálu je 280 mAh/g, přičemž běžně dosažitelná kapacita je 160 mAh/g v případě nabíjení do 4,3 V a 200 mAh/g v případě nabíjení do 4,7 V, což ale v důsledku vede k rychlému poklesu kapacity.[9][30][45] Hlavními výhodami tohoto materiálu jsou velká kapacita, jež je vyšší než v případě LiCoO<sub>2</sub> a která současně s vysokým potenciálem vůči lithiu zajišťuje tomuto materiálu vysokou gravimetrickou hustotu energie pohybující se okolo 630 Wh/kg. Dalšími výhodami jsou vyšší teplotní stabilita v porovnání s LiCoO<sub>2</sub> a velmi malá reakce s elektrolyty. Hlavními nevýhodami tohoto materiálu je pak vyšší cena Co, Ni a omezenost zdrojů Co. Další nevýhodou je novost tohoto materiálu a procesu jeho výroby, což v důsledku zapříčiňuje vyšší náklady na jeho výrobu.[9][45]

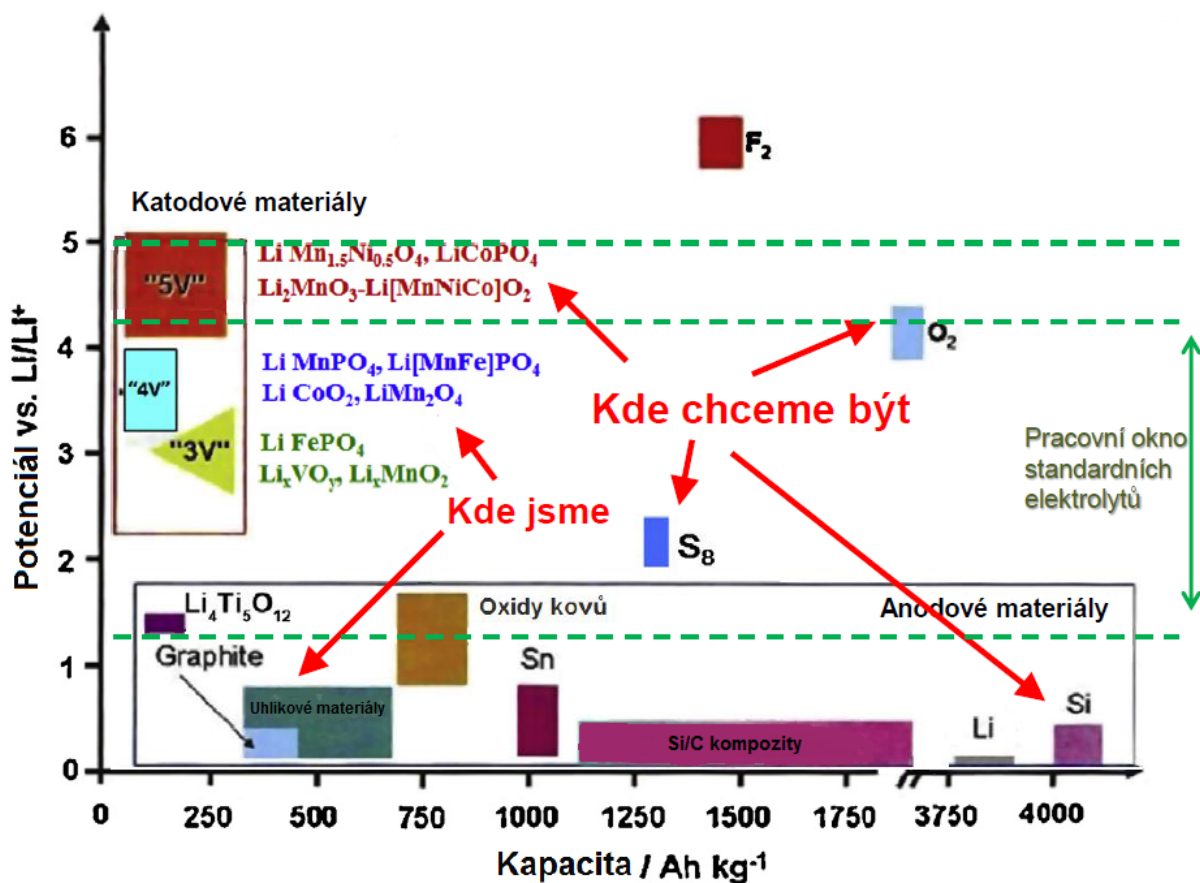


Obr. 21: Vybíjecí charakteristika materiálu  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  v porovnání s  $\text{LiFePO}_4$  a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . [9]

### 3.3 Katodové materiály další generace

Do této kategorie jsou zařazeny materiály, které jsou v současné době ve fázi vývoje a tedy stále trpí řadou omezení, která zabraňují jejich komerčnímu nasazení. Předpokládá se, že po vyřešení současných problémů nahradí dnes komerčně používané materiály, oproti kterým nabízejí řadu výhod jako je vyšší potenciál nebo vyšší gravimetrická a volumetrická kapacita. Přehled současných i do budoucna perspektivních katodových a anodových materiálů, jejich kapacit a potenciálu vůči lithiu je zobrazen na Obr. 22. V oblasti, pod 2 V je zobrazena skupina anodových materiálů, do které patří dnes běžně používaný grafit nebo  $\text{L}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Nad touto skupinou jsou zobrazeny katodové materiály a zelené přerušované čáry zobrazují potenciálové okno, ve kterém jsou schopny pracovat elektrolyty používané v lithno-iontových akumulátorech. Katodový limit elektrolytů se většinou pohybuje okolo 1,5 V a hraniční anodový limit v rozmezí 4,5 – 5 V v závislosti na použité směsi elektrolytu, materiálu katody a jeho reakci s elektrolytem a reaktivnost elektrolytu s hliníkovým proudovým sběračem.[7] V grafu jsou zvýrazněny dvě kategorie, jednou jsou materiály současné, do nichž spadají katodové materiály podrobněji rozebírané v předchozí kapitole a které jsou zde rozděleny na skupinu 3 V a 4 V katodových materiálů a pak anodové materiály zastoupené především grafitem. Druhá kategorie vyznačená v obrázku jsou materiály, o jejichž praktické nasazení usilujeme. V oblasti katodových materiálů se jedná o vysokonapěťové 5 V katodové materiály zastoupené kupříkladu materiálem  $\text{LiCoPO}_4$  a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  který bude podrobněji rozebrán v následujícím textu a který byl studován v praktické části práce. Výhodou této skupiny je vysoký potenciál vůči lithiu. Dalším perspektivním katodovým materiálem je síra, jejíž teoretická kapacita (1675 mAh/g) a gravimetrická hustota energie (~3200Wh/kg) je desetinásobná respektive pětinasobná v případě gravimetrické hustoty energie, v porovnání s dnes dostupnými katodovými materiály. Dalším perspektivním systémem je lithium-vzduch ( $\text{Li-O}_2$ ), který je z pohledu akumulace energie nejvíce atraktivní díky vysoké teoretické gravimetrické hustotě energie (5,22 Wh/kg) a volumetrické hustotě energie (10,49 kWh/l), avšak tento systém je díky nepřebornému množství problémů s ním spojených nejvíce vzdálen od použití v praxi. V oblasti anodových materiálů je nejvíce zajímavým materiálem křemík a jeho kompozity. Hlavní výhodou křemíku (Si) je opět jeho vysoká teoretická kapacita 4200 mAh/g a nízký potenciál vůči lithiu pohybující se na úrovni grafitu. Hlavní nevýhodou je pak obrovská objemová expanze, během interkalace lithia při které dojde k nárůstu objemu přibližně o 270 %. Dalším perspektivním materiálem je cín (Sn), jehož výhodou je vysoká kapacita 991 mAh/g, přičemž hlavní nevýhoda je podobná jako v případě křemíku, tedy vysoká objemová expanze okolo 255 % během interkalace lithia a vyšší potenciál vůči lithiu v porovnání s grafitem pohybující se okolo 0,5 V. Dalšími zajímavými katodovými materiály jsou kupříkladu zinek (Zn), olovo (Pb) nebo hliník (Al). Tyto materiály však mají v porovnání s křemíkem nižší teoretickou kapacitu a i tyto materiály sužují problémy spojené s jejich objemovými změnami během interkalace lithia.[7][45][46][47]

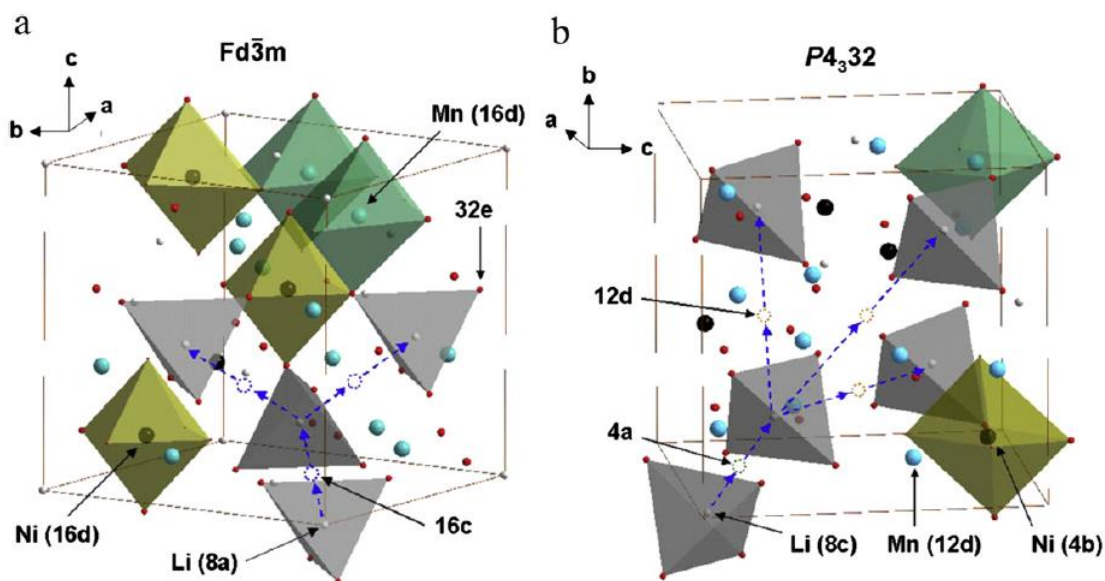




Obr. 22: Předpokládaný vývoj technologie v oblasti lithno-iontových akumulátorů.[7]

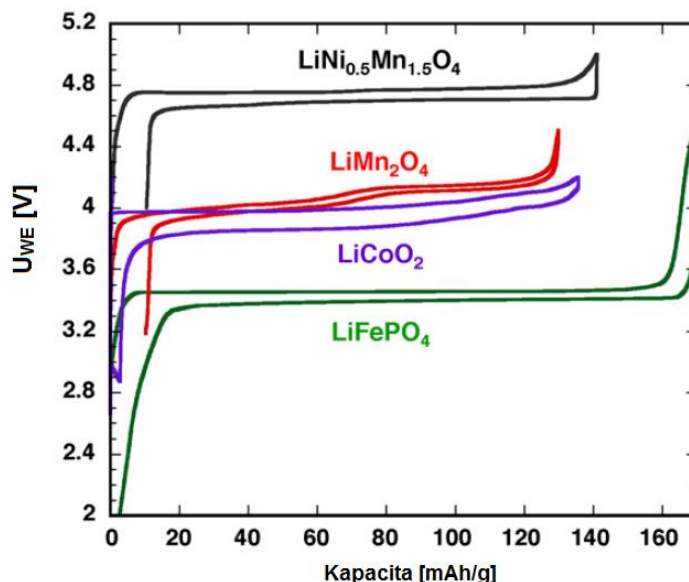
### 3.3.1 Vysokonapěťový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

V důsledku hledání nových typů katodových materiálů, které by nahradili v současnosti používané katodové materiály a umožnili řešení problémů spojené s požadavky na čím dál vyšší potřebu akumulované elektrické energie, především v oblasti elektromobility směřoval výzkum některých vědeckých pracovišť směrem k úpravám současných katodových materiálů za účelem zlepšení jejich parametrů. Výsledkem jednoho z takových snažení bylo objevení katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , který poprvé zmiňuje v článku Dahn.[48] Tento materiál vychází z katodového materiálu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  u kterého došlo k částečnému nahrazení manganu niklem, díky čemuž je možné tento materiál nabíjet do 5 V. Stejně jako  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  je i  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  spinel. V závislosti na postupu syntézy se u tohoto materiálu vyskytují dvě krystalické struktury: kubická plošně centrovaná ( $Fd\bar{3}m$ ) označovaná v literatuře jako neuspořádaná a kubická prostá ( $P4_332$ ) v literatuře označovaná jako uspořádaná. V případě katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s kubickou plošně centrovanou strukturou ( $Fd\bar{3}m$ ) jsou lithné ionty umístěny v místě 8a struktury, ionty manganu a niklu jsou náhodně rozmístěny v místě 16d a kyslíkové ionty okupují pozici 32e. Katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s kubickou prostou strukturou ( $P4_332$ ) má ionty niklu na pozici 4a a ionty manganu na pozici 12d, ionty kyslíku jsou pak rozmístěny na pozici 24e. Ionty lithia a jsou pak umístěny na pozici 8c. V tomto uspořádání jsou ionty niklu a manganu uspořádány rovnoměrně. Převod neuspořádané formy na uspořádanou se provádí povětšinou pomocí opětovného žíhání při 700 °C. Oba dva typy struktury jsou zobrazeny na Obr. 23. Nevýhodou tohoto materiálu je, že během syntézy dochází často ke vzniku nečistot, jež představují oxidy niklu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . Předpokládá se, že vznikají při vyšších teplotách, při nichž může dojít ke ztrátě kyslíku ze struktury katodového materiálu a stejně jako v případě materiálu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dochází i u tohoto materiálu k rozpouštění manganu do elektrolytu během cyklování při vyšších teplotách, což vede ke vzniku defektů ve struktuře a poklesu kapacity.[9][30][49][50][51][52]



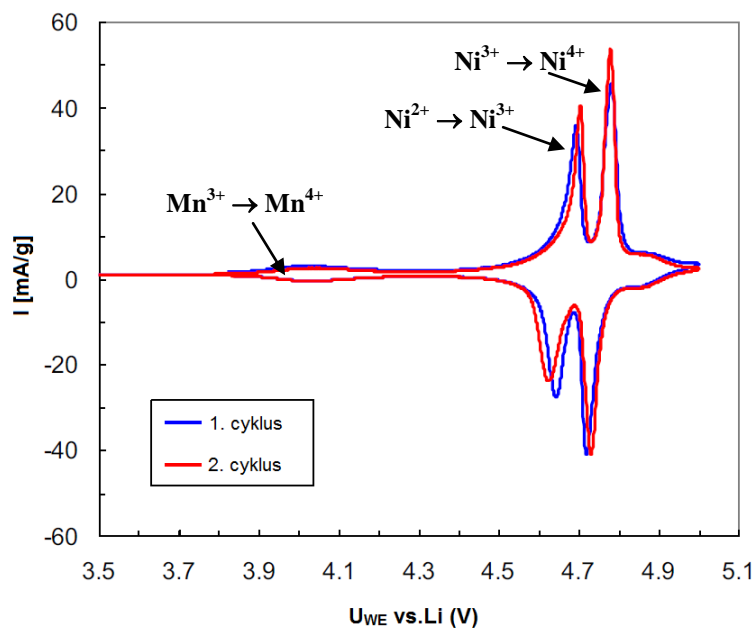
Obr. 23:  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a) struktura kubickou plošně centrovaná (neuspořádaná), b) kubická prostá struktura (uspořádaná).[49]

Rozdílné strukturální uspořádání způsobuje drobné odlišnosti při porovnání vybíjecích charakteristik tohoto materiálu, což bude podrobně rozebráno později, ale základní parametry jako kapacita, potenciál vůči lithiu a princip funkce zůstávají stejné. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 148 mAh/g a potenciál vůči lithiu se pohybuje okolo 4,7 V, což je přibližně o 1 – 1,5 V a více než u dnes běžně používaných katodových materiálů což je dobře patrné na Obr. 24.[7][30][49][50][53]

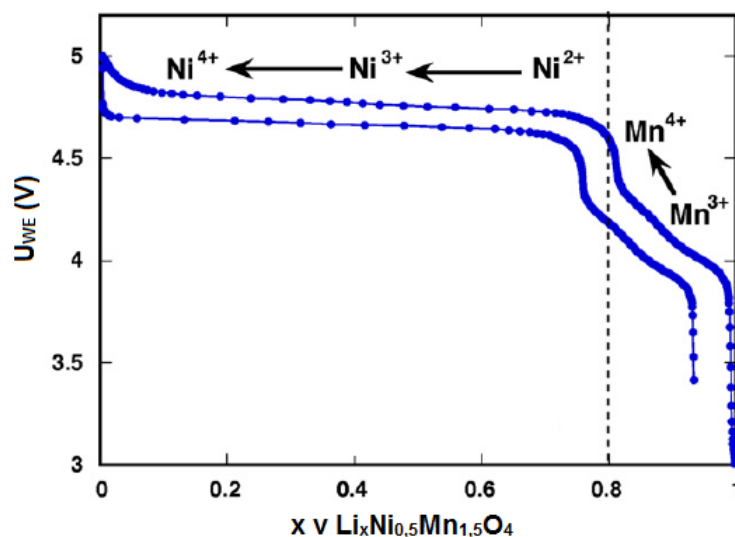


Obr. 24: Porovnání vybíjecích/nabíjecích charakteristik vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . [53]

Vezmeme-li v potaz vysokou teoretickou kapacitu tohoto materiálu a jeho vysoký potenciál vůči lithiu, dostaneme gravimetrickou hustotu energie blízkou 700 Wh/kg, což je přibližně o 20 % vyšší hodnota než u  $\text{LiCoO}_2$  a o 30 % vyšší než u  $\text{LiFePO}_4$ . [53][54] Díky spinelové struktuře je tento materiál dlouhodobě stabilní při cyklování a dobře zvládá zatížení vyššími proudy. Tyto vlastnosti činí tento materiál zajímavý, například pro využití v automobilovém průmyslu. Tento katodový materiál dosahuje tohoto vysokého napětí pomocí několika stupňové oxidace, při které u něj dochází k přeměně  $\text{LiNi}_{0,5}^{\text{II}}\text{Mn}_{1,5}^{\text{III}}\text{O}_4/\text{Ni}_{0,5}^{\text{IV}}\text{Mn}_{1,5}^{\text{IV}}\text{O}_4$ . Při 4 V vs Li oxiduje  $\text{Mn}^{3+}$  na  $\text{Mn}^{4+}$  a následně při napětí v rozmezí 4,7-4,8 V vs Li dochází k oxidaci  $\text{Ni}^{2+}$  na  $\text{Ni}^{3+}$  a následně  $\text{Ni}^{4+}$ . Právě pozvolná změna valence niklu je zodpovědná za vznik stabilního vysokonapěťového vybíjecího plata. [9][30][49][50][52] Tento proces je možno dobře pozorovat pomocí cyklické voltametrie a dále jsou jednotlivé přechody pozorovatelné i na samotné vybíjecí charakteristice, což zobrazují Obr. 25 a Obr. 26.



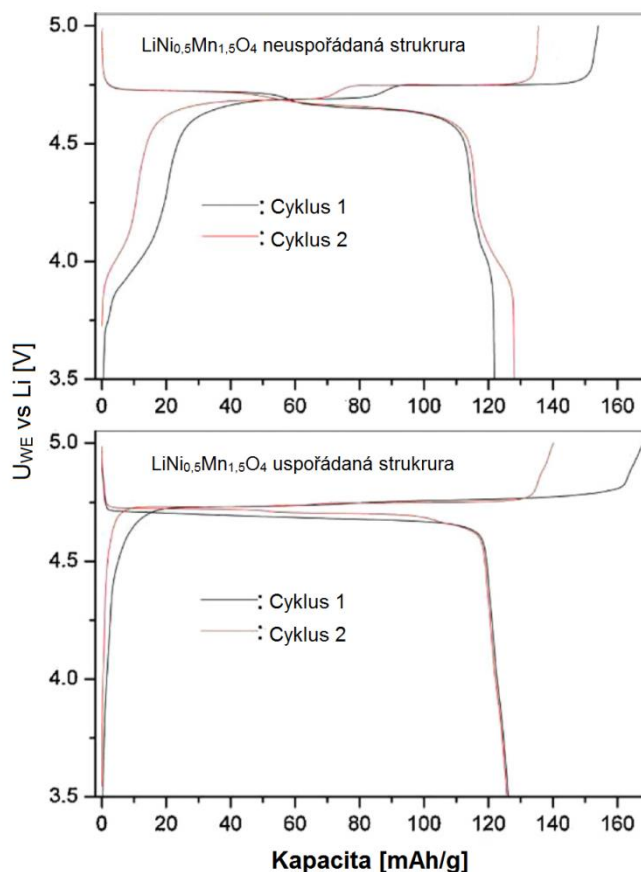
Obr. 25: Průběh cyklické voltametrie vysokonapětového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , scan rate 0,01 mV/s.[55]



Obr. 26: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  včetně vyznačených změn valence.[53]

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu elektrochemické vlastnosti  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  se dle typu jeho formy lehce odlišují. Tato odlišnost vyplývá z faktu, že při syntéze katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho uspořádané formě dochází k snížení množství manganu  $\text{Mn}^{3+}$  a dojde k jeho změně na  $\text{Mn}^{4+}$ , tato změna vede k tomu, že během nabíjení a vybíjení je v katodovém materiálu menší množství  $\text{Mn}^{3+}$  iontů následkem čehož se jich i méně převede během nabíjení na  $\text{Mn}^{4+}$  a následně zpět během vybíjení z čehož vyplývá, že dojde k zmenšení píku v oblasti 4 V u cyklické voltametrie a také k zmenšení 4 V plata při nabíjení a vybíjení. Avšak horní plato zůstává zachováno a dohází u něj k přiblížení píků, patrných na cyklické voltametii, vzniklých změnou valence niklu, což vede ke vzniku velmi

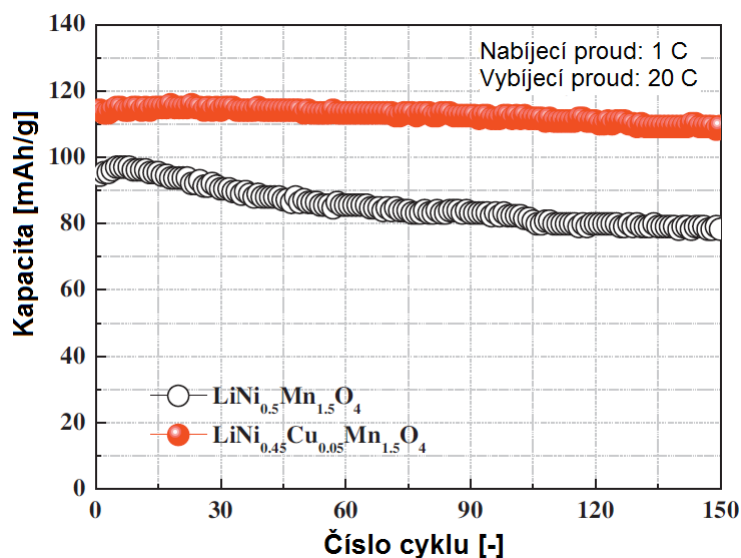
stabilního vybíjecího plata na rozdíl od neuspořádané formy katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  u něž je patrný mírný schod, díky většímu rozestupu těchto píků způsobených změnou valence niklu z  $\text{Ni}^{2+}$  na  $\text{Ni}^{3+}$  a následně  $\text{Ni}^{4+}$ . [30][49][50] Tyto rozdíly jsou dobře patrné v porovnání nabíjecích/vybíjecích charakteristik obou typů struktur  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  na Obr. 27.



Obr. 27: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho uspořádané a neuspořádané formě. [56]

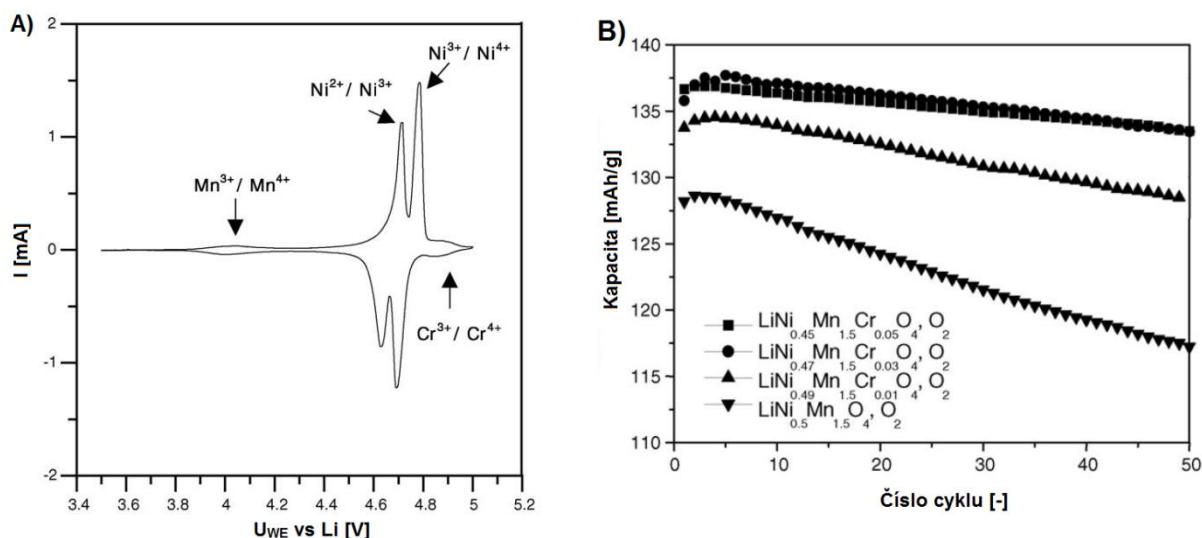
Obě tyto strukturální formy vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  provází problémy zmíněné v předchozím textu a to vznik nečistot během syntézy a rozpouštění manganu do elektrolytu během cyklování při vyšších teplotách. Jako řešení tohoto problému se nabízí možnost dopování  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí jiných kovových iontů. Pro dopování bylo už použito několik různých materiálů, například měď. Množství dopované Cu má vliv na mřížkový parametr, uspořádání mřížky spinelu, morfologii částic a elektrochemické vlastnosti. [50] Přidaná měď se účastní elektrochemické reakce během nabíjení/vybíjení a dochází k změně valence z  $\text{Cu}^{+2}$  na  $\text{Cu}^{+3}$ . S narůstajícím množstvím Cu dochází k poklesu reverzibilní kapacity, ale při správné optimalizaci zastoupení lze dosáhnout zvýšení stability při vyšším zatížení, například u materiálu  $\text{LiCu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  dochází díky dopování ke zvýšení vodivosti a v důsledku toho ke zlepšení elektrochemických vlastností viz Obr. 28. [50][57] Další možností, která byla testována, bylo dopování pomocí Ru, kdy byly porovnávány materiály  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1,1}\text{Ni}_{0,35}\text{Ru}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a  $\text{LiNi}_{0,4}\text{Ru}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Při měření pomocí EIS bylo zjištěno, že dochází k nárůstu vodivosti z  $1,18 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

u čistého vzorku na  $5,32 \times 10^{-4}$  a  $4,73 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Byť docházelo k náhradě  $\text{Ni}^{+2}$  za těžší  $\text{Ru}^{+4}$ , což vede k poklesu teoretické kapacity, bylo navzdory teorii pomocí elektrochemických analýz zjištěno, že přidáním malého množství nedochází k poklesu dosažitelné kapacity, ale naopak k jejímu nárůstu díky zvýšení vodivosti. [58] Krom Cu a Ru byly testovány i další prvky (Cr a Al). Při dopování  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí Cr docházelo k částečnému nahrazení Ni za Cr. Iontový poloměr  $\text{Cr}^{+3}$  je 0,615 Å, což je blízko iontovému poloměru  $\text{Ni}^{+2}$  0,65 Å. Částečná náhrada, jako je třeba  $\text{LiNi}_{0,45}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , vede ke zlepšení elektrochemických vlastností díky větší síle vazby Cr-O než u vazeb Ni-O a Mn-O. Silnější vazba mezi Cr-O vede k zvýšení pevnosti struktury a zachování jejich vlastností během dlouhodobého cyklování i při vyšších zátěžích. Další výhodou je že chrom se zapojuje do reakce a během cyklování dochází k změně valence z  $\text{Cr}^{3+}$  na  $\text{Cr}^{4+}$  a zpět, což vede k zvýšení potenciálu plata, k 4,8 V proti Li viz Obr. 29.[59][60][61][62] K obdobnému jevu dochází i při dopování materiálu pomocí Al iontový poloměr  $\text{Al}^{3+}$  je 0,62 Å a díky silné vazbě mezi Al-O dochází opětovně k zachování kapacity při cyklování a vyšším zatížení.[63] Dalšími prvky, které byly kupříkladu zkoumány z hlediska vylepšení vlastností materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byly Fe[64], Co [65], Ti[64], Mg [66] a W [67].



Obr. 28: Vliv dopování pomocí Cu na stabilitu během cyklování s velkou zátěží.[57]

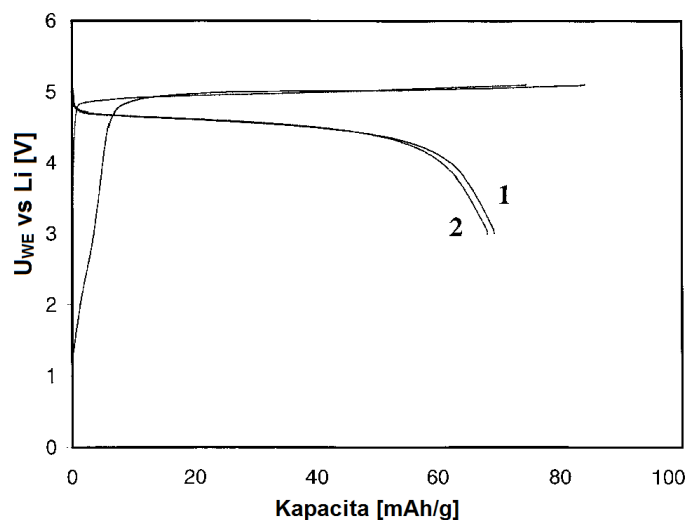




Obr. 29: Vliv dopování pomocí Cr: **A)** Cyklická voltametrie vzorku  $\text{LiNi}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$ ; **B)** Průběh kapacity dosažené během cyklování proudem 0,5 C u čistého a Cr dopovaného katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . [59]

### 3.3.2 Vysokonapěťový materiál $\text{LiCoPO}_4$

Tento vysokonapěťový katodový materiál patří do skupiny olivínových katodových materiálů stejně jako  $\text{LiFePO}_4$ . Poprvé jej popsal, Amine v roce 2000. [68] Tento materiál se vyznačuje vysokým potenciálem vůči lithiu pohybujícím se okolo 4,8 V viz Obr. 30 a vysokou teoretickou kapacitou 165 mAh/g. Tato kapacita v kombinaci s vysokým napětím dělají tento materiál z hlediska výzkumu a budoucího použití velmi lákavým, jelikož teoretická gravimetrická hustota energie se díky těmto parametrům blíží 800 Wh/kg. Tento materiál bohužel trpí řadou nedostatků, jako je nízká elektrická vodivost ( $3,4 \cdot 10^{-9}$  S/cm), nízká iontová vodivost a díky velmi vysokému potenciálu vůči lithiu se k těmto problémům přidává i nestabilita elektrolytu. Ten se při vyšších potenciálech rozpadá a následně reaguje s katodovým materiálem a dochází ke vzniku  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ . Tyto problémy vedou k tomu, že dosažitelná kapacita se pohybuje nanejvýše okolo 120 mAh/g a během cyklování prudce klesá. Většině výzkumných pracovišť se dle dat publikovaných v článcích nepodaří odměřit více než pár desítek cyklů, než dojde k absolutnímu selhání elektrody. Tyto problémy je možno řešit v zásadě třemi různými metodami jako je zmenšování velikosti částic, úprava povrchu částic, nebo dopování struktury. [7] [49] [69]



Obr. 30: Průběh nabíjecích a vybíjecích charakteristik vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiCoPO}_4$ . [68]

### 3.3.3 Systém lithium – síra

Studium akumulátorů lithium-síra je velmi zajímavou a pro praxi perspektivní oblastí výzkumu z důvodu velmi vysoké teoretické kapacity síry (1675 mAh/g), která v kombinaci s potenciálem pohybujícím se okolo 2,1 V vůči lithiu znamená, že její gravimetrická hustota energie pohybující se okolo 3200 Wh/kg je mnohonásobně vyšší než u dnes dostupných katodových materiálů. Další výhodou je snadná dostupnost síry a její nízká cena. [7][45][70] Tyto vlastnosti činí akumulátory lithium-síra velmi perspektivní z pohledu neustále rostoucích nároků na akumulaci energie zvláště v případě elektromobility. Na akumulátory lithium-síra se však váže celá řada těžko řešitelných problémů, o čemž svědčí i fakt, že byly poprvé popsány před více než třiceti lety v roce 1979 a stále se nedostali do fáze sériového praktického použití. [71] Jedna z hlavních nevýhod vyplývá z faktu, že síra není klasickým interkalačním katodovým materiálem, ale konverzním. U síry nedochází k interkalaci lithných iontů jako u klasických katodových materiálů, ale k vzniku sloučeniny síry a lithia  $\text{Li}_2\text{S}$  (sulfid lithný).

Celková reakce během nabíjení/vybíjení je popsána následující rovnicí:

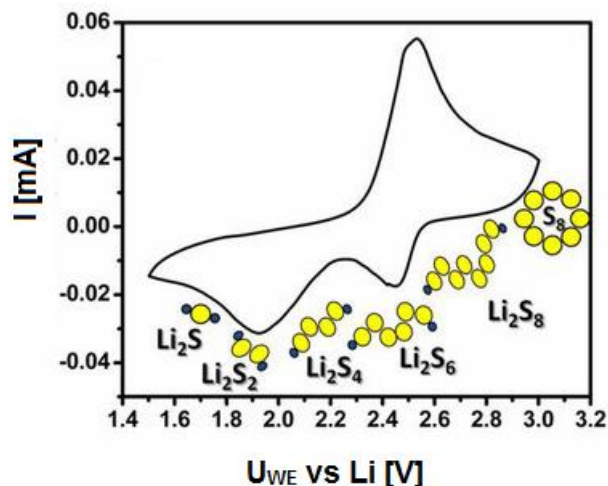


Vezmeme-li v potaz, že síra se vyskytuje v přírodě v molekule obsahující osm atomů síry, bude celková rovnice vypadat následovně:



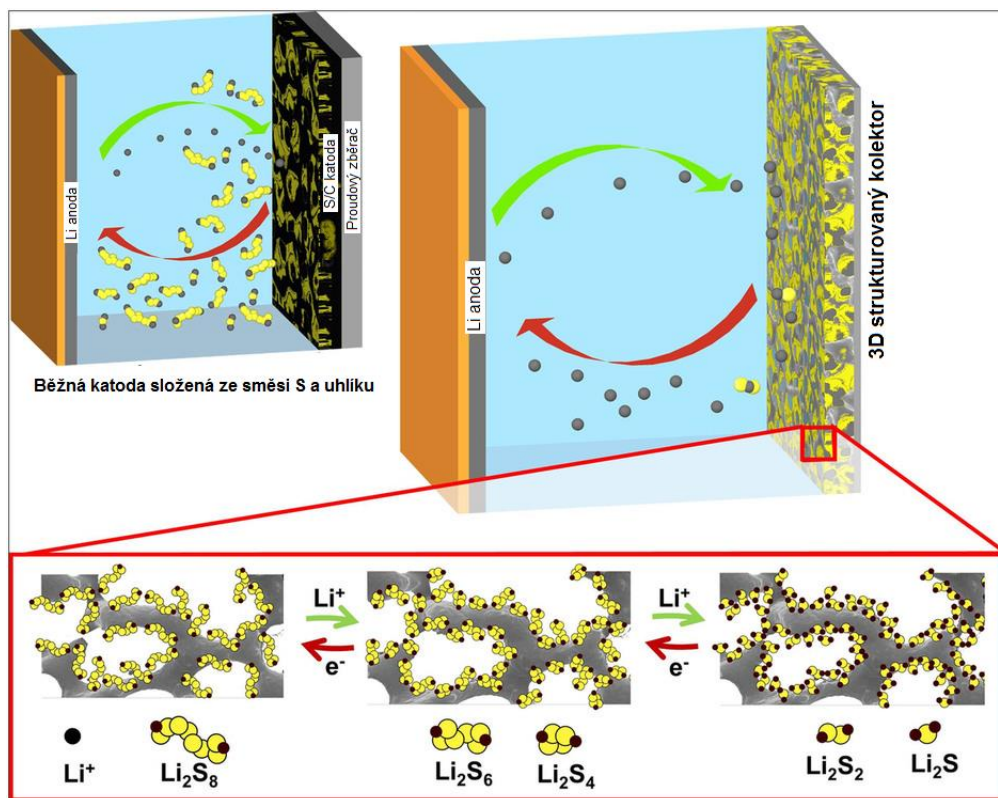


Tato konverze z  $S_8$  na  $Li_2S$  probíhá v několika krocích, kdy dochází k formaci  $Li_2S_8$  následně k formaci  $Li_2S_6$ ,  $Li_2S_4$ ,  $Li_2S_2$  až nakonec  $Li_2S$  viz Obr. 31. Přičemž vznikající polysulfidy  $Li_2S_8$  až  $Li_2S_4$ , které jsou rozpustné v elektrolytu a během cyklování se usazují na povrchu anody z kovového lithia. Toto usazování následně vede k velmi strmému poklesu kapacity během cyklování. [7][45][70]

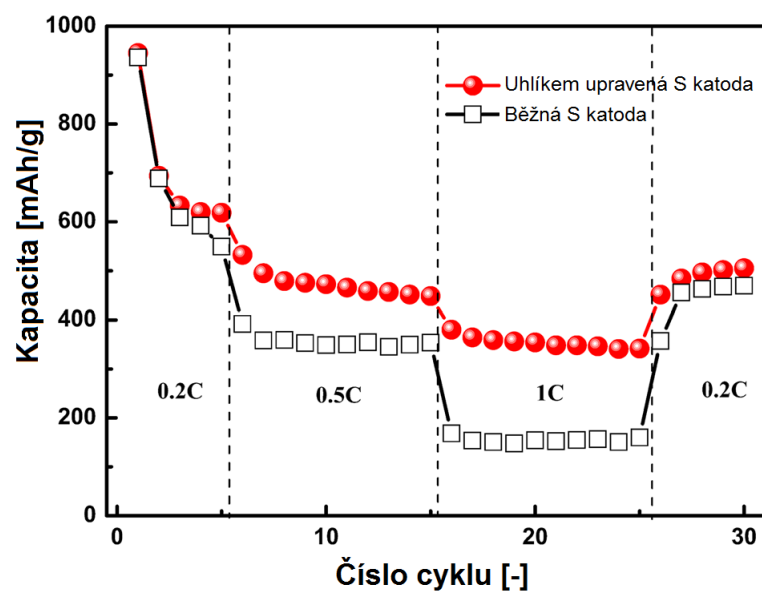


Obr. 31: Cyklická voltametrie Li-S akumulátoru s vyznačenou tvorbou polysulfidů během konverze  $S_8$  na  $Li_2S$ , rychlost skenu 0,05 mV/s.[70]

Dalšími nevýhodami je pak nízká elektrická vodivost ( $5 \cdot 10^{-30}$  S/m) vyplývající z faktu že síra je izolant, nízká teplota tání a dalším závažným problémem jsou objemové změny během cyklování, kdy dochází k přibližně 80 % zvýšení objemu, což vede ke ztrátě kontaktu mezi jednotlivými částmi elektrody tedy sírou a uhlíkem. To má za následek rozpad elektrody a další zrychlení poklesu kapacity. Dalším problémem je využití kovového lithia jako anody, na kterém se tvoří během cyklování dendrity, které následně mohou prorazit separátor a způsobit zkrat. Tento problém se některé vědecké skupiny snaží vyřešit pomocí náhrady lithia lithiovaným křemíkem, ale i tato možná náhrada trpí dost zásadním problémem a to značnými objemovými změnami během interkalaci lithia do struktury křemíku, kdy dochází až ke 270 % nárůstu objemu a tedy opětovně k poškození struktury elektrody. [7][45] Problémy spojené s expanzí síry a jejím rozpouštěním do elektrolytu, se vědecké týmy snaží povětšinou řešit pomocí zapouzdření síry do polymerních, nebo uhlíkových pouzder, což vede ke zvýšení stability při cyklování viz Obr. 32.[72][73] Další možností je vytváření speciálních 3D katodových struktur, do kterých se síra uzavře, a tím se zabrání usazování polysulfidů na anodě viz Obr. 33.[70] V neposlední řadě se také používají různé modifikace solí a rozpouštědel za účelem omezení rozpustnosti polysulfidů.[7][45][74]



Obr. 32: 3D struktura elektrody zabraňující usazování polysulfidů na povrchu Li anody.[70]



Obr. 33: Vliv úpravy povrchu síry pomocí uhlíku na stabilitu elektrody během cyklování při různé zátěži.[73]

## 4 Cíle dizertační práce

Cíl disertační práce je zaměřen na dvě oblasti týkající se katodových materiálů. První oblastí je optimalizace přípravy a stabilizace struktury katodového materiálu na bázi  $\text{LiCoO}_2$ , pomocí dopování dalšími prvky a následná fyzikální a elektrochemická charakterizace takto vytvořených materiálů.

Druhou oblastí, je popsání hlavních vlastností 5 V katodových materiálů, optimalizování jejich přípravy a určení povahy změn probíhajících v procesu nabíjení a vybití s použitím fyzikálních metod a dále dopování dalšími prvky za účelem dalšího zlepšení vlastností těchto materiálů.

Cíle první oblasti, týkající se katodových materiálů na bázi  $\text{LiCoO}_2$ , na něž se disertační práce zaměřuje:

- Optimalizace výroby čistého katodového materiálu na bázi  $\text{LiCoO}_2$  za účelem dosažení co nejlepších výsledků pro jeho další modifikaci.
- Dopování katodového materiálu na bázi  $\text{LiCoO}_2$  pomocí vybraných chemických prvků za účelem zlepšení jeho vlastností.
- Zjištění elektrochemických vlastností čistého i upravovaných materiálů pomocí elektrochemické měřicí cely.
- Fyzikální charakterizace vytvořených materiálů pomocí dostupných metod jako jsou XRD (rentgenová difrakční analýza), TGA (termogravimetrická analýza), SEM (rastrovací elektronové mikroskopie), AFM (mikroskopie atomárních sil), EDS (energieově disperzní spektroskopie).

Cíle druhé oblasti, týkající se 5 V katodových materiálů, na něž se disertační práce zaměřuje:

- Optimalizace výroby čistého katodového materiálu na bázi  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  za účelem dosažení co nejlepších výsledků pro jeho charakterizaci a popsání procesů probíhajících v tomto materiálu při nabíjení a vybití.
- Charakterizace materiálu pomocí fyzikálních analýz pro určení změn probíhajících v tomto katodovém materiálu pomocí, XRD, TGA, SEM, EDS, AFM, EPR (elektronová paramagnetická rezonance), XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie).
- Dopování katodového materiálu na bázi  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí vybraných prvků za účelem zlepšení jeho vlastností.
- Zjištění elektrochemických vlastností čistého i upravovaných materiálů pomocí elektrochemické měřicí cely.

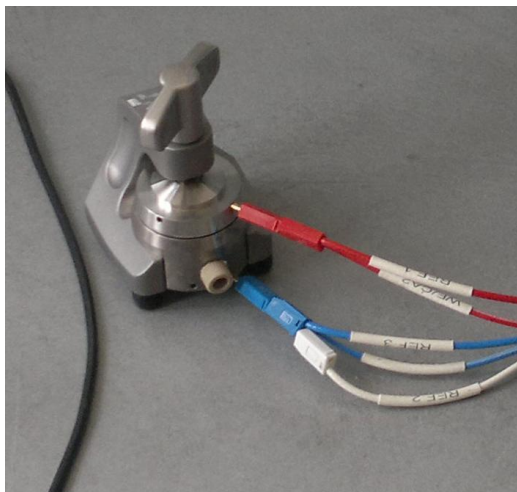
- Stanovení parametrů těchto materiálů jako je kapacita, proudová zatížitelnost materiálu a jeho cyklovatelnost pomocí vybraných elektrochemických metod.

## 5 Experimentální část

V úvodní části této kapitoly se nachází popis použitých zařízení, použitých měřících metod a použitých analýz. Další část této kapitoly se věnuje souhrnu experimentů a výsledků dosažených při studiu materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a jejich diskuzi. V poslední části této kapitoly je uveden souhrn experimentů a výsledků dosažených při studiu materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a jejich diskuzi.

### 5.1 Použité elektrochemické měřící metody a použité zařízení

Pro veškerá elektrochemická měření byly využity měřící cely El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD viz Obr. 34. Jedná se o zkušební cely určené k měření lithno-iontových článků a jiných aprotických chemikálií. Tyto cely byly vždy sestavovány v rukavicových boxech MBraun LabMaster a Jacomex s integrovanou sušárnou a chladničkou, které jsou napuštěny inertní argonovou atmosférou s trvale udržovaným množstvím vody a kyslíku pod hranicí 10 ppm. Pro samotná elektrochemická měření byly využity potenciostaty – galvanostaty od firmy Bio-Logic Science Instruments<sup>®</sup> typy VSP<sup>®</sup> a VMP<sup>®</sup>.

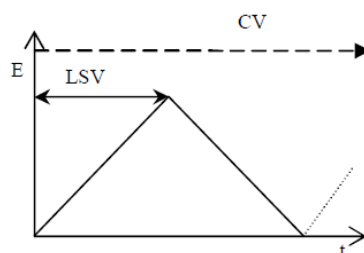


Obr. 34: Elektrochemická měřící cela ECC-STD.

#### 5.1.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV), je jednou z mnoha metod odvozených od polarografie. Při této metodě je na elektrody vložen potenciál, který je lineárně zvyšován od počátečního po zlomový, tomuto zvyšování se říká dopředný sken. Rychlost změny potenciálu se nazývá scan rate, který vymezuje časové rozmezí experimentu. Po dopředném skenu následuje zpětný sken, kdy je potenciál pro změnu snižován a to stejnou rychlostí jako při skenu dopředném. Dopředný a zpětný sken tvoří dohromady jeden cyklus. Výsledkem tohoto měření je voltamogram, tedy závislost proudu soustavou na vloženém napětí. O přesné nastavení potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou během měření se stará potenciostat. Pomocí

této metody je možné studovat elektrochemické reakce a procesy probíhající ve sledovaném systému. Z voltamogramu je možné určit potenciálové okno, ve kterém je materiál elektrochemicky aktivní, kapacitu, difuzní koeficient a také sledovat změny elektrochemické aktivity v závislosti na rychlosti skenu a počtu provedených cyklů a tím určit jeho stabilitu. Od cyklické voltametrie je odvozena metoda voltametrie s lineárním skenem (LSV). V tomto případě na rozdíl od cyklické voltametrie nenásleduje po dopředném skenu sken zpětný a měření končí dosažením zlomového potenciálu.[75]



Obr. 35: Tvar potenciálového cyklu.[75]

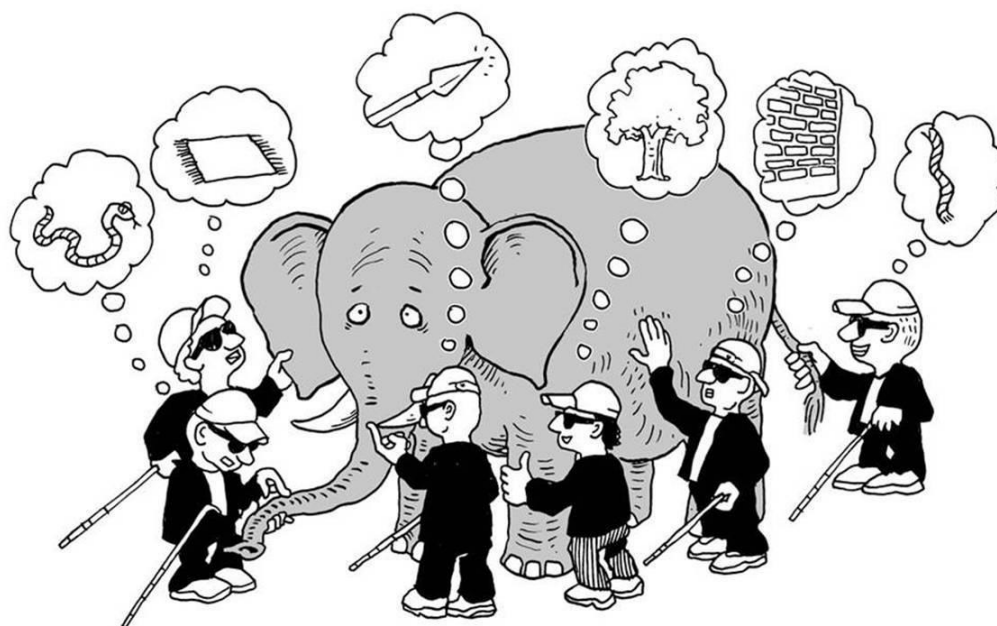
### 5.1.2 Galvanostatické cyklování

Jedná se o metodu určenou k analýze katodového materiálu v režimu nabíjení a vybíjení rozličnými specifickými proudy. Na elektrody sestavené měřící cely je přiložený konstantní proud, přičemž dochází k záznamu časové závislosti potenciálu pracovní elektrody vůči proti elektrodě. Hodnota konstantního proudu se určuje při prvotním testování jako násobek z předpokládané kapacity katodového materiálu a při dalších cyklech jako násobek z její reálné hodnoty zjištěné v testovacích cyklech. Tento proud se označuje pojmenováním C, přičemž při použití proudu 1 C je náboj dodaný za jednu hodinu odpovídající kapacitě katodového materiálu. Pomocí této metody se zjišťují důležité vlastnosti testovaného materiálu, potažmo vytvořeného akumulátoru, jako je jeho kapacita, její dlouhodobá stabilita a její stabilita při různém proudovém zatížení případně Coulombická efektivita. Stejně tak lze v rámci tohoto testování tyto parametry sledovat při zvýšené pracovní teplotě a sledovat její vliv na testovaný materiál. Z tohoto měření vychází i Rate Capability test při kterém dochází k nabíjení zkoumaného materiálu neustále konstantním proudem a při vybíjení proud narůstá s určitým krokem. Tím se získá odezva materiálu na postupnou změnu proudového zatížení.

### 5.1.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) umožňuje sledování elektrochemických a fyzikálních procesů probíhajících ve sledovaném systému. Jedná se o velmi citlivou metodu, u níž je interpretace výsledků poněkud složitá díky její vysoké citlivosti, kdy je celkový výsledek měření tvořen směsí odezev ze všech dějů, které v měřeném systému probíhají, což často vede k nejednoznačnosti výsledného výkladu. Tato situace, by se dala přirovnat, ke klasické anglické anekdotě, kdy skupina slepců osahává jinou

část slona a snaží se zjistit, jak to na co sahají, vypadá, ale tím, že každý drží malou část celku, je výsledná interpretace dosti zkreslena viz Obr. 36.[75][76][77]



Obr. 36: Slepí lidé a slon.[78]

Pro dobrou interpretaci výsledků je zapotřebí pochopit fyzikální a chemickou podstatu měřeného systému, tedy porovnávat výsledky s dalšími analytickými metodami jak elektrochemickými tak fyzikálními. Základní princip této metody spočívá v nastavení malého sinusového střídavého napětí o předepsané frekvenci s offsetem o určité hodnotě polarizačního napětí (povětšinou mezi 1 a 10 mV). Pomocí poměru změny střídavého napětí a střídavého proudu se spočítá hodnota impedance systému, která je složena z hodnot amplitudy a velikosti fázového posunu, ten je závislý na nastavené frekvenci. Díky tomu se získá závislost změny impedance systému na frekvenci. Jednotlivé chemické prvky, ze kterých se skládá měřený systém, se od sebe odlišují časovou konstantou polarizace, to zapříčiňuje, že se změnami frekvence mění i jednotlivé složky impedance. Tyto složky jsou  $Z'$  což je reálná impedance, dále imaginární impedance  $Z''$  a celková impedance  $|Z|$ . Poměr impedancí  $Z''/Z'$  se označuje ztrátový činitel  $\text{tg}\delta$ . Měření EIS vyžaduje ustálený systém, což v praxi může být obtížné díky možnosti ovlivnění měření venkovním šumem, změnou teploty, nečistotami a je nezbytné provést měření v okamžiku, kdy je elektrochemická odezva systému stabilní.[75][79]

Impedance je popsána vzorcem:

$$Z = Z' - jZ'' \quad (13)$$

Případně pomocí polárních souřadnic:

$$Z = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| \cos\varphi + j \cdot |Z| \sin\varphi \quad (14)$$

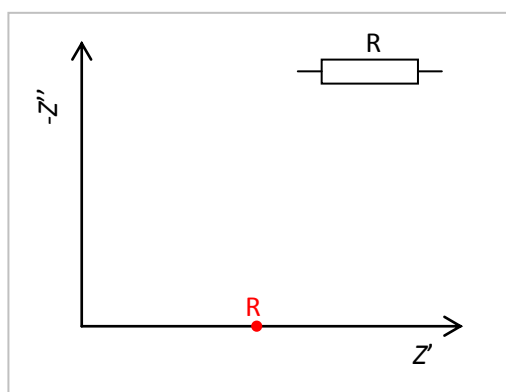
Díky těmto parametrům jsme schopni popsat elektrochemický děj s pomocí náhradních elektrických obvodů. Tyto obvody se skládají z několika základních prvků, pasivních nebo aktivních, které se mohou řadit sériově, paralelně nebo sérioparalelně. Jedná se o prvky typu odpor  $R$ , kondenzátor  $C$  a několik dalších. V takto sestavených obvodech souvisí kondenzátor s polarizačními procesy a rezistor s vodivostí vzorku.[75]

### Seznam základních prvků:

#### Rezistor $R$ :

Jedná se o prvek, který se projeví v grafu impedancí, takzvaném Nyquistově grafu, pouze posuvem po reálné ose. Tento posuv odpovídá hodnotě odporu. Rezistor může představovat například vodivost použitého elektrolytu.

Celková impedance modelu představovaného pouze odporem je tedy  $Z = R$ .



Obr. 37: Označení rezistoru v obvodu a jeho průběh impedance.[75]

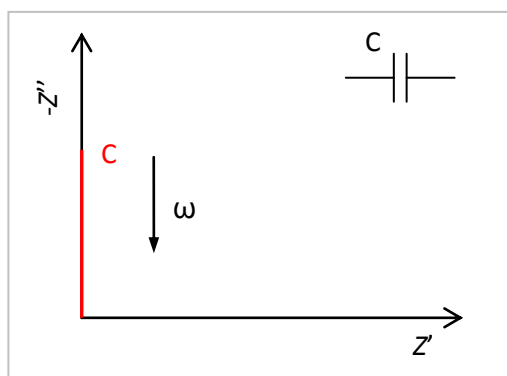
#### Kapacitor $C$ :

Kapacita je na rozdíl od rezistivity frekvenčně závislá a dochází u ní k změně fáze o mínus  $90^\circ$ . Jedná se o prvek, který se projeví v Nyquistově grafu v záporných hodnotách imaginární osy jako polopřímka, přičemž se vzrůstající frekvencí dochází k poklesu hodnoty směrem k nule při nekonečné frekvenci. Kapacitor odpovídá dvouvrstvám na rozhraní elektroda-elektrolyt a jeho kapacita je nepřímo úměrná tloušťce této dvojvrstvy.

Celková impedance modelu představovaného pouze kapacitorem je tedy:

$$Z = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (15)$$





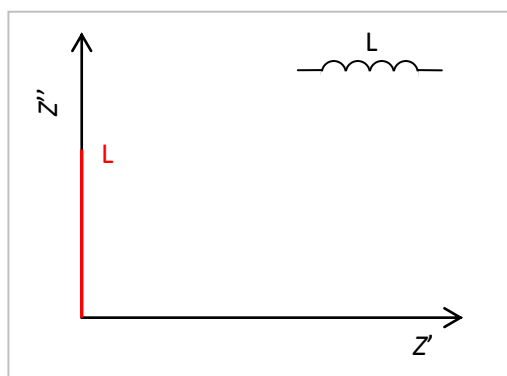
Obr. 38: Označení kapacitoru v obvodu a jeho průběh impedance.[75]

#### Induktor L:

Indukčnost obdobně jako kapacita je frekvenčně závislá a dochází u ní také k změně fáze, ale na rozdíl od kapacity o  $+90^\circ$ . Tento prvek se podobně jako kapacitor projeví v Nyquistově grafu jako polopřímka, ale v kladných hodnotách imaginární osy. Induktivní chování může být zapříčiněno rozdílným rozložením proudu a chybou potenciostatického režimu, což poukazuje na chybu v EIS měření.

Celková impedance modelu představovaného pouze induktorem je tedy:

$$Z = j \cdot \omega \cdot L \quad (16)$$



Obr. 39: Označení induktoru v obvodu a jeho průběh impedance.[75]

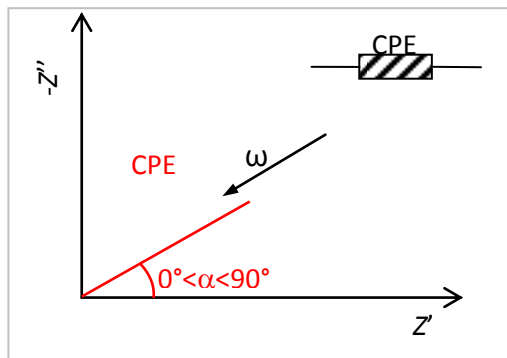
#### Konstantní fázový element CPE:

Jedná se o prvek, který je obdobný jako kapacitor, ale na rozdíl od něj dochází k změně fáze o jiný úhel než  $90^\circ$ . V Nyquistově grafu se opět znázorňuje jako polopřímka, která s reálnou osou svírá úhel  $\alpha$ . Obdobně jako u kapacitoru se vzrůstající frekvencí dochází k poklesu hodnoty směrem k nule při nekonečné frekvenci. CPE se tedy chová jako neideální kapacita, podává informace o struktuře povrchu.

Celková impedance modelu představovaného pouze CPE je tedy:

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0 \cdot (j \cdot \omega)^n \quad (17)$$

kde  $Q^0$  je číselně rovna admitanci při  $\omega = 1$  rad/s označuje se jednotkou [S·s<sup>n</sup>],  $n$  je sklon polopřímky od 0 do 1. Pro  $n=1$  jedná se o kapacitor a pro  $n=0$  jde o odpor



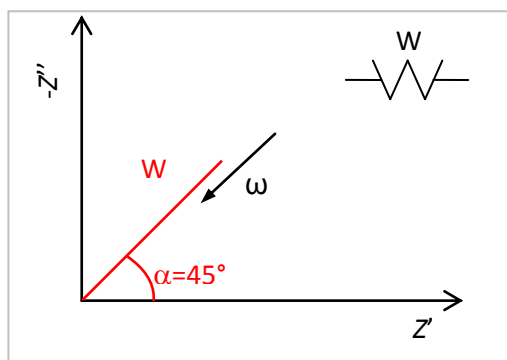
Obr. 40: Označení CPE v obvodu a jeho průběh impedance.[75]

#### Warburg W:

Warburgova impedance je speciální případ CPE, vzniká v případě kdy úhel  $\alpha$  v Nyquistově grafu je roven 45°. Tento prvek slouží k modelování difúze iontů. Je složen z frekvenčně závislé kapacity  $C_w$  a odporu  $R_w$  v sériové kombinaci.

Celková impedance modelu W odpovídá CPE, když je hodnota  $n = 0,5$ :

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0 \cdot (j \cdot \omega)^{0,5} \quad (18)$$



Obr. 41: Označení Warburg impedance v obvodu a její průběh impedance.[75]

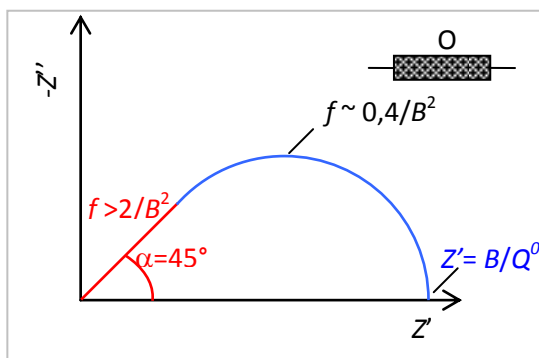
#### Člen O:

Při vysoké frekvenci ( $f > 2/B^2$ ) se průběh prvku O neliší od Warburgové impedance. Tento frekvenční rozsah je v následujícím grafu znázorněn červeně. Při nízké frekvenci vypadá člen O jako R a C paralelně zapojený, přičemž  $Z = B/Q^0$ , tato část je v grafu znázorněna modře.

Celková impedance modelu O je:

$$Z = \left\{ \frac{1}{Q^0 \sqrt{j\omega}} \right\} \tanh[B\sqrt{j\omega}] \quad (19)$$

Přičemž  $Q^0$  má tu samou definici jako pro Warburgovu impedanci. Konstanta  $B$  difúzní časová konstanta [s] se vztahuje k tloušťce difúzní vrstvy  $\delta$  a difúznímu koeficientu  $D$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]. Parametr  $B$  charakterizuje čas, za který reaktant difunduje z jedné strany vrstvy na druhou.



Obr. 42: Označení členu O v obvodu a jeho průběh impedance.[75]

#### Člen T:

Prvek T je charakteristický druhem povrchu, jenž obsahuje přesně určenou dávku elektroaktivní substance. Společnou vlastností je pevné (neměnicí se) množství přítomného elektroaktivního materiálu, které když je spotřebováno, není možné jej dobít. Element T je charakterizován dvěma parametry, parametrem admittance  $Y^0$  a parametrem difúzní časové konstanty  $B$ .

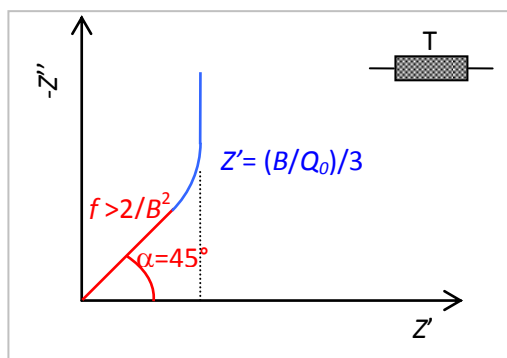
Při vysoké frekvenci ( $f > 2/B^2$ ) se průběh prvku T neliší od Warburgové impedance. Tento frekvenční rozsah je v následujícím grafu znázorněn červeně. Při nízké frekvenci vypadá člen T jako R a C v sérii, přičemž  $Z = (B/Q^0)/3$ , tato část je v grafu znázorněna modře.

Celková impedance modelu T je:

$$Z = \left\{ \frac{1}{Q^0 \sqrt{j\omega}} \right\} \coth[B\sqrt{j\omega}] \quad (20)$$

Přičemž  $Q^0$  má tu samou definici jako pro Warburgovu impedanci. Konstanta  $B$  difúzní časová konstanta [s] se vztahuje k tloušťce difúzní vrstvy  $\delta$  a difúznímu koeficientu  $D$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]. Parametr  $B$  charakterizuje čas, za který reaktant difunduje z jedné strany vrstvy na druhou.

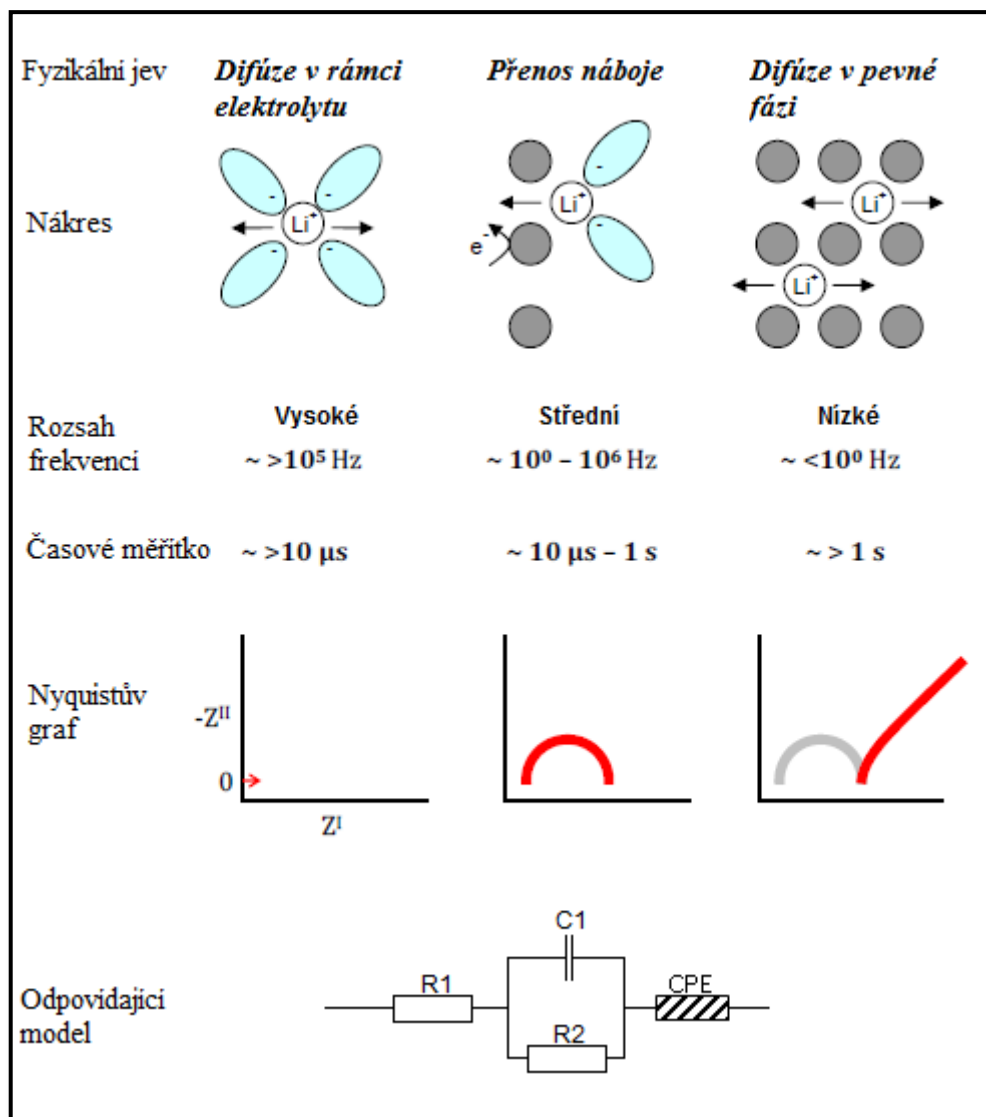
$$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}} \quad (21)$$



Obr. 43: Označení členu T v obvodu a jeho průběh impedance.[75]

### Zjednodušený přehled dějů probíhajících v lithno-iontovém akumulátoru:

Zjednodušený přehled dějů probíhajících v lithno-iontovém akumulátoru zachycených pomocí EIS je zobrazen na Obr. 44. Tyto děje jsou rozděleny do tří částí podle rychlosti, s jakou probíhají. Ke každé části je přiřazena odpovídající část průběhu v Nyquistově grafu. Součástí obrázku je i model odpovídající danému průběhu impedance.



Obr. 44: Zjednodušený přehled dějů probíhajících v lithno-iontovém akumulátoru a jejich odpovídající průběh v Nyquistově grafu včetně modelu.[79]

První děj, ke kterému dochází a který je zobrazen na Obr. 44 jako první je difúze v rámci elektrolytu. Frekvence, při které k tomuto ději dochází, je větší než  $10^5$  Hz, z čehož vyplývá, že tento děj je velmi rychlý a odehraje se v řádu milisekund. V Nyquistově grafu je tento děj zobrazen čistě jako posuv po ose-x z čehož vyplývá, že nemá kapacitní část a impedance je tvořena čistě odporem. Tento odpor je následně v modelu zastoupen odporem R1. Hodnota tohoto odporu odpovídá vzdálenosti prvního bodu půlkruhu od osy-y. Přenos náboje mezi elektrolytem a elektrodou je v Nyquistově grafu zastoupen půlkruhem. Přenos náboje je tedy tvořen jak kapacitní tak rezistivní složkou impedance. Této části odpovídá tedy v modelu paralelní kombinace odporu R2 a kapacity C1. K přenosu náboje dochází přibližně v rozsahu frekvencí od 10 do  $10^6$  Hz. Tento děj je tedy pomalejší a odehrává se v časovém rozmezí od 10  $\mu$ s po 1 s. Vzdálenost mezi prvním a posledním bodem půlkruhu odpovídá difuzi vyskytující se v materiálu elektrody. Poslední část je zastoupena malými frekvencemi pod 100 Hz. Při těchto nízkých frekvencích je impedance tvořena kapacitou, v tomto případě neideální, kterou v náhradním obvodu zastupuje, konstantní fázový element CPE. Při nižších

kmitočtech se stává impedance čistě kapacitní, díky tomu že lithné ionty nemohou dále difundovat do materiálu a kapacita je tak tvořena ionty obklopujícími materiál elektrody.[79]

## 5.2 Použité strukturální analýzy

V této kapitole budou popsány analytické metody, které byly použity v rámci řešení doktorské práce. Tyto analýzy byly prováděny na rozličných pracovištích (VUT FEKT, VUT FCH, VUT FSI, Barcelona ICIN2, Univerzita Padova) po dobu posledních čtyř let řešení doktorské práce.

### 5.2.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Jedná se o fyzikální analýzu, z níž můžeme určit krystalografii materiálu a jeho čistotu. Při této analýze monochromatické rentgenové záření dopadá na studovaný vzorek a po odrazu polovodičový detektor zaznamenává difraktované záření. Detektor zaznamenávající záření se při měření pohybuje po půlkruhové dráze a měřené hodnoty pro jednotlivé úhly  $2\Theta$  ukládá do počítače. Takto vznikne difraktogram měřeného vzorku. Za předpokladu že každý materiál má zcela specifickou atomovou strukturu vzniká pro každý materiál i zcela specifický difraktogram, protože směr a intenzita difraktovaných paprsků je závislá na struktuře materiálu. Díky čemuž jsme schopni porovnávat měřené difraktogramy s již známými strukturami.[80]

### 5.2.2 Termogravimetrie (TGA)

Jedná se o analytickou metodu, při které se zaznamenává změna hmotnosti vzorku jako funkce definované se měnící teploty. Výsledkem této analýzy je termogravimetrická křivka. Dle hmotnostních změn měřeného vzorku při jednotlivých teplotách lze určit zastoupení určitých částí materiálu jako je obsah navázané  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  (voda, oxid uhelnatý, oxid uhličitý). Tato analýza se dále doplňuje o derivaci úbytku hmotnosti pro lepší rozlišení jednotlivých pochodů. Termogravimetrická analýza se dá dále doplnit o DSC (diferenční skenovací kalorimetrie) analýzu, pomocí které se navíc k úbytku hmotnosti přidá křivka přidané či odebrané energie měřeným vzorkem. Tyto data se získávají pomocí porovnání dat měřených termočlánkem umístěným pod vzorkem s daty z termočlánku, který je umístěn v komoře vzorku. Díky těmto datům je dále možno určit k jakým typům reakcí (exotermní, endotermní) dochází při rozpadu a jaká energie je vydána. Tato informace je důležitá pro materiály používané v lithno-iontových článcích z důvodu určení teplotní stability materiálů a bezpečnosti samotných článků.[81]

### 5.2.3 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Pomocí mikroskopie atomárních sil je možno sledovat trojrozměrně povrchy materiálů ve velmi vysokém rozlišení řádově několik nanometrů. Požadavkem je, aby materiál vzorku nepřesahoval výšku několik mikrometrů. Základním principem je pohybující se rameno nad povrchem vzorku, na jehož konci je hrot zakončený špičkou s teoretickou velikostí jednoho atomu, ve skutečnosti je jeho velikost několik nanometrů. Tento hrot rastruje nad povrchem vzorku a díky atomárním silám dochází k vychylování hrotu a postupně se tímto způsobem

získávají data s polohou hrotu. Pohyb ramena v závislosti na členitosti povrchu je zjišťován pomocí laseru, který se po dopadu na rameno odrazí a dopadá na fotodiodu, při změně polohy ramena v závislosti na změně struktury povrchu se mění i místo na které dopadá odražený paprsek laseru a tato změna je pomocí fotodiody zaznamenána. Takto získaná data jsou následně převáděny na obraz povrchu vzorku.[82]

Tato analytická metoda poskytuje informaci o struktuře katodového materiálu naneseném přímo na Al folii, která slouží jako kolektor v lithno-iontovém článku. Takže jsme schopni vidět strukturu povrchu materiálu před sestavením kompletního článku.

#### **5.2.4 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) a Energodisperzní analýza rentgenového záření (EDS)**

Rastrovací elektronová mikroskopie slouží k pozorování vzorků při velkém zvětšení a rozlišením kolem 1 nm. Pomocí této metody se získává obraz struktury zkoumaného materiálu. Základní částí rastrovacího elektronového mikroskopu je zdroj elektronů, tedy žhavená katoda z wolframu, z níž jsou termodynamicky emitovány elektrony. Tyto elektrony jsou následně urychlovány směrem k anodě. Dalším možným zdrojem elektronů je autoemise. V první fázi jsou elektrony urychlovány mezi katodou a anodou, díky tomuto urychlení získají elektrony velkou energii. Elektrony jsou v další fázi upraveny pomocí kondenzorových čoček a následně prochází vychylovacími cívkami. Pomocí vychylovacích cívek dochází k rastrování elektronového paprsku po povrchu vzorku. Při dopadu primárního svazku elektronu na vzorek dochází k interakci elektronu s materiálem vzorku za vzniku sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, charakteristického RTG, čarové RTG a dalších signálů. Pomocí těchto signálů, které jsou následně detekovány a zpracovány, dostáváme výsledný obraz vzorku.[83]

Ve spojení s rastrovacím elektronovým mikroskopem pracuje Energodisperzní analýza rentgenového záření (EDS). Tento typ analýzy využívá charakteristického RTG vzniklého při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší při nahrazení vyraženého elektronu ze zkoumaného materiálu primárním svazkem. Pomocí charakteristického rentgenového záření lze určit druh atomu, ze kterého bylo toto záření vybuzeno. Díky těmto informacím lze následně určit složení zkoumaného vzorku včetně rozložení jednotlivých prvků.[83][84]

#### **5.2.5 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)**

Tato metoda je založena na principu fotovoltaiického jevu, při ozařování zkoumaného vzorku rentgenovým zářením dochází k emisi fotoelektronů z vnitřních hladin atomů zkoumaného vzorku. Fotoelektrony které opustí vzorek, jsou následně detekovány energiovým analyzátozem, pomocí nějž se určuje intenzita fotoelektronů v závislosti na jejich kinetické energii. Výstupem této analýzy je fotoelektronové spektrum, tedy závislost intenzity na energii. Jedná se většinou o vazebnou energii, protože každý elektron v každém atomu má svoji specifickou vazebnou energii. Jednotlivé píky ve spektru tedy odpovídají prvkům obsaženým ve vzorku.[85]



### 5.2.6 *In-situ ESEM hot stage*

Jedna se o přípravek vyvinutý firmou FEI určený k pozorování vzorku in-situ během jeho zahřívání v komoře mikroskopu. Mikroskop během tohoto procesu pracuje v režimu ESEM, což zvyšuje ionizaci a umožňuje pozorovat i méně vodivé vzorky a současně chrání komoru před uvolňujícími se zbytky vzorku. Toto zařízení existuje ve dvou modifikacích HS1000 a HS1400, které se od sebe odlišují rozsahem teplot použití. V případě HS1000 je možné regulovat teplotu od pokojové až po 1000 °C, v této konfiguraci je vzorek pozorován přes otvor v tepelném štítu o velikosti 1 mm a tepelný štít je pevně umístěn na vyhřívacím stolku. Verze HS1400 umožňuje regulaci teploty od 400 °C až po 1400 °C. Tepelný štít je připevněn ke stěně komory a vyhřívací stůl se tedy pod ním může volně pohybovat. Samotné kelímky sloužící k ohřevu vzorku jsou vyrobeny z grafitu (omezen do 800 °C), případně z čisté MgO (oxid hořečnatý) keramiky, nebo keramiky potažené na povrchu platinou.[86]

Toto zařízení bylo využito k pozorování změny struktury a formování krystalů katodových materiálů během jejich syntézy a k pozorování rozpadu již hotových katodových materiálů při jejich ohřevu.

### 5.2.7 *Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)*

Tato analytická metoda patří do skupiny magnetických rezonančních metod společně s nukleární magnetickou rezonancí (NMR). Tato metoda na rozdíl od nukleární magnetické rezonance má jen omezené použití, pouze na systémy obsahující nepárové elektrony, díky tomu se jedná o vůbec nejefektivnější metodou pro detekci paramagnetických částic. Základním principem této metody jsou přechody mezi energetickými úrovněmi vzniklými při působení magnetického pole na nepárové elektrony. Tato metoda se používá převážně k detekci volných radikálů a lze také použít k detekci iontů a komplexů přechodových kovů ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{I}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ).[87]

Schopnost metody detekovat komplexy přechodových kovů lze teoreticky využít k objasnění a potvrzení změn valence u vysokonapěťových katodových materiálů pro lithno-iontové akumulátory, které jsou založené na sloučeninách obsahujících mangan a nikl.

### 5.3 Syntéza, studium a modifikace materiálů na bázi $\text{LiCoO}_2$

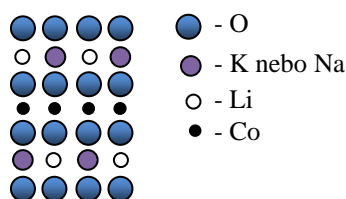
Tato část práce se věnuje syntéze, charakterizaci a modifikaci vlastností katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  pomocí dopování struktury dalšími prvky. Studium této problematiky probíhalo během prvních dvou let doktorského studia a publikované i dosud nepublikované výsledky dosažené v této oblasti jsou shrnuty v následujících čtyřech podkapitolách.

#### 5.3.1 Syntéza a charakterizace katodového materiálu $\text{LiCoO}_2$

V literatuře jsou uváděny převážně tři metody přípravy a to metoda srážení z roztoků, sol-gel metoda a metoda reakce z pevné fáze.[30] Tyto metody byly již v předchozích letech používány v rámci prací na diplomových a doktorských pracích na našem ústavu.[88] Dle porovnání výsledků se nejlépe jeví využití metody reakce z pevné fáze, kterou jsem zvolil jako metodu přípravy veškerých vzorků.

Při přípravě materiálů na bázi  $\text{LiCoO}_2$  pomocí metody reakce z pevné fáze lze využít dva typy prekurzorů a to prekurzory na bázi dusičnanu nebo prekurzory na bázi uhličitanů. Porovnání výsledků při využití jednoho nebo druhého typu prekurzorů bylo již provedeno v rámci předchozího výzkumu na našem ústavu a z těchto výsledků bylo zjištěno, že lepších výsledků dosahují materiály vytvořené z prekurzorů na bázi uhličitanů.[89]

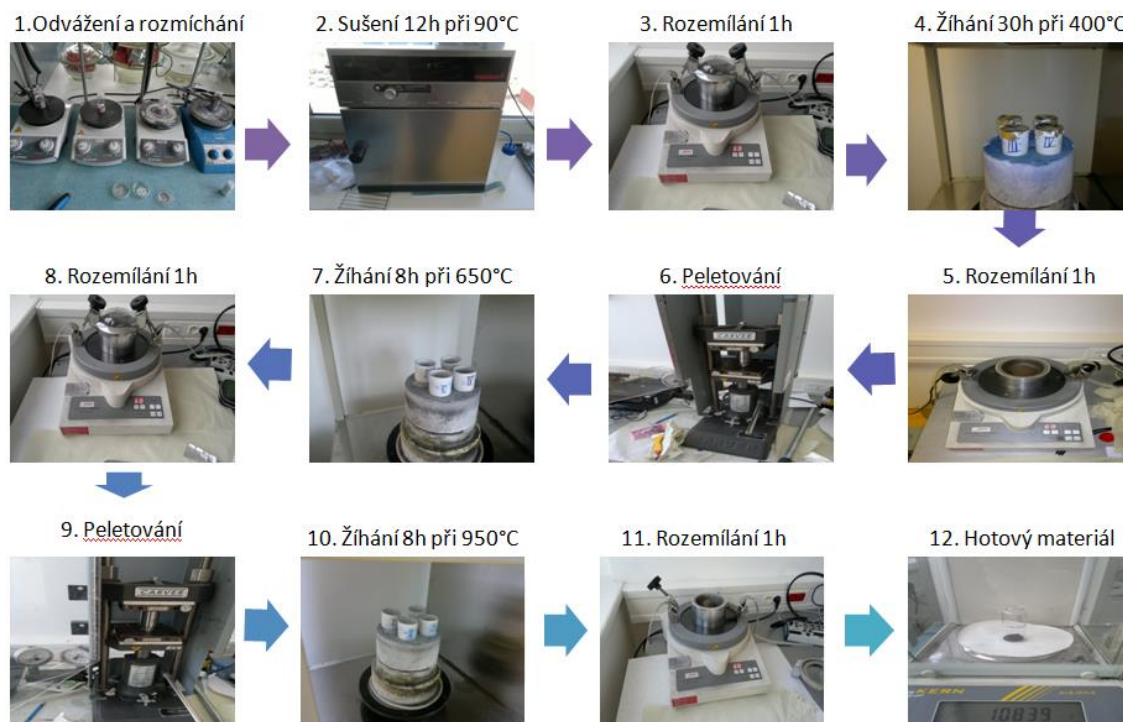
Hlavním cílem při přípravě bylo vytvoření co nejlepších vzorků materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a po jejich vytvoření modifikovat základní materiál  $\text{LiCoO}_2$  a vlastnosti tohoto modifikovaného materiálu porovnat s vlastnostmi čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Hlavním cílem modifikace základního katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  je pokusit se zmenšit ztrátu kapacity tohoto materiálu při cyklování, udržení stejné nebo dosažení vyšší kapacity, případně zvýšit proudovou zatížitelnost tohoto materiálu. Jako prvky určené k modifikaci základního materiálu byl vybrán draslík a sodík. Jedná se o prvky spadající stejně jako lithium do skupiny prvků alkalických kovů a tudíž mají podobné vlastnosti jako lithium. Lithium je základním hybným prvkem u lithno iontových akumulátorů a v případě katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  s vrstvenou strukturou je umístěno ve vrstvě mezi atomy kyslíku. Toto má za následek při jeho deinterkalaci vytváření dutin ve struktuře a její následné zhroucení a pokles kapacity materiálu. Základním předpokladem je začlenění draslíku nebo sodíku do struktury materiálu  $\text{LiCoO}_2$  místo lithia. Při interkalaci a deinterkalaci lithia by tyto prvky zůstávaly v mezivrstvě na svých místech a stabilizovaly by vrstvenou strukturu tohoto katodového materiálu, což by mělo vliv na zvýšení stability kapacity tohoto katodového materiálu. Tento předpoklad je naznačen na Obr. 45. Výsledky dosažené při modifikaci materiálu  $\text{LiCoO}_2$  pomocí draslíku a sodíku jsou uvedeny v následujících dvou kapitolách.



Obr. 45: Předpokládaná struktura materiálu  $\text{LiCoO}_2$  po začlenění K nebo Na do této struktury.

**Postup výroby  $\text{LiCoO}_2$  při využití metody reakce z pevné fáze:**

- Navážení jednotlivých základních materiálů na bázi uhličitánů ( $\text{CoCO}_3$  (uhličitán kobaltnatý),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitán lithný)). Tyto prekurzory byly naváženy v množství odpovídajícímu 0,02 mol a smíseny.
- Důkladné rozmíchání a rozpuštění v minimálním množství vody s etylalkoholem (poměr 2/3 ku 1/3) a sušení v peci po dobu 12 hodin při teplotě 90 °C. Po usušení je materiál rozdrčen kulovým mlýnkem.
- Výsledná směs se žihá v peci za přístupu vzduchu 30 h při teplotě 400 °C (nárůst teploty 3 °C/min) následuje rozdrčení materiálu (1 hodina) a zhotovení tablet (lisováno tlakem 3200 kg/m<sup>2</sup> po dobu 15 min).
- Žihání 8 hodin při teplotě 650 °C (nárůst teploty 3 °C/min) následuje rozdrčení materiálu (1 hodina) a zhotovení tablet (lisováno tlakem 3200 kg/m<sup>2</sup> po dobu 15 min).
- Žihání 8 hodin při teplotě 950 °C (nárůst teploty 3 °C/min) následuje rozdrčení materiálu (1 hodina) a příprava směsi pro nanesení na folii pro sestavení cely.[90][91]



Obr. 46: Schéma postup výroby  $\text{LiCoO}_2$ .

Z takto připravené aktivní hmoty  $\text{LiCoO}_2$  byla následně namíchána pasta a nanesena na Al folii. Pro míchání pasty byl použit vibrační kulový mlýn FRITCH Pulverisette 0 zobrazený na Obr. 47. Postup přípravy pasty byl následovný – do vibračního kulového mlýna FRITCH Pulverisette 0 byl postupně vkládán aktivní materiál  $\text{LiCoO}_2$ , uhlík Super P a pojivo PVDF (Polyvinylidenfluorid). Poměr jednotlivých složek byl 80 % aktivní materiál, 10 % uhlík pro zvýšení vodivosti a 10 % pojivo. V prvním kroku bylo do mlýna vloženo PVDF a zakápnuto rozpouštědlem NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon). Množství použitého rozpouštědla bylo závislé na množství použité směsi, přičemž standardně bylo použito 1600  $\mu\text{l}$  NMP na každých 0,4 g

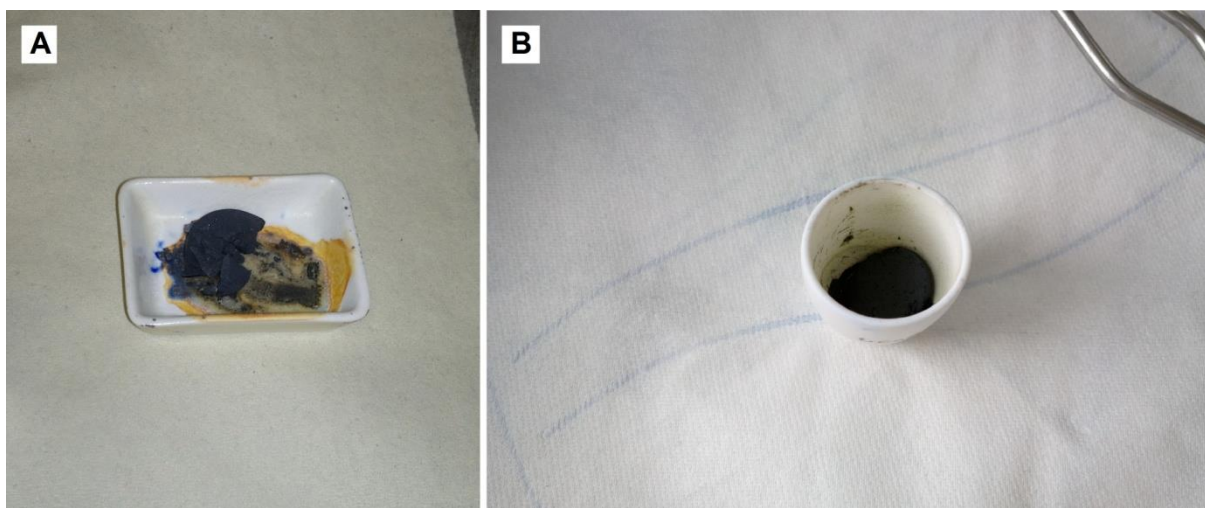
celkové směsi. Směs PVDF a NMP byla rozemílána po dobu 10 minut. V dalším kroku bylo do mlýna přidáno Super P a opětovně rozemíláno po dobu 20 minut. Nakonec se přidal aktivní materiál  $\text{LiCoO}_2$  a opětovně rozemílal po dobu 40 minut. Amplituda vibrací při mletí byla nastavována odhadem dle dlouhodobé zkušenosti, jelikož vibrační kulový mlýn FRITICH Pulverisette 0 nemá ukazatel nastavené amplitudy. Výsledná pasta vzniklá po rozemílání byla nanášena na Al folii s vysokou čistotou určenou pro proudové sběrače lithno-iontových akumulátorů. Před nanášením byla folie očištěna pomocí etylalkoholu a bezprašné papírové utěrky. Folie s nanášenou vrstvou byla následně vložena do sušárny, kde byla při teplotě  $60\text{ }^\circ\text{C}$  vysušena po dobu dvanácti hodin. Z potažené Al folie byl po vysušení vyseknut disk o průměru 18 mm a následně zalisován pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem  $3200\text{ kg/cm}^2$ . Po zalisování byly vytvořené elektrody vloženy do přechodové komory rukavicového boxu a zde byly ponechány ve vakuu na dosušení. Jednotlivé elektrody byly následně vloženy do elektrochemické měřicí cely El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:1 hm.) ve kterém byl rozpuštěn 1 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl napuštěn v separátoru ze skelné tkaniny.[91]



Obr. 47: Vibrační kulový mlýnu FRITICH Pulverisette 0.

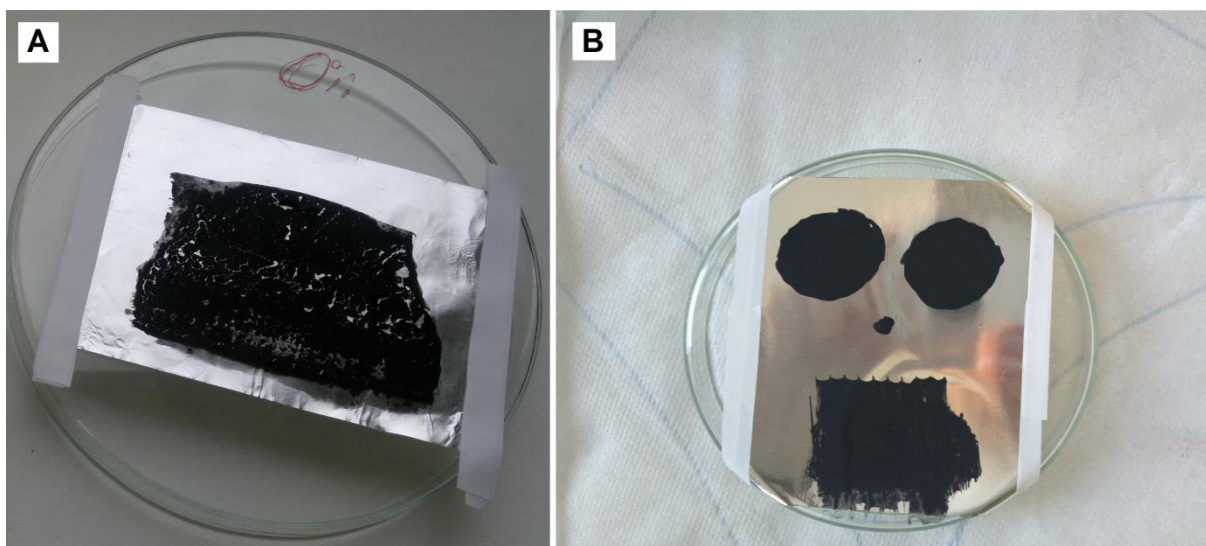
**Změny, které byly postupně provedeny v procesu výroby a přípravy elektrod  $\text{LiCoO}_2$  ve snaze získat dobře fungující vzorky:**

- Místo suchého míchání základních materiálů bylo zvoleno míchání ve směsi vody a etylalkoholu.
- Kulový mlýn byl po každém mletí nejen několikrát vytřen vodou a izopropylalkoholem, ale také důkladně vysušen.
- Glazurované žíhací misky byly nahrazeny miskami bez glazury, při nejvyšších teplotách žíhání docházelo k reakci s glazurou a degradaci vzorku viz Obr. 48.
- Pro zlepšení promíchání směsi určené k nanesení na Al folii je tato směs míchána v kulovém mlýnu místo klasického míchání pomocí magnetického míchání.
- Byl změněn proces nanášení na Al folii místo nanášení pomocí třeky, bylo zvoleno nanášení pomocí skapávání z hrotu lžičky, což v kombinaci se změnou postupu přípravy pasty vede k zamezení rozpadu nanesené směsi katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , během vysušování viz porovnání na Obr. 49.



Obr. 48: **A)** Reakce glazurové žíhací misky se vzorkem  $\text{LiCoO}_2$ ; **B)** Vzorek  $\text{LiCoO}_2$  bez reakce s korundovou žíhací miskou.



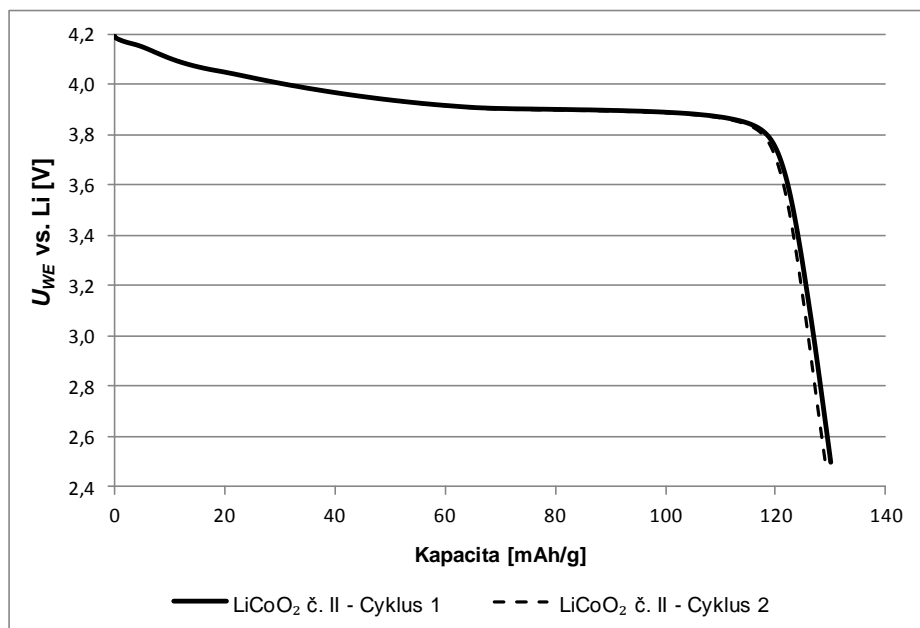


Obr. 49: **A)** Nesoudržná vrstva vytvořená klasickou metodou nanášení a míchání; **B)** Nahoře stabilní vrstva vytvořená upravenou metodou nanášení a míchání, dole méně stabilní vrstva vytvořená upravenou metodou míchání, ale nanesená klasickou metodou nanášení.

Po těchto úpravách bylo stejným způsobem vyrobeno několik vzorků  $\text{LiCoO}_2$ , které budou v dalších kapitolách používány jako referenční vůči vzorkům dopovaným pomocí draslíku a sodíku. U těchto vzorků byly měřeny první dva nabíjecí/vybíjecí cykly pro určení kapacity. Nabíjecí/vybíjecí proud byl nastaven na 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Potenciálové okno bylo nastaveno v rozmezí 2,5 – 4,2 V. Dosažené kapacity během prvních dvou cyklů pro všechny vzorky jsou uvedeny v Tab. 1 a průběh vybíjecích charakteristik z těchto dvou cyklů u vzorku  $\text{LiCoO}_2$  II je zobrazen na Obr. 50. Po těchto dvou cyklech byla na základě kapacity z druhého cyklu určena kapacita pro výpočet nabíjecího/vybíjecího proudu. Následně bylo provedeno cyklování po dobu deseti nabíjecích/vybíjecích cyklů pomocí proudu 0,5 C. Potenciálové okno bylo nastaveno stejně jako v předchozím případě v rozmezí 2,5 – 4,2 V. Kapacity dosažené v prvním a posledním cyklu tohoto cyklování jsou uvedeny v Tab. 2. Porovnání dosažené kapacity během cyklování vidíme na Obr. 51. Dále bylo provedeno měření Rate capability, pro zjištění odezvy materiálu na rostoucí zatížení. Pro toto měření byla opětovně sestavena měřící cela, určena kapacita z prvních dvou cyklů jako v předchozím postupu a následně byl zahájen Rate capability test. Postup při měření Rate capability byl následovný – pro všechny nabíjecí cykly byl nastaven nabíjecí proud na 0,1 C a vybíjecí proud byl postupně zvyšován z hodnoty 0,1 C na 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C a 10 C.

Tab. 1: Kapacity vzorků  $\text{LiCoO}_2$  č.I - III v prvních dvou cyklech vybíjení

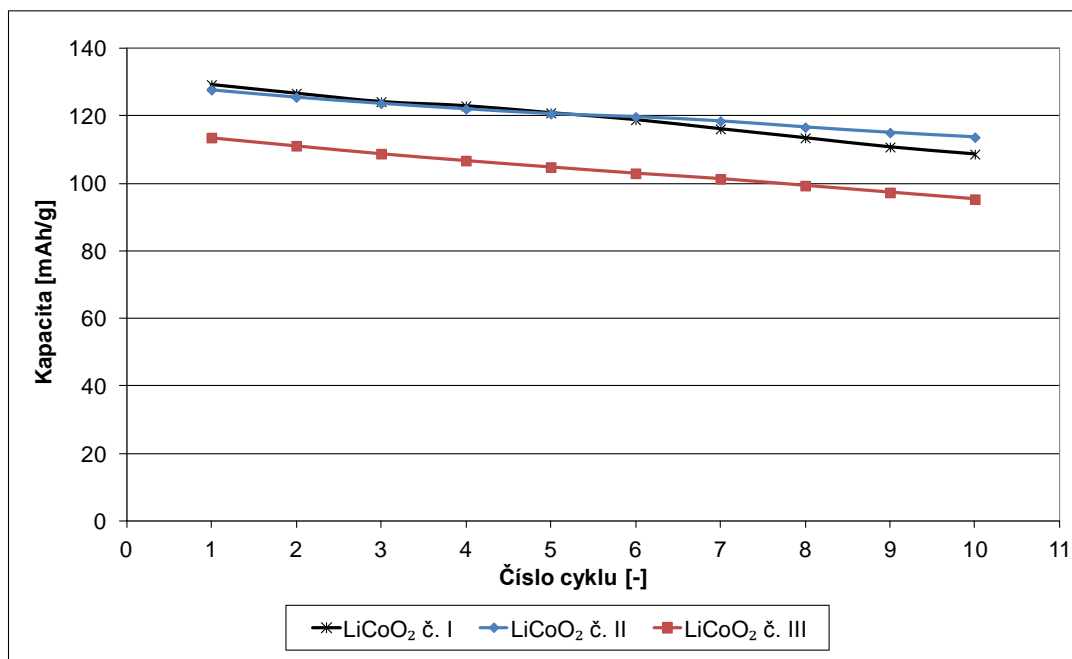
Označení vzorku	Kapacita 1. cyklus [mAh/g]	Kapacita 2. cyklus [mAh/g]
<i>LiCoO<sub>2</sub> I</i>	121,0	128,9
<i>LiCoO<sub>2</sub> II</i>	130,1	128,9
<i>LiCoO<sub>2</sub> III</i>	119,2	116,8



Obr. 50: Průběh vybíjecích charakteristik během prvních dvou cyklů pro určení kapacity u vzorku LiCoO<sub>2</sub> č. II.

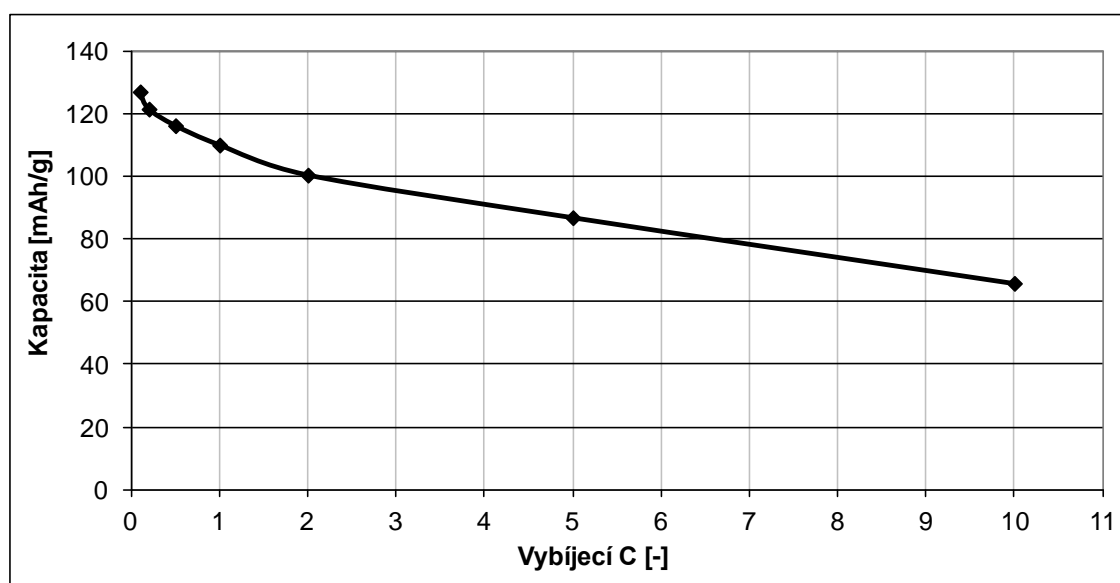
Tab. 2: Kapacity vzorků LiCoO<sub>2</sub> č. I - III v prvním a desátém cyklu vybíjení

Označení vzorku	Cyklus č. 1	Cyklus č. 10	Pokles kapacity [%]
<i>LiCoO<sub>2</sub> I</i>	129,3	108,7	-15,9
<i>LiCoO<sub>2</sub> II</i>	127,8	113,8	-11,0
<i>LiCoO<sub>2</sub> III</i>	113,6	95,3	-16,1



Obr. 51: Průběh kapacit dosažených během cyklování proudem 0,5 C u vzorků LiCoO<sub>2</sub>.

Z naměřených dat je patrné, že kapacity testovaných elektrod s materiálem  $\text{LiCoO}_2$  se během prvních dvou cyklů pro určení kapacity pohybovaly v rozmezí 120 mAh/g a 130 mAh/g. Tyto kapacity odpovídají standardně dosahovaným kapacitám odpovídajícím tomuto materiálu v daném potenciálovém okně. Z vybíjecích charakteristik vzorku  $\text{LiCoO}_2$  č. II zobrazených na Obr. 50, je jasně patrný typický průběh vybíjecí charakteristiky katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  s velmi stabilním platem okolo 3,9 V proti lithiu. Během samotného cyklování proudem 0,5 C po dobu deseti cyklů docházelo u všech vzorků k pozvolnému poklesu kapacity, jak je patrné z Tab. 2 a Obr. 51. Tento pokles se pohyboval v rozmezí 11 – 16 %. Odezva katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  na rostoucí zatížení získaná pomocí Rate capability testu je zobrazena na Obr. 52. Na průběhu vidíme, že s rostoucím zatížením kapacita pozvolně klesala od 127,1 mAh/g, při vybíjecím proudu 0,1 C, až po 65,9 mAh/g při vybíjení proudem 10 C.

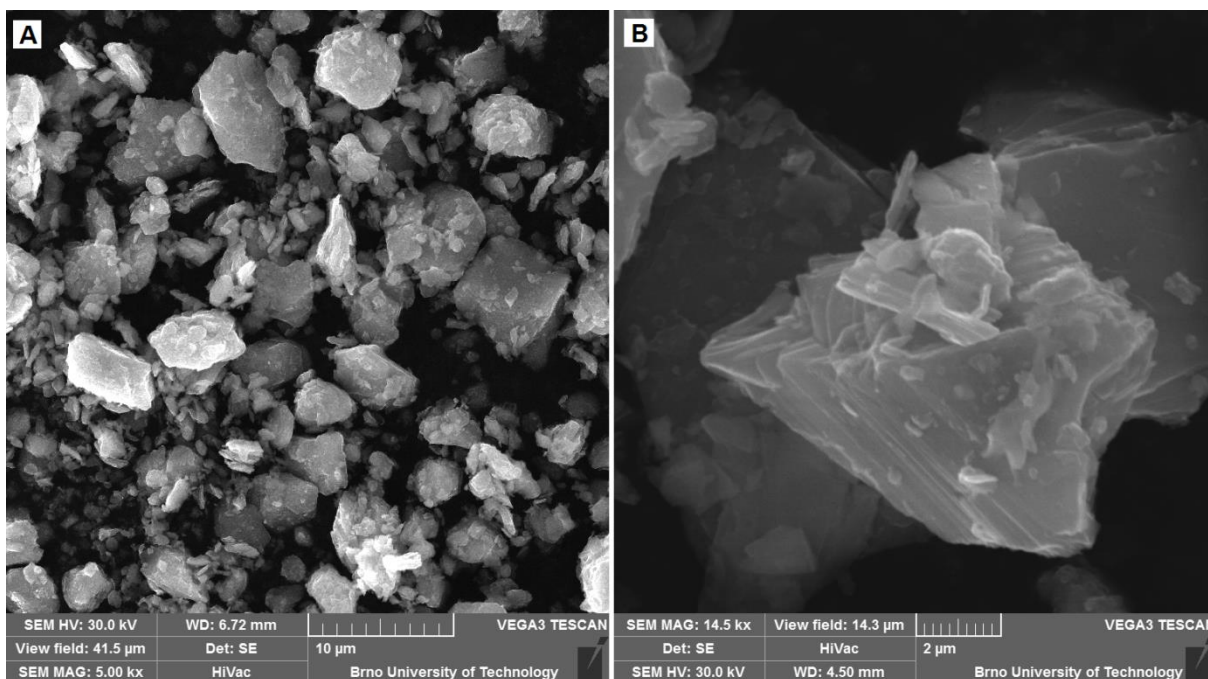


Obr. 52: Dosažená kapacita v závislosti na zatížení u materiálu  $\text{LiCoO}_2$ .

Kromě elektrochemických analýz byl materiál  $\text{LiCoO}_2$  studován i pomocí řady fyzikálních analýz. Pro jeho studium byla použita SEM mikroskopie, EDS spektroskopie, AFM mikroskopie, XRD spektroskopie a jeho teplotní stabilita byla studována i pomocí TGA.

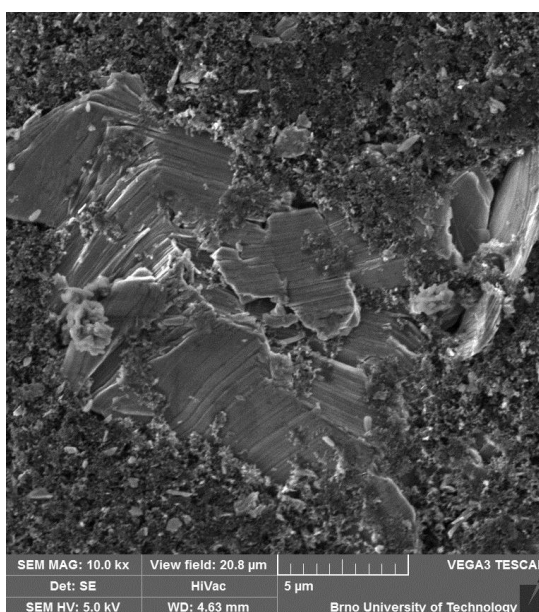
Na Obr. 53 – A) můžeme vidět jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Z obrázku je patrné že velikost největších částic se pohybuje okolo 10  $\mu\text{m}$ , ale velikost většiny částic syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  se pohybuje v hodnotách řádově mikrometrů. Pozorování bylo provedeno v zorném poli velikosti 41,5  $\mu\text{m}$ . Obr. 53 – B) zobrazuje jednotlivou částici materiálu katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  velikost zorného pole je v tomto případě 14,3  $\mu\text{m}$  na struktuře částice můžeme jasně vidět, že materiál má vrstvenou strukturu. Především na spodní levé straně jsou jasně patrné přechody vrstev, které na sebe navazují a vytváří, dalo by se říci schodovitou strukturu. U obou obrázků bylo pozorování provedeno pomocí sekundárních elektronů při použitím urychlovacím napětí 30 kV.





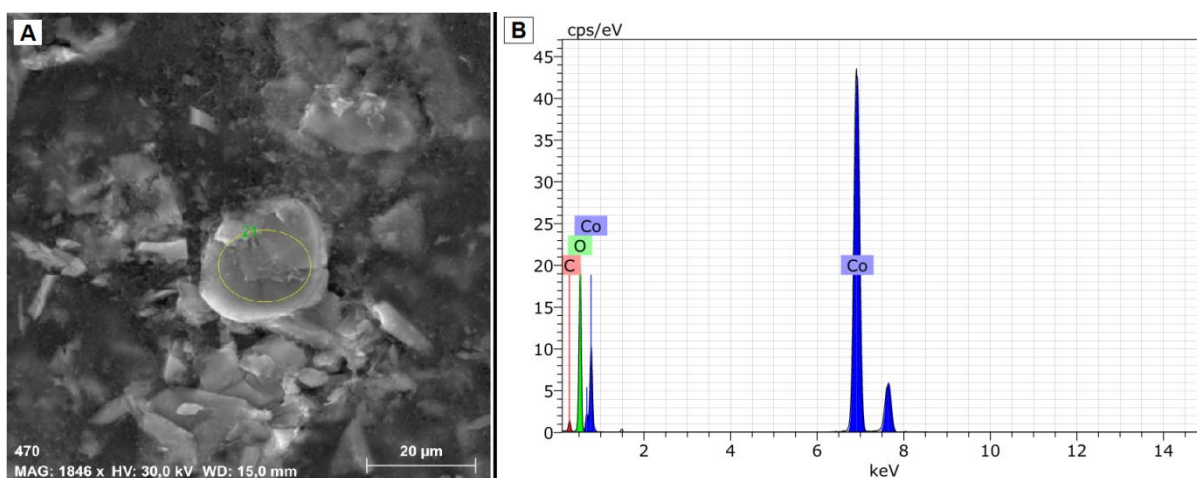
Obr. 53: **A)** Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , použité zorné pole 41,5  $\mu\text{m}$ ; **B)** Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  s jasně patrnou vrstvenou strukturou, použité zorné pole 14,3  $\mu\text{m}$ .

Obdobné pozorování pomocí SEM mikroskopie bylo provedeno i u již nanesené vysušené a zalisované elektrody s katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$  viz Obr. 54, na kterém můžeme tedy vidět katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$  dobře obalený uhlíkem Super P pro zvýšení vodivosti elektrody. Na obrázku je dále opětovně jasně patrna vrstvená struktura syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Zorné pole použité pro toto pozorování bylo 20,8  $\mu\text{m}$ . K pozorování byly použity sekundární elektrony a urychlovací napětí 5 kV.



Obr. 54: Struktura povrchu kompletní elektrody připravené ze syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , použité zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ .

Vytvořená elektroda se syntetizovaným katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$  byla dále studována pomocí EDS spektroskopie a pomocí mapování. Na Obr. 55 – A) vidíme pozorovanou částici katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  obalenou uhlíkem Super P. Na středu částice  $\text{LiCoO}_2$  je vyznačená oblast ze které byla provedena EDS analýza. Obrázek byl zachycen pomocí zpětně odražených elektronů, při urychlovacím napětí 30 kV. EDS spektra získaná z této oblasti jsou zobrazeny na Obr. 55 – B). Jak je možno vidět pomocí EDS spekter byla detekována přítomnost kobaltu, kyslíku a uhlíku, který byl detekován navíc díky jeho velké přítomnosti v okolí. Lithium není možné díky jeho nízké molekulové hmotnosti pomocí EDS analýzy detekovat, proto není v prvkové analýze zastoupeno. Zastoupení jednotlivých detekovaných prvků je zobrazeno v Tab. 3. Z dat vyplývá, že poměr atomárních procent u kyslíku a kobaltu je takřka přesně 2:1, což odpovídá předpokladům pro katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$ .



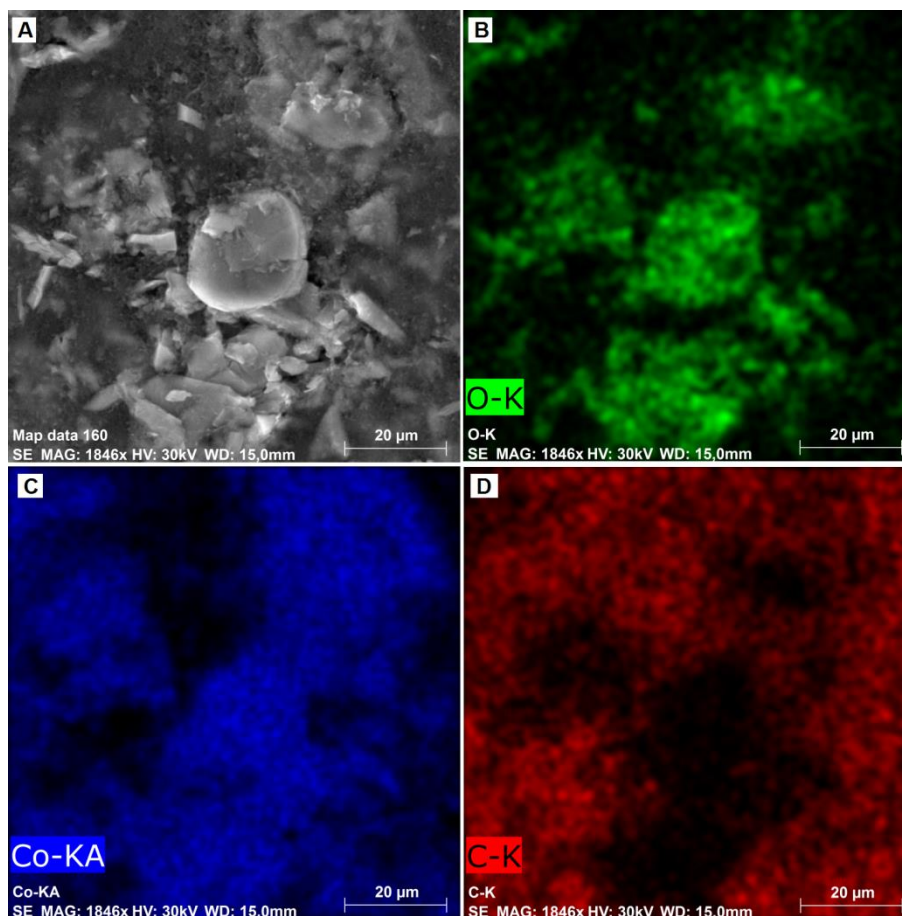
Obr. 55: A) Částice katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  obsažené v povrchu elektrody s vyznačenou oblastí určenou k EDS analýze; B) EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti.

Tab. 3: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{LiCoO}_2$  určené pomocí EDS analýzy.

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	7,28	16,15	3,55
Oxygen	8	K-series	34,57	57,56	12,11
Cobalt	27	K-series	58,15	26,29	4,47
Total:			100,00	100,00	

Vytvořená elektroda byla dále studována pomocí EDS mapování, za účelem potvrzení rozložení prvků v syntetizovaném materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Výsledné mapy jsou zobrazeny na Obr. 56. Na Obr. 56 – A) je zobrazena fotka povrchu elektrody zachycená pomocí sekundárních elektronů, na obrázku je ve středu jasně patrný shluk částic katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , které jsou obklopeny uhlíkem. Na Obr. 56 – B) a Obr. 56 – C) je jasně patrné, že tyto částice jsou tvořeny kobaltem a kyslíkem přičemž uhlík je na místech, kde tyto částice nepřekrývá, ale jen obklopuje a není v částicích přítomen viz Obr. 56 – D). Z tohoto pozorování lze

opětovně usuzovat, že došlo k syntéze katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  bez zachování zbytku uhlíku po prekurzorech na bázi uhličitanů v jeho struktuře.

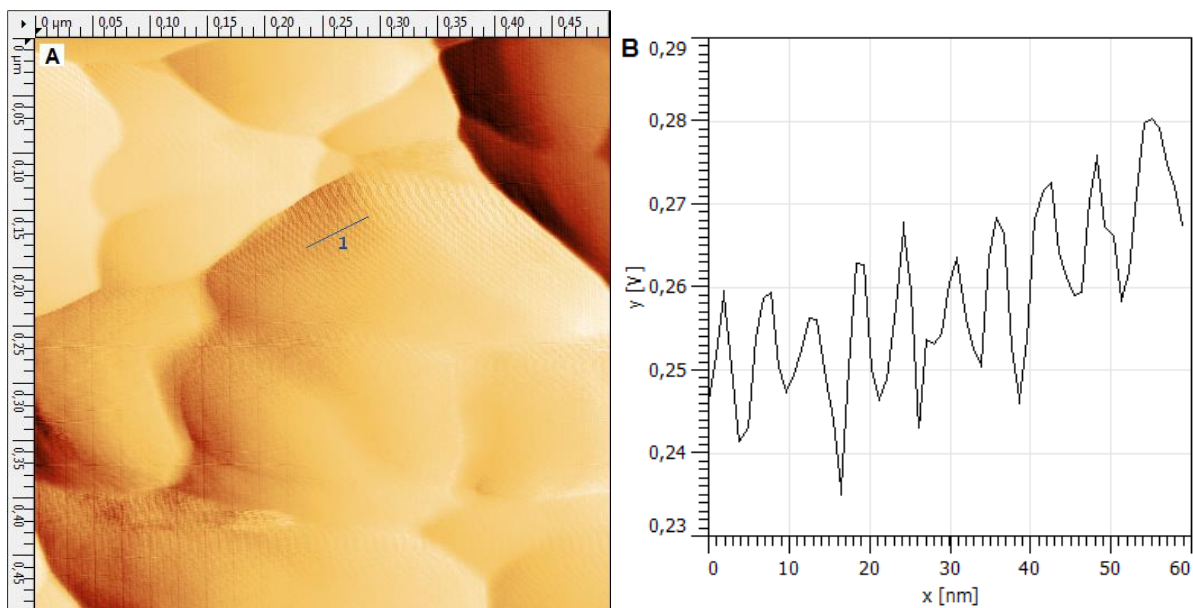


Obr. 56: Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených u elektrody s  $\text{LiCoO}_2$ ;  
**A)** Obrázek analyzované oblasti, **B)** Rozložení kyslíku v ploše, **C)** Rozložení kobaltu v ploše,  
**D)** Rozložení uhlíku v ploše.

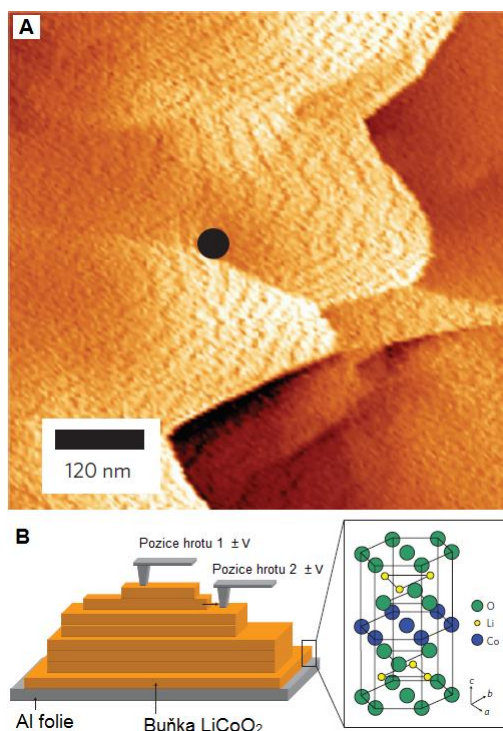
Další z analýz, které byly na katodovém materiálu  $\text{LiCoO}_2$  provedeny byla analýza pomocí AFM. Katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$  byl pomocí pojiva PVDF přichycen k hliníkové folii a následně byl jeho povrch pozorován pomocí hrotu AFM. S pomocí této metody se podařilo zachytit jednotlivé vrstvy tvořené základními buňkami  $\text{LiCoO}_2$ . Snímek povrchu je zachycen na Obr. 57 – A) na tomto snímku je jasně patrná stupňovitá struktura. Obdobnou strukturu zaznamenal a popsal ve svém článku Balke, který popisuje tyto stupně jako přechody vrstev tvořených základními buňkami  $\text{LiCoO}_2$ . V tomto článku je dále uvedeno, že jedna až deset vrstev tvořených základními buňkami  $\text{LiCoO}_2$  odpovídá přibližně dvěma až patnácti nanometrům tloušťky vrstvy. Tomuto tvrzení odpovídají data získaná pomocí analytického programu Gwyddion z profilu povrchu o délce 60 nm zobrazenému na Obr. 57 –B).[92] V tomto profilu je jasně patrné pravidelné střídání výkyvů hrotu přičemž výkyvy se opakují přibližně po 4 až 6 nm délky studované oblasti. Z těchto dat lze usuzovat, že zachycené vrstvy jsou tvořeny přibližně ze dvou nebo tří základních buněk  $\text{LiCoO}_2$ . Na Obr. 58 – A) je zobrazena struktura povrchu  $\text{LiCoO}_2$  tak, jak ji zaznamenal ve svém



článku Balke a na Obr. 58 – B) je naznačen princip vzniku schodů na povrchu  $\text{LiCoO}_2$  a jejich detekce pomocí hrotu AFM.



Obr. 57: **A)** AFM analýza vzorku  $\text{LiCoO}_2$  velikost zobrazení  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$  s patrnou vrstvenou strukturou; **B)** Profil povrchu zobrazený výkyvy hrotu AFM způsobenými přechodem hrotu přes základní buňky  $\text{LiCoO}_2$  - odečteno z obrázku A úsečky č.1.



Obr. 58: **A)** AFM analýza vzorku  $\text{LiCoO}_2$  uvedena v Balkeho článku; **B)** Princip vzniku jednotlivých schodů tvořených základními buňkami  $\text{LiCoO}_2$  a jejich detekce pomocí hrotu AFM mikroskopu.[92]

Další fyzikální analýzy, kterými byl studován syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$  tedy XRD a TGA budou uvedeny v dalších kapitolách v rámci srovnání s materiály dopovanými pomocí draslíku a sodíku.

### 5.3.2 Vliv dopování $\text{LiCoO}_2$ pomocí draslíku na elektrochemické vlastnosti

Byly vyrobeny dvě sady vzorků. V první sadě bylo Li nahrazováno daným procentem K, tedy vzniklý materiál byl popisován vzorcem  $\text{Li}_{x-1}\text{K}_x\text{CoO}_2$ . Ve druhé sadě vzorků bylo dané procento K přidáváno navíc k standardnímu množství Li a Co. Výsledný materiál byl tedy následovně popisován vzorcem  $\text{LiCoO}_{2+x\%}\text{K}$ .

Jako základní materiály pro výrobu všech sad vzorků byly použity jako prekurzory  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitan lithný),  $\text{CoCO}_3$  (uhličitan kobaltnatý) a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (uhličitan draselný). Tyto tři materiály byly pro výrobu první sady  $\text{Li}_{x-1}\text{K}_x\text{CoO}_2$  smíchány ve stechiometrickém poměru, přičemž docházelo k substituci lithia draslíkem a množství Co zůstávalo stále stejné. Lithium bylo nahrazováno draslíkem v množstvích 1 %, 2,5 %, 5 % a 10 %. Pro proměření a vyhodnocení výsledků byly následovně pro ověření vlastností v okolí zastoupení s nejlepším výsledkem opět syntetizovány vzorky s procentuálním zastoupením draslíku 2 a 3 %. Pro výrobu druhé sady materiálu  $\text{LiCoO}_{2+x\%}\text{K}$  byly použity totožné prekurzory, ale tentokrát docházelo k přidávání množství draslíku a množství Co a Li zůstávalo stále stejné. Draslík byl přidáván v množstvích 1 %, 2,5 %, 5 %, a 10 %. Po vyhodnocení výsledků byly opětovně syntetizovány vzorky se zastoupením draslíku v okolí vzorku s nejlepším výsledkem a to s přídavkem 4 a 6 % draslíku. Další postup výroby byl totožný jako u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . [93][94][95]

Dále budou uvedeny tabulky s výsledky elektrochemického měření dvou sad materiálu  $\text{Li}_{x-1}\text{K}_x\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_{2+x\%}\text{K}$ . Postup měření byl obdobný jako u referenčních katodových materiálů  $\text{LiCoO}_2$ . U jednoho vzorku z každé sady dosahujícího v určitém procentním zastoupení nejlepších výsledků, bylo provedeno měření Rate capability pro porovnání s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ .

Tab. 4: Kapacity vzorků  $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$  v prvních dvou cyklech vybíjení. [95]

Označení vzorku	Kapacita 1. cyklus [mAh/g]	Kapacita 2. cyklus [mAh/g]
$\text{Li}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{CoO}_2$	113,9	110,0
$\text{Li}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{CoO}_2$ č.II	118,9	116,3
$\text{Li}_{0,98}\text{K}_{0,02}\text{CoO}_2$	115,5	113,5
$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$	119,0	117,0
$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ č.II	117,6	114,9
$\text{Li}_{0,97}\text{K}_{0,03}\text{CoO}_2$	104,2	102,4
$\text{Li}_{0,97}\text{K}_{0,03}\text{CoO}_2$ č.II	106,8	104,8
$\text{Li}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{CoO}_2$	105,9	102,8
$\text{Li}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{CoO}_2$	111,4	110,6

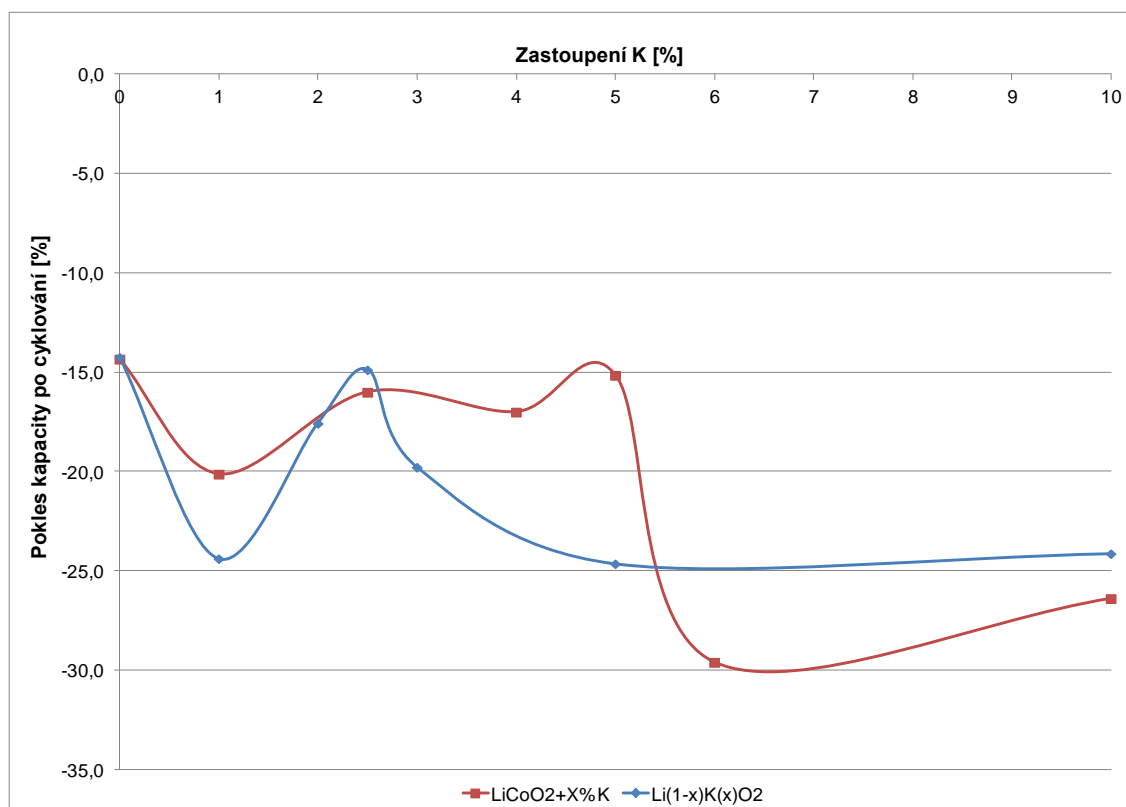
Tab. 5: Kapacity vzorků  $\text{LiCoO}_2 + x\%K$  v prvních dvou cyklech vybíjení.[95]

Označení vzorku	Kapacita 1. cyklus [mAh/g]	Kapacita 2. cyklus [mAh/g]
$\text{LiCoO}_2 + 1\%K$	124,0	117,2
$\text{LiCoO}_2 + 1\%K$ č.II	116,0	111,4
$\text{LiCoO}_2 + 2,5\%K$	131,5	127,1
$\text{LiCoO}_2 + 2,5\%K$ č.II	134,7	129,8
$\text{LiCoO}_2 + 4\%K$	126,7	124,2
$\text{LiCoO}_2 + 5\%K$	128,8	127,2
$\text{LiCoO}_2 + 5\%K$ č.II	134,4	131,2
$\text{LiCoO}_2 + 6\%K$	128,3	125,9
$\text{LiCoO}_2 + 10\%K$	129,5	120,3
$\text{LiCoO}_2 + 10\%K$ č.II	131,6	128,2

V následující tabulce Tab. 6 jsou srovnány procentní poměry zastoupení K s nejlepšími výsledky při cyklování proudem 0,5 C z obou dvou sad v porovnání s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ . Z výsledků je patrné, že nejnižší pokles kapacity dosahoval v sadě, kde bylo lithium nahrazováno draslíkem vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Procentuální pokles kapacity u tohoto vzorku je srovnatelný s poklesy kapacity u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , avšak dosažené kapacity jsou nepatrně nižší. V sadě kde bylo množství lithia zachováno a draslík byl přidáván navíc, dosahoval nejnižších poklesů kapacity vzorek s 5 % přídavkem draslíku  $\text{LiCoO}_2 + 5\% K$ . Pokles kapacity je v průměru obou měření nepatrně nižší, než v případě vzorku u kterého byl draslík přidáván jako náhrada lithia. Co se týká kapacity, která byla dosažená u tohoto vzorku je srovnatelná s kapacitou čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , což odpovídá i výsledkům dosaženým v prvních dvou cyklech pro určení kapacity. Porovnáme-li tyto výsledky uvedené v Tab. 4 a Tab. 5 vidíme, že kapacity u vzorků u kterých byl draslík přidáván a množství lithia zůstalo zachováno, jsou srovnatelné s kapacitou čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , na rozdíl od vzorků u kterých bylo množství lithia sníženo na úkor draslíku. Tento pokles kapacity je nejspíše dán právě snížením množství lithia. Avšak i u všech procentuálních zastoupení vzorků s přídavkem draslíku krom 5 % zastoupení, byl pokles kapacity v následovném cyklování podstatně vyšší než v případě čistého materiálu. Pokles kapacity pro jednotlivé procentuální zastoupení vzorků s přídavkem draslíku na úkor lithia i vzorků s přídavkem draslíku a zachováním množství lithia je zobrazen na Obr. 59.

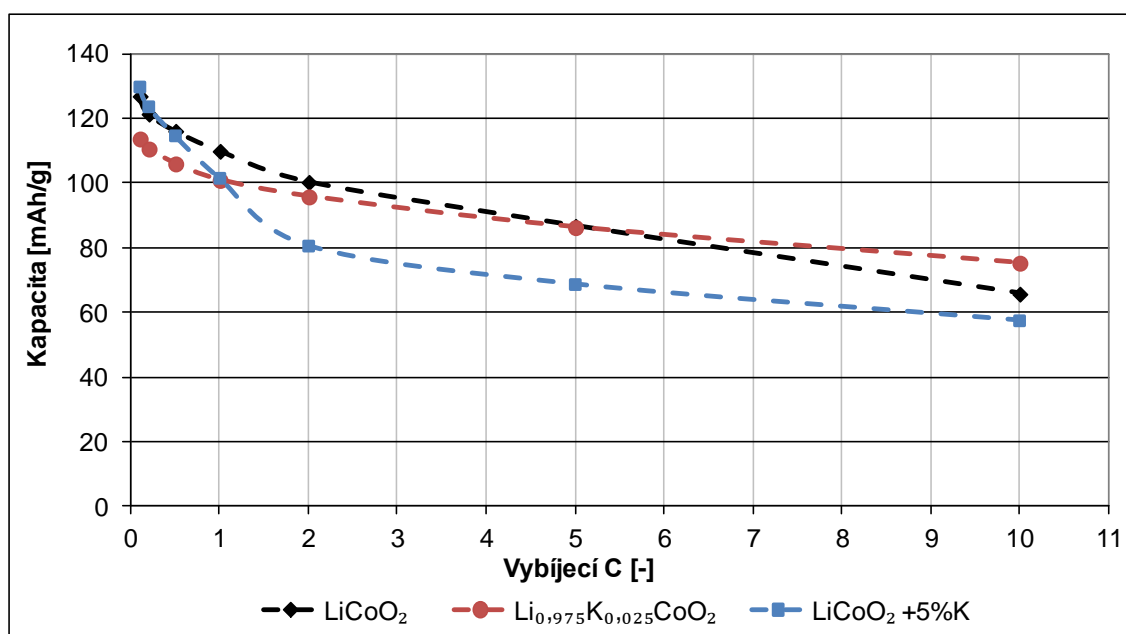
Tab. 6: Kapacity vzorků  $\text{LiCoO}_2 + x\%K$  v prvních dvou cyklech vybíjení.[95]

Označení vzorku	Kapacita 1. cyklus [mAh/g]	Kapacita 10. cyklus [mAh/g]	Pokles kapacity [%]
$\text{LiCoO}_2 \text{ I}$	124,0	117,2	-15,9
$\text{LiCoO}_2 \text{ II}$	116,0	111,4	-11,0
$\text{LiCoO}_2 \text{ III}$	131,5	127,1	-16,1
$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$	114,9	95,8	-16,6
$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2 \text{ č.II}$	107,5	93,4	-13,1
$\text{LiCoO}_2 + 5\%K$	125,3	107,9	-13,9
$\text{LiCoO}_2 + 5\%K \text{ č.II}$	126,7	105,8	-16,5


 Obr. 59: Pokles kapacity v závislosti na zastoupení draslíku u materiálů  $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + x\% K$  po cyklování.[95]

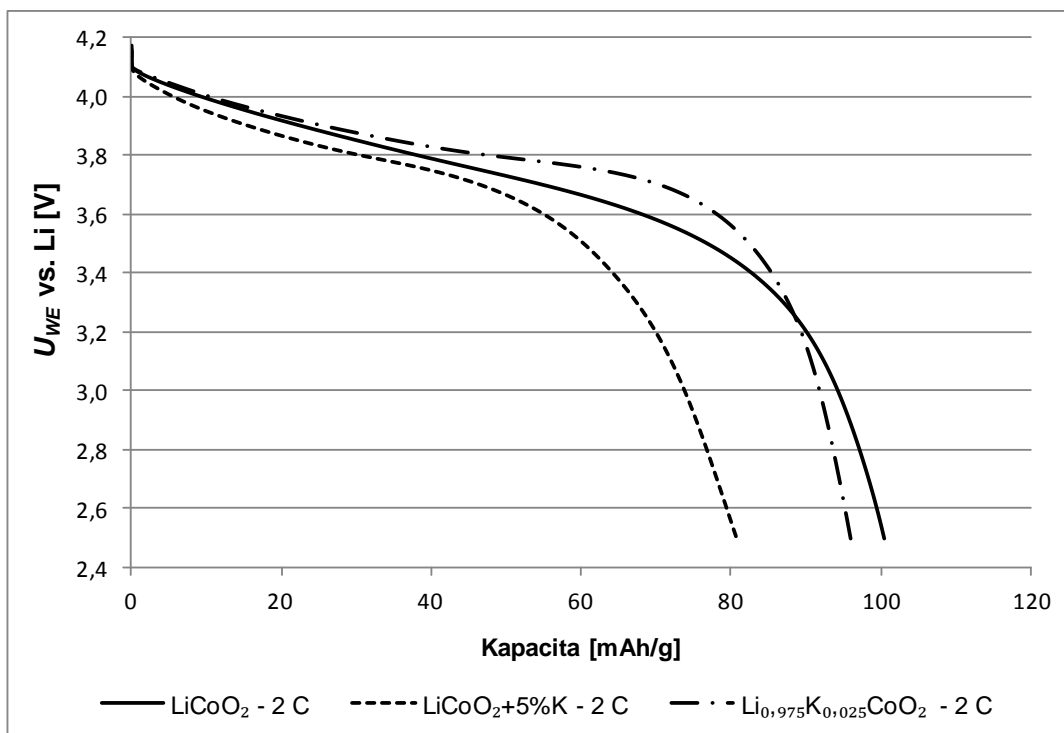
Na základě těchto výsledků byly vzorky  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% K$  vyhodnoceny jako nejlepší z jednotlivých sad vzorků a byl u nich proveden Rate capability test. Nastavení testu bylo totožné jako v případě testu u čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Porovnání dosažených výsledků obou vzorků s čistým  $\text{LiCoO}_2$  je zobrazeno na Obr. 60. Z výsledku je jasně patrné, že při nižších zatíženích dosahuje nejvyšších kapacit vzorek  $\text{LiCoO}_2 + 5\% K$  s rostoucím zatížením se jeho kapacita blíží kapacitě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a při zatížení proudem 0,5 C dosahuje srovnatelné kapacity. Tyto výsledky tedy odpovídají výsledkům zjištěným během předchozího cyklování. S rostoucím zatížením však u tohoto vzorku dochází k razantnímu poklesu kapacity a při vyšším zatížení dosahuje vyšších kapacit vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , který při nižším zatížení dosahuje

nižších kapacit, nežli čistý materiál si s rostoucím zatížením uchovává vyšší kapacitu a již při zatížení 2 C, je jeho kapacita srovnatelná s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$  a značně vyšší, než v případě vzorku  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$ . při bližším srovnání vybíjecích charakteristik, které vidíme na Obr. 61 je dále patrné, že vybíjecí plato vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  je při tomto zatížení vyšší a stabilnější nežli v případě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , který dosahuje nepatrně vyšší kapacity. Z tohoto porovnání vyplývá, že materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  snáší lépe vyšší zatížení a dokáže si zachovat vyšší potenciál, což je z hlediska praktického využití velmi výhodné, protože při stejném zatížení dokáže dodat vyšší výkon. Porovnáme-li vybíjecí charakteristiky při nejvyšším zatížení 10 C, je tento rozdíl ještě patrnější viz Obr. 62. Vidíme, že dosažená kapacita vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  je nejvyšší, což bylo již patrné z výsledků na Obr. 60 a současně vidíme, že vybíjecí plato je nejvyšší a nejstabilnější.

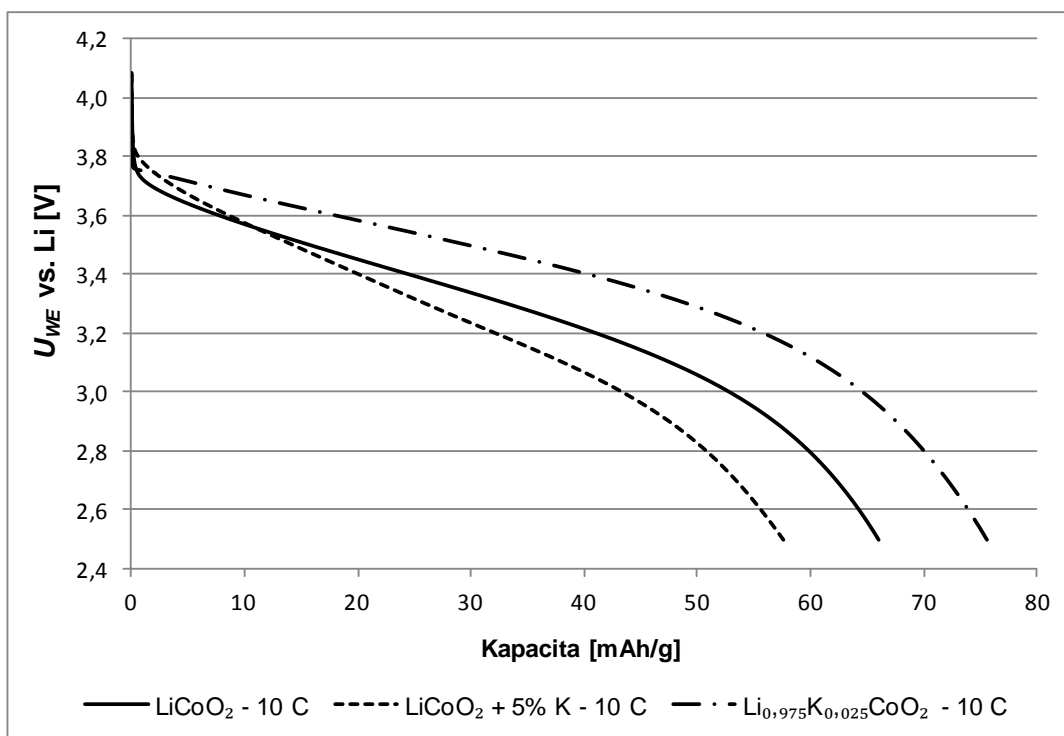


Obr. 60: Pokles kapacity v závislosti na zatížení u vzorků  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$ . [95]





Obr. 61: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$  při vybíjení proudem 2 C během měření Rate capability.[95]

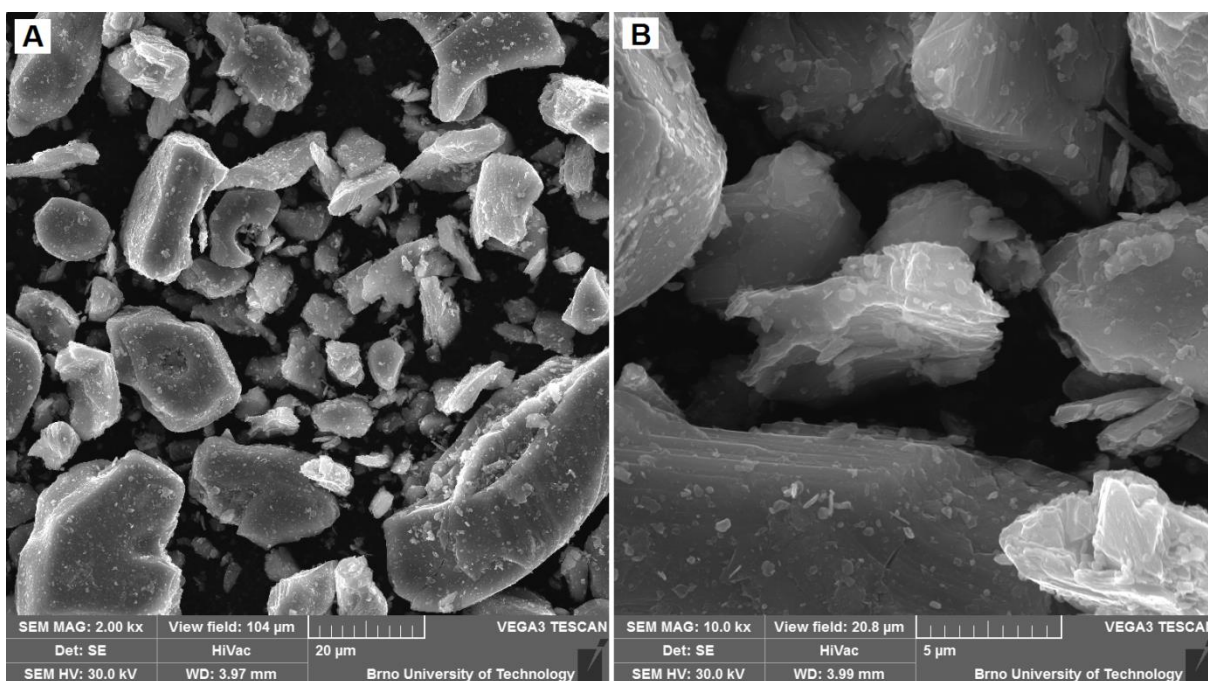


Obr. 62: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$  při vybíjení proudem 10 C během měření Rate capability.

Souběžně s elektrochemickými analýzami byla u těchto dvou vybraných vzorků provedena řada fyzikálních analýz za účelem ověření složení a porovnání vlastností s čistým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ .

První provedenou analýzou bylo sledování struktury syntetizovaných katodových materiálů  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  pomocí SEM mikroskopu. Dále pak ověření složení a rozložení prvků pomocí EDS a mapování.

Na Obr. 63 – A) vidíme strukturu a velikost jednotlivých částic syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Z obrázku je patrné, že velikost zachycených částic se pohybuje v rozmezí jednotek po desítky mikrometrů. Tyto částice jsou tedy nepatrně větší než v případě čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Pozorování bylo provedeno v zorném poli  $104 \mu\text{m}$ . Na Obr. 63 – B) je pak zachycen detail několika z částic. Na tomto detailu, je možno pozorovat na hranách částic vrstvenou strukturu, typickou pro materiál  $\text{LiCoO}_2$ , stejně jako byla pozorována u čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  v předchozí kapitole. Pro toto pozorování bylo použito zorné pole o velikosti  $20,8 \mu\text{m}$ . U obou obrázků bylo pozorování provedeno pomocí sekundárních elektronů při použitím urychlovacím napětí  $30 \text{ kV}$ .

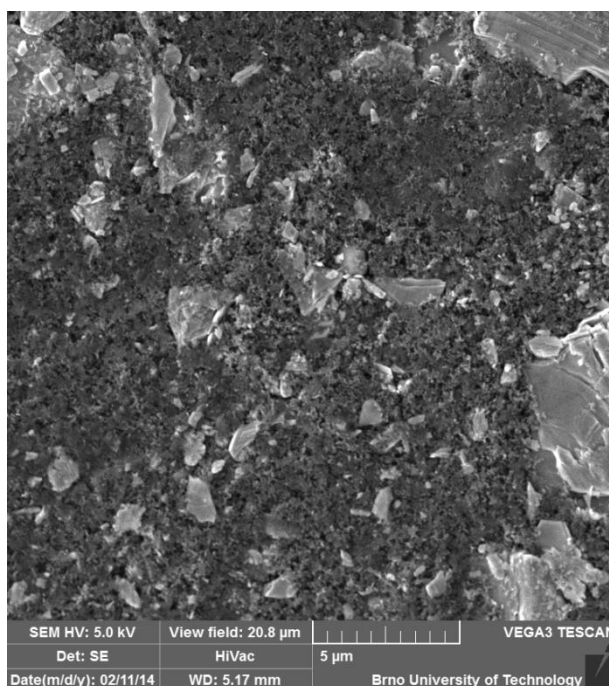


Obr. 63: **A)** Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , použité zorné pole  $104 \mu\text{m}$ ; **B)** Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  s patrnou vrstvenou strukturou na hranách částic, použité zorné pole  $20,8 \mu\text{m}$ .

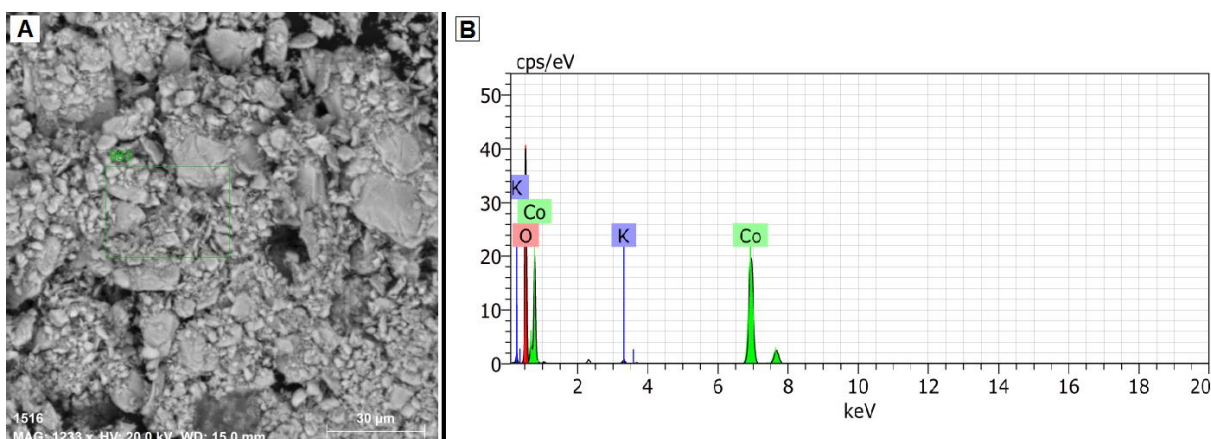
Obdobně jako v případě čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , byl i syntetizovaný katodový materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  nasnímán pomocí elektronového mikroskopu i již nanesený na vysušené pastované vrstvě elektrody viz Obr. 64. Na obrázku jsou dobře patrné jednotlivé částice katodového materiálu velikosti řádově mikrometrů rozptýlené ve vrstvě elektrody. Tyto částice jsou obaleny zrnky uhlíku Super P a pojivem. V pravém horním rohu je pak zachycena větší částice, u které je na jejím povrchu dobře pozorovatelná vrstvená struktura typická pro katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$ . Z tohoto opětovného pozorování vrstvené struktury lze usuzovat, že nahrazením části lithia draslíkem nedošlo k zásadní změně ve stavbě elektrodového materiálu v porovnání s čistým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ . Pozorování bylo

provedeno pomocí sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 5 kV v zorném poli 20,8  $\mu\text{m}$ .

Pomocí EDS bylo dále studováno složení syntetizovaného materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  viz Obr. 65. Na Obr. 65 – A) vidíme částice materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a místo, ze kterého byla provedena EDS analýza. Obrázek byl pořízen pomocí zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím 20 kV. Obr. 65 – B) zobrazuje EDS spektra získaná z analyzované oblasti. Ze spekter je jasně patrná přítomnost kyslíku, kobaltu a draslíku. Zastoupení jednotlivých prvků je vyčísleno v Tab. 7. Poměr atomových procent kobaltu a kyslíku není dle výsledků analýzy přesně 1:2, ale 1:2,5. Tato odchylka od předpokladu může být způsobena vyšší chybou měření v případě detekovaného kyslíku.



Obr. 64: Struktura povrchu kompletní elektrody připravené ze syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , použité zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ .



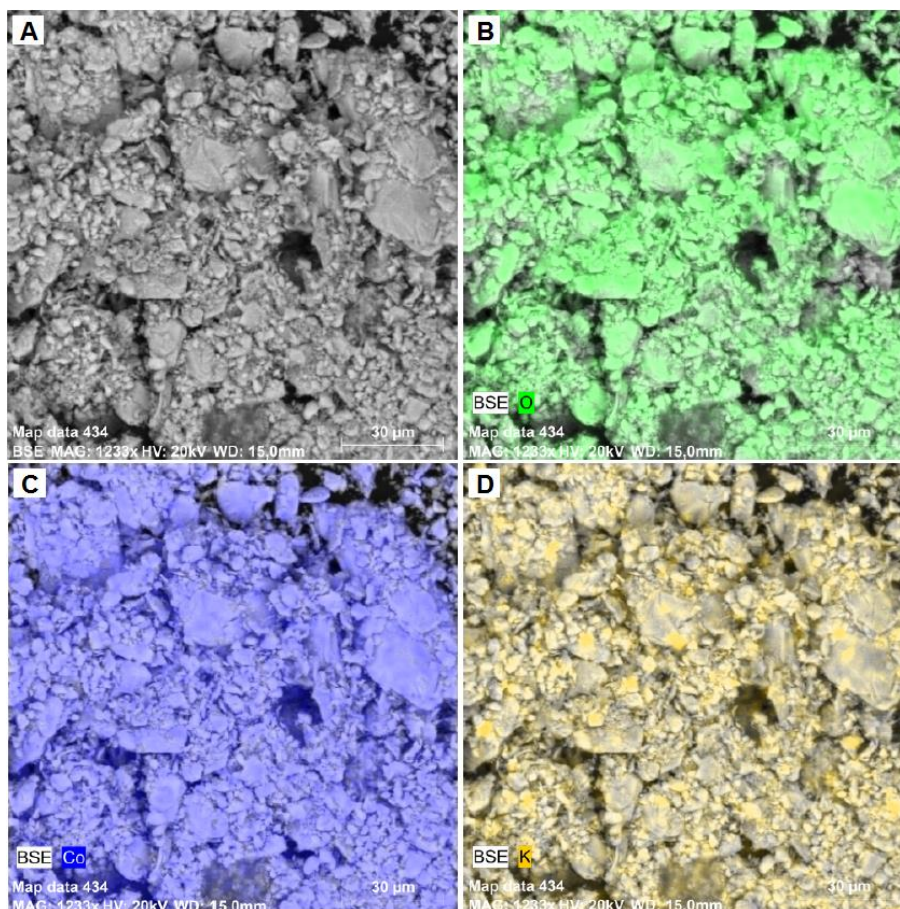
Obr. 65: A) Částice katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  obsažené v povrchu elektrody s vyznačenou oblastí určenou k EDS analýze; B) EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti.



Tab. 7: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  určené pomocí EDS analýzy.

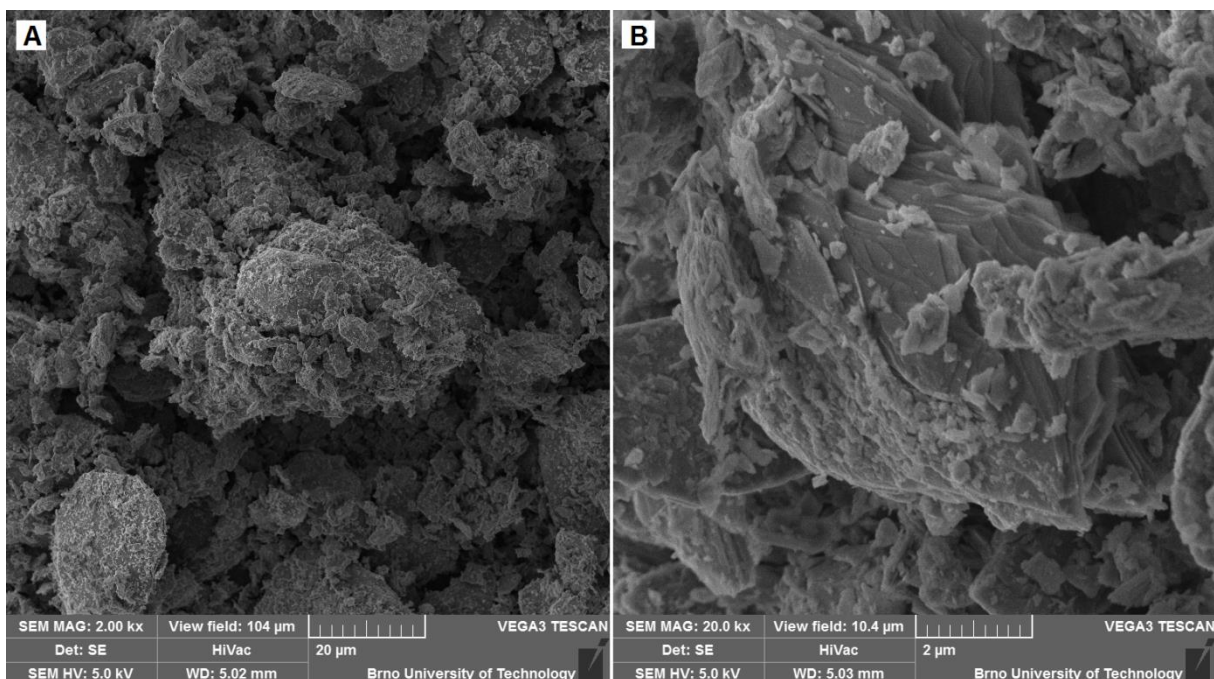
Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	40,22	71,17	11,39
Cobalt	27	K-series	59,28	28,47	4,11
Potassium	19	K-series	0,50	0,36	0,12
Total:			100,00	100,00	

Syntetizovaný materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  byl dále studována pomocí EDS mapování, za účelem potvrzení rovnoměrného rozložení prvků v tomto materiálu. Výsledné mapy jsou zobrazeny na Obr. 66. Na Obr. 66 – A) je zobrazen shluk částic katodového materiálu zachycen pomocí zpětně odražených elektronů. Na Obr. 66 – B) a Obr. 66 – C) je jasně patrné, že tyto částice jsou tvořeny kobaltem a kyslíkem, dále vidíme, že materiál ve svých částicích obsahuje také i draslík viz Obr. 66 – D). Z tohoto pozorování lze stejně jako v případě předchozího měření  $\text{LiCoO}_2$  usuzovat, že došlo k syntéze katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  bez zachování zbytku uhlíku po prekurzorech na bázi uhličitanů v jeho struktuře.



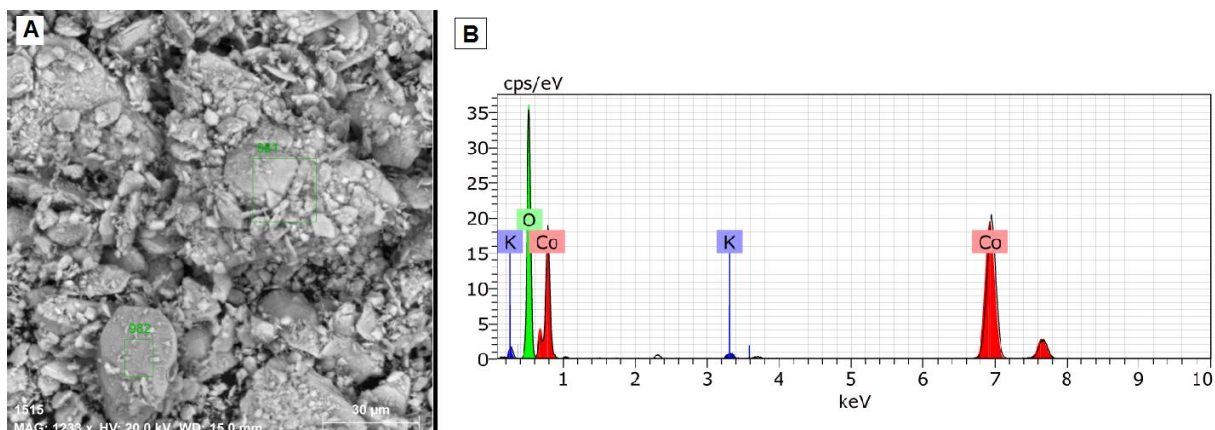
Obr. 66: Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$   
**A)** Obrázek analyzované oblasti; **B)** Rozložení kyslíku v ploše, **C)** Rozložení kobaltu v ploše,  
**D)** Rozložení draslíku v ploše.

Na Obr. 67 – A) vidíme strukturu a velikost jednotlivých částic syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$ . Z obrázku je patrné, že se jedná o shluky částic, přičemž největší z částic mají velikost přibližně okolo 20  $\mu\text{m}$ . Pozorování bylo provedeno v zorném poli 104  $\mu\text{m}$ . Na Obr. 67 – B) je zachycen detail částice, která se nachází přesně ve středu obrázku. Na tomto detailu, je možno pozorovat vrstvenou strukturu typickou pro materiál  $\text{LiCoO}_2$ , kdy jednotlivé vrstvy ze kterých je částice složena na sebe postupně navazují. Z tohoto pozorování vrstvené struktury lze usuzovat, že přidáním draslíku nedošlo k zásadní změně ve stavbě elektrodového materiálu v porovnání s čistým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ . Pozorování bylo v tomto případě provedeno v zorném poli o velikosti 10,4  $\mu\text{m}$ . U obou obrázků bylo pozorování provedeno pomocí sekundárních elektronů při použitím urychlovacím napětí 5 kV.



Obr. 67: **A)** Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$ , použité zorné pole 104  $\mu\text{m}$ ; **B)** Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  s patrnou vrstvenou strukturou na hranách částic, použité zorné pole 10,4  $\mu\text{m}$ .

Složení syntetizovaného materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  bylo ověřeno pomocí EDS viz Obr. 68. Na Obr. 68 – A) vidíme částice materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  a místa ze kterých byla provedena EDS analýza. Tento obrázek byl zachycen pomocí zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím 20 kV. Obr. 68 – B) zobrazuje EDS spektra získaná z analyzovaných oblastí. Ze spekter je jasně patrna přítomnost kyslíku, kobaltu a draslíku. Zastoupení jednotlivých prvků je vyčísleno v Tab. 8. Z tabulky je patrné že vzorek obsahuje kyslík a kobalt v atomovém poměru, který se blíží 2:1, což odpovídá teoretickým předpokladům. Přítomnost draslíku byla také potvrzena.



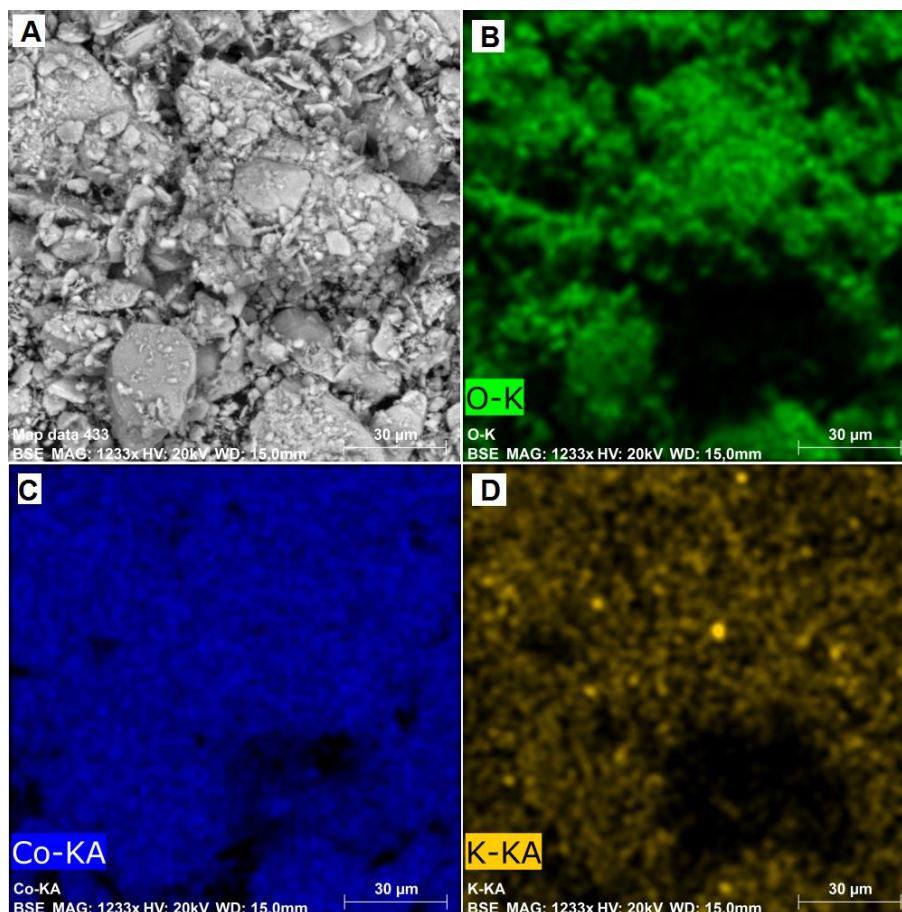
Obr. 68: **A)** Částice katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2+5\%K$  s vyznačenými oblastmi určenými k EDS analýze; **B)** EDS spektra detekovaná z vybraných oblastí.

**Tab. 8: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{LiCoO}_2+5\%K$  určené pomocí EDS analýzy.**

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Cobalt	27	K-series	62,28	31,16	4,43
Oxygen	8	K-series	37,11	68,38	10,83
Potassium	19	K-series	0,61	0,46	0,13
Total:			100,00	100,00	

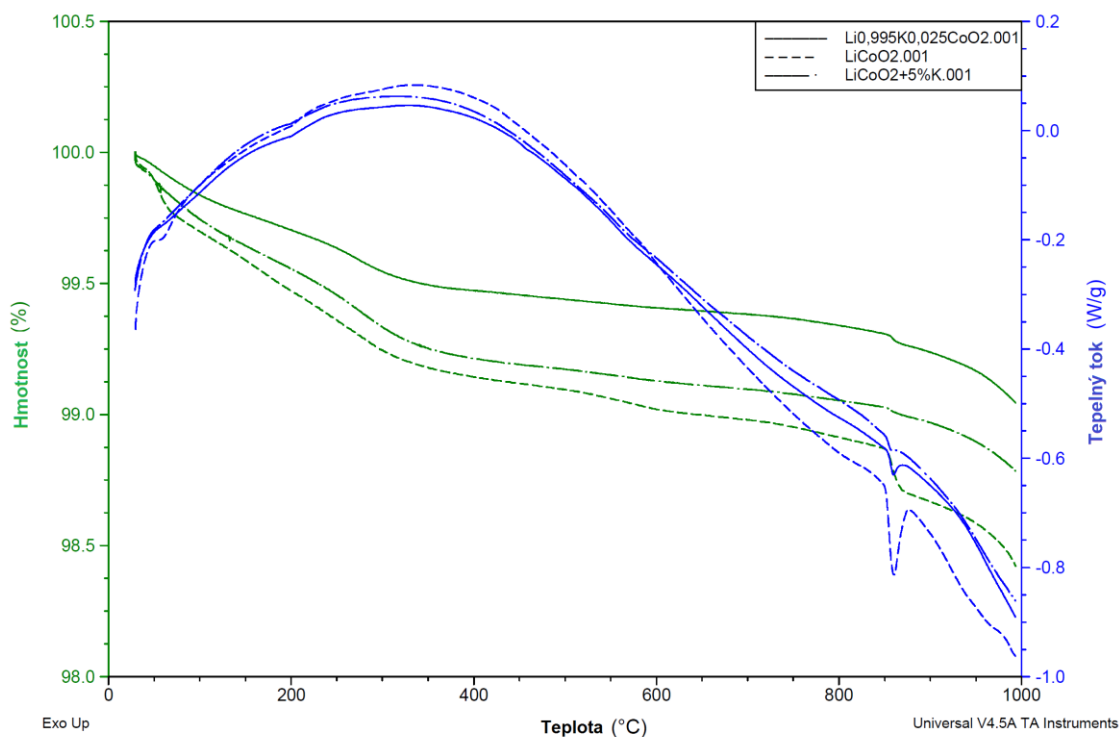
Syntetizovaný materiál  $\text{LiCoO}_2+5\%K$  byl také studována pomocí EDS mapování, za účelem potvrzení rovnoměrného rozložení prvků v tomto materiálu. Výsledné mapy jsou zobrazeny na Obr. 69. Na Obr. 69 – A) je zobrazen shluk částic katodového materiálu zachycen pomocí zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím 20 kV. Na Obr. 69 – B) a Obr. 69 – C) je jasně patrné, že tyto částice jsou tvořeny kobaltem a kyslíkem. Částice katodového materiálu obsahují také draslík, viz Obr. 69 – D). Dle mapy vidíme, že rozložení prvků v částicích je rovnoměrné, z čehož lze usuzovat, že došlo k dobrému promíchání jednotlivých prekurzorů. Nepřítomnost uhlíku ve spektru dále potvrzuje, že syntéza proběhla správně a nedošlo k zachování zbytků uhlíku, který je obsažený v použitých prekurzorech. V pravé dolní části zobrazených map je pak patrné černé místo. Tato černá oblast, je způsobena vysokou členitostí povrchu, čímž zde vzniká slepá oblast, v níž je možnost detekce prvků snížena. Přičemž čím lehčí prvek, tím horší možnost jeho detekce, čemuž odpovídá to, že nejmenší je tato oblast u mapy rozložení kobaltu.





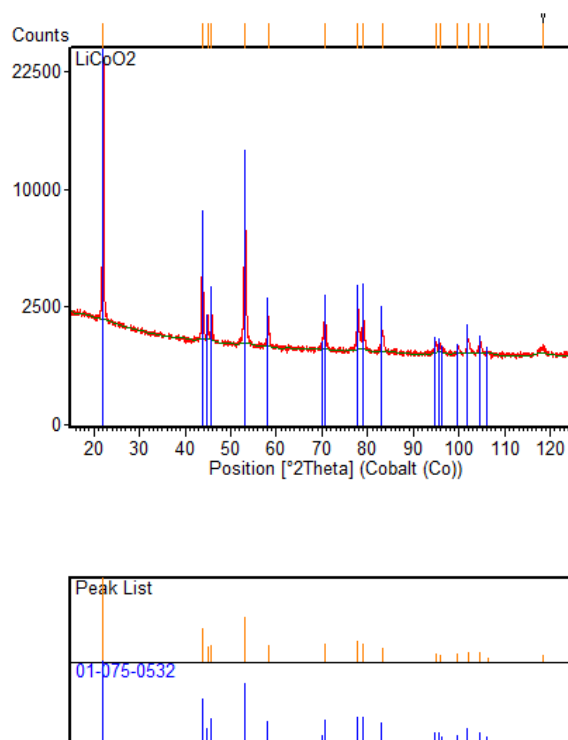
Obr. 69: Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$   
**A)** Obrázek analyzované oblasti; **B)** Rozložení kyslíku v ploše, **C)** Rozložení kobaltu v ploše,  
**D)** Rozložení draslíku v ploše.

Další provedenou analýzou, pomocí které byly porovnávány vlastnosti materiálů  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$  byla TGA a DSC analýza. Výsledky této analýzy jsou zobrazeny na Obr. 70. Analýza byla provedena v rozmezí teploty od pokojové teploty do  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , rychlost ohřevu byla nastavena na  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ohřev probíhal v normální atmosféře. Obdržené průběhy jsou u všech tří vzorků velmi podobné. Ze získaných dat je patrné, že k nejvyššímu poklesu hmotnosti dochází u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Tento pokles je při teplotě nad  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ještě více markantní. Současně je patrné, že při teplotě okolo  $400\text{ }^\circ\text{C}$  dochází u vzorku  $\text{LiCoO}_2$  k největší generaci tepla. Vzorek, u kterého docházelo k nejmenšímu poklesu hmotnosti, byl  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Tento vzorek generoval také nejméně tepla při teplotě okolo  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Z dosažených výsledků je tedy patrné, že přidavek draslíku vedl u obou vzorků ke zvýšení stability, přičemž náhrada draslíku za lithium u vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  vedla k nejvyššímu zvýšení stability struktury materiálu.

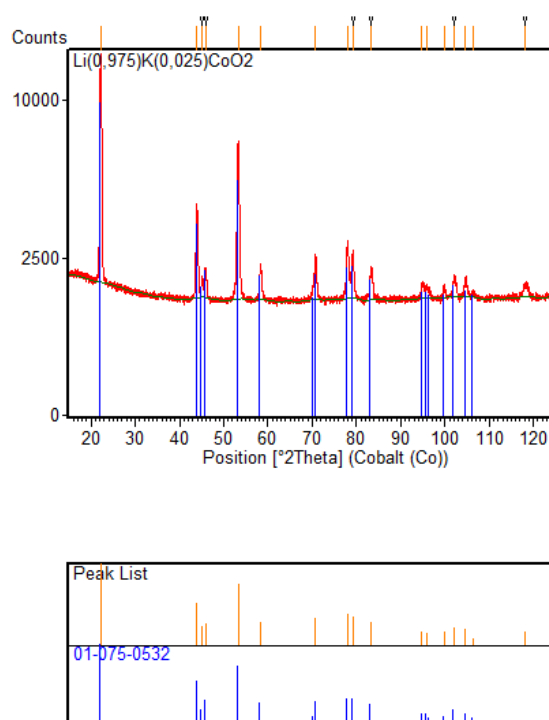

 Obr. 70: TGA a DSC vzorků  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2+5\%\text{K}$ . [95]

Poslední provedenou analýzou byla analýza pomocí XRD. Tato analýza byla provedena za účelem ověření krystalografické struktury a k ověření zda nedošlo u draslíkem dopovaných vzorků k její výrazné změně. Pro všechna měření bylo použito kontinuální skenování v rozsahu úhlů  $2\theta$  od  $10^{\circ}$  do  $125^{\circ}$ . Velikost kroku byla nastavena na  $0,017^{\circ}$  a doba skenování jednoho úhlu na 30 sekund. S použitím specifického záření  $\text{CoK}\alpha$  Získaná spektra a porovnání s referenčním spektrem materiálu  $\text{LiCoO}_2$  označeném v databázi spekter číslem 01-075-532 je zobrazeno na Obr. 71 vzorek  $\text{LiCoO}_2$ , Obr. 72 vzorek  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  a Obr. 73 vzorek  $\text{LiCoO}_2+5\%\text{K}$ . Ze získaných spekter je patrné, že vzorky jsou dobře krystalické a přidaný draslík se začlenil do struktur těchto materiálů bez výrazné změny struktury, jelikož získaná spektra jsou velmi podobná a pozice a počty píků se u všech shodují.

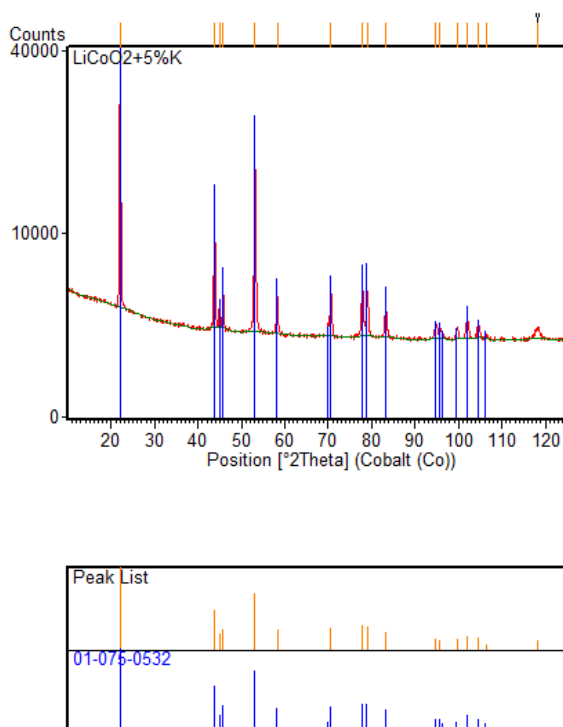




Obr. 71: XRD analýza vzorku  $\text{LiCoO}_2$  a porovnání píků s referenčním spektrem  $\text{LiCoO}_2$  s označením 01-075-532.[95]



Obr. 72: XRD analýza vzorku  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  a porovnání píků s referenčním spektrem  $\text{LiCoO}_2$  s označením 01-075-532.[95]



Obr. 73: XRD analýza vzorku LiCoO<sub>2</sub>+5%K a porovnání píků s referenčním spektrem LiCoO<sub>2</sub> s označením 01-075-532.[95]

### Shrnutí

V této kapitole disertační práce byly shrnuty výsledky řady elektrochemických měření a fyzikálních analýz, které byly provedeny v rámci studia vlivu dopování pomocí draslíku na vlastnosti syntetizovaného katodového materiálu LiCoO<sub>2</sub> pro lithno-iontové články. Pomocí elektrochemických analýz byly zkoumány všechny syntetizované vzorky ze skupiny vzorků, do kterých byl draslík přidáván bez snížení obsahu lithia, tak i ze skupiny vzorků do kterých byl draslík přidáván na úkor obsahu lithia. Z výsledků získaných pomocí galvanostatického cyklování byl vybrán z každé skupiny jeden vzorek materiálu s nejlepšími výsledky v porovnání s výsledky LiCoO<sub>2</sub> a to Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> a LiCoO<sub>2</sub>+5%K. Tyto vzorky byly dále podrobeny testu Rate capability za účelem dalšího porovnání s čistým katodovým materiálem LiCoO<sub>2</sub>. Z výsledků cyklování vyplynulo, že materiál s přidavkem draslíku LiCoO<sub>2</sub>+5%K dosahuje obdobné kapacity při zatížení proudem 0,5 C jako čistý vzorek a materiál Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> dosahuje kapacit o něco nižších, což je nejspíše způsobeno úbytkem lithia, avšak pokles jeho kapacity je nepatrně nižší. Výsledky získané během galvanostatického cyklování se u těchto dvou vzorků nikterak výrazně nelišily od výsledků získaných z čistého materiálu LiCoO<sub>2</sub>. Pomocí testu zatížitelnosti Rate capability bylo ale zjištěno, že materiál Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> byť dosahuje při nižším zatížení menších kapacit, je celkově stabilnější a při nárůstu zatížení díky vyšší stabilitě dosahuje vyšších kapacit, nežli čistý materiál LiCoO<sub>2</sub> a materiál s přidavkem draslíku LiCoO<sub>2</sub>+5%K. Z těchto výsledků se dá předpokládat, že draslík nahradil ve struktuře LiCoO<sub>2</sub> pozici lithia, jehož obsah byl snížen a tím došlo ke zvýšení stability této struktury. Tuto hypotézu podporují výsledky získané z TGA analýzy, pomocí které bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou se materiál

$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  chová nejstabilněji. Z dalších fyzikálních analýz provedených u těchto dvou vybraných vzorků plyne, že velikost částic zjištěná pomocí analýzy SEM je v případě dopovaných materiálů o desítky mikrometrů větší nežli v případě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . U čistého tak i dopovaných materiálů byla pozorována vrstvená struktura typická pro tento druh katodového materiálu. Z tohoto pozorování lze usuzovat, že došlo k začlenění draslíku do struktury  $\text{LiCoO}_2$  bez její výrazné změny, tyto výsledky potvrzují i výsledky z EDS spektroskopie, které v případě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$  potvrdily správné zastoupení a dobré rozložení prvků obsažených v tomto materiálu a v případě materiálů  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2+5\%\text{K}$  byla opětovně potvrzena přítomnost všech prvků včetně draslíku a jejich odpovídající zastoupení což opětovně potvrzuje správnost syntézy. Tyto výsledky dále korespondují i s výsledky získanými pomocí XRD. Pomocí AFM mikroskopu byla v případě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$  navíc pozorována detailně jeho vrstvená struktura, což je v rámci porovnání s dostupnými uveřejňovanými výsledky velmi unikátní.

### 5.3.3 Vliv dopování $\text{LiCoO}_2$ pomocí sodíku na elektrochemické vlastnosti

V této kapitole budou shrnuty výsledky získané v rámci studie vlivu dopování  $\text{LiCoO}_2$  pomocí sodíku. Dosažené výsledky, budou stejně jako v předchozí kapitole, porovnávány s výsledky získanými u syntetizovaného materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Na základě výsledků získaných v rámci studie úpravy vlastností  $\text{LiCoO}_2$  pomocí draslíku, bylo rozhodnuto, že budou syntetizovány pouze vzorky, ve kterých bude obsah lithia snižován se vzrůstajícím zastoupením sodíku. Vzniklé materiály byly tedy popisovány vzorcem  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .

Jako základní materiály pro výrobu všech sad vzorků byly použity jako prekurzory  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitan lithný),  $\text{CoCO}_3$  (uhličitan kobaltnatý) a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (uhličitan sodný). Tyto tři materiály byly pro výrobu sady  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$  smíchány ve stechiometrickém poměru, přičemž docházelo k substituci lithia sodíkem a množství Co zůstávalo stále stejné. Lithium bylo nahrazováno sodíkem v množstvích 1 %, 2,5 %, 5 % a 10 %. Další postup výroby testování byl totožný jako u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . [93][94][95]

V následovných tabulkách jsou uvedeny výsledky elektrochemického měření materiálu  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Postup měření byl obdobný jako u referenčních katodových materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a stejně jako u vzorků s přidávkou draslíku je i zde u jednoho vzorku ze sady  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$  dosahujícího v určitém procentním zastoupení nejlepších výsledků, provedeno měření Rate capability pro porovnání s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ .

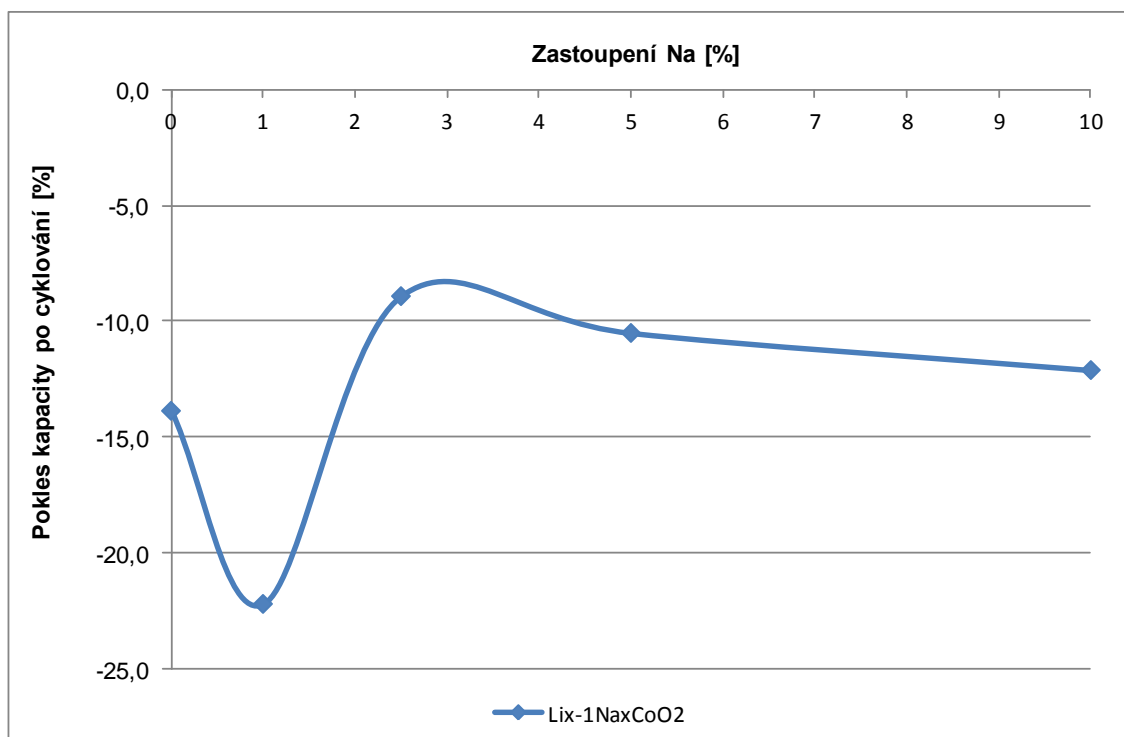
Tab. 9: Kapacity vzorků  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$  v prvních dvou cyklech vybíjení

Označení vzorku	Kapacita 1. cyklus [mAh/g]	Kapacita 2. cyklus [mAh/g]
$\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$	134,2	126,5
$\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ č.II	134,9	124,8
$\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$	138,3	134,5
$\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ č.II	135,4	133,8
$\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$	132,0	128,0
$\text{Li}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{CoO}_2$	121,2	117,9

Z dat uvedených v Tab. 9 je patrné, že všechny testované vzorky dosahovaly vysokých kapacit srovnatelných nebo vyšších než bylo dosaženo u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Z těchto výsledků dále vidíme, že nejvyšších kapacit dosahoval materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . V následující Tab. 10 je souhrn výsledků získaných při cyklování těchto katodových materiálů. Z výsledků je jasně patrné, že tyto materiály s přidávkou sodíku se chovaly během cyklování velmi stabilně a s výjimkou vzorku  $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$  bylo dosaženo vyšší stability než dosahoval čistý materiál  $\text{LiCoO}_2$ , přičemž nejstabilněji se choval materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Tento materiál při obou měření dosahoval menšího poklesu nežli 10 %. Pokles kapacity pro jednotlivé procentuální zastoupení vzorků  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$  je také zobrazen na Obr. 74, na němž je jasně patrné, že nejstabilněji se chovaly vzorky se zastoupením 2,5% a vyšším a z tohoto důvodu byl vybrán pro testování Rate capability vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ .

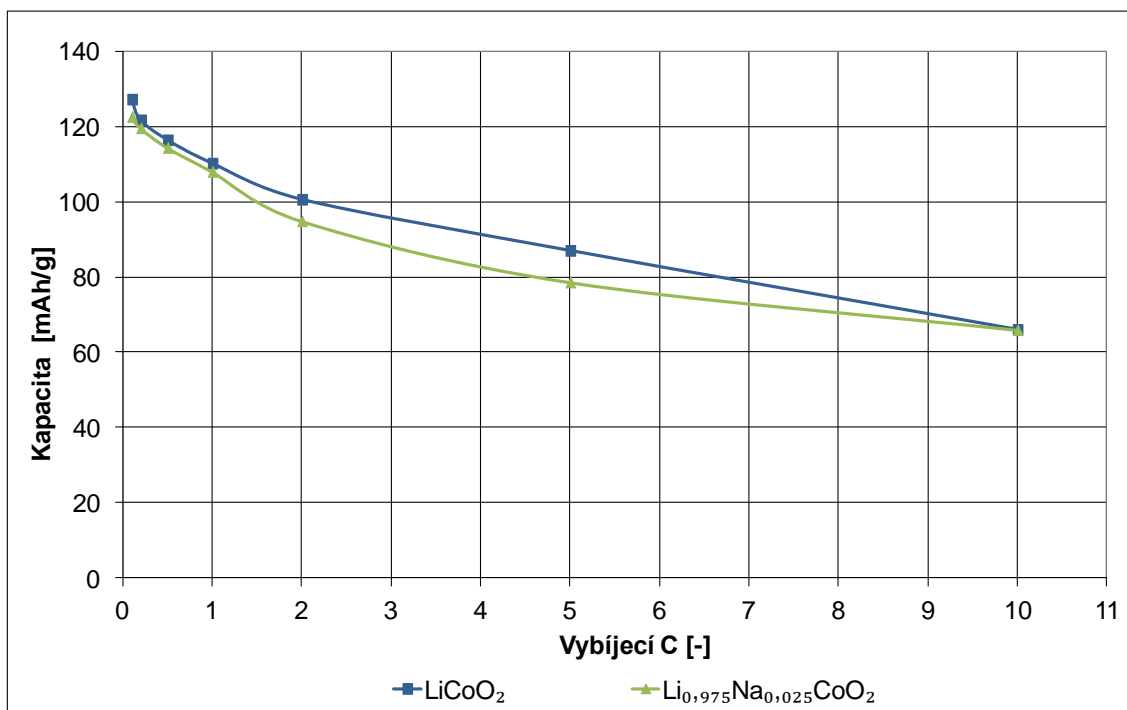
Tab. 10: Kapacity vzorků  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$  v prvních dvou cyklech vybíjení.

Označení vzorku	Kapacita 1. cyklus [mAh/g]	Kapacita 10. cyklus [mAh/g]	Pokles kapacity [%]
$\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$	122,0	103,2	-15,4
$\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$ č.II	113,6	80,7	-29,0
$\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$	130,0	117,1	-9,9
$\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ č.II	131,8	121,4	-7,9
$\text{Li}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{CoO}_2$	123,5	110,5	-10,5
$\text{Li}_{0,9}\text{Na}_{0,1}\text{CoO}_2$	112,8	99,2	-12,1


 Obr. 74: Pokles kapacity v závislosti na zastoupení sodíku u materiálů  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .

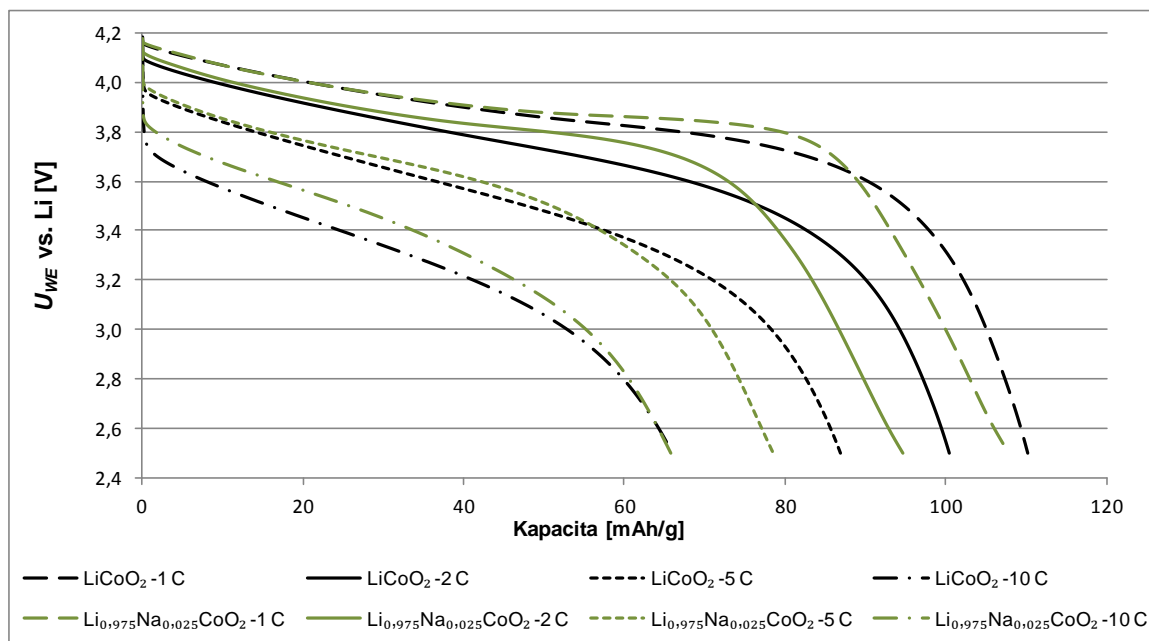
Z dat uvedených v Tab. 9 je patrné, že všechny testované vzorky dosahovali vysokých kapacit srovnatelných nebo vyšších než bylo dosaženo u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Z těchto výsledků dále vidíme, že nejvyšších kapacit dosahoval materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . V následující Tab. 10 je souhrn výsledků získaných při cyklování těchto katodových materiálů. Z výsledků je jasně patrné, že tyto materiály s přidavkem sodíku se chovaly během cyklování velmi stabilně a s výjimkou vzorku  $\text{Li}_{0,99}\text{Na}_{0,01}\text{CoO}_2$  bylo dosaženo vyšší stability než dosahoval čistý materiál  $\text{LiCoO}_2$ , přičemž nejstabilněji se choval materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Tento materiál při obou měření dosahoval menšího poklesu nežli 10 %. Pokles kapacity pro jednotlivé procentuální zastoupení vzorků  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$  je také zobrazen na Obr. 74, z něž je jasně patrné, že nejstabilněji se chovaly vzorky se zastoupením sodíku 2,5 % a vyšším a z tohoto důvodu byl vybrán pro testování Rate capability vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Průběh obdržených kapacit v závislosti na zatížení a jejich porovnání s čistým vzorkem  $\text{LiCoO}_2$  je zobrazen na Obr. 75. Z dat je patrné, že pro nejnižší zatížení byla kapacita  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  nepatrně nižší než v případě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ .

Při zatížení proudem 2 C a 5 C byl rozdíl dosažených kapacit vyšší, čistý materiál dosahoval 100,5 mAh/g při 2 C a 86,9 mAh/g při 5 C oproti 94,7 mAh/g při 2 C a 78,5 mAh/g při 5 C u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Při nejvyšším zatížení proudem 10 C oba materiály dosahovaly takřka stejné kapacity 65,9 mAh/g u  $\text{LiCoO}_2$  a 65,8 mAh/g u  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ .



Obr. 75: Pokles kapacity v závislosti na zatížení u vzorků  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ .

Porovnáme-li však přímo jednotlivé průběhy vybíjecích charakteristik, při zatíženích od 1 C do 10 C zjistíme, že byť bylo dosaženo nižších kapacit, bylo vybíjecí plato materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  vždy na vyšším potenciálu, než plato materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Toto srovnání je zobrazeno na Obr. 76. Z tohoto lze usuzovat, že materiál s přidavkem sodíku má menší vnitřní odpor, což vede k menšímu poklesu vybíjecího platu. Díky vyššímu platu při stejné kapacitě může materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  vydat vyšší výkon než-li čistý materiál  $\text{LiCoO}_2$ .

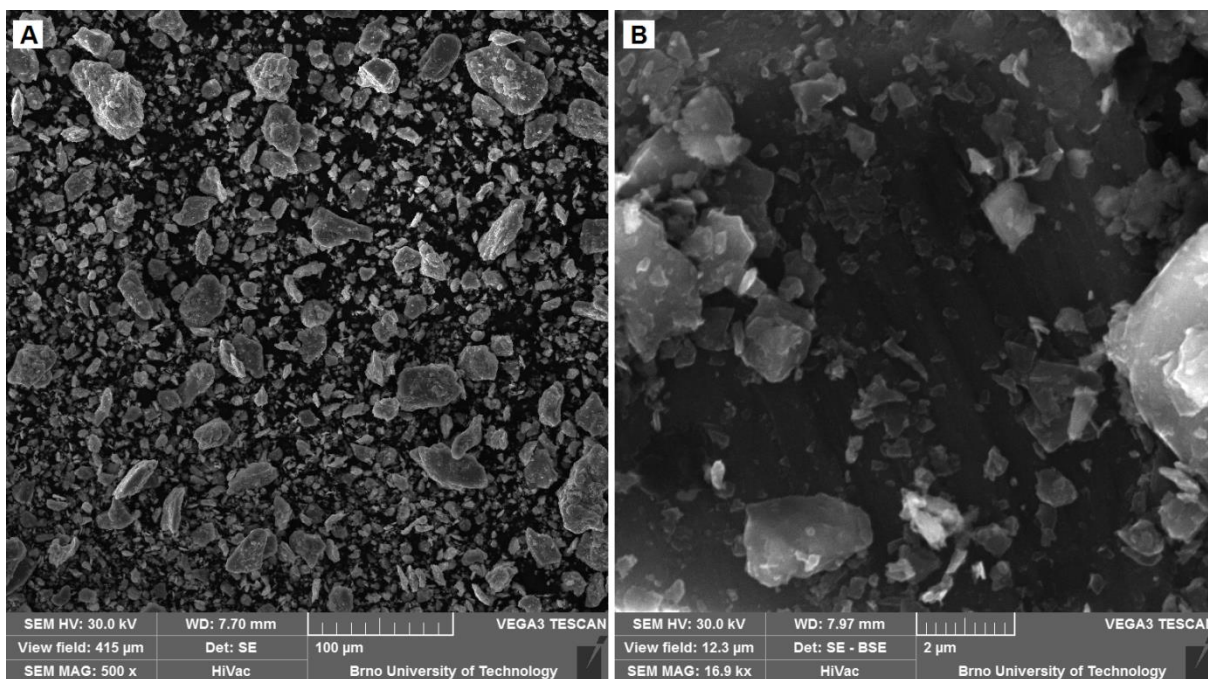


Obr. 76: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$  při vybíjení proudem 2 C, 5 C a 10 C během měření Rate capability.

Obdobně jako v případě materiálu dopovaných draslíkem byla i v případě sady syntetizovaných materiálů  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$  u vybraného vzorku souběžně s elektrochemickými analýzami provedena řada fyzikálních analýz za účelem ověření složení a porovnání vlastností s čistým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ .

První provedenou analýzou bylo pozorování struktury syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$  pomocí SEM mikroskopu. Dále bylo ověřeno složení a rozložení obsažených prvků pomocí EDS a mapování.

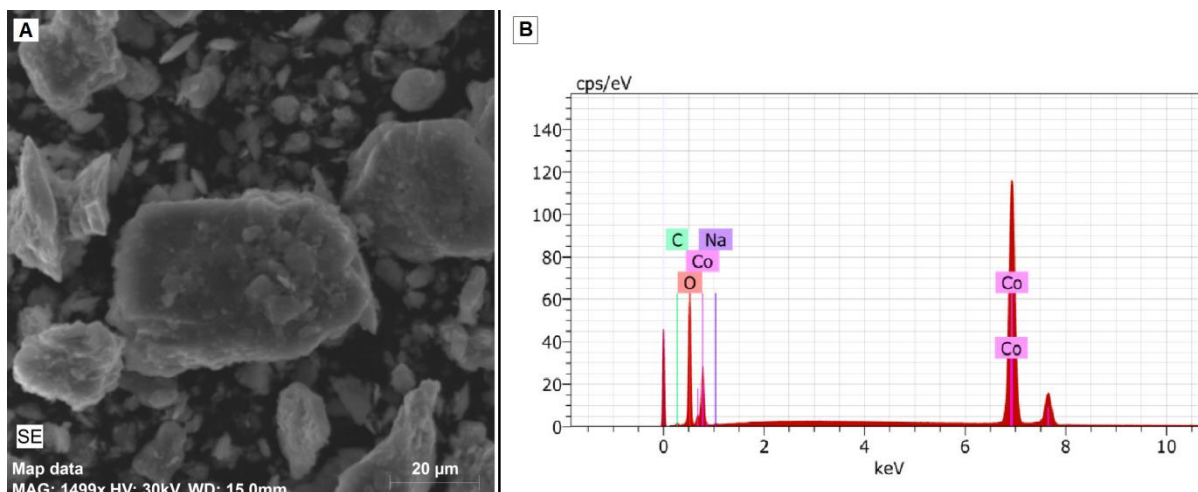
Na Obr. 77 – A) vidíme velikost jednotlivých částic syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$ . Z obrázku je patrné, že několik největších částic materiálu má velikost okolo 50  $\mu\text{m}$  přičemž většina syntetizovaných částic materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$  se pohybuje velikostí okolo 10  $\mu\text{m}$ . Velikost částic je tedy srovnatelná s velikostí částic čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Pozorování bylo provedeno pomocí sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 30 kV v zorném poli 415  $\mu\text{m}$ . Na Obr. 77 – B) je zachycen detail jedné z částic. Na středu obrázku je možno pozorovat navazující přechody jednotlivých vrstev vrstvené struktury tohoto katodového materiálu. Na této částici dále leží řada menších částic, jejichž velikost se pohybuje do dvou mikrometrů. Z tohoto pozorování vrstvené struktury lze opětovně usuzovat, že přidáním sodíku nedošlo k zásadní změně ve stavbě elektrodového materiálu v porovnání s čistým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ . Pozorování bylo v tomto případě provedeno v zorném poli o velikosti 12,3  $\mu\text{m}$ . Zachycený obraz vznikl složením signálu ze zpětně odražených a sekundárních elektronů při použitím urychlovacím napětí 30 kV.



Obr. 77: **A)** Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ , použité zorné pole 415  $\mu\text{m}$ ; **B)** Detailní pohled na povrch částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  s patrnou vrstvenou strukturou, použité zorné pole 12,6  $\mu\text{m}$ .

Složení syntetizovaného materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  bylo ověřeno pomocí EDS viz Obr. 78. Na Obr. 78 – A) vidíme částice materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  a celkovou plochu ze které byla provedena EDS analýza. Tento obrázek byl zachycen pomocí sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 30 kV. Obr. 78 – B) zobrazuje EDS spektra získaná z analyzovaných oblastí. Ze spekter je jasně patrná přítomnost kyslíku, kobaltu a sodíku. Uhlík, který byl také ve spektru detekován, nepochází z částic materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ , ale z uhlíkové podložky na které byl přichycen. Zastoupení jednotlivých prvků je vyčísleno v Tab. 11. Z tabulky je patrné že vzorek obsahuje kyslík a kobalt v atomovém poměru blízkému 2:1, což odpovídá teoretickým předpokladům. Vztáhneme-li atomové zastoupení sodíku k množství kobaltu, zjistíme, že je zastoupen přibližně 2,2 %, což přibližně odpovídá požadovaným 2,5 %, vezmeme-li v úvahu odchylku měření.



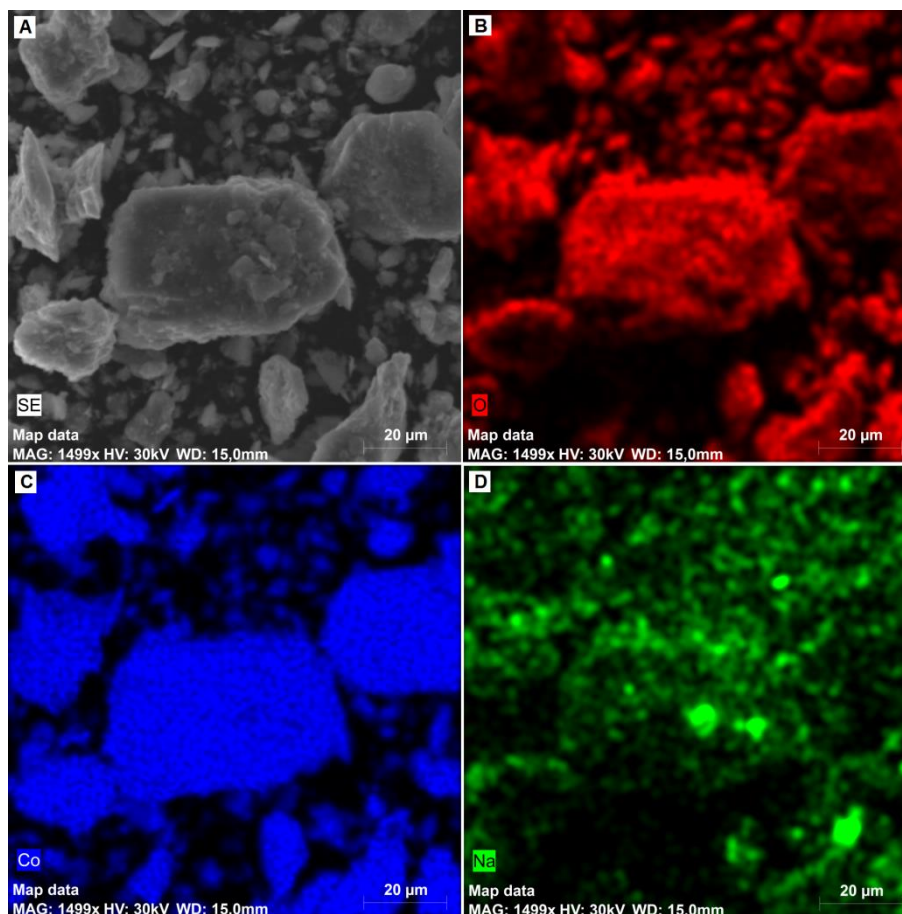


Obr. 78: A) Částice katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  a celková plocha použitá k EDS analýze; B) EDS spektra detekovaná ze zobrazené plochy.

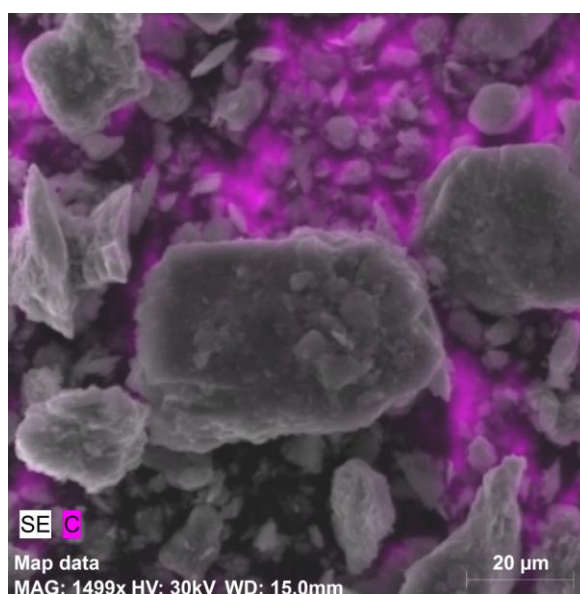
Tab. 11: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  určené pomocí EDS analýzy.

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Co	27	K-series	59,21	63,38	31,56	1,50
O	8	K-series	31,27	33,47	61,40	3,37
C	6	K-series	2,43	2,60	6,35	0,38
Na	11	K-series	0,51	0,54	0,69	0,06
Total:			93,41	100,00	100,00	

Syntetizovaný materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  byl stejně jako čistý materiál  $\text{LiCoO}_2$  a draslíkem dopované materiály studována pomocí EDS mapování, za účelem potvrzení rovnoměrného rozložení prvků v tomto materiálu. Výsledné mapy jsou zobrazeny na Obr. 79. Na Obr. 79 – A) je zobrazen shluk částic katodového materiálu zachycen pomocí sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 30 kV. Na Obr. 79 – B) a Obr. 79 – C) je jasně patrné, že tyto částice jsou tvořeny kobaltem a kyslíkem. Obsah sodíku v částicích je potvrzen na Obr. 79 – D). Dle mapy vidíme, že rozložení prvků v částicích je rovnoměrné, z čehož lze usuzovat, že došlo k dobrému promíchání jednotlivých prekurzorů. Nepřítomnost uhlíku ve spektru a tedy i potvrzení, že syntéza proběhla správně a nedošlo k zachování zbytků uhlíku ve struktuře částic, potvrzuje Obr. 80, zobrazující rozložení uhlíku ve studované ploše pomocí EDS. Z obrázku je jednoznačně patrné, že uhlík, který byl detekován spektrem, pochází z podkladové vrstvy, jelikož na mapě se vyskytuje na místech okolo pozorovaných částic katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ .

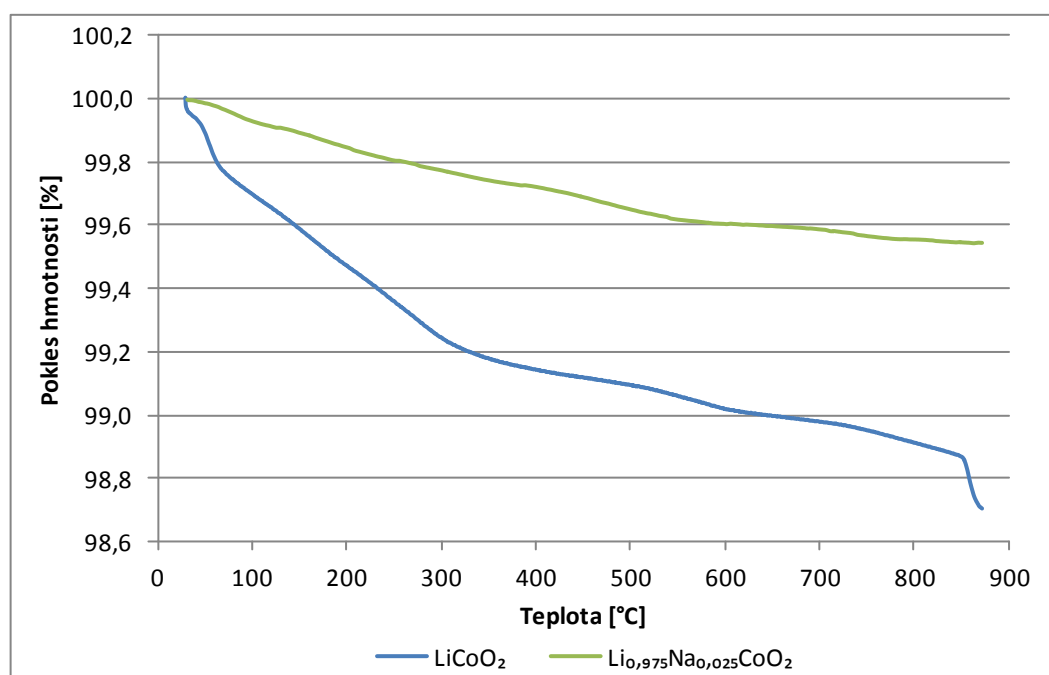


Obr. 79: Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$   
A) Obrázek analyzované oblasti; B) Rozložení kyslíku v ploše, C) Rozložení kobaltu v ploše,  
D) Rozložení sodíku v ploše.



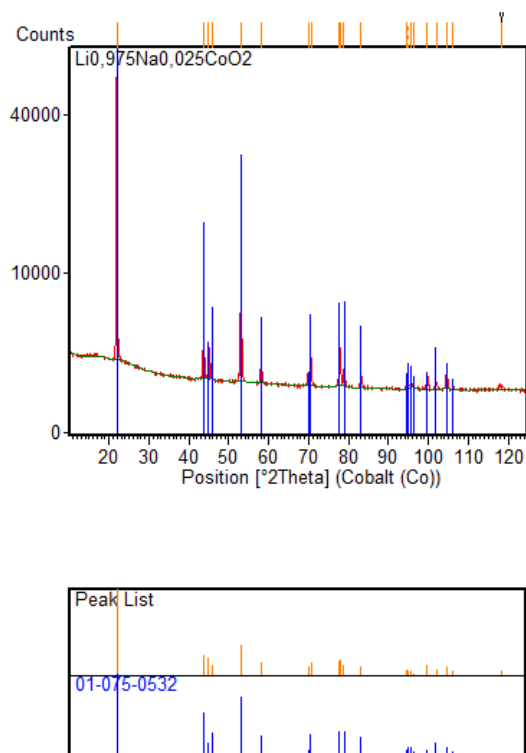
Obr. 80: Mapa s rozložením uhlíku ve sledované ploše u zkoumaného materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ .

Následující provedenou analýzou, která byla provedena za účelem porovnání vlastností katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ , byla TGA analýza. Výsledky této analýzy jsou zobrazeny na Obr. 81. Analýza byla provedena v případě vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  v rozmezí teploty od pokojové teploty do  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , rychlost ohřevu byla nastavena na  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ohřev probíhal v normální atmosféře. Obdržený průběh poklesu hmotnosti v závislosti na rostoucí teplotě má podobný průběh jako čistý katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$  a stejně jako vzorky dopované draslíkem. Ze získaných dat vidíme, že u sodíkem dopovaného materiálu, dochází k menšímu poklesu hmotnosti, v celém rozsahu zkoumaných teplot. Je tedy patrné, že přídavek sodíku vedl obdobně jako u materiálů dopovaných draslíkem k zvýšení stability materiálu, přičemž pokles hmotnosti je i proti draslíkem dopovaným materiálům nepatrně nižší.



Obr. 81: TGA analýza vzorků  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ .

Poslední provedenou analýzou byla analýza pomocí XRD. Tato analýza byla provedena za účelem ověření krystalografické struktury a k ověření zda nedošlo u sodíkem dopovaného vzorku k její výrazné změně. Pro toto měření bylo použito obdobného nastavení jako v případě měření materiálů  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2+5\%\text{K}$  tedy kontinuální skenování v rozsahu úhlů  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $125^\circ$ . Velikost kroku byla nastavena na  $0,017^\circ$  a doba skenování jednoho uhlu na 30 sekund. S použitím specifického záření  $\text{CoK}\alpha$ . Získaná spektra a porovnání s referenčním spektrem materiálu  $\text{LiCoO}_2$  označeném v databázi spekter číslem 01-075-0532 je zobrazeno na Obr. 82. Ze získaných spekter je patrné, že vzorek je dobře krystalický a přidaný sodík se začlenil do  $\text{LiCoO}_2$  bez výrazné změny struktury. Obdržené spektrum je shodné se spektry obdrženými u draslíkem dopovaných vzorků a pozice jednotlivých pík se shodují s referenčním spektrem materiálu  $\text{LiCoO}_2$ .



Obr. 82: XRD analýza vzorku  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$  a porovnání píků s referenčním spektrem  $\text{LiCoO}_2$  s označením 01-075-0532.

### Shrnutí

V této kapitole disertační práce byly shrnuty výsledky řady elektrochemických měření a fyzikálních analýz, které byly provedeny v rámci studia vlivu dopování pomocí sodíku na vlastnosti syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  pro lithno-iontové články. Všechny syntetizované materiály z vytvořené sady  $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$  byly studovány pomocí elektrochemických analýz a z obdržných výsledků získaných pomocí galvanostatického cyklování byl určen vzorek s nejlepšími vlastnostmi. Jednalo se o materiál s 2,5 % náhradou sodíku za lithium  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$ , který vykazoval nejvyšší stabilitu, tedy pokles kapacity pod 10 % za deset cyklů proudem 0,5 C a nejvyšší dosažené kapacity okolo 130 mAh/g ze začátku cyklování. Při porovnání těchto výsledků s výsledky dosaženými u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$  zjistíme, že dosažené kapacity jsou srovnatelné s materiálem  $\text{LiCoO}_2$  a že došlo k znatelnému zlepšení stability, jelikož nejlepší z referenčních vzorků  $\text{LiCoO}_2$  vykazoval pokles po deseti cyklech cyklování proudem 0,5 C o 11 %. Na základě těchto výsledků byl materiál  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$  podroben testu Rate capability a výsledky byly opětovně porovnány s výsledky dosaženými u  $\text{LiCoO}_2$ . Kapacity, kterých bylo dosaženo u materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$ , byly při malých vybíjecích proudech do 1 C srovnatelné s kapacitami čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Při vyšších vybíjecích proudech však dosahoval materiál  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$  kapacit o jednotky mAh/g nižších. Při bližším porovnání vybíjecích charakteristik bylo ale zjištěno, že materiál  $\text{Li}_{0.975}\text{Na}_{0.025}\text{CoO}_2$  si udržuje při vybíjecích proudech 1 C a vyšších, vyšší potenciál vybíjecího plata. To je nejspíše způsobeno

začleněním sodíku do struktury  $\text{LiCoO}_2$  a díky její stabilizaci zjednodušením interkalace lithných iontů, což vede k snížení vnitřního odporu a nárůstu potenciálu vybíjecího plata. V návaznosti na elektrochemické analýzy byl materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  testován pomocí řady fyzikálních analýz. Jednou z nich byla TGA analýza, která prokázala, že materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  se v daném rozsahu teplot chová stabilněji a jeho pokles hmotnosti je tedy menší. Toto zjištění potvrzuje předpoklad, že sodík začleněný do struktury  $\text{LiCoO}_2$  zlepšil její stabilitu a elektrochemické vlastnosti, což bylo prokázáno pomocí elektrochemických analýz. Další analýzou, pomocí které byl materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  zkoumán, byla SEM mikroskopie. Pomocí získaných obrázků částic bylo zjištěno, že velikost syntetizovaných částic materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  se pohybuje nejčastěji v jednotkách mikrometrů a největší z nich nepřesahují velikosti 50  $\mu\text{m}$ . Pomocí této analýzy byla také zachycena vrstvená struktura syntetizovaného materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  typická pro materiál  $\text{LiCoO}_2$ , z čehož lze usuzovat, že došlo k začlenění sodíku do struktury  $\text{LiCoO}_2$  bez její výrazné změny. Pomocí prvkové analýzy EDS a mapování byla v pozorovaných částicích prokázána přítomnost kyslíku, kobaltu a sodíku v předpokládaném zastoupení a jejich rovnoměrné rozložení, což potvrzuje dobré zreagování použitých prekurzorů mezi sebou a nepřítomnost uhlíku ve vzorku potvrzuje správnost postupu syntézy. Výsledky dosažené pomocí SEM a EDS dále potvrzují výsledky analýzy XRD, pomocí které bylo určeno, že spektra získaná ze vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$  odpovídají referenčním spektrům katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ .

### 5.3.4 Vliv dopování draslíkem na dlouhodobou stabilitu materiálu $\text{LiCoO}_2$

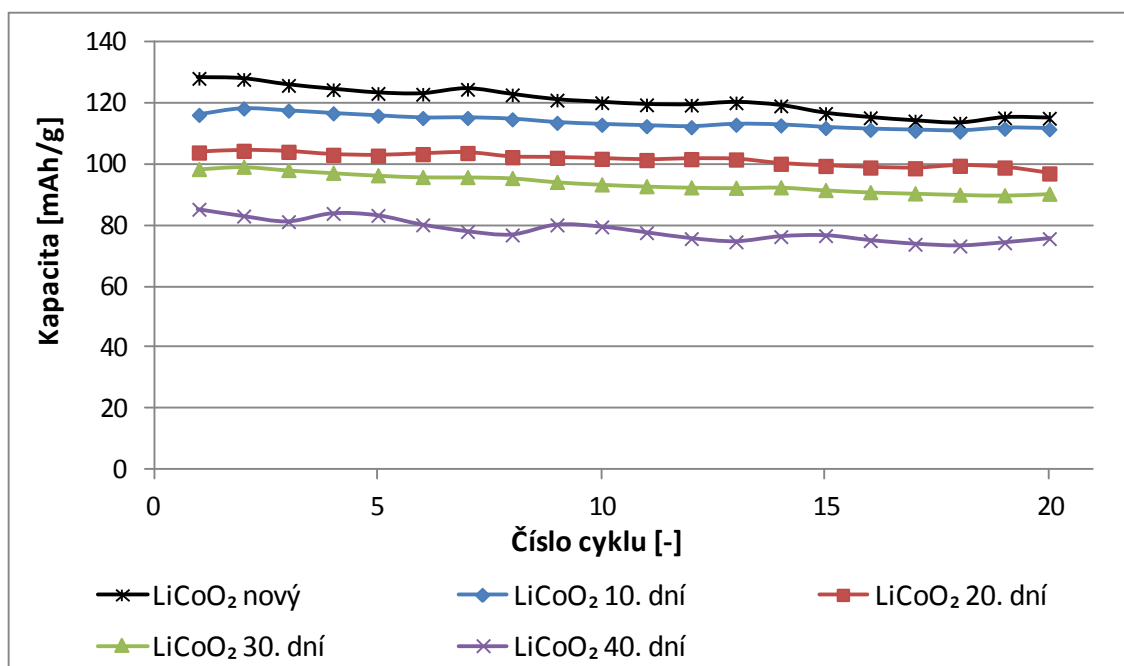
Při předchozí práci s katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ , bylo zjištěno, že při použití katodového materiálu na přípravu elektrod po měsíci a více dochází ke zdatelnému zhoršení dosahovaných elektrochemických výsledku, jak po stránce dosažené kapacity, tak stability při cyklování. Z čehož lze usuzovat, že materiál  $\text{LiCoO}_2$ , který trpí nižší strukturální stabilitou nejspíše za přístupu vzduchu a vzdušné vlhkosti s časem degeneruje. Na základě výsledků z předchozích dvou kapitol bylo rozhodnuto, že bude ověřen vliv dopování katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  pomocí draslíku z pohledu dlouhodobé časové stability. Bude tedy testována stabilita vybraných elektrochemických vlastností katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a jeho modifikace pomocí draslíku v závislosti na čase od jeho syntézy, při skladování v přirozených atmosférických podmínkách. Tato analýza je zajímavá jak z hlediska práce s katodovými materiály v laboratoři, tak z komerčního hlediska z pohledu skladování katodových materiálů ve firmách zabývajících se výrobou baterií.

Za účelem této studie a na základě předchozích výsledků byly vytvořeny dva typy katodových materiálů. Prvním vzorkem byl čistý katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$ , který bude sloužit jako referenční a k němu byl dále vytvořen vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Postup výroby a použité prekurzory potřebné pro výrobu čistého i dopovaného vzorku byl totožný jako v předchozích kapitolách, stejně tak postup přípravy elektrod. Pro každý materiál byla vytvořena řada několika elektrod, přičemž jedna z nich byla vybrána pro testování. Vybraná elektroda o průměru 18 mm byla vložena do El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD elektrochemické testovací cely sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:1 hm.) ve kterém byl rozpuštěn 1 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl napuštěn v separátoru ze skelné tkaniny. Pro měření bylo použito galvanostatické cyklování přičemž potenciálové okno bylo nastaveno v rozmezí 2,5 – 4,2 V proti lithiu. Vždy byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti naneseného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně cyklován po dobu dvaceti cyklů proudem 0,5 C. Následovně po tomto měření byl zahájen Rate capability test, pro ověření chování elektrody z daného materiálu při různém proudovém zatížení. Nastavení tohoto testu bylo pro všechny elektrody následovné – pro všechny nabíjecí cykly byl nastaven nabíjecí proud na 0,1 C a vybíjecí proud byl postupně zvyšován z hodnoty 0,1 C na 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C a 10 C. Použité potenciálové okno bylo totožné jako v případě galvanostatického cyklování tedy 2,5 – 4,2 V proti lithiu. Před zahájením testu zatížitelnosti a po jeho skončení byly elektrody testovány pomocí EIS. Tento test byl k měření přiřazen za účelem ověření vlivu velkého zatížení na stav elektrody a vlivu použitého katodového materiálu na její stabilitu. Tato měřicí procedura byla opakovaně provedena na sadě pěti elektrod od každého materiálu, přičemž první elektroda byla odměřena ihned po jejím vytvoření a vysušení. Zbylé elektrody byly uloženy v Petriho misce při běžných atmosférických podmínkách v laboratoři. Po uplynutí deseti dnů od započetí měření první elektrody bylo zahájeno měření na další elektrodě, která byla před sestavením cely opětovně vysušena po dobu dvanácti hodin ve vakuu v přechodové komoře boxu. Tento postup byl opakován u všech zbylých čtyř elektrod u každého z materiálů, z čehož vyplývá,



že na poslední elektrodě bylo zahájeno měření po čtyřiceti dnech od jejího vytvoření. [96][97][98]

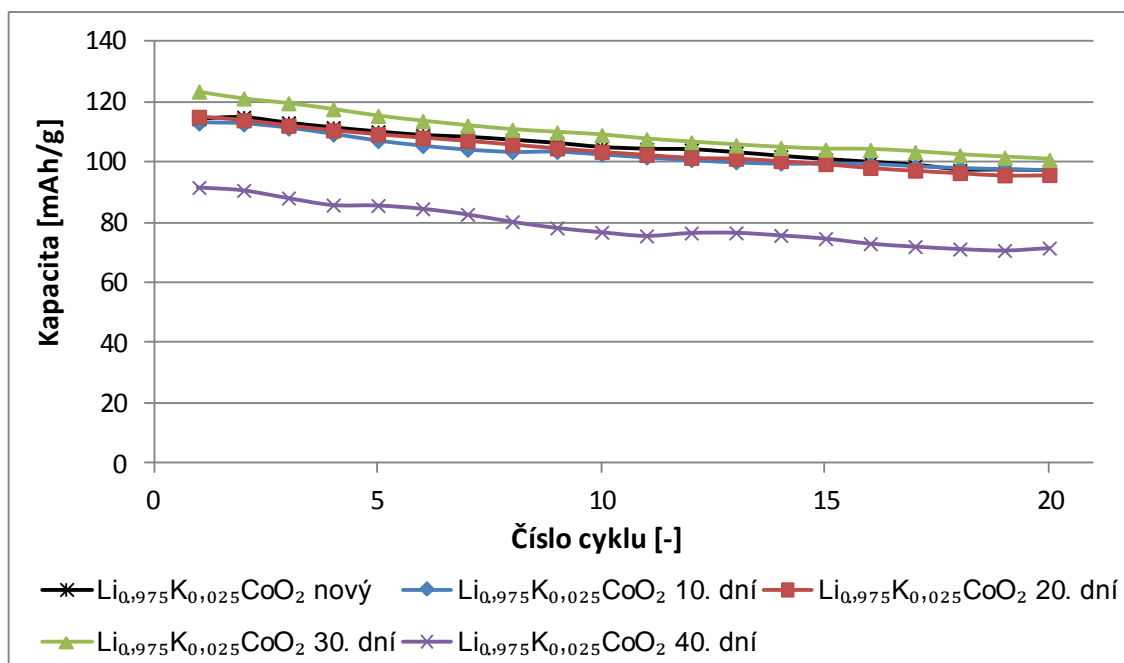
Na Obr. 83 vidíme dosažené hodnoty kapacit a jejich průběh u všech testovaných elektrod materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Z průběhů je patrné že nejvyšších kapacit po celou dobu cyklování dosahovala elektroda, která je označená jako nová, tedy měřená jako první hned po jejím vytvoření. Dále je jasně patrné, že u elektrod, které byly měřeny později, s přibývajícím počtem dnů od vytvoření, dochází k poklesu dosahovaných kapacit. Kapacita první měřené elektrody označené jako nová při prvním z dvaceti cyklů byla 128,1 mAh/g a při posledním cyklu 115,5 mAh/g. Pokles kapacity během těchto dvaceti cyklů činil 9,9 %. Elektroda, jejíž měření bylo započato po dvaceti dnech, dosahovala na počátku cyklování přibližně o 10 mAh/g nižších kapacit než nová elektroda. Kapacita v prvním cyklu byla rovna 116,2 mAh/g a v posledním 111,5 mAh/g. Pokles kapacity tedy po dvaceti cyklech u této elektrody činil 4,0 %. Tento pokles byl nejnižší ze všech měřených elektrod. Pokles kapacity u elektrody měřené po dvaceti dnech byl roven 6,6 % a dosažená kapacita v prvním cyklu byla rovna 103,8 mAh/g a v posledním 97,0 mAh/g. Kapacita elektrody odměřené po třiceti dnech byla oproti předchozí elektrodě přibližně o 7 mAh/g nižší po celou dobu cyklování a pokles kapacity u této elektrody činil 8,2 %. Nejhorších výsledků bylo dosaženo během cyklování elektrody, jejíž měření bylo zahájeno po čtyřiceti dnech. Tato elektroda byla během cyklování velmi nestabilní a její kapacita velmi kolísala, přičemž v prvním cyklu byla rovna 85,3 mAh/g a v posledním 75,6 mAh/g. Pokles kapacity během cyklování tedy činil 11,3 %.



Obr. 83: Porovnání poklesu kapacity materiálu  $\text{LiCoO}_2$  během dvaceti nabíjecích a vybíjecích cyklů u nové elektrody a po 10, 20, 30 a 40 dnech od vytvoření. [96]

Výsledky cyklování veškerých testovaných elektrod materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  jsou zobrazeny na Obr. 84. Z výsledků je patrné, že elektrody od první měřené po elektrodu, která byla měřena po třiceti dnech, dosahují přibližně stejných kapacit a rozdíl v poklesu kapacity

během cyklování není také nikterak markantní. Kapacita první měřené elektrody označené jako nová se pohybovala v rozmezí 114,4 mAh/g a 96,9 mAh/g. Pokles kapacity během cyklování v tomto případě činil 15,2 %. U elektrody měřené po deseti dnech bylo dosaženo podobných kapacit, které se pohybovaly v rozmezí 112,8 mAh/g a 97,5 mAh/g. Pokles kapacity po dvaceti cyklech byl u této elektrody nejnižší ze všech testovaných a činil 13,6 %. Elektroda testovaná po dvaceti dnech vykazovala, jak je patrné již z grafu opětovně velmi podobné kapacity jako předchozí měřené elektrody a to 115,0 mAh/g v prvním cyklu a 95,7 mAh/g v posledním cyklu. Pokles kapacity po cyklování u této elektrody činil 18,4 %. Poslední elektrodou, která dosahovala podobných kapacit jako předchozí testované elektrody a stárnutí se na ní ještě výrazně neprojevovalo, byla elektroda testovaná po třiceti dnech od její přípravy. Tato elektroda dosahovala kapacit v rozmezí 123,4 mAh/g v prvním cyklu, po 100,7 mAh/g v cyklu posledním. Pokles kapacity po cyklování u této elektrody byl však již vyšší než v případě předchozích testovaných elektrod a to 18,4 %. Poslední testovaná elektroda, jejíž měření bylo zahájeno po čtyřiceti dnech od její přípravy, byla oproti předchozím elektrodám již značně nestabilní, což se projevovalo na znatelném kolísání kapacit během cyklování, markantním snížením dosažených kapacit (91,6 mAh/g první cyklus, 71,5 mAh/g poslední cyklu) a nejvyšším poklesem kapacity během cyklování, který činil 21,9 %.

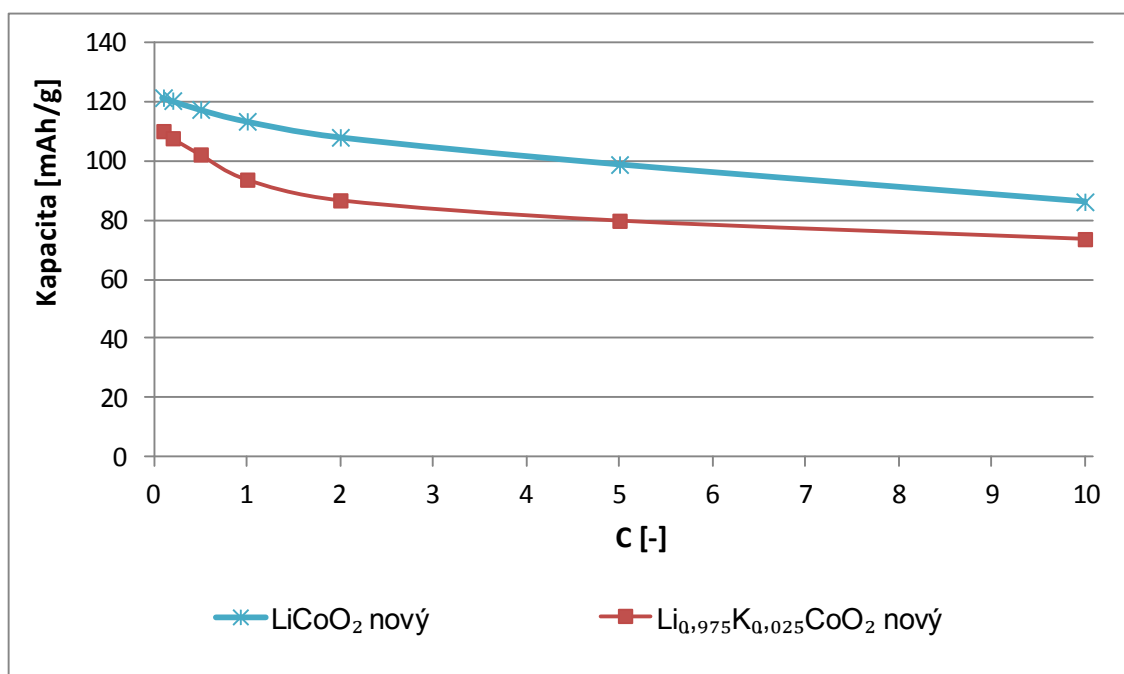


Obr. 84: Porovnání poklesu kapacity materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  během dvaceti nabíjecích a vybíjecích cyklů u nové elektrody a po 10, 20, 30 a 40 dnech od vytvoření.[96]

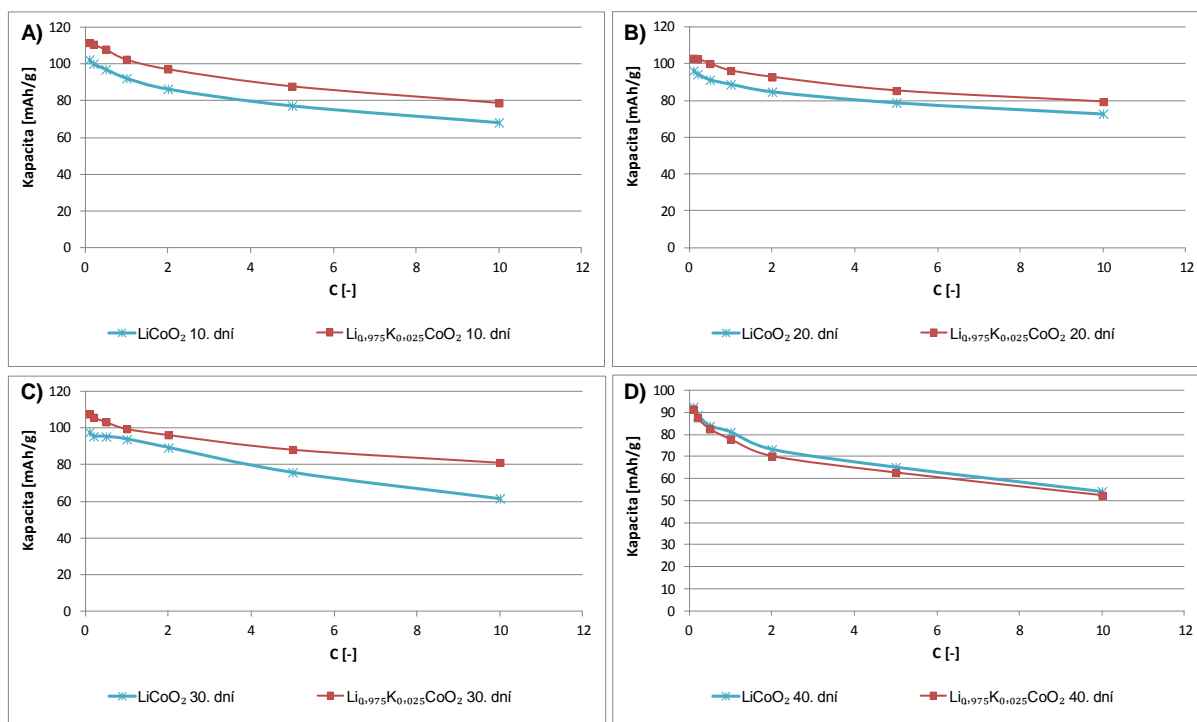
Veškeré vytvořené elektrody byly dále testovány pomocí Rate capability testu. Obdržené výsledky a přímé srovnání elektrod s  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  v jednotlivých dnech od jejich přípravy je zobrazeno na následovných obrázcích. Přesné vyčíslení je pak uvedeno v tabulkách Tab. 12 a Tab. 13. Na Obr. 85 vidíme srovnání výsledků testu zatížitelnosti u nových elektrod materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Z grafu je patrné, že nová elektroda s čistým materiálem  $\text{LiCoO}_2$  dosahuje při všech zatíženích vyšších kapacit



nežli nová elektroda s materiálem  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Tento výsledek bylo možno předpokládat, jelikož je velmi podobný výsledku získanému v kapitole věnující se dopování  $\text{LiCoO}_2$  draslíkem. Výsledné závislosti pro další měřené elektrody pro oba materiály jsou zobrazeny na Obr. 86. Z obrázků Obr. 86 – A) až Obr. 86 – C) je jasně patrné, že u elektrod jejichž měření bylo zahájeno po deseti, dvaceti a třiceti dnech od jejich vytvoření, došlo k otočení pozice a pro veškeré testované proudy si nejvyšší kapacity zachovávali materiály s přídavkem draslíku tedy  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Situace se mění, až u elektrod jejichž měření bylo zahájeno po čtyřiceti dnech od jejich syntézy, což je zobrazeno na Obr. 86 – D). U těchto elektrod byly dosažené kapacity pro všechny proudové zátěže srovnatelné. Tyto výsledky korespondují s výsledky dosaženými při cyklování, kdy bylo patrné zhoršování vlastností čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$  s rostoucí dobou od přípravy a materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  se choval s přibývajícím časem od přípravy stabilněji.

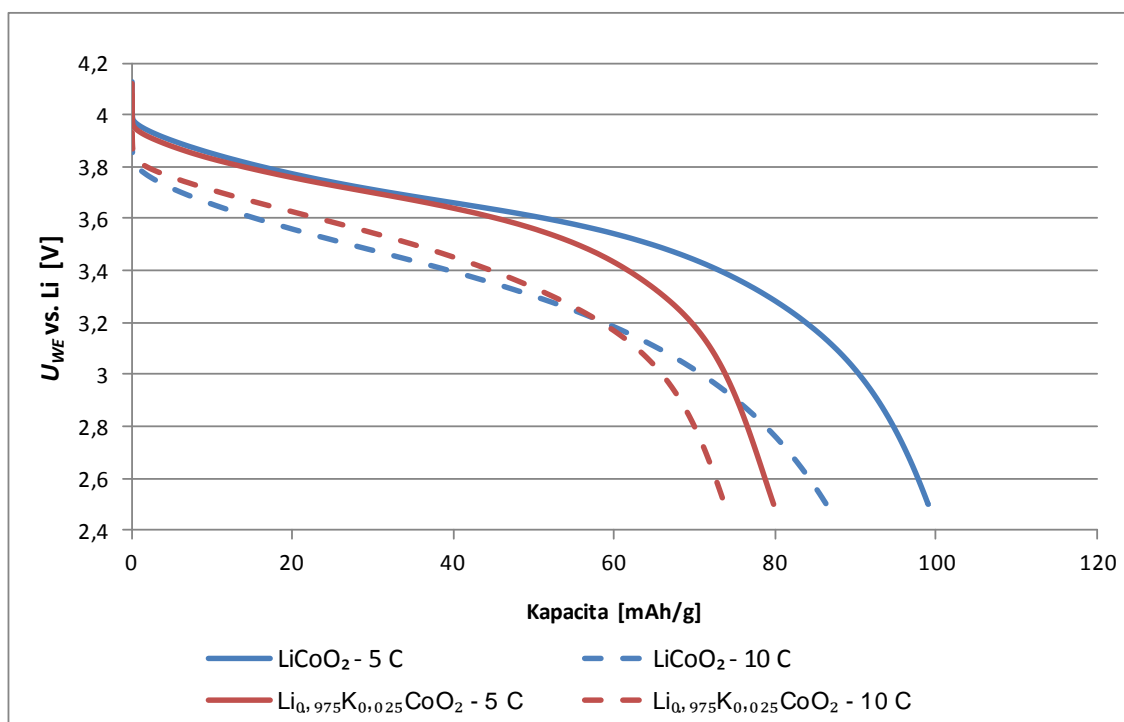


Obr. 85: Změna kapacity v závislosti na zatížení u materiálů  $\text{LiCoO}_2$  nový a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  nový.[96]



Obr. 86: Změna kapacity v závislosti na zatížení u materiálů LiCoO<sub>2</sub> a Li<sub>0.975</sub>K<sub>0.025</sub>CoO<sub>2</sub>, **A)** Po deseti dnech od přípravy; **B)** Po dvaceti dnech od přípravy, **C)** Po třiceti dnech od přípravy, **D)** Po čtyřiceti dnech od přípravy.[96]

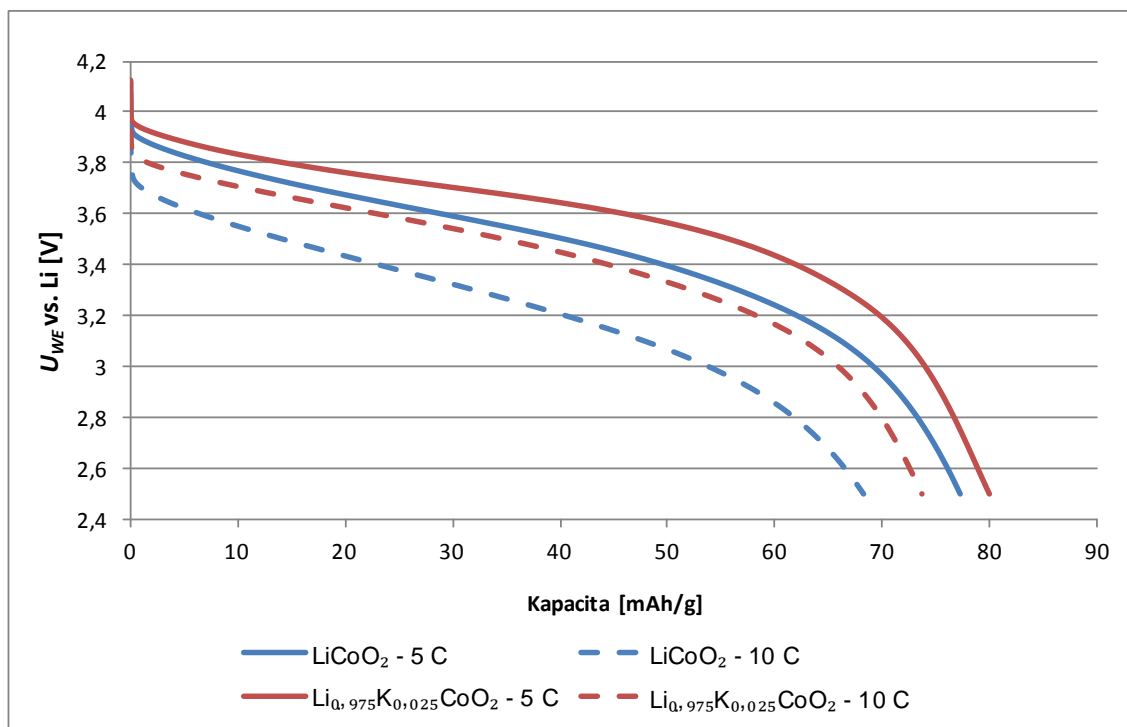
Zaměříme-li se, na dosažené výsledky podrobněji a porovnáme-li průběhy vybíjecích charakteristik, zjistíme, že kromě vyšších dosažených kapacit elektrody s materiálem Li<sub>0.975</sub>K<sub>0.025</sub>CoO<sub>2</sub> dosahovali i vyššího potenciálu vybíjecího plata při vysokých proudových zatíženích. U elektrod, které byly měřeny jako první, se tento rozdíl projevil pouze u nejvyšší proudové zátěže tedy 10 C, kde vzorek Li<sub>0.975</sub>K<sub>0.025</sub>CoO<sub>2</sub> nový byt' dosahoval nižší kapacity 73,7 mAh/g oproti 86,3 mAh/g vzorku LiCoO<sub>2</sub> nový měl vyšší potenciál vybíjecího plata, což můžeme vidět na porovnání vybíjecích charakteristik na Obr. 87.



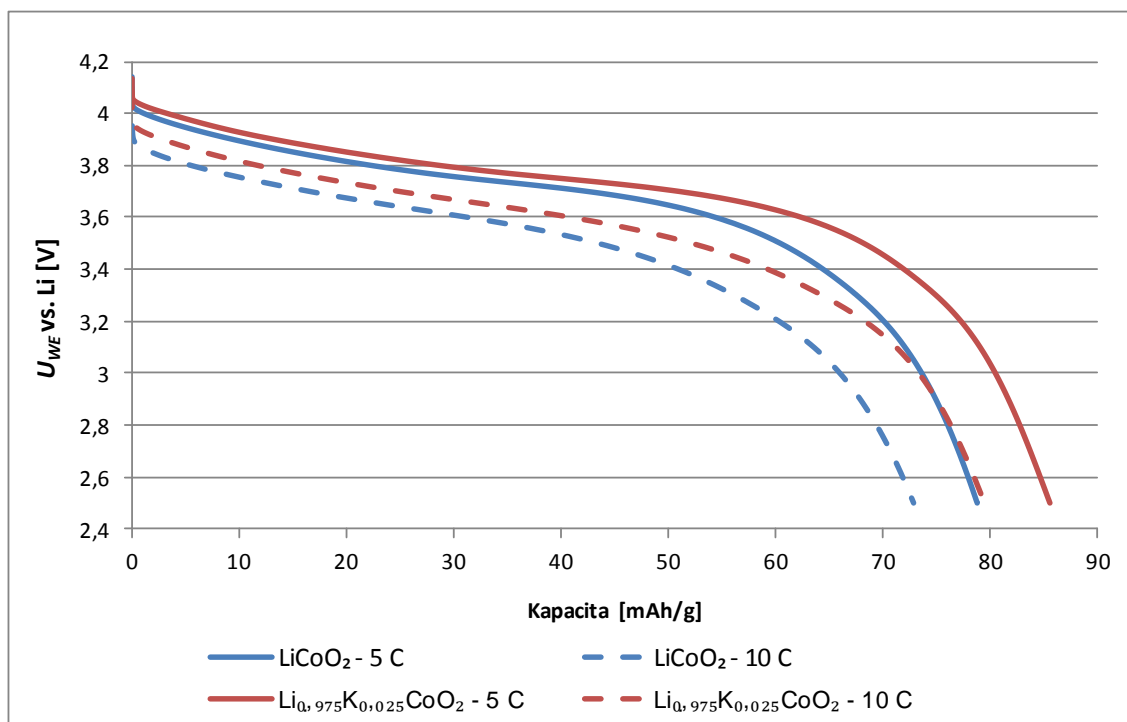
Obr. 87: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů LiCoO<sub>2</sub> nový a Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> nový při vybíjení proudem 5 C a 10 C.

Na Obr. 88 vidíme porovnání vybíjecích charakteristik materiálů LiCoO<sub>2</sub> a Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> u kterých bylo zahájeno měření po deseti dnech od přípravy elektrod. Z charakteristik je jasně patrné že při vyšší zátěži opětovně dosahuje materiál Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> vyššího potenciálu vybíjecího plata nežli materiál LiCoO<sub>2</sub>. Oproti předchozímu porovnání vzorků, které byly vloženy do cely hned po vytvoření, vidíme, že k tomuto zlepšení oproti čistému materiálu LiCoO<sub>2</sub> došlo nejen u zatížení proudem 10 C, ale i u zatížení proudem 5 C. Krom samotného zvýšení plata vidíme, že materiál Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> dosahoval vyšších kapacit a to 87,9 mAh/g při 5 C a 78,8 mAh/g při 10 C oproti 77,3 mAh/g při 5 C a 68,2 mAh/g které byly naměřeny u materiálu LiCoO<sub>2</sub>. Obdobné výsledky vidíme i na Obr. 89 kde jsou porovnány vybíjecí charakteristiky při proudu 5 C a 10 C materiálů LiCoO<sub>2</sub> a Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> které byly vloženy do cely po dvaceti dnech od jejich přípravy. Opětovně můžeme pozorovat, při obou proudových zatíženích, jasně vyšší potenciál vybíjecího plata u materiálu Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub>, než li u materiálu LiCoO<sub>2</sub> a také to že bylo dosaženo u materiálu Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> vyšších kapacit. Tyto kapacity byly 85,4 mAh/g při 5 C a 79,4 mAh/g při 10 C oproti 78,8 mAh/g při 5 C a 72,8 mAh/g které byly naměřeny u materiálu LiCoO<sub>2</sub>. Prakticky totožný výsledkem, vidíme i u porovnání vybíjecích charakteristik materiálů LiCoO<sub>2</sub> a Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub>, které byly vloženy do testovací cely po uplynutí třiceti dnů od přípravy elektrod viz Obr. 90. Dosažené kapacity při obou proudových zatíženích 5 C a 10 C jsou opětovně vyšší u materiálu Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> než li u LiCoO<sub>2</sub>. LiCoO<sub>2</sub> dosahuje při 5 C kapacity 75,8 mAh/g a při zatížení proudem 10 C kapacity 61,6 mAh/g. Materiál Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> dosáhl při zatížení proudem 5 C kapacity 88,3 mAh/g a při zatížení proudem 10 C kapacity 81,2 mAh/g. Tyto hodnoty jsou tedy srovnatelné s hodnotami, které byly zjištěny u elektrod s materiálem Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> jejichž čas

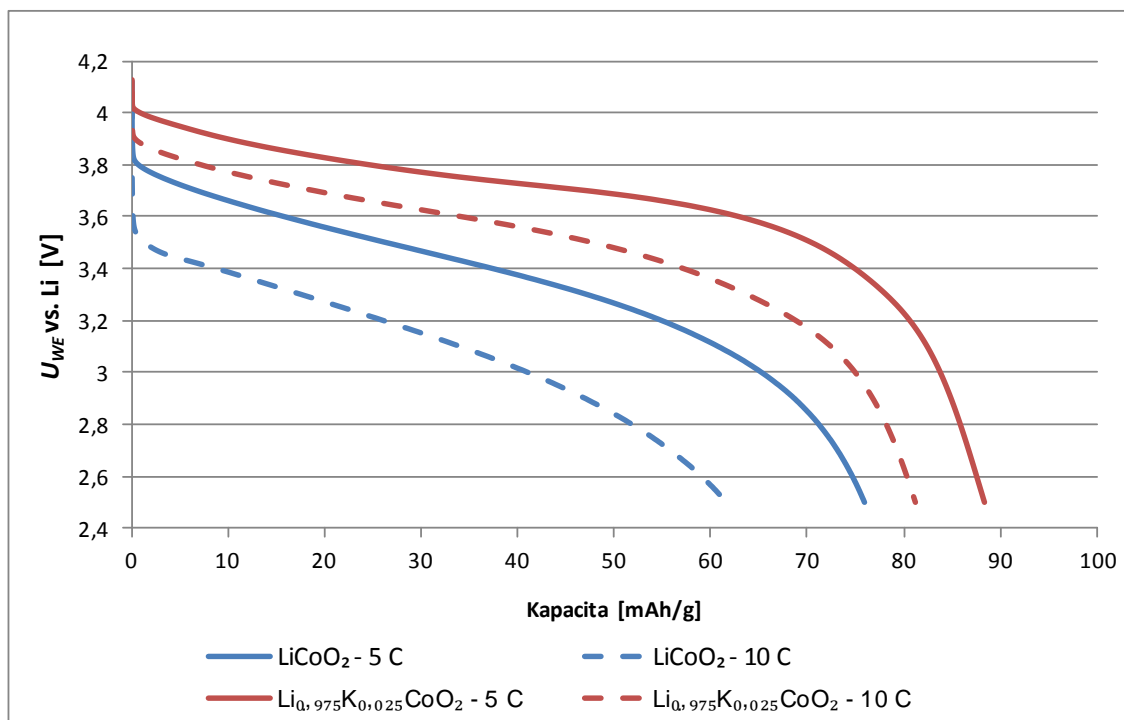
od přípravy po zahájení měření byl nižší. To odpovídá výsledkům zjištěným při cyklování, kdy materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  vykazoval srovnatelné výsledky od prvních měřených elektrod, až po elektrodu, která byla vložena do cely po třiceti dnech od její přípravy.



Obr. 88: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$  10. dní a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  10. dní při vybíjení proudem 5 C a 10 C.

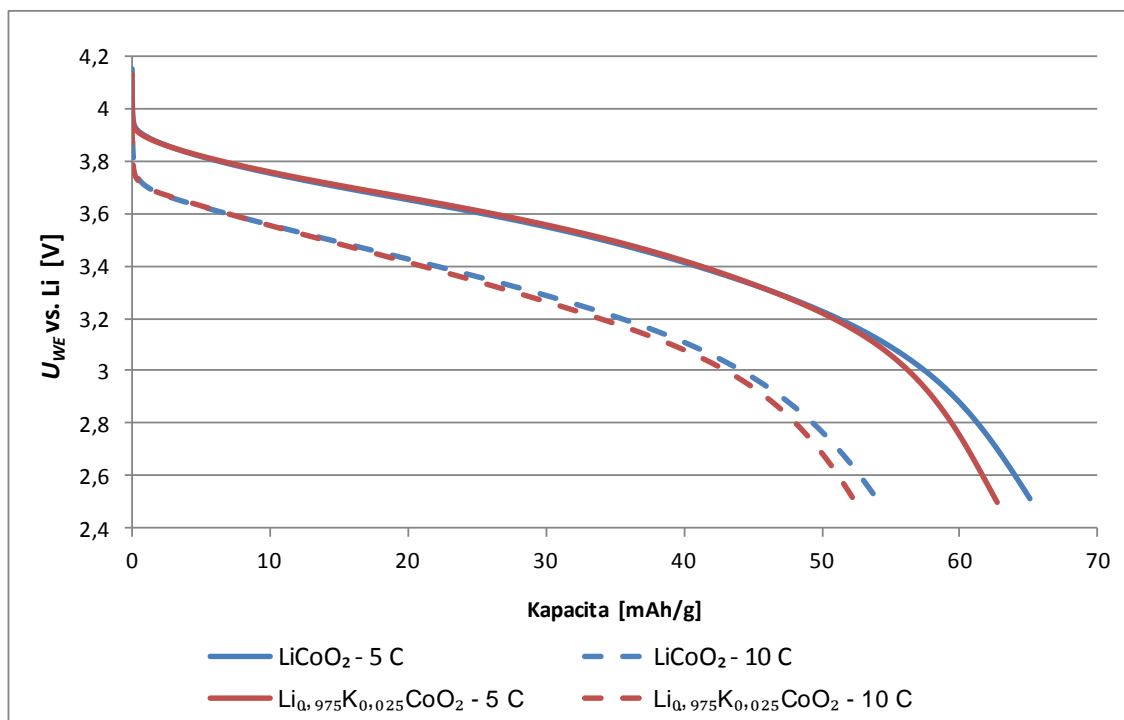


Obr. 89: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$  20. dní a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  20. dní při vybíjení proudem 5 C a 10 C.



Obr. 90: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$  30. dní a  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  30. dní při vybíjení proudem 5 C a 10 C.

K výrazné změně průběhů a tedy srovnání dosažených kapacit a i k poklesu potenciálu vybíjecího plata na úroveň vybíjecího plata  $\text{LiCoO}_2$  došlo u materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  po uplynutí čtyřiceti dnů od přípravy elektrod k zahájení jejich měření. Toto srovnání dosažených kapacit a poklesu plata u materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  můžeme vidět na Obr. 91. Průběhy vybíjecích charakteristik a potenciál vybíjecího plata materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  se zde překrývají a dosažené kapacity jsou srovnatelné. Při zatížení proudem 5 C byla dosažena u materiálu  $\text{LiCoO}_2$  kapacita 65,2 mAh/g a u materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  kapacita 62,7 mAh/g. Při nejvyšší proudové zátěži proudem 10 C bylo dosaženo u materiálu  $\text{LiCoO}_2$  kapacity 54,2 mAh/g a u materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  kapacity 52,4 mAh/g. Tyto výsledky opětovně korespondují s výsledky získanými pomocí galvanostatického cyklování, kdy bylo jasně patrné, že po čtyřiceti dnech od přípravy elektrody k jejímu sestavení došlo u materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  k nejvyššímu poklesu dosažených kapacit a nejvyššímu poklesu kapacity během cyklování a srovnání výsledků s výsledky, kterých dosahoval čistý materiál  $\text{LiCoO}_2$ .



Obr. 91: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$  40. dní a  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  40. dní při vybíjení proudem 5 C a 10 C.

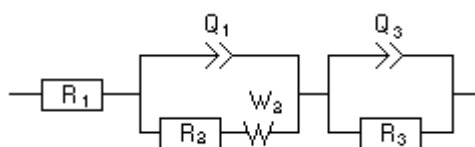
Tab. 12: Výsledné kapacity získané během Rate capability testu pro jednotlivé elektrody, dle času od jejich vytvoření u materiálu  $\text{LiCoO}_2$ .

	$\text{LiCoO}_2$ nový	$\text{LiCoO}_2$ 10. dní	$\text{LiCoO}_2$ 20. dní	$\text{LiCoO}_2$ 30. dní	$\text{LiCoO}_2$ 40. dní
C [-]	Q [mAh/g]	Q [mAh/g]	Q [mAh/g]	Q [mAh/g]	Q [mAh/g]
0,1	121,5	102,4	96,3	97,7	92,5
0,2	120,5	100,1	94,3	95,6	88,8
0,5	117,5	97,1	91,2	95,3	83,8
1	113,5	92,3	88,8	93,9	81,0
2	108,1	86,4	84,8	89,3	73,2
5	98,9	77,3	78,8	75,8	65,2
10	86,3	68,2	72,8	61,6	54,2

Tab. 13: Výsledné kapacity získané během Rate capability testu pro jednotlivé elektrody, dle času od jejich vytvoření u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ .

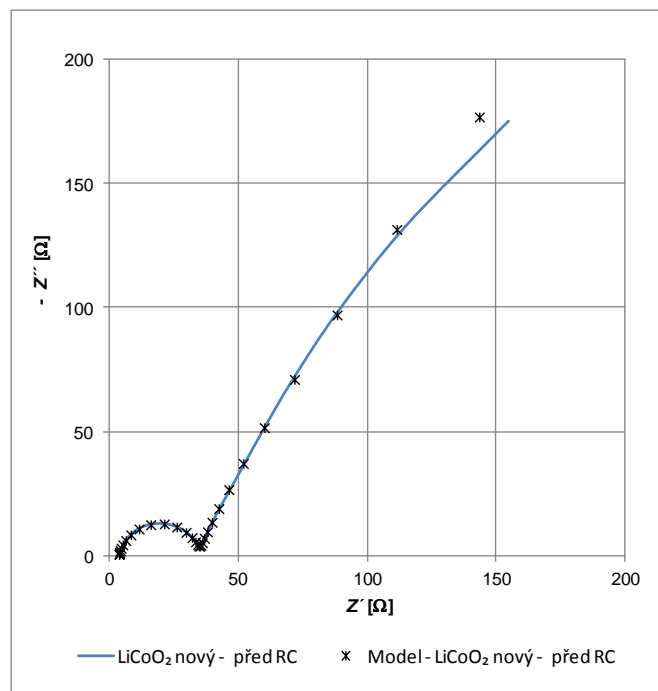
	$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ nový	$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ 10. dní	$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ 20. dní	$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ 30. dní	$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ 40. dní
C [-]	Q [mAh/g]	Q [mAh/g]	Q [mAh/g]	Q [mAh/g]	Q [mAh/g]
0,1	110,2	111,7	103,0	107,7	91,5
0,2	107,8	110,8	102,7	105,9	87,6
0,5	102,3	108,1	100,1	103,4	82,5
1	93,8	102,6	96,3	99,6	77,9
2	86,8	97,3	92,8	96,3	70,2
5	79,9	87,9	85,4	88,3	62,7
10	73,7	78,8	79,4	81,2	52,4

Jak již bylo uvedeno v úvodu této kapitoly, před zahájením a po skončení Rate capability testu byly elektrody testovány pomocí EIS. Nastavení měřící procedury bylo pro všechny měření obdobné, rozsah použitých frekvencí byl nastaven od 100 mHz po 1 MHz, stejnosměrné předpětí 0 V, amplituda sinusového signálu 10 mV a na každou dekádu bylo provedeno pět měření. Pro další analýzy byl použit náhradní model určený k simulaci měřených spekter zobrazený na Obr. 92. Souhrn obdržených výsledků získaných pomocí nafitování získaných spekter pomocí uvedeného modelu je uveden v Tab. 14. Porovnání shody výsledků obdržených pomocí modelu spektra s reálně měřeným spektrem pro vzorek  $\text{LiCoO}_2$  nový je zobrazen na Obr. 93. Výsledný průběh získaný pomocí modelu se shoduje s měřeným spektrem, což potvrzuje správnost volby daného modelu. Popis členů zvoleného modelu je následovný –  $R_1$  představuje odpor elektrolytu,  $Q_1$  představuje kapacitu kontaktu částic aktivního materiálu,  $R_2$  představuje odpor přenosu náboje,  $W_2$  Warburgovu impedanci,  $R_3$  představuje svodový odpor a  $Q_3$  kapacitu dvojvrstvy. Porovnání naměřených EIS spekter materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  v jednotlivých dobách od přípravy elektrod je uvedeno v následujících grafech.



Obr. 92: Ekvivalentní obvod použitý k modelování získaných EIS spekter.

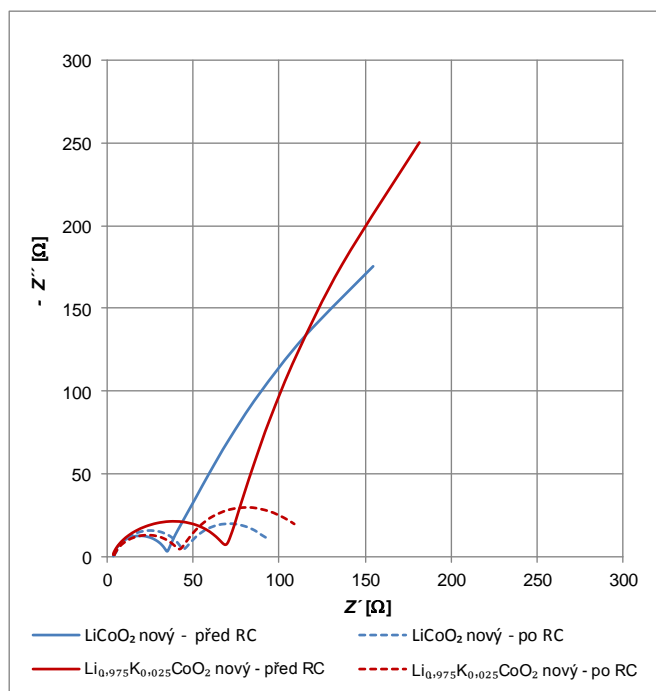




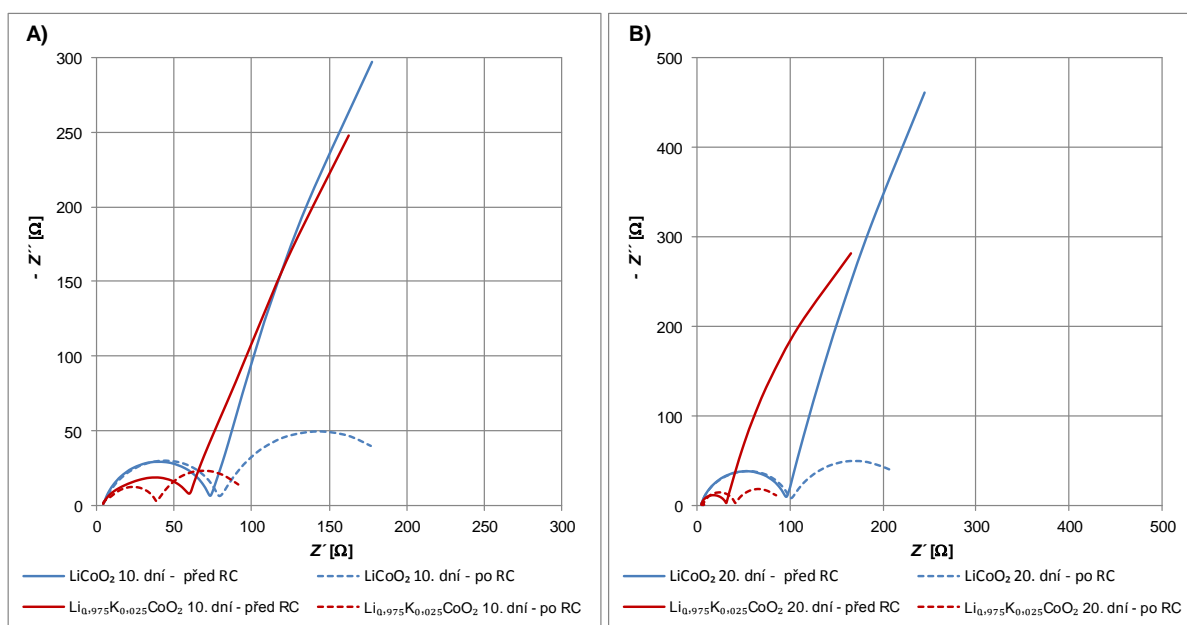
Obr. 93: Porovnání EIS spekter a dat získaných pomocí simulace zvoleným modelem u vzorku LiCoO<sub>2</sub> nový.

Na Obr. 94 vidíme porovnání EIS spekter před testem Rate capability a po tomto testu u elektrod, které byly vloženy do testovací cely hned po jejich přípravě. Z průběhu je patrné, že materiál LiCoO<sub>2</sub> vykazoval před testem Rate capability nižší odpor přenosu náboje než po tomto testu. Dle dat získaných z modelování byl tento odpor před testem 31,28 Ω a po Rate capability testu 40,99 Ω. Zvýšení odporu není tedy nikterak markantní, ale i tak lze usuzovat, že při vyšším zatížení došlo nejspíše k poškození struktury aktivního materiálu, nebo k snížení kontaktu mezi částicemi katody. U materiálu Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> vidíme, že jeho odpor přenosu náboje byl před zahájením Rate capability testu vyšší, než u LiCoO<sub>2</sub>, dle dat získaných pomocí modelu jeho hodnota činila 67,33 Ω. Avšak z obrázku je jasně patrné, že jeho velikost se po Rate capability testu snížila na hodnotu 38,71 Ω, dle dat získaných pomocí modelu. Tato hodnota je tedy nepatrně nižší než u LiCoO<sub>2</sub>. Tento jev, kdy dochází u materiálu Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> po proudovém zatížení k poklesu odporu, můžeme následně pozorovat u všech dalších měření, s výjimkou elektrody, měřené po dvaceti dnech, u které došlo k mírnému nárůstu. Tento pokles lze vysvětlovat tak, že materiál nejspíše díky přidavku draslíku, který zpevňuje jeho strukturu, je schopen lépe zvládnout vyšší zatížení a interkalace a deinterkalace lithných iontů je díky draslíku usnadněna a při vyšším proudovém zatížení nejspíše dojde k zlepšení v uspořádání této struktury. Na Obr. 95 – A) vidíme porovnání měřených EIS spekter u vzorků LiCoO<sub>2</sub> a Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub>, před a po testu Rate capability, u elektrod jejichž testování bylo zahájeno po deseti dnech od přípravy elektrod. Z průběhu je patrné, že u materiálu LiCoO<sub>2</sub> došlo po Rate capability testu k nárůstu odporu přenosu náboje a dále je patrné, že jeho hodnota byla i před zahájením testu vyšší, než v případě materiálu Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub>. Naproti tomu jak již bylo zmíněno u materiálu Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> došlo po Rate capability testu k poklesu odporu. Kdy podle dat získaných z modelu jeho hodnota poklesla z 50,25 Ω na 36,78 Ω. Na Obr. 95 – B) vidíme porovnání měřených EIS

spekter u vzorků  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , před a po testu Rate capability. U elektrod jejichž testování bylo zahájeno po dvaceti dnech od přípravy elektrod. Opětovně můžeme vidět jak z grafu, tak z dat získaných pomocí modelu uvedených v tabulce, že hodnoty odporu přenosu náboje jsou vyšší jak před testem Rate capability tak po něm u materiálu  $\text{LiCoO}_2$  nežli u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Tentokrát však došlo k mírnému nárůstu odporu po testu Rate capability u obou materiálů.

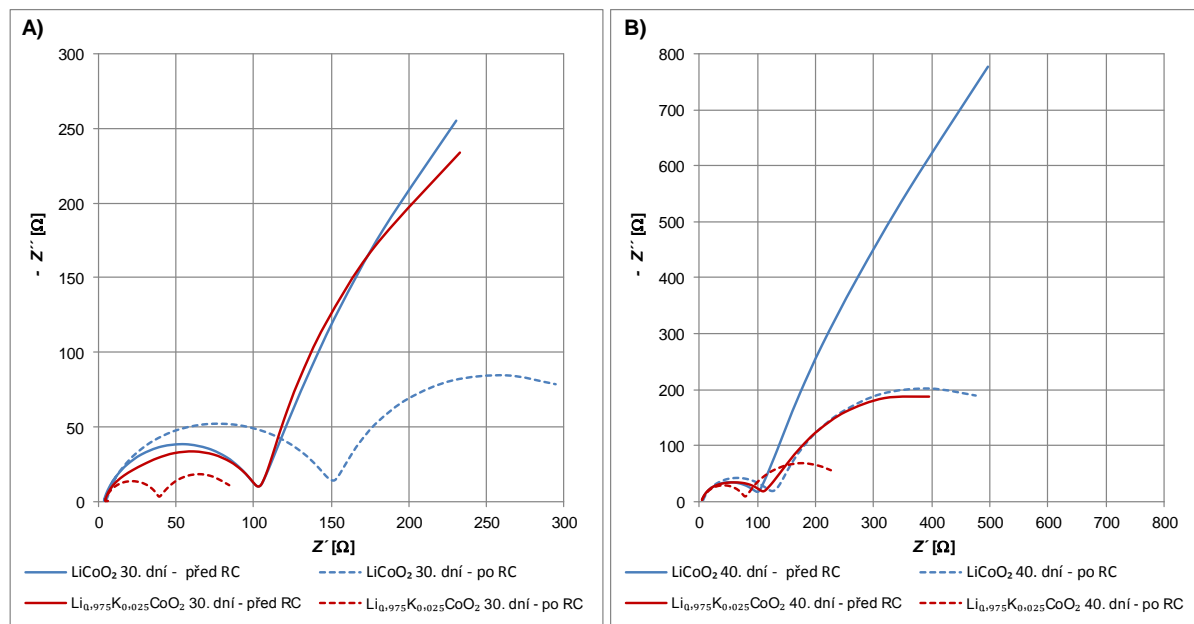


Obr. 94: Porovnání EIS spekter elektrod  $\text{LiCoO}_2$  nový a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  nový, před a po testu Rate capability.



Obr. 95: Porovnání EIS spekter elektrod  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , před a po testu Rate capability, **A)** Po deseti dnech od přípravy; **B)** Po dvaceti dnech od přípravy.

Porovnání EIS spekter získaných před a po testu Rate capability u elektrod z materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , které byly vloženy do cely po třiceti dnech od jejich přípravy, můžeme vidět na Obr. 96 – A). Tentokrát vidíme, že odpor přenosu náboje před testem Rate capability byl u materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  velmi blízký. Dle dat získaných pomocí modelu, byla jeho hodnota pro materiál  $\text{LiCoO}_2$  84,34  $\Omega$  a pro materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  83,21  $\Omega$ . Ale stejně jako v předchozích případech po Rate capability testu jeho hodnota u vzorku  $\text{LiCoO}_2$  narostla na 143,4  $\Omega$  dle dat získaných pomocí modelu a u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  došlo opětovně k poklesu odporu na 45,12  $\Omega$  dle modelu. Poslední porovnání EIS spekter bylo provedeno u materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  jejichž elektrody byly vloženy do cel na testování po čtyřiceti dnech od jejich přípravy. Toto porovnání je zobrazeno na Obr. 96 – B). Z porovnání je patrné, že hodnota odporu přenosu náboje byla před zahájením testu Rate capability vyšší u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  než u materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Dle modelu u  $\text{LiCoO}_2$  činila 95,2  $\Omega$  a u  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  101,1  $\Omega$ . Po Rate capability testu došlo opětovně u materiálu  $\text{LiCoO}_2$  k nárůstu odporu přenosu náboje a u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  k jeho malému poklesu, na hodnotu 70,59  $\Omega$ , dle dat získaných pomocí modelu. Tato hodnota odporu přenosu náboje po Rate capability testu je u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  ze všech měření nejvyšší. Tyto výsledky korespondují s výsledky získanými pomocí galvanostatického cyklování a pomocí testu Rate capability, kdy u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  došlo po čtyřiceti dnech od přípravy elektrod do jejich proměření k poklesu stability a kapacity na úroveň materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a k srovnání potenciálů vybíjecích plat při nejvyšším zatížení.



Obr. 96: Porovnání EIS spekter elektrod  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , před a po testu Rate capability, **A)** Po třiceti dnech od přípravy; **B)** Po čtyřiceti dnech od přípravy.

Tab. 14: Výsledné hodnoty jednotlivých prvků modelu EIS spekter před a po Rate capability testu pro jednotlivé elektrody, dle času od jejich vytvoření u materiálů  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ .

		R1	Q1	a1	R2	s2	Q3	a3	R3
Čas od sestavení	Označení měření	[Ω]	[F·s <sup>a-1</sup> ]	[-]	[Ω]	[Ω·s <sup>-0.5</sup> ]	[F·s <sup>a-1</sup> ]	[-]	[Ω]
Nový	LiCoO <sub>2</sub> nový - před RC	3,527	1,166E-05	0,8628	31,28	-20,38	5,123E-03	0,6977	1 510,00
	LiCoO <sub>2</sub> nový - po RC	3,752	1,695E-05	0,8105	40,99	2,38	5,550E-03	0,8338	48,46
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> nový - před RC	3,074	3,003E-05	0,7251	67,22	-40,94	4,155E-03	0,7194	32 974,00
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> nový - po RC	3,723	2,748E-05	0,7443	38,71	2,07	5,730E-03	0,8147	74,57
Deset dní	LiCoO <sub>2</sub> 10. dní - před RC	3,691	3,736E-03	0,9173	80,34	554,50	1,275E-05	0,8435	71,11
	LiCoO <sub>2</sub> 10. dní - po RC	3,924	5,033E-03	0,9014	109,20	6,66	1,571E-05	0,7918	78,32
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> 10. dní - před RC	3,707	3,733E-03	0,9337	50,25	324,90	8,489E-05	0,6837	59,39
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> 10. dní - po RC	5,864	4,439E-05	0,6721	36,78	34,51	6,326E-05	0,7918	-2,77
Dvacet dní	LiCoO <sub>2</sub> 20. dní - před RC	3,686	2,407E-03	0,9250	67,87	884,30	1,047E-05	0,8393	94,17
	LiCoO <sub>2</sub> 20. dní - po RC	3,960	3,770E-03	0,8418	119,60	7,86	8,146E-06	0,8271	98,14
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> 20. dní - před RC	4,264	6,687E-06	0,8937	25,64	29,06	5,116E-03	1,0000	659,30
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> 20. dní - po RC	2,883	1,338E-05	0,7954	37,83	28,32	1,763E-06	0,7787	2,03
Třicet dní	LiCoO <sub>2</sub> 30. dní - před RC	2,640	7,419E-06	0,8723	84,34	119,40	3,509E-08	0,2968	0,52
	LiCoO <sub>2</sub> 30. dní - po RC	3,791	1,060E-05	0,8152	143,40	38,81	5,847E-03	1,0000	103,10
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> 30. dní - před RC	3,460	1,551E-05	0,7945	83,21	110,40	1,344E-02	0,4200	0,00
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> 30. dní - po RC	3,487	9,709E-03	0,3213	45,24	51,15	2,231E-06	1,0000	24,03
Čtyřicet dní	LiCoO <sub>2</sub> 40. dní - před RC	4,615	1,309E-05	0,7772	95,20	30,44	1,648E-03	0,8117	4 925,00
	LiCoO <sub>2</sub> 40. dní - po RC	5,033	1,083E-05	0,7837	118,60	68,22	2,345E-03	0,9188	318,80
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> 40. dní - před RC	4,031	1,596E-05	0,7679	101,10	109,70	4,807E-03	0,9733	159,70
	Li <sub>0,975</sub> K <sub>0,025</sub> CoO <sub>2</sub> 40. dní - po RC	4,944	1,066E-05	0,8131	70,59	-302,70	1,508E-03	0,5457	2 920,00

### Shrnutí

V této kapitole disertační práce byly shrnuty výsledky řady elektrochemických měření, které byly provedeny v rámci studia vlivu dopování draslíkem na dlouhodobou stabilitu materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , který díky své struktuře není příliš stabilní a je-li po dlouhou dobu od jeho syntézy vystaven atmosférickým podmínkám, může trpět jeho struktura kupříkladu v důsledku dlouhodobého kontaktu se vzdušnou vlhkostí. Syntetizované katodové materiály,  $\text{LiCoO}_2$  a  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  byly porovnávány pomocí galvanostatického cyklování, Rate capability testu a EIS spektroskopie. Účelem těchto testů bylo odhalit rychlost degenerace vlastností materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a ověření zda dopování pomocí draslíku povede ke stabilizaci vlastností v čase, stejně jako vedlo ke zlepšení stability při testování vyšším proudovým zatížením, což bylo zjištěno v předchozích kapitolách. Z výsledků galvanostatického cyklování, které bylo prováděno u elektrod v deseti denním intervalu, bylo zjištěno, že čistý materiál  $\text{LiCoO}_2$  dosahoval nejvyšších kapacit u první sestavené elektrody a s rostoucím časem od přípravy elektrod docházelo k poklesu kapacity. Oproti tomu dopovaný materiál

$\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  vykazuje pouze nepatrnou změnu ve svých vlastnostech a to až do uplynutí třiceti dnů od přípravy elektrod. Po čtyřiceti dnech od přípravy došlo i u dopovaného materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  k poklesu kapacity a výsledky byly podobné jako v případě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Výsledky obdržené z galvanostatického cyklování jsou podobné výsledkům získaným z Rate capability testu, který po cyklování následoval. U elektrod, které byly testovány jako první, dosahuje vyšších kapacit materiál  $\text{LiCoO}_2$ , avšak stejně jako při cyklování od uplynutí deseti dnů od přípravy dosahuje lepších výsledků při všech testovaných zátěžích dopovaný materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a až po uplynutí doby čtyřiceti dní od přípravy elektrod se výsledky jak čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$  tak dopovaného  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  shodují. Další zjištěnou výhodou dopovaného materiálu oproti čistému materiálu  $\text{LiCoO}_2$  bylo v případě dopovaného materiálu i vyšší napětí vybíjecího plata. Tuto vyšší stabilitu při zatížení a vyšší napětí vybíjecího plata lze vysvětlit pomocí výsledků získaných s pomocí EIS, kdy bylo zjištěno, že u materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  dochází po Rate capability testu k poklesu odporu přenosu náboje a že jeho hodnoty jsou vždy nižší než u materiálu  $\text{LiCoO}_2$  s výjimkou prvních testovaných elektrod, kdy jsou hodnoty  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2$  srovnatelné. Při celkovém shrnutí výsledků je tedy patrné, že dopování vybraným množstvím draslíku, dle předchozích kapitol, vede k zlepšení stability dosažených výsledků, což do dosažených kapacit při cyklování, tak dosažených kapacit při Rate capability testu a dopovaný materiál s časem tedy degeneruje pozvolněji. Tyto výsledky dále potvrzují předpoklad, že draslík se začlení do struktury  $\text{LiCoO}_2$  a vytvoří podpůrnou sloupcovou strukturu, která zpevní vrstvenou strukturu materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a zabrání hroucení vrstev při interkalaci a deinterkalaci lithných iontů. To se nejspíše pozitivně projevilo při zatížení vyššími proudy a vedlo díky usnadnění interkalace a deinterkalace k snížení odporu přenosu náboje u dopovaného materiálu.

### 5.3.5 *Shrnutí kapitoly – Syntéza, studium a modifikace materiálů na bázi LiCoO<sub>2</sub>*

Shrneme-li výsledky uvedené v kapitole – Syntéza, studium a modifikace materiálů na bázi LiCoO<sub>2</sub> vidíme, že v první podkapitole byla úspěšně optimalizována metoda syntézy katodového materiálu LiCoO<sub>2</sub> a bylo dosaženo lepších výsledků, než ve všech předchozích pracích, které se touto problematikou na Ústavu elektrotechnologie v předchozích letech zabývaly. V dalších podkapitolách byl prokázán pozitivní vliv dopování čistého materiálu LiCoO<sub>2</sub> pomocí draslíku a sodíku. Z výsledků uvedených v podkapitole – Vliv dopování LiCoO<sub>2</sub> pomocí draslíku na elektrochemické vlastnosti, vyplynulo, že lepší variantou je nahrazování lithia určitým množstvím draslíku, nežli přidáváním draslíku navíc při zachování původního množství lithia. Přidávání draslíku bez snížení množství lithia vedlo sice k zachování dosažených kapacit, ale při Rate capability testu nedošlo k žádnému zlepšení dosažených výsledků. Oproti tomu, při nahrazení určitého množství lithia draslíkem bylo dosaženo vyšší teplotní stability materiálu během TGA analýzy a byla zachována přibližně stejná stabilita při cyklování a došlo k zvýšení stability při nejvyšších proudových zatíženích, během Rate capability testu a k dosažení vyššího potenciálu vybíjecího pláta, což se opětovně potvrdilo v podkapitole – Vliv dopování draslíkem na dlouhodobou stabilitu materiálu LiCoO<sub>2</sub>. Jako vzorek draslíkem dopovaného katodového materiálu pro testování dlouhodobé stability a porovnání s LiCoO<sub>2</sub> byl vybrán a opětovně syntetizován materiál Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub>, který prokazoval při předchozím testování nejlepší výsledky. Při zjišťování vlivu stárnutí na elektrochemické vlastnosti katodových materiálů LiCoO<sub>2</sub> a Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> bylo prokázáno, že stabilněji se chová materiál Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> u kterého nedochází s časem k tak razantnímu úbytku dosažených kapacit a který si zachování po delší dobu vyšší stabilitu při vyšším proudovém zatížení, což již bylo zmíněno. S těmito daty korespondují i výsledky získané pomocí EIS spektroskopie. Na základě výsledků z kapitoly věnované dopování draslíkem, byl katodový materiál také pokusně dopován pomocí sodíku. Kdy na základě zjištění, že lépe se chová materiál u kterého je částečně nahrazeno lithium draslíkem, bylo přikročeno k volbě podobného postupu. Shodou okolností bylo zjištěno, že nejlepších výsledků dosahuje opětovně materiál, u kterého došlo ke 2,5 % náhradě lithia, tentokrát sodíkem, tedy katodový materiál Li<sub>0,975</sub>Na<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub>. Z výsledků plyne, že 2,5 % náhrada lithia je nejspíše ideální, pro začlenění dopantů patřících do třídy alkalických kovů, do vrstvené struktury LiCoO<sub>2</sub>. V případě vzorku katodový materiál Li<sub>0,975</sub>Na<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> bylo zjištěno, že materiál dosahuje stejných kapacit, jako čistý katodový materiál LiCoO<sub>2</sub> a současně došlo k výraznému zlepšení stability při cyklování. Toto zlepšení může být dáno skutečností, že atomový poloměr sodíku je menší než atomový poloměr draslíku (190 pm oproti 243 pm), což vede k menšímu zatížení vrstvené struktury LiCoO<sub>2</sub> při zabudovávání sodíku do vrstvy obsahující lithium, jehož atomový poloměr je 167 pm a tedy bližší atomovému poloměru sodíku.[99] Tomu odpovídají i data získaná z TGA analýzy, kdy byla potvrzena vyšší teplotní stabilita sodíkem dopovaného materiálu Li<sub>0,975</sub>Na<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub>, která byla současně vyšší než stabilita katodového materiálu Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub>. Při porovnávání výsledků získaných pomocí Rate capability testu bylo zjištěno, že katodový materiál Li<sub>0,975</sub>Na<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> nevykázal žádné zásadní zlepšení výsledků z pohledu dosažených kapacit oproti čistému materiálu LiCoO<sub>2</sub>. Kapacity byly pro všechny testované zatížení nižší, s výjimkou nejvyššího zatížení proudem 10 C. Při tomto zatížení byly dosažené kapacity totožné, avšak stejně jako v případě dopování katodového materiálu

LiCoO<sub>2</sub> draslíkem, bylo zjištěno, že pro všechny zatížení od 1 C po 10 C dosahoval katodový materiál Li<sub>0,975</sub>Na<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub> vyššího potenciálu vybíjecího plata, než materiál LiCoO<sub>2</sub>. Z tohoto výsledku lze předpokládat, že tento nárůst potenciálu je způsoben zvýšením stability struktury, díky sodíku vloženému do vrstvy lithia, čímž dojde k usnadnění interkalace a deinterkalace lithných iontů, do struktury katodového materiálu.



## 5.4 Syntéza a studium vlastností vysokonapětového materiálu

### LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> a jeho modifikace

Tato část disertační práce se věnuje syntéze, charakterizaci a modifikaci vlastností vysokonapětového katodového materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> pomocí dopování struktury dalšími prvky a úpravami procesu přípravy. Dále je zaměřena na studium vhodných elektrolytů z hlediska stability v kombinaci s katodovým materiálem s pracovním napětím blízkým 5 V proti lithiu a vlivu použitých separátorů na elektrochemické vlastnosti vysokonapětového katodového materiálu. Studium této problematiky probíhalo od poloviny druhého roku doktorského studia do současnosti. Na problematiku vysokonapětových katodových materiálů byl můj výzkum přeostrěn z problematiky věnující se katodovému materiálu LiCoO<sub>2</sub> z důvodu vysoké aktuálnosti tohoto výzkumu a velké perspektivy pro užití těchto typů materiálů v budoucích praktických aplikacích. Publikované i dosud nepublikované výsledky dosažené v této oblasti jsou shrnuty v následujících devíti podkapitolách.

#### 5.4.1 Syntéza materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>

Stejně jako v případě katodového materiálu LiCoO<sub>2</sub>, existuje i u vysokonapětového katodového materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> několik různých postupů jeho syntézy, jako je reakce z pevné fáze, sol-gel metoda, precipitační metoda, mechanochemická metoda, metoda vysoušení emulzí, atd. [50] Po předchozích zkušenostech s metodou syntézy pomocí reakce z pevné fáze byla tato metoda zvolena jako metoda pro syntézu čistého a modifikovaných katodových materiálů na bázi LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>.

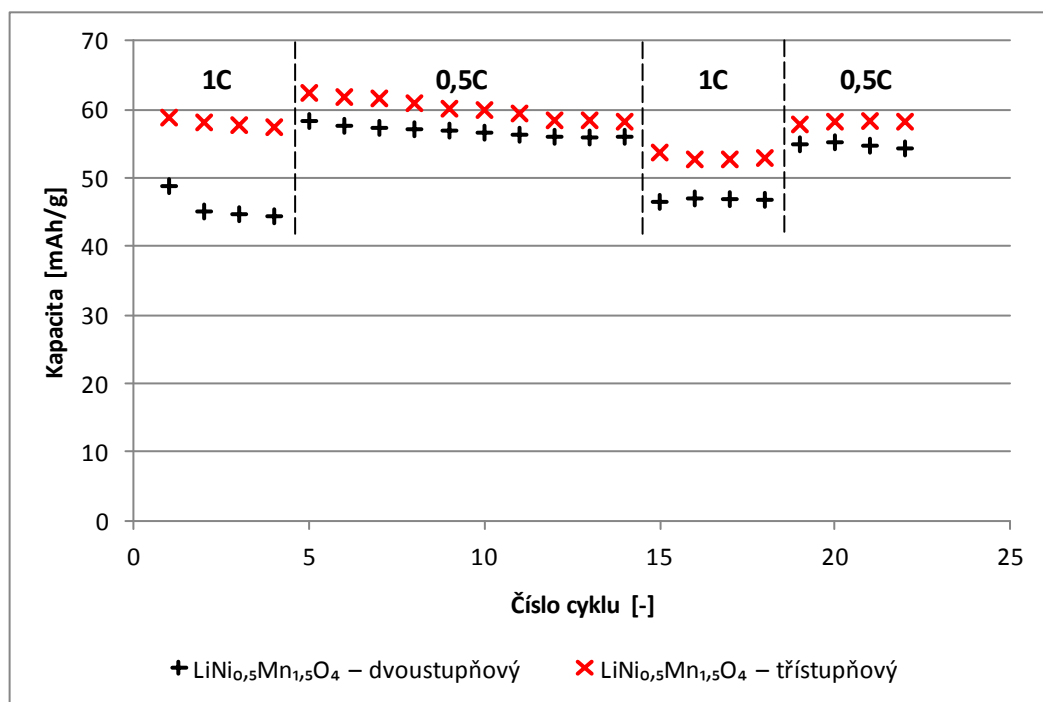
V rámci testování a optimalizace vhodného postupu určeného k syntéze katodového materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, byly testovány v prvním kroku dva typy prekurzorů použitelných k syntéze a to prekurzory na bázi dusičnanů a prekurzory na bázi uhličitánů a oxidů. Po prvotních testech se ukázaly prekurzory na bázi uhličitánů jako vhodnější. Dále byla testována celá řada metod přípravy s rozličným počtem kroků výroby, použitých teplot a rychlostí ohřevu nebo chlazení. Jednou z testovaných metod byla metoda, kdy směs prekurzorů na bázi uhličitánů byla zahřívána na 900 °C a neprodleně po dosažení této teploty prudce zchlazena rychlostí přibližně 30 °C/min na teplotu 600 °C. Při této teplotě, byla směs žíhána, po dobu 24 hodin a pak opětovně rychle zchlazena, rychlostí přibližně 10 °C/min.[100] Dosažené výsledky u této metody, byly však velmi špatné, z toho důvodu byly testovány další dvě metody a vzájemně porovnávány. Jednalo se o reakce z pevné fáze, ve kterých byl využit v případě první dvoustupňový žíhací proces a u druhé testované metody tří stupňový žíhací proces. Jako základní materiály pro výrobu byly využity prekurzory na bázi uhličitánů a oxidů. V tomto případě byl tedy zvolen Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (uhličitán lithný) a MnCO<sub>3</sub> (uhličitán manganatý) a NiO<sub>2</sub> (oxid nikelnatý). Tyto prekurzory byly naváženy v množství odpovídajícímu 0,02 mol a smíseny. Při využití dvoustupňového žíhacího procesu byly navážené prekurzory společně drceny v kulovém mlýnu po dobu 4 hodin za účelem dobrého promísení a zjemnění struktury. Následovalo žíhání v peci po dobu 24 hodin při teplotě 900 °C a v dalším kroku dochází k opětovnému žíhání při teplotě 700 °C po dobu 8 hodin. Druhou zvolenou metodou byla metoda využívající třístupňového žíhacího procesu. Při tomto

procesu jsou v prvním kroku zvolené prekurzory společně rozemílány po dobu 4 hodin. V prvním žihacím kroku je výsledná směs žihána při 600 °C po dobu 10 hodin. Druhým krokem je žihání při 900 °C po dobu 15 hodin. Poslední třetím žihacím krokem je žihání při teplotě 700 °C po dobu 15 h. Z takto připravených materiálů, byla následně smíchána ve vialce pomocí magnetické míchačky pasta, složená z rozpouštědla NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon), pojidla PVDF (Polyvinylidenfluorid) a uhlíku Super P. Hmotnostní poměr těchto látek byl – katodový materiál 80 %, Super P 10 %, PVDF 10 %. Výsledná pasta vzniklá po rozmíchání byla nanášena na Al folii s vysokou čistotou určenou pro proudové sběrače lithno-iontových akumulátorů. Před nanášením byla folie očištěna pomocí etylalkoholu a bezprašné papírové utěrky. Folie s nanášenou vrstvou byla následně vložena do sušárny, kde byla při teplotě 60 °C vysušena po dobu dvanácti hodin. Z potažené Al folie byl po vysušení vyseknut disk o průměru 18 mm a následně zalisován pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem 3200 kg/cm<sup>2</sup>. Po zalisování byly vytvořené elektrody vloženy do přechodové komory rukavicového boxu a zde byly ponechány ve vakuu na dosušení. Jednotlivé elektrody byly následně vloženy do elektrochemické měřicí cely EI-Cell<sup>®</sup> ECC-STD sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:1 hm.) ve kterém byl rozpuštěn 1 mol/l LiPF<sub>6</sub>. Tento elektrolyt byl nasáknut v separátoru ze skelné tkaniny.[101]

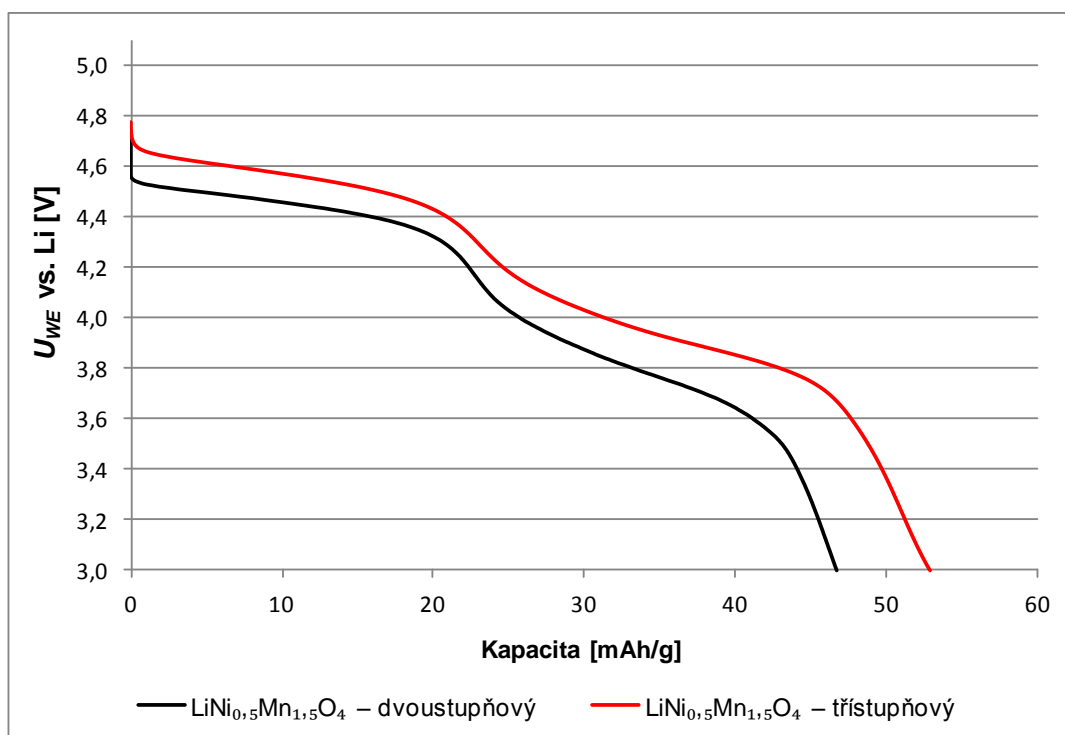
Pro měření bylo použito galvanostatické cyklování přičemž potenciálové okno bylo nastaveno na 3 – 5,1 V proti lithiu. Vždy byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti nanášeného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování, kdy byl čtyřikrát cyklován proudem 1 C, následně desetkrát cyklován proudem 0,5 C, pak opětovně čtyřikrát proudem 1 C a na závěr byly provedeny čtyři cykly proudem 0,5 C. Vzorky vytvořené metodou dvoustupňového žihání byly označeny jako LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> – dvoustupňový a vzorky vytvořené třístupňovou žihací metodou LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> – třístupňový. Výsledné kapacity a jejich stability při tomto cyklování jsou zobrazeny na Obr. 97. Z naměřených dat je patrné, že vzorek LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> – třístupňový vykazuje po celou dobu cyklování vyšší kapacitu a pokles kapacity v závislosti na vybíjecím proudu je u tohoto materiálu mnohem menší nežli u LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> – dvoustupňový, kdy kupříkladu při opakovaném zvýšení zatížení na 1 C dojde k poklesu kapacity z 56,0 mAh/g na 46,5 mAh/g tedy o 9,5 mAh/g, kdežto u vzorku vytvořeného třístupňovým procesem poklesne kapacita jen o 4,5 mAh/g z 58,2 mAh/g na 53,7 mAh/g viz Tab. 15. Při vzájemném porovnání vybíjecích charakteristik, je dále patrné, že vzorek LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> – třístupňový dosahuje vyšších potenciálů vybíjecího pláta nežli LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> – dvoustupňový, tento rozdíl je ještě markantnější při vyšších zatíženích proudem 1 C viz Obr. 98. [101]

Tab. 15: Kapacity vzorků  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – dvoustupňový a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – třístupňový během vybraných cyklů dlouhodobého cyklování.[101]

Označení vybíjecího cyklu	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – dvoustupňový	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – třístupňový
1C - cyklus č. 1	48,8 mAh/g	58,8 mAh/g
1C - cyklus č. 4	47,7 mAh/g	57,3 mAh/g
0,5C - cyklus č. 1	58,3 mAh/g	62,4 mAh/g
0,5C - cyklus č. 10	56,0 mAh/g	58,2 mAh/g
Opakování 1C - cyklus č. 1	46,5 mAh/g	53,7 mAh/g
Opakování 1C - cyklus č. 4	46,8 mAh/g	52,9 mAh/g
Opakování 0,5C - cyklus č. 1	54,9 mAh/g	57,8 mAh/g
Opakování 0,5C - cyklus č. 4	54,3 mAh/g	58,2 mAh/g



Obr. 97: Změna kapacity v závislosti na změně zatížení během cyklování u materiálů  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – dvoustupňový a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – třístupňový.[101]



Obr. 98: Porovnání průběhů posledního cyklu opakovaného cyklování proudem 1 C u materiálů  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – dvoustupňový a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – třístupňový.[101]

Ze získaných kapacit a vybíjecích charakteristik je patrné, že dosažené kapacity během cyklování nedosahují obvyklých hodnot, které se objevují v člancích a vybíjecí plato na vysokém potenciálu 4,7 V je velmi malé a svojí velikostí odpovídá vybíjecímu platu, které se nachází okolo 4 V, jenž je obvykle třikrát menší než horní vybíjecí plato.

Na základě dosažených výsledků bylo rozhodnuto, že vhodnější metodou pro další optimalizaci, bude třístupňová žíhací metoda, pomocí které bylo dosaženo vyšších kapacit, vyšší stability při změně zatížení a vyššího potenciálu vybíjecího plata.

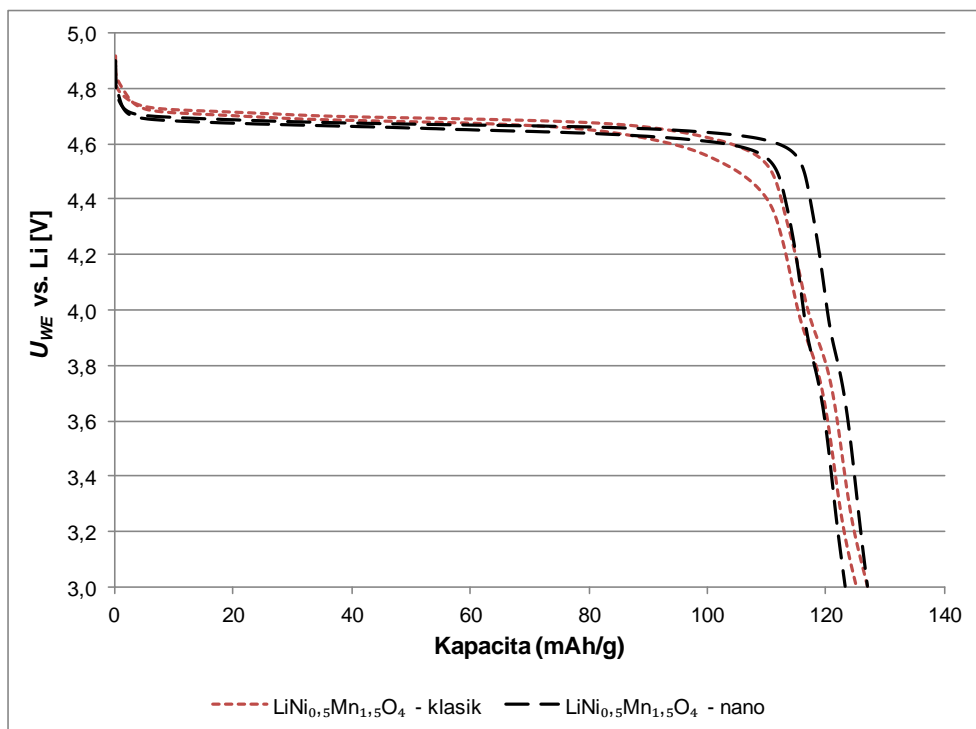
V dalším kroku byl proces přípravy upraven ve snaze o dosažení odpovídajících kapacit a průběhů, porovnatelných s výsledky uváděnými v literatuře. V rámci těchto úprav byla definována rychlost chlazení v jednotlivých krocích syntézy a samotná syntéza probíhala v kyslíkové atmosféře. Tento postup přinesl částečné zlepšení dosažených výsledků a v dalším kroku jsem rozhodl otestovat vliv velikosti použitých prekurzorů na elektrochemické vlastnosti výsledného katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

#### ***Vliv velikosti využitých prekurzorů na vlastnosti vysokonapětového katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$***

Účelem testování rozličné velikosti částic použitých prekurzorů bylo ověřit předpoklad, že díky zmenšení částic dojde k zlepšení kontaktu mezi nimi, jejich lepšímu rozptýlení a dále k lepšímu přístupu kyslíku k těmto částicím, což by vedlo k zlepšení procesu syntézy. V rámci této studie byly vytvořeny dva vzorky označené jako  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano. Jako základní materiály pro výrobu obou vzorků byly vybrány

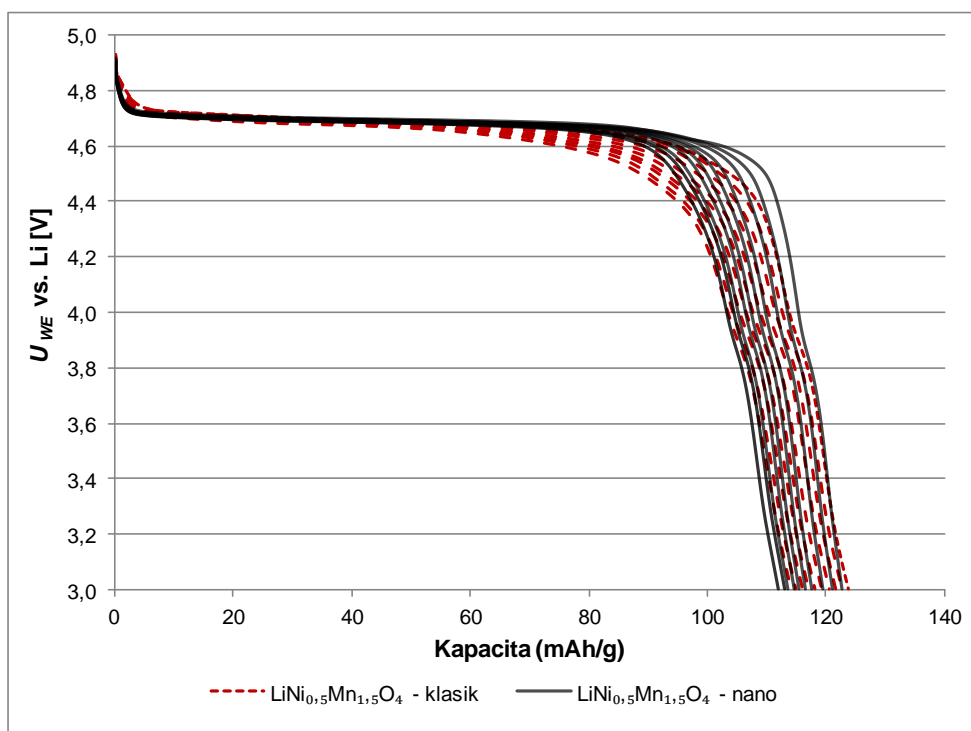
prekurzory na bázi uhličitanů a oxidů. Pro vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik byl zvolen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitan lithný) a  $\text{MnCO}_3$  (uhličitan manganatý) a  $\text{NiO}_2$  (oxid nikelnatý) a pro vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano byl zvolen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitan lithný) a  $\text{MnCO}_3$  (uhličitan manganatý) a  $\text{NiO}_2$  (oxid nikelnatý) s velikostí částic pod 50 nm. Tyto prekurzory byly naváženy v množství odpovídajícímu 0,02 mol a smíseny. Pro přípravu byl zvolen tří stupňový žihací proces, který byl dle předchozích výsledků vyhodnocen jako výhodnější. Při tomto procesu jsou v prvním kroku zvolené prekurzory společně rozemílány po dobu 4 h za účelem dostatečného zjemnění a promíchání směsi. V prvním žihacím kroku je výsledná směs žihána při 600 °C po dobu 10 h. Druhým krokem je žihání při 900 °C po dobu 15 h. V těchto dvou krocích byla rychlost chlazení nastavena na 1 °C/min. Poslední třetím žihacím krokem je žihání při teplotě 700 °C po dobu 15 h. Rychlost chlazení byla v tomto posledním kroku nastavena na 0,1 °C/min. Z takto připravených materiálů, byla následně smíchána ve vialce pomocí magnetické míchačky pasta, složená z rozpouštědla NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon), pojidla PVDF (Polyvinylidenfluorid) a uhlíku Super P. Hmotnostní poměr těchto látek byl – katodový materiál 80 %, Super P 10 %, PVDF 10 %. Výsledná pasta vzniklá po rozemílání byla nanášena na Al folii s vysokou čistotou určenou pro proudové sběrače lithno-iontových akumulátorů. Před nanášením byla folie očištěna pomocí etylalkoholu a bezprašné papírové utěrky. Folie s nanášenou vrstvou byla následně vložena do sušárny, kde byla při teplotě 60 °C vysušena po dobu dvanácti hodin. Z potažené Al folie byl po vysušení vyseknut disk o průměru 18 mm a následně zalisován pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem 3200 kg/cm<sup>2</sup>. Po zalisování byly vytvořené elektrody vloženy do přechodové komory rukavicového boxu a zde byly ponechány ve vakuu na dosušení. Jednotlivé elektrody byly následně vloženy do elektrochemické měřicí cely El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:1 hm.) ve kterém byl rozpuštěn 1 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl nasáknut v separátoru ze skelné tkaniny.[102]

Pro měření bylo použito galvanostatické cyklování přičemž potenciálové okno bylo nastaveno na 3 – 5,1 V proti lithiu. Vždy byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti nanášeného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování. V prvním kroku byly vzorky desetkrát cyklovány proudem 0,5 C, následovaly čtyři cykly proudem 1 C a opět deset cyklů proudem 0,5 C a čtyři cykly proudem 1 C, na závěr byly cyklovány třikrát proudem 0,5 C.[102]



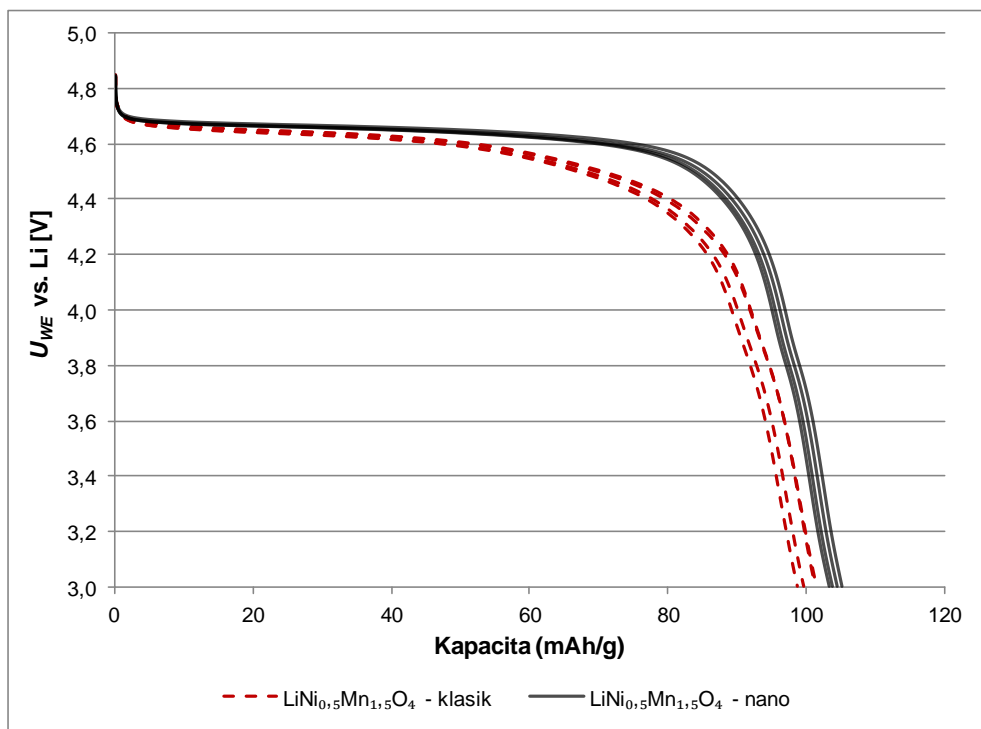
Obr. 99: Porovnání vybíjecích charakteristik v prvních dvou cyklech u vzorků LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> klasik a LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> nano.[102]

Obr. 99 zobrazuje první dva vybíjecí cykly vzorků LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> klasik a LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> nano. Kapacity obou vzorků v průběhu prvních dvou cyklů jsou téměř identické, ale pokles napětí vzorku LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> nano je strmější, takže udržuje po delší dobu napětí vybíjecího platu mezi 4,8 – 4,6 V. Další rozdíl při bližším srovnání vzorku LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> nano se vzorkem LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> klasik je téměř v neviditelném vybíjecím platu kolem 3,9 V, které je spojeno se změnou Mn<sup>3+</sup>/4<sup>+</sup>. Tyto rozdíly, dělají vzorek LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> nano zajímavější z praktického hlediska, protože je schopen poskytnout vyšší napětí po delší dobu. Tato stabilita vybíjecího platu zůstává beze změny i v průběhu následujících deseti cyklů, při proudovém zatížení 0,5 C, což je zobrazeno na Obr. 100.[102]

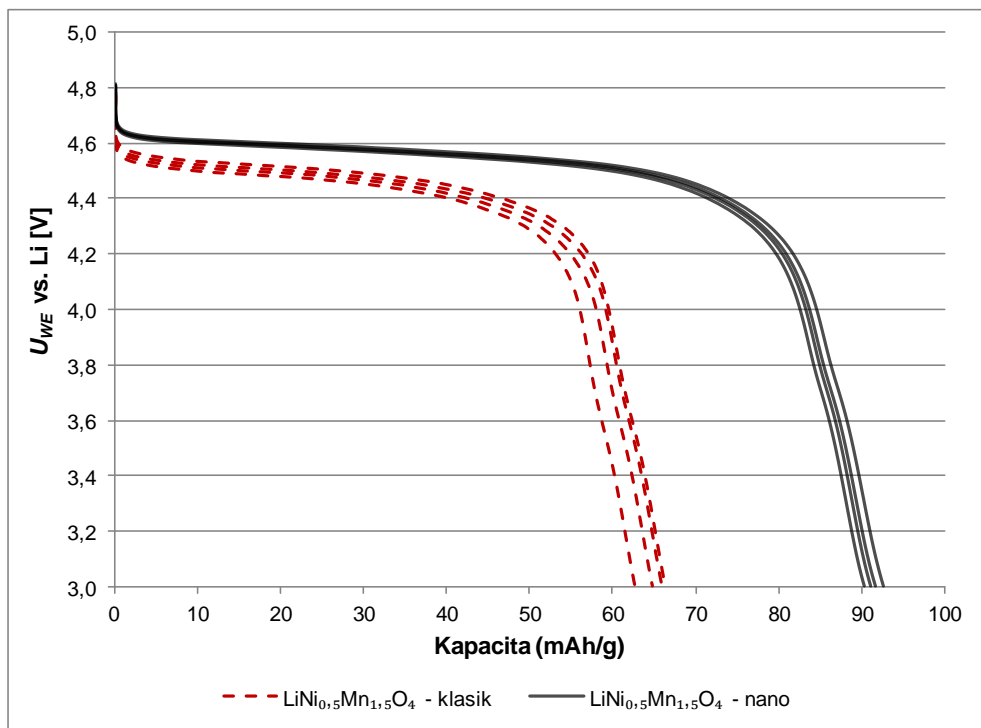


Obr. 100: Porovnání vybíjecích charakteristik během prvních deseti cyklů proudem 0,5 C u vzorků  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano.[102]

Cyklování obou vzorků proudem 1 C po dobu čtyř cyklů můžeme vidět na Obr. 101 a Obr. 102. Toto cyklování pomocí vyšších proudů bylo provedeno u obou vzorků dvakrát a deseti cyklů proudem 0,5 C bylo měřeno mezi těmito cykly při vysoké zátěži. První cyklování pomocí proudu 1 C je zobrazeno na Obr. 101, je zřejmé, že vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano, pro který byly použity prekurzory s menší velikostí částic, dosahuje při tomto zatížení větší kapacity než  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik. Jeho vybíjecí plato si udržuje svou stabilitu, stejně jako v případě cyklování proudem 0,5 C. Rychlejší pokles vybíjecího plata byl však patrný u vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik. Tento pokles byl ještě rychlejší v porovnání s předchozím cyklováním, při menším zatížení 0,5 C. Vybíjecí charakteristiky získané při opakovaném cyklování proudem 1 C (které následovalo opakovaně po cyklování proudem 0,5 C), je zobrazeno na Obr. 102. U vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano, vytvořeného z prekurzorů s menší velikostí částic, bylo opětovně dosaženo vyšších kapacit (kapacity se pohybovaly v rozmezí 92,2 mAh/g a 90,6 mAh/g) ve srovnání se vzorkem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik, u kterého se kapacita pohybovala v rozmezí 66,3 a 62,6 mAh/g. Stabilita vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano byla tedy také větší, stejně jako potenciál vybíjecího plata (kolem 4,6 V vs Li). Potenciál vybíjecího plata vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik byla přibližně 0,1 V nižší (kolem 4,5 V). Tento rozdíl znamená, že vyšší výkon je dodaný vzorkem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano ve srovnání se vzorkem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik, což je dáno nejen velikostí dosažených kapacit, ale také kvůli vyššímu potenciálu vybíjecího plata.[102]



Obr. 101: Porovnání vybíjecích charakteristik během prvních čtyř cyklů proudem 1 C u vzorků  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nano.[102]

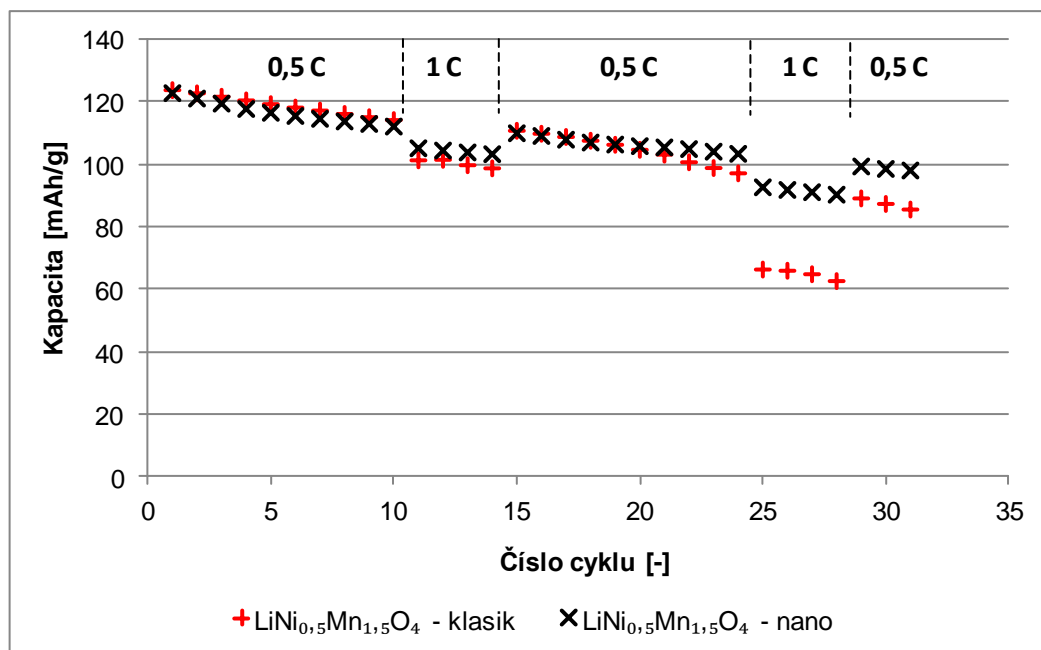


Obr. 102: Porovnání vybíjecích charakteristik během dalších čtyř cyklů proudem 1 C u vzorků  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nano.[102]

Celkový průběh dosažených kapacit při cyklování různým zatížením pro vzorky  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nano můžeme vidět na Obr. 103. Oba testované vzorky vykazovaly podobné kapacity v průběhu prvních deseti cyklů a pokles byl také

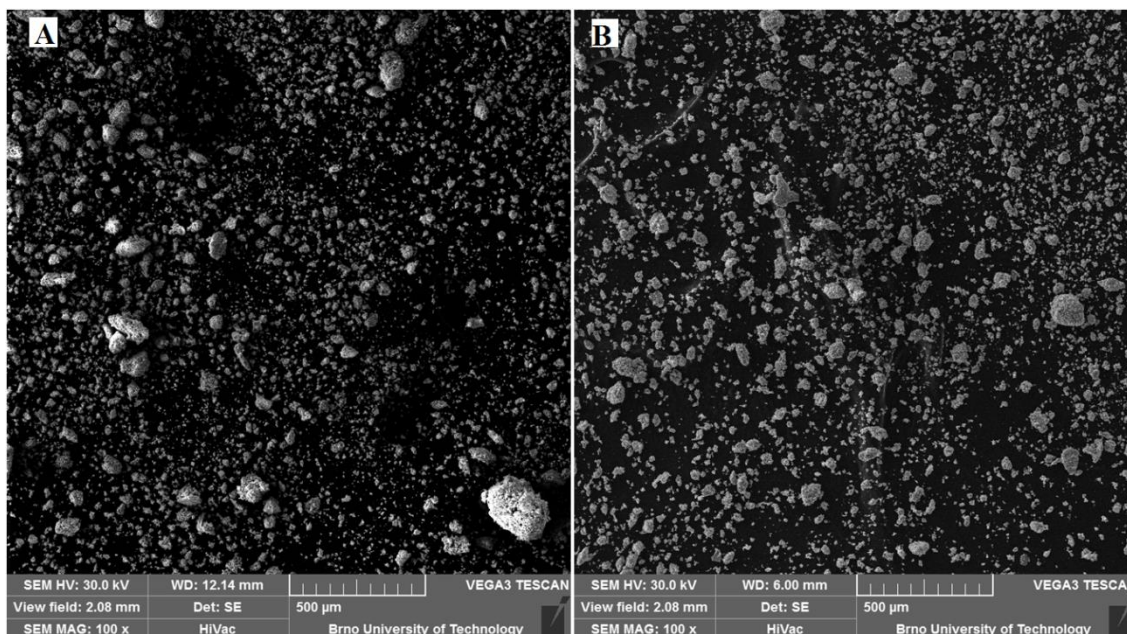


podobný. Větší rozdíl v dosažených kapacitách je u testovaných vzorků patrný během prvních čtyř cyklů s proudem 1 C. Vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik dosahoval kapacity 101,3 mAh/g na začátku tohoto cyklování a 98,7 mAh/g v posledním cyklu tohoto prvního cyklování proudem 1 C. Tato kapacita odpovídala 79,8 % kapacity z prvního cyklu celého cyklování. Vzorek syntetizovaný s využitím prekurzorů s menší velikostí částic ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano) dosáhl kapacity 105,1 mAh/g v prvním cyklu tohoto cyklování proudem 1 C a 103,3 mAh/g v posledním cyklu tohoto cyklování. Tato kapacita byla rovna 84,1 % kapacity z prvního cyklu kompletního cyklování. Po tomto cyklování následovalo opětovné cyklování pomocí proudu 0,5 C po dobu deseti cyklů. Toto cyklování potvrdilo, že oba vzorky jsou schopny po cyklování pomocí většího zatížení, návratu k podobným hodnotám kapacity, jako v minulém cyklování proudem 0,5 C. Kapacita obou vzorků je podobná průběhu prvních cyklů tohoto opětovného cyklování proudem 0,5 C, ale s přibývajícím počtem cyklů je pokles kapacity u vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik výraznější. Tento vzorek dosahuje kapacity 97,1 mAh/g v posledním z deseti cyklů, což je 78,5 % kapacity z prvního cyklu celého cyklování. Vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano naopak dosahuje 103,4 mAh/g v posledním z těchto deseti cyklů proudem 0,5 C, což je 84,2 % kapacity z prvního cyklu. Druhé (a poslední) cyklování proudem 1 C, které bylo provedeno od 25. do 28. cyklu dlouhodobého cyklování, ukázalo, že vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano je schopen udržovat větší kapacity i při opakovaném zatížení. Což je výrazný rozdíl mezi vzorkem vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik u kterého se kapacita výrazně snížila v průběhu cyklování. Kapacita vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik během posledního cyklu opětovného cyklování proudem 1 C byla rovna 50,6 % kapacity z prvního cyklu. U vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano byla tato kapacita v posledním cyklu proudem 1 C rovna 73,5 % kapacity z prvního cyklu. Posledním krokem celého cyklování byly tři cykly proudem 0,5 C. Z výsledků je zřejmé, že kapacita vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik byla během těchto tří cyklů výrazně nižší, než kapacita vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano. U vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik dosáhla kapacita během posledního třiatřicátého cyklu 69,1 % kapacity vztažené k prvnímu cyklu celého cyklování. Pro vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano se kapacita v posledním cyklu pohybovala na úrovni 79,8 % kapacity z prvního cyklu. Z těchto výsledků plyne, že vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano, kterým byl syntetizován pomocí prekurzorů s nanometrickou velikostí částic, byla v průběhu celého cyklování, včetně vyššího zatížení více stabilní.[102]

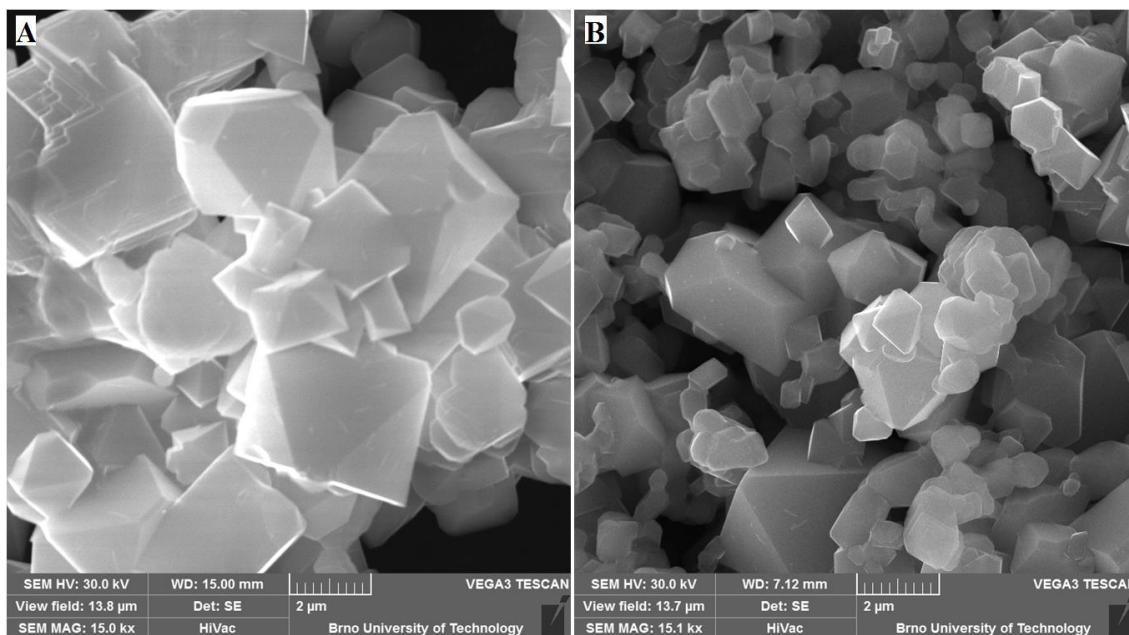


Obr. 103: Porovnání dosažených kapacity u vzorků  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano během cyklování při různém zatížení.[102]

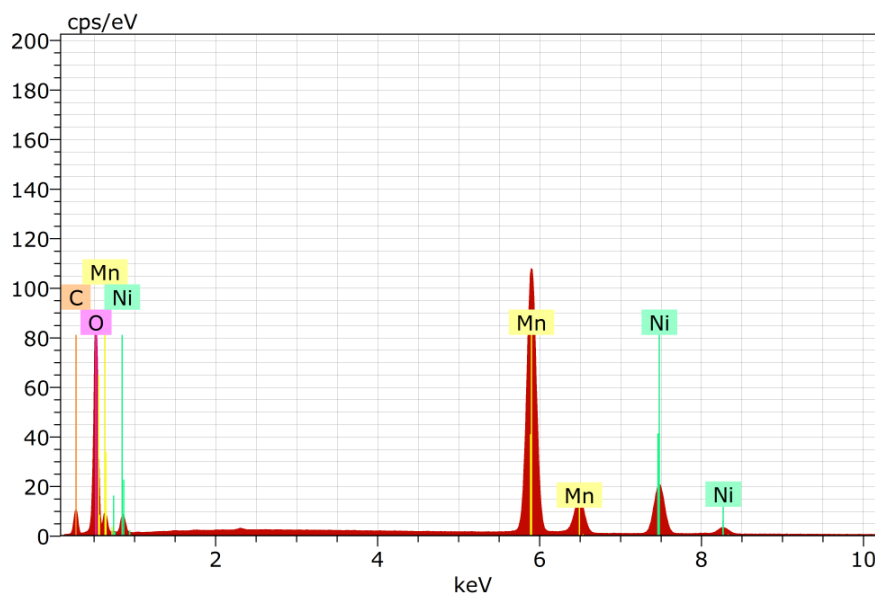
Na Obr. 104 a Obr. 105 vidíme strukturu vzorků klasik a nano zobrazenou pomocí SEM mikroskopu. Z Obr. 104 je patrné, že se jedná u obou vzorků  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano o jemný materiál sukující se do větších celků. Při bližším pohledu v zorném poli  $13,8 \mu\text{m}$  viz Obr. 105 je patrné, že oba vzorky jsou krystalické, ale u vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano došlo k vytvoření většího počtu menších krystalů o velikosti do jednoho mikrometru na rozdíl od vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik, který je tvořen seskupením většího množství větších krystalů o velikosti několik mikrometrů.



Obr. 104: SEM analýza vzorků: **A)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik; **B)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano, použité zorné pole  $2,08 \text{ mm}$ . [102]

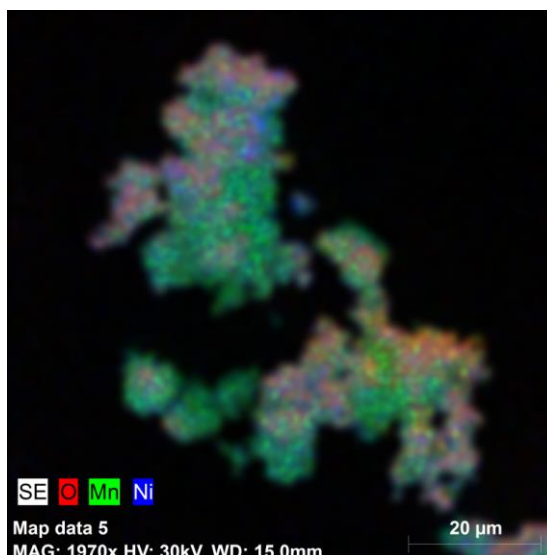


Obr. 105: SEM analýza vzorků: **A)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik; **B)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano, použité zorné pole 13,8  $\mu\text{m}$ . [102]



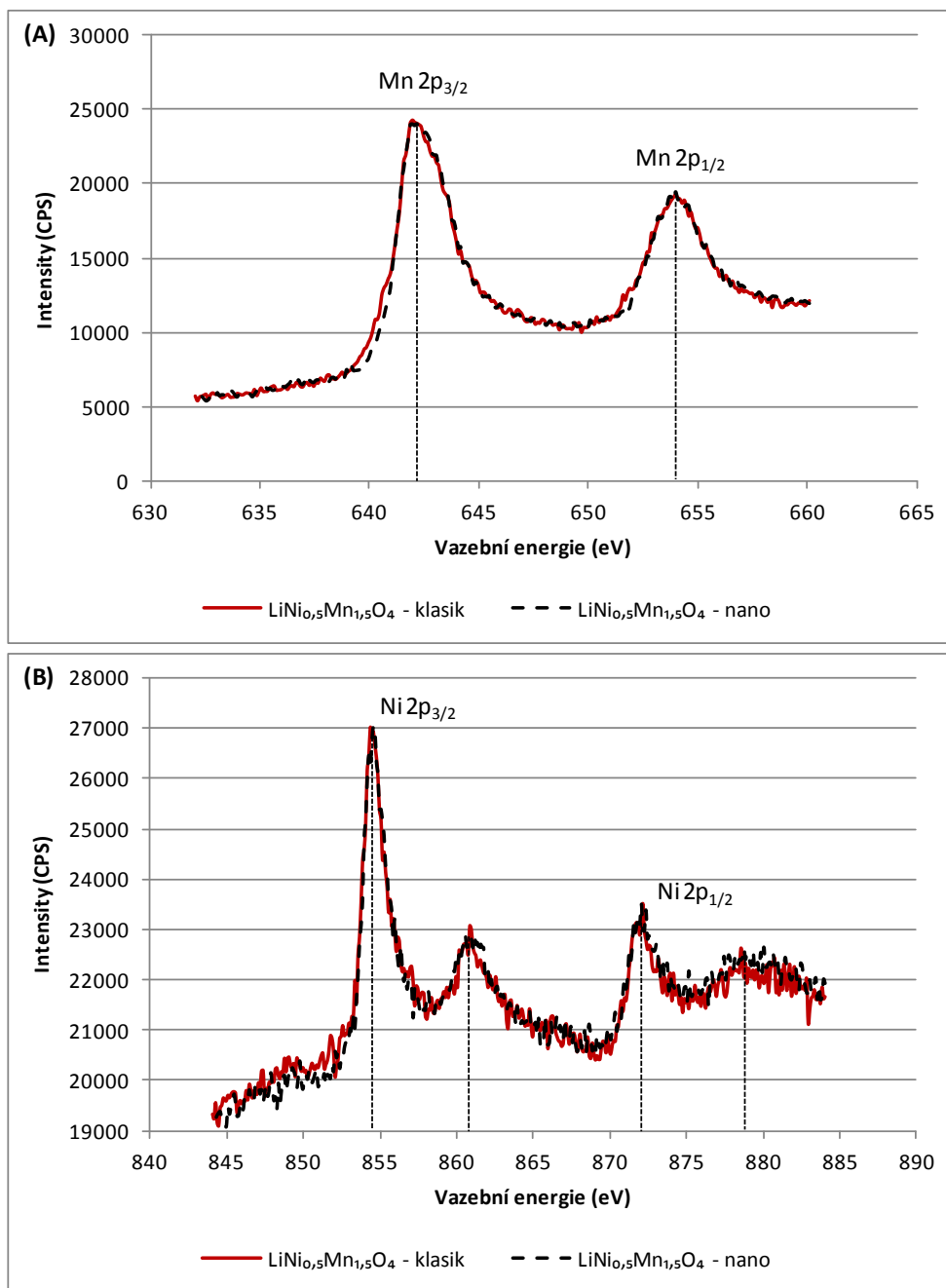
Obr. 106: EDS analýza vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano. [102]

Na Obr. 106 je zobrazeno spektrum získané pomocí EDS analýzy a jednotlivé prvky obsažené ve zkoumaném vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano. Z takto získaných informací vidíme, že vzorek obsahuje požadované prvky Ni, Mn a O a poměr mezi Ni a Mn je také dle požadavků 1:3. Ve spektru se objevilo také určité množství uhlíku, což je nejspíše zapříčiněno detekcí uhlíku obsaženého v uhlíkové podložce, na kterou byl vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano umístěn. Mapa jednotlivých prvků zobrazená na Obr. 107 potvrzuje požadovanou rovnoměrnost zastoupení prvků Mn, Ni a O ve zkoumaném materiálu.



Obr. 107: Mapování vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano – zastoupení O, Ni a Mn.[102]

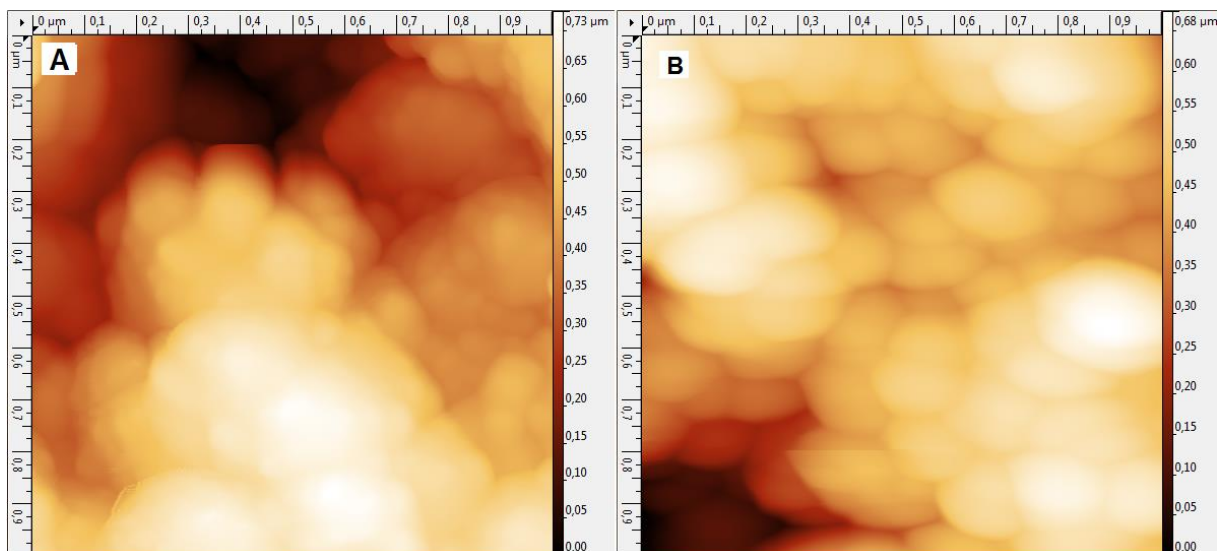
Další provedenou analýzou byla analýza XPS. Tato analýza byla provedena u obou vzorků za účelem potvrzení jejich složení a určení valence jednotlivých prvků. Výsledná spektra získaná z obou dvou vzorků  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano se vzájemně prakticky shodují, viz Obr. 108. Na Obr. 108 jsou tedy zobrazeny spektra Ni 2p, Mn 2p z připravených vzorků. Píky Ni se vyskytují v místech s vazební energií 854,5 eV u  $\text{Ni}2p_{1/2}$  a 872,1 eV u  $\text{Ni}2p_{3/2}$  společně se satelitními píky představují Ni ve valenčním stavu  $\text{Ni}^{2+}$ . Ve spektru Mn 2p se hlavní pík Mn  $2p_{3/2}$  nachází při 642,1 eV a pík Mn  $2p_{1/2}$  při 654,0 eV. Hlavní pík Mn  $2p_{3/2}$  potvrzuje přítomnost Mn v oxidačním stavu  $\text{Mn}^{4+}$ , což koresponduje s předchozími výzkumy.[67] Tyto výsledky také korespondují s výsledky získanými pomocí cyklování, kdy je plato odpovídající změně  $\text{Mn}^{3+/4+}$  velmi malé, což odpovídá skutečnosti, že po syntéze byl mangan obsažený ve vzorku převážně ve stavu  $\text{Mn}^{4+}$ , zvláště u vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano.



Obr. 108: XPS spektra vzorků  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nano; **A)** Mn 2p, **B)** Ni 2p.[102]

Na závěr byly vzorky  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nano pozorovány nanesené na Al folii před sestavením mařící cely. Obrázek získaný pomocí AFM u vzorků  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  klasik a  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nano vidíme na Obr. 109. Pro oba vzorky je zobrazovaná plocha  $1 \times 1 \mu\text{m}$ . Při porovnání těchto obrázků vidíme, že materiál  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  klasik je složený z větších shluků částic viz Obr. 109 – A). Vzorek  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nano je tvořený větším počtem jednotlivých částic, ne jejich shluky jako vzorek  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  klasik, to je patrné i při bližším pohledu viz Obr. 109 – B).





Obr. 109: AFM analýza vzorků **A)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a **B)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano, zobrazovaná oblast  $1 \times 1 \mu\text{m}$ . [102]

### *Shrnutí*

V této kapitole byl zkráceně nastíněn postup, který vedl přes volbu nejvhodnějšího procesu syntézy a jeho postupnou optimalizaci k syntéze katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Z dosažených výsledků je patrné, že provedené změny v přípravě katodového materiálu vedly k vytvoření katodových materiálů, které svým složením, krystalickou strukturou a tvarem vybíjecích charakteristik odpovídají výsledkům uváděným v literatuře. Ze studie vlivu velikosti částic použitých prekurzorů na elektrochemické vlastnosti katodového materiálu vidíme, že při porovnání obou vytvořených vzorků je patrné, že materiál vytvořený s využitím prekurzorů s velikostí částic pod 50 nm tedy vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano dosahuje při dlouhodobém cyklování vyšších kapacit a lepší odezvy na změnu vybíjecího proudu. Při porovnání vzorků pomocí analýzy XPS byly zjištěny obdobné výsledky, tedy složení vzorků je podobné. Správné složení a poměry jednotlivých prvků v materiálu byly prokázány pomocí EDS. Pomocí SEM analýzy bylo zjištěno, že dochází ke vzniku krystalických struktur menších rozměrů u vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano. Analýza AFM prokázala, že u vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nano nedochází ke shlukování částic do větších celků a částice jsou rovnoměrně jednotlivě rozprostřeny v nanosené vrstvě na rozdíl od vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik. Z těchto výsledků vyplývá, že při využití prekurzorů s menší velikostí částic dochází ke vzniku menších krystalů, díky čemuž narůstá aktivní plocha, což má vliv na stabilitu a lepší odezvu na zatížení takto vytvořeného katodového materiálu.

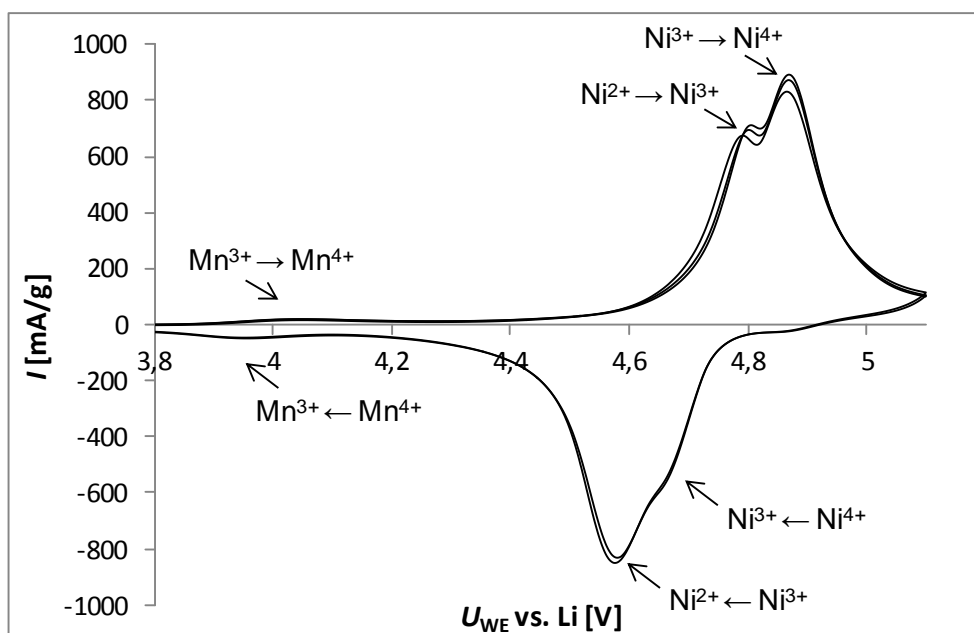
#### 5.4.2 Elektrochemická charakterizace materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Na základě výsledků z předchozí kapitoly byl opětovně syntetizován katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho neuspořádané formě. Porovnání rozdílů jednotlivých syntetizovaných forem bude podrobněji popsáno v kapitole - Porovnání forem materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Pro jeho syntézu byly využity prekuzory s nanometrickou velikostí částic stejně jako u předchozí kapitoly. Pro elektrochemická měření byl v této kapitole využit nový typ elektrolytu, který je vhodnější pro použití v kombinaci s vysokonapětovou katodou. Důvody jeho volby budou podrobněji rozebrány v kapitole – Studium vlivu použitých elektrolytů na vlastnosti  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

Postup syntézy byl zvolen obdobný jako v předchozí kapitole. Jako prekuzory byly tedy zvoleny  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a  $\text{MnCO}_3$  a  $\text{NiO}_2$  s velikostí částic pod 50 nm. Tyto prekuzory byly navázeny v množství odpovídajícímu 0,02 mol a smíseny. Pro přípravu byl zvolen obdobný proces jako v předchozí kapitole, ale poslední třetí žihací cyklus byl vynechán. V prvním kroku byly zvolené prekuzory společně rozemílány po dobu 4 h za účelem dostatečného zjemnění a promíchání směsi. V prvním žihacím kroku je výsledná směs žihána při 600 °C po dobu 10 h. Druhým krokem bylo žihání při 900 °C po dobu 15 h. Po tomto kroku již třetí krok nenásledoval, což způsobilo, že katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl syntetizován v jeho neuspořádané formě. Během jednotlivých kroků syntézy byl materiál vážen a bylo zjištěno, že po prvním kroku dojde k úbytku hmotnosti přibližně o 28 % a v následném kroku po žihání při teplotě 900 °C byl úbytek jen 1 %. Z připraveného materiálu, byla následně namíchána ve vialce pomocí magnetické míchačky pasta, složená z rozpouštědla NMP, pojidla PVDF a uhlíku Super P. Hmotnostní poměr těchto látek byl – katodový materiál 80 %, Super P 10 %, PVDF 10 %. Výsledná pasta vzniklá po rozmíchání byla nanášena na Al folii s vysokou čistotou určenou pro proudové sběrače lithno-iontových akumulátorů. Před nanášením byla folie očištěna pomocí etylalkoholu a bezprašné papírové utěrky. Folie s nanášenou vrstvou byla následně vložena do sušárny, kde byla při teplotě 60 °C vysušena po dobu dvanácti hodin. Z potažené Al folie byl po vysušení vyseknut disk o průměru 18 mm a následně zalisován pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem 3200 kg/cm<sup>2</sup>. Po zalisování byly vytvořené elektrody vloženy do přechodové komory rukavicového boxu a zde byly ponechány ve vakuu na dosušení. Jednotlivé elektrody byly následně vloženy do elektrochemické měřicí cely EI-Cell<sup>®</sup> ECC-STD sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:2 hm.) ve kterém byl rozpuštěn 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl nasáknutý v separátoru ze skelné tkaniny.[103]

Pro elektrochemickou charakterizaci byla použita cyklická voltametrie a galvanostatické cyklování. Cyklická voltametrie byla měřena v potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu a scan rate byl nastaven na 0,5 mV/s. Galvanostatické cyklování bylo provedeno ve stejném potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu. Byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti nanášeného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování. V prvním kroku byl vzorek desetkrát cyklován proudem 0,5 C. Po tomto cyklování,

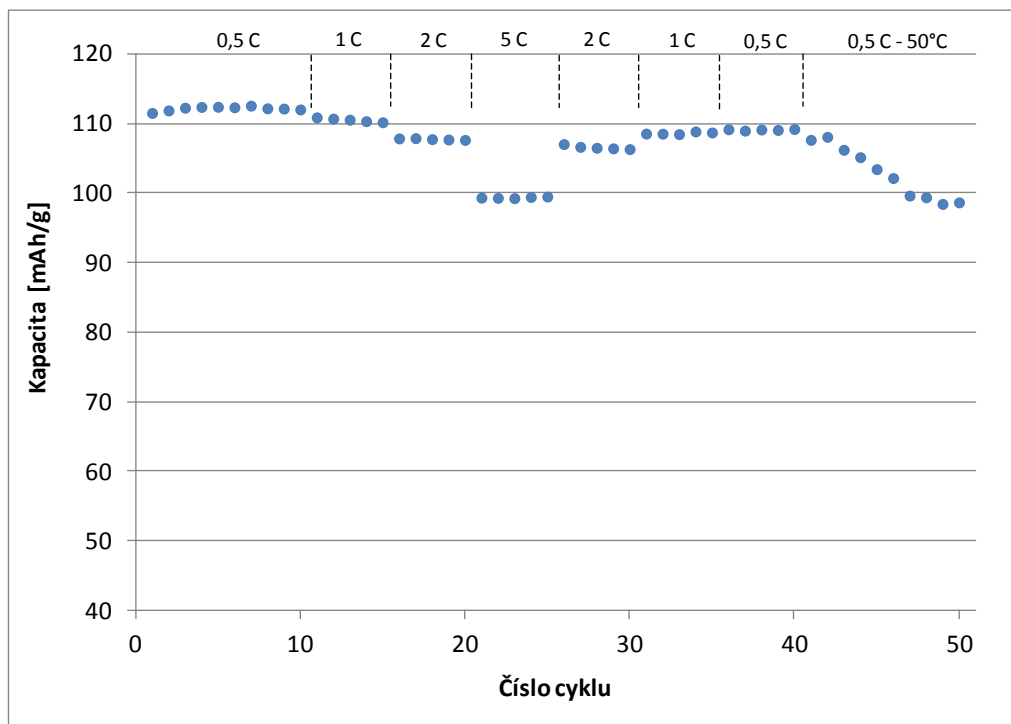
následovalo cyklování proudem 1 C po dobu pěti cyklů, pak pět cyklů proudem 2 C a pak naposledy pět cyklů proudem 5 C. Po tomto postupném navyšování proudu docházelo k jeho pozvolnému snižování. V prvním kroku byl proud snížen na 2 C po dobu pěti cyklů, následovně na 1 C opět po dobu pěti cyklů. Po těchto cyklech byl vybíjecí a nabíjecí proud vrácen na původní hodnotu 0,5 C a bylo provedeno pět cyklů. Po tomto cyklování byla celá vložena do sušárny vyhřáté na 50 °C a po třiceti minutách temperování bylo opět zahájeno cyklování proudem 0,5 C po dobu deseti cyklů, při této vysoké teplotě.[103]



Obr. 110: CV katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a změny valence probíhající během cyklování při scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V.[103]

Voltamogram získaný během měření cyklické voltametrie při scan rate 0,5 mV/s je zobrazen na Obr. 110. Na tomto voltamogramu vidíme, že s rostoucím počtem cyklů docházelo k růstu aktivity katodového materiálu. Na obrázku jsou také zobrazeny změny valence, odpovídající jednotlivým píkům, ke kterým dochází během cyklování. Z této cyklické voltametrie jsou jasně patrné změny valence  $\text{Mn}^{3+}$  na  $\text{Mn}^{4+}$  okolo 4 V a také změny valence  $\text{Ni}^{2+}$  na  $\text{Ni}^{3+}$  a následně na  $\text{Ni}^{4+}$  a zpět, které probíhají při redukci okolo 4,7 V a 4,6 V vs. Li.[103]

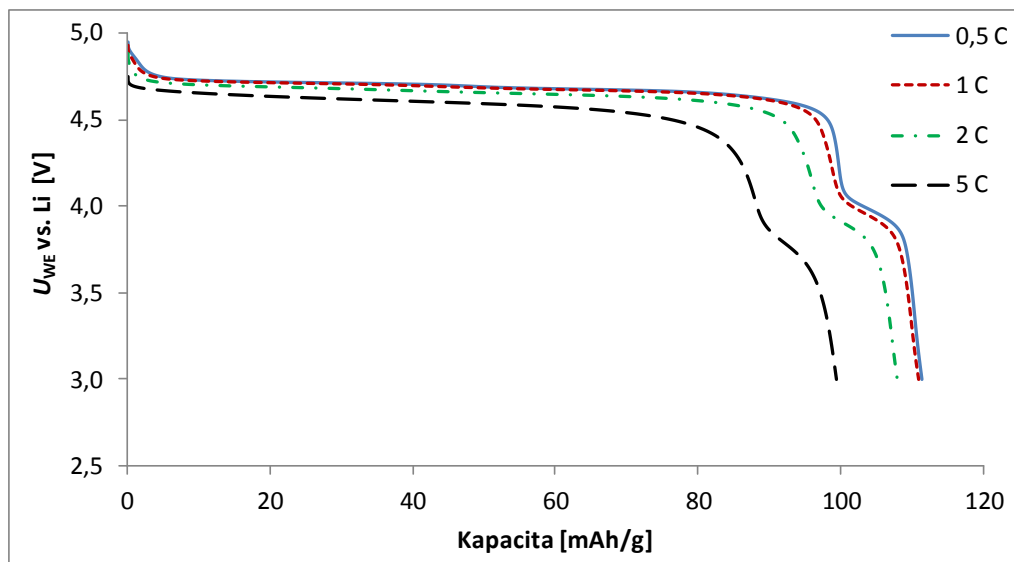




Obr. 111: Kapacity materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  dosažené při změnách zatížení a teploty během galvanostatického cyklování.[103]

Na Obr. 111 je zobrazen celkový průběh dosažených vybíjecích kapacit během cyklování při různém zatížení a za zvýšené teploty u vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Měření bylo zahájeno cyklováním při 0,5 C po dobu deseti cyklů. Dosažená kapacita se pohybovala okolo 112 mAh/g a byla velmi stabilní po celou dobu úvodních deseti cyklů cyklování. Následovalo cyklování proudem 1 C po dobu pěti cyklů. Z grafu je patrné, že kapacita vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  poklesla jen nepatrně a během těchto pěti cyklů se pohybovala mezi 110 a 111 mAh/g. Kapacita dosažená v posledním z těchto pěti cyklů odpovídá 98,8 % kapacity dosažené v prvním cyklu tohoto cyklování. Následně byl vybíjecí/nabíjecí proud zvýšen na 2 C po dobu pěti cyklů. Z grafu je opět patrné, že kapacita byla při tomto zatížení opět stabilní a blížila se 108 mAh/g. Kapacita při posledním z těchto cyklů byla pouze o 3,5 % nižší než kapacita dosažená při prvním cyklu. V dalším kroku byl materiál vystaven nejvyššímu zatížení 5 C. Kapacita i při tomto vysokém zatížení byla stabilní a prakticky celou dobu dosahovala hodnoty 99,4 mAh/g. Vzorek tedy dodával v posledním cyklu při zatížení 5 C takřka 89,6 % kapacity, která byla dosažena při prvním cyklu tohoto cyklování. Následovalo opětovné snižování zatížení vzorku po krocích 2 C, 1 C a 0,5 C, vždy bylo provedeno pět nabíjecích a vybíjecích cyklů. Vzorek se i při opětovném snižování zátěže choval velmi stabilně a nedocházelo k poklesu kapacity během cyklování při jednotlivých zatíženích. Při porovnání kapacit v posledních cyklech během opětovného snižování zátěže bylo zjištěno, že při opětovném cyklování proudem 2 C klesla kapacita oproti prvním cyklu o 4,7 % a při cyklování proudem 1 C o 2,5 %. Během posledního cyklu při pokojové teplotě a proudu 0,5 C byla dosažena kapacita 109,2 mAh/g. Z tohoto zjištění vyplývá, že po čtyřiceti cyklech při různém zatížení klesla kapacita vzorků pouze o 2,1 %. Posledním krokem tohoto měření bylo cyklování při vyšší teplotě. Celo byla vložena do komory vyhřáté na 50 °C

a následně cyklována po dobu deseti cyklů proudem 0,5 C. Během tohoto cyklování docházelo k prudšímu poklesu kapacity a k její následné stabilizaci na hodnotě okolo 99 mAh/g. Celkový pokles kapacity během cyklování při různém zatížení a různé teplotě byl 11,5 %.[103]



Obr. 112: Porovnání vybíjecích křivek materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  při různém zatížení.[103]

Na Obr. 112 je zobrazeno porovnání prvních vybíjecích cyklů při jednotlivých zatíženích. Je patrné, že při všech zatíženích si materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  zachovává velmi stabilní plato okolo 4,7 V, až při zatížení proudem 5 C dochází k poklesu plato na 4,6 V vs. lithium. Pro všechna zatížení, je rovněž patrné vybíjecí plato na úrovni 4 V, což je pro plošně centrovanou spinelovou strukturu typické (neuspořádaná forma). Tento průběh vybíjecích charakteristik koresponduje s daty získanými pomocí CV, kdy pík, který se objevuje okolo 4 V, odpovídá vybíjecímu platu na 4 V a dva píky, které jsou na CV pozorovány při redukcí, odpovídají vybíjecímu platu při 4,7 V a na jehož průběhu při zatížení proudem 0,5 C, je možné pozorovat menší schod, odpovídající přechodu z jednoho píku na druhý. Porovnáme-li průběhy při zatížení 0,5 a 1 C vidíme, že jsou prakticky totožné a i u zbylých dvou průběhů při 2 C a 5 C také nedochází k rapidnímu poklesu kapacity a změně tvaru těchto průběhů. Tento katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  tedy dobře reaguje na změnu zatížení a zachovává si při různých úrovních zatížení dobrou stabilitu.[103]

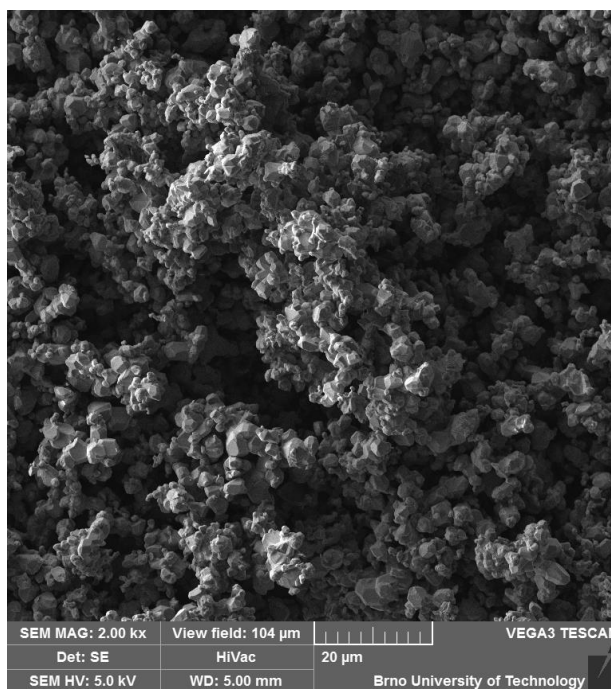
### ***Shrnutí***

V této kapitole byl úspěšně syntetizován vysokonapěťový katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho neuspořádané formě, což potvrzují data získaná z CV a tvaru vybíjecích charakteristik. Z dosažených kapacit během cyklování je jasně patrné, že tento materiál se chová velmi stabilně při všech zatíženích a to i při nejvyšším zatížení proudem 5 C, kdy se jeho kapacita pohybovala těsně pod 100 mAh/g. Dále je patrné, že při opětovném snížení zatěžovacího proudu, se dosažené kapacity velmi blíží kapacitám, které byly dosaženy při předchozím cyklování obdobným proudem. Z těchto výsledků je jasně patrné zlepšení proti všem předcházejícím vzorkům, což je způsobeno nejspíše záměnou elektrolytu za vhodnější

pro tento vysokonapěťový systém. Při porovnání charakteristik při různém zatížení, bylo zjištěno, že i při velmi vysoké zátěži se tento materiál chová velmi stabilně a udržuje vysoký potenciál vybíjecího plata, což ještě více zvyšuje jeho atraktivitu pro komerční použití, kdy krom vysoké kapacity při této zátěži zůstává zachován i vysoký potenciál, což znamená, že výkon bude mnohem vyšší, srovnáme-li ho s běžnými komerčními katodovými materiály jako je  $\text{LiCoO}_2$  nebo  $\text{LiFePO}_4$ . To je jasně patrné srovnáme-li vybíjecí charakteristiku  $\text{LiCoO}_2$  uvedenou v předchozích kapitolách s vybíjecí charakteristikou materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

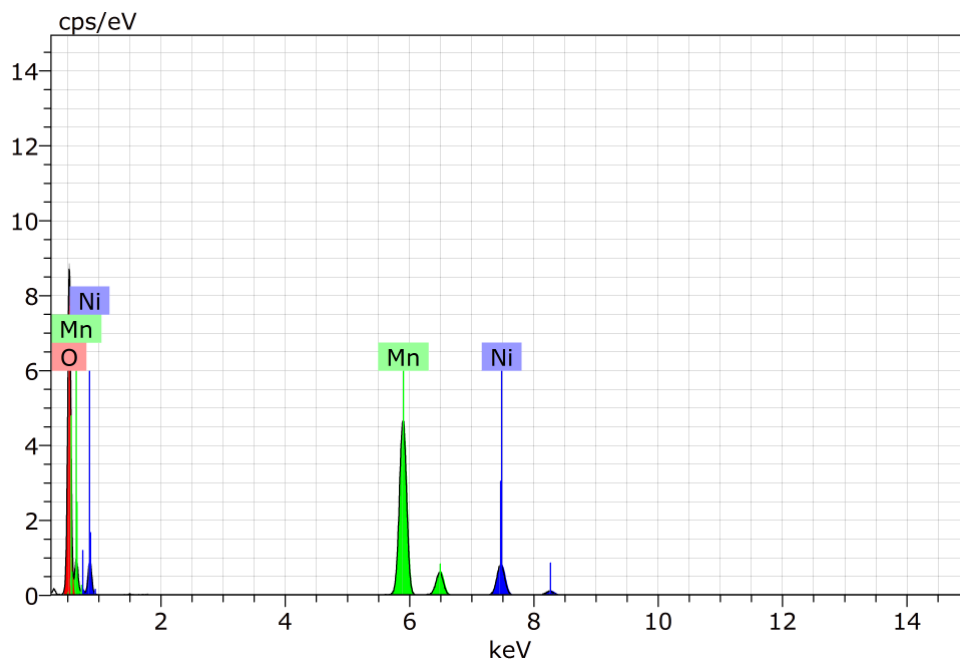
### 5.4.3 Fyzikální charakterizace materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Syntetizovaný materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v neuspořádané formě, který byl v předchozí kapitole elektrochemicky charakterizován, byl testován po fyzikální stránce pomocí celé řady metod za účelem jeho co nejlepší fyzikální charakterizace. Tato kapitola je tedy zaměřena na popis jeho struktury, určení složení, určení jeho teplotní stability, pozorování změn, které se děly s materiálem v průběhu galvanostatického cyklování, které bylo popsáno v předchozí kapitole a v neposlední řadě také studií změn, které probíhaly během syntézy tohoto materiálu.



Obr. 113: SEM analýza katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zorné pole 104  $\mu\text{m}$ . [103]

Na Obr. 113 můžeme vidět strukturu katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  po jeho syntéze. Jak můžeme vidět materiál je tvořen v celém objemu shluky malých krystalů. Velikost těchto krystalů je menší než 5  $\mu\text{m}$ . Pozorování bylo provedeno pomocí sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 5 kV v zorném poli 104  $\mu\text{m}$ . Spolu s analýzou SEM byla provedena i analýza EDS současně s mapováním složení materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . EDS spektrum vzorku materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  může být vidět na Obr. 114. Z pořizovaného spektra je patrné, že vzorek obsahuje požadované prvky: Ni, Mn, O. Zastoupení jednotlivých prvků je vyčísleno v Tab. 16. Ze zjištěných hodnot je patrné, že poměr Ni:Mn je takřka přesně 1:3, což odpovídá předpokládaným hodnotám. Obr. 115 zobrazuje rozložení jednotlivých prvků v syntetizovaném materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Na Obr. 115 – A) vidíme obraz zkoumané oblasti zachycený pomocí zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím 30 kV. Tento obraz pomocí zpětně odražených elektronů dává informaci o složení a jak je patrné z jednotného odstínu krystalů, je jejich složení totožné. Tento předpoklad je potvrzen na snímcích Obr. 115 – B) až D), které potvrzují požadovanou jednotnost distribuce manganu, niklu a kyslíku. [103]

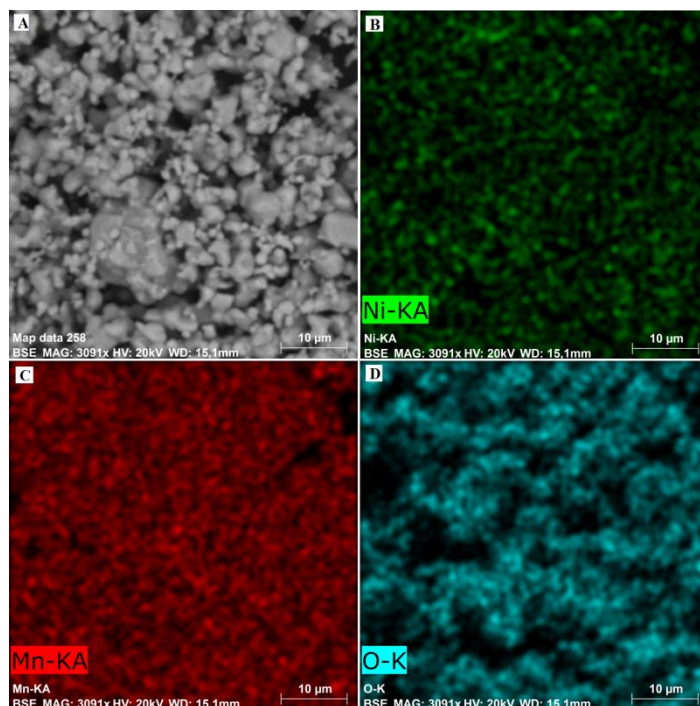


Obr. 114: EDS analýza katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . [103]

Tab. 16: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  určené pomocí EDS analýzy.

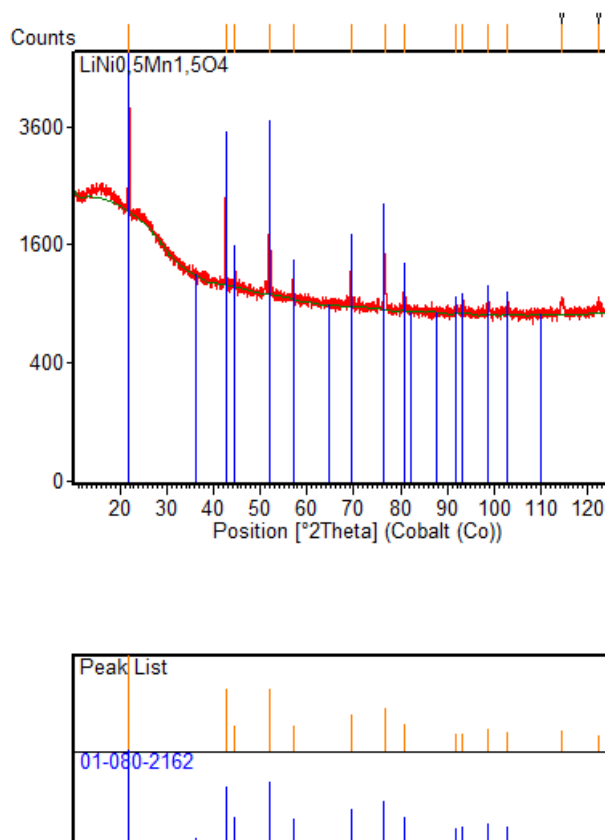
Spectrum: X-Ray spectroscopy analysis 649

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	38,50	68,60	10,32
Manganese	25	K-series	46,06	23,90	3,06
Nickel	28	K-series	15,44	7,50	1,09
Total:			100,00	100,00	



Obr. 115: Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$   
**A)** Obrázek analyzované oblasti; **B)** Rozložení niklu v ploše, **C)** Rozložení manganu v ploše,  
**D)** Rozložení kyslíku v ploše.[103]

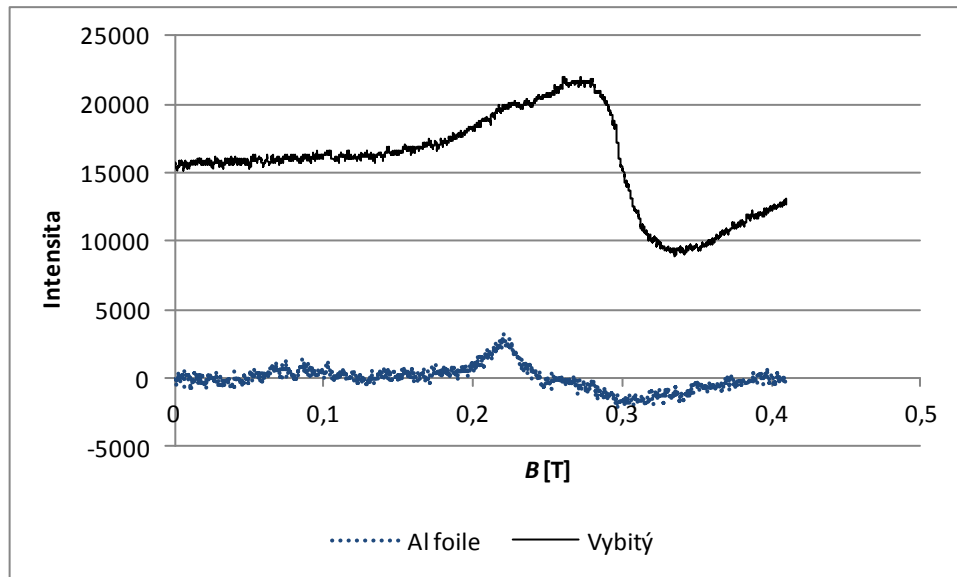
Syntetizovaný vysokonapěťový katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl také analyzován pomocí XRD. XRD analýza byla provedena s použitím specifického záření  $\text{CoK}\alpha$ . Pro měření bylo použito kontinuální skenování v rozsahu úhlů  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $125^\circ$ . Velikost kroku byla nastavena na  $0,017^\circ$  a doba skenování jednoho uhlu na 30 sekund. Data byla vyhodnocena pomocí programu HighScope Plus. Výsledná spektra jsou zobrazena na Obr. 116. Z porovnání je patrné, že pozice píků v měřeném spektru se prakticky shoduje s referenčním spektrem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho neuspořádané formě, tedy s kubickou plošně centrovanou krystalickou strukturou. Tento výsledek tedy koresponduje datům získaným pomocí elektrochemických analýz.



Obr. 116: XRD analýza vzorku LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> a porovnání píků s referenčním spektrem LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> neuspořádaný (Fd3m) s označením 01-080-2162.

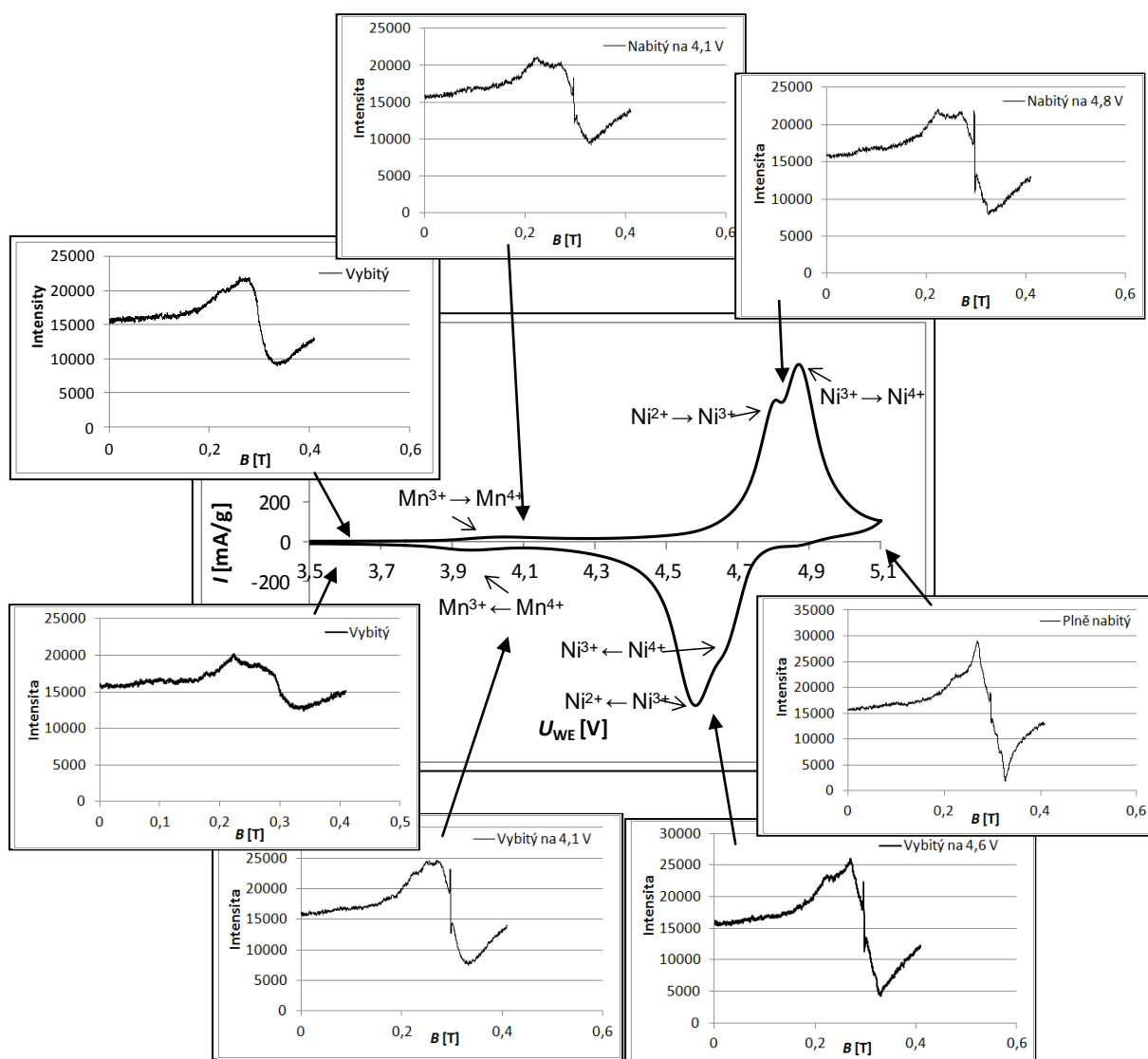
V rámci předchozí kapitoly věnované elektrochemickým analýzám, bylo u syntetizovaného materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> provedeno i měření pomocí cyklické voltametrie. K tomuto měření byla přidružena i analýza EPR spekter, při níž byly při vybraných napětích měřeny EPR spektra katodového materiálu naneseného na Al folii. Na Obr. 117 jsou zobrazena již zmíněná EPR spektra samotné Al folie a folie s nanesenou vybytou vrstvou katodového materiálu. Při porovnání těchto spekter je patrné, že samotná Al folie nevydává skoro žádný signál a tím nedochází ke zkreslení měření signálu z nanesené katodové vrstvy. Na Obr. 118 vidíme výsledná EPR spektra obdržena z Al folie potažené katodovým materiálem při různých napětích v kombinaci s průběhem cyklické voltametrie. Na obrázku je patrné, že v EPR spektru obdrženém ve vzorku při napětí 4,1 V došlo k vytvoření píku při 0,297 T, lze tedy předpokládat, že tento vzniklý pík tedy odpovídá změně valence manganu z Mn<sup>3+</sup> na Mn<sup>4+</sup>. Další měření EPR spektra proběhlo při napětí 4,8 V. V získaném EPR spektru zůstal zachován pík při 0,297 T a současně, došlo k vytvoření dalšího píku při 0,322 T, tato změna by měla být zapříčiněna změnou valence Ni<sup>2+</sup> na Ni<sup>3+</sup>. Následovalo měření EPR spektra při plném nabytí materiálu, obdržené spektrum si zachovává pík vzniklý při změně valence manganu a také pík při 0,322 T a dochází k vzniku celé řady dalších píků. Další měření EPR spekter se uskutečnila při snižování napětí a to na hodnotu 4,6 V a 4,1 V, v obdržených spektrech je možné pozorovat postupné ubývání píků, při napětí 4,6 V zůstává zachován pík vzniklý při změně valence manganu a také malý pík vzniklý při první změně valence niklu. V EPR spektru při vybíjení na 4,1 V zůstal zachován pouze pík

vzniklý při změně valence manganu. Poslední analýza EPS spektra byla provedena při vybití vzorku a výsledné spektrum již neobsahuje žádný výrazný pík a je srovnatelné s prvním měřeným spektrem.[103]



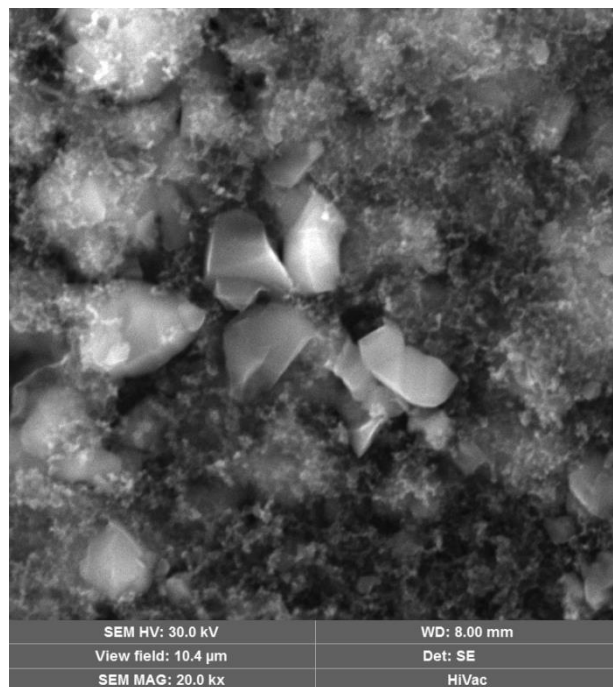
Obr. 117: EPS spektroskopie vybitého materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a čisté Al folie.[103]



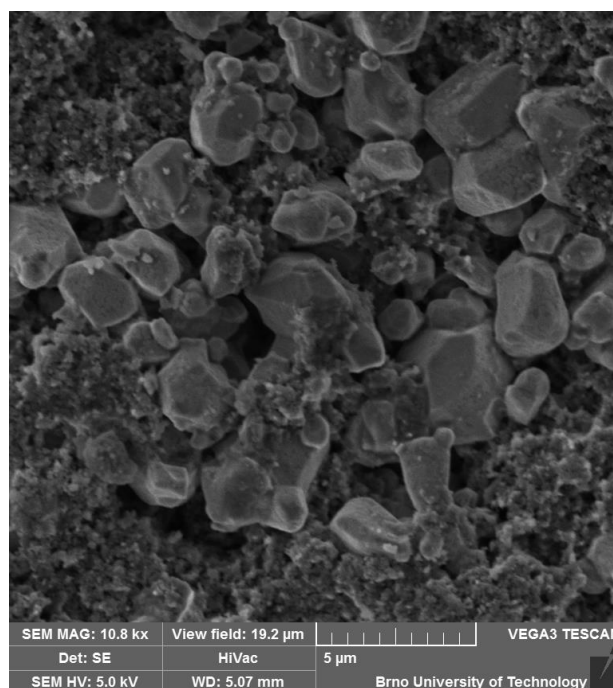

 Obr. 118: Studie změn valence pomocí EPR spektroskopie u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . [103]

Další analýzou, která byla kombinována s elektrochemickým měřením, bylo zjišťování stavu katodové vrstvy před a po cyklování. Před dlouhodobým cyklováním při různých zátěžích a různé teplotě byla vytvořená elektroda podrobena analýze pomocí SEM a EDS. Po dokončení dlouhodobého cyklování byla elektroda vyjmuta z cely a opětovně nasnímána pomocí SEM a analyzována pomocí EDS. Necyklovaná elektroda s krystaly vytvořeného katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , které obaluje uhlík Super P, jsou zobrazeny na Obr. 119. Vidíme, že některé krystaly vyčnívají z vrstvy uhlíku a jejich povrch je rovný bez známek trhlin. Pozorování bylo provedeno pomocí sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 30 kV v zorném poli 10,4  $\mu\text{m}$ . Oproti tomu u krystalů, které byly nafoceny na elektrodě po cyklování, jsou jasně patrné změny struktury na jejich povrchu, viz Obr. 120. Během cyklování došlo k poškození povrchu krystalů a k jejich popraskání. Také je patrné, že došlo k částečnému odhalení krystalů a odpadnutí části uhlíku, který byl na jejich povrchu. K těmto změnám došlo nejspíše během cyklování při vysoké teplotě, kdy byl pozorován evidentní pokles kapacity a docházelo tedy k nejvyššímu namáhání vzorku. Tyto změny jsou

nejspíše způsobeny ztrátou manganu ze vzorku, ke které dochází při cyklování a zatížení vyšší teplotou.[52][103]

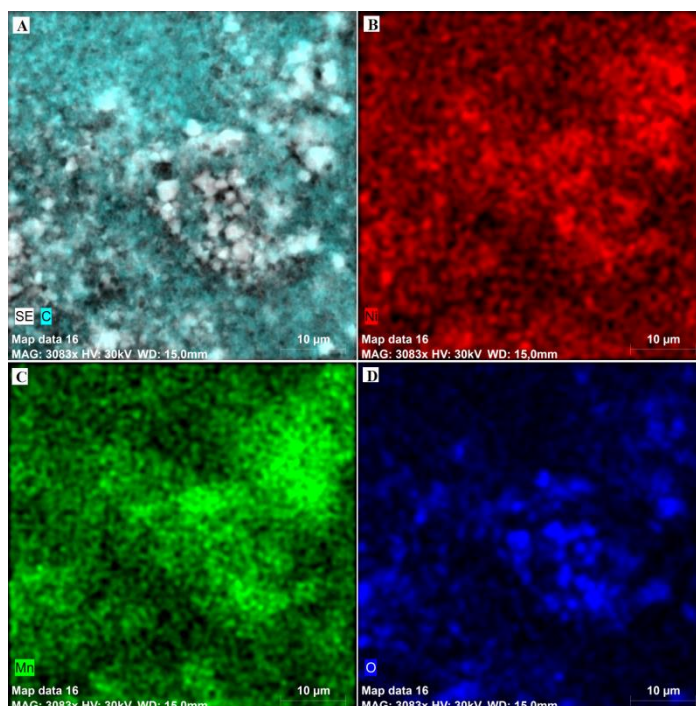


Obr. 119: SEM analýza katodové směsi s materiálem LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> na Al folii před cyklováním, zorné pole 10,4 μm.[103]

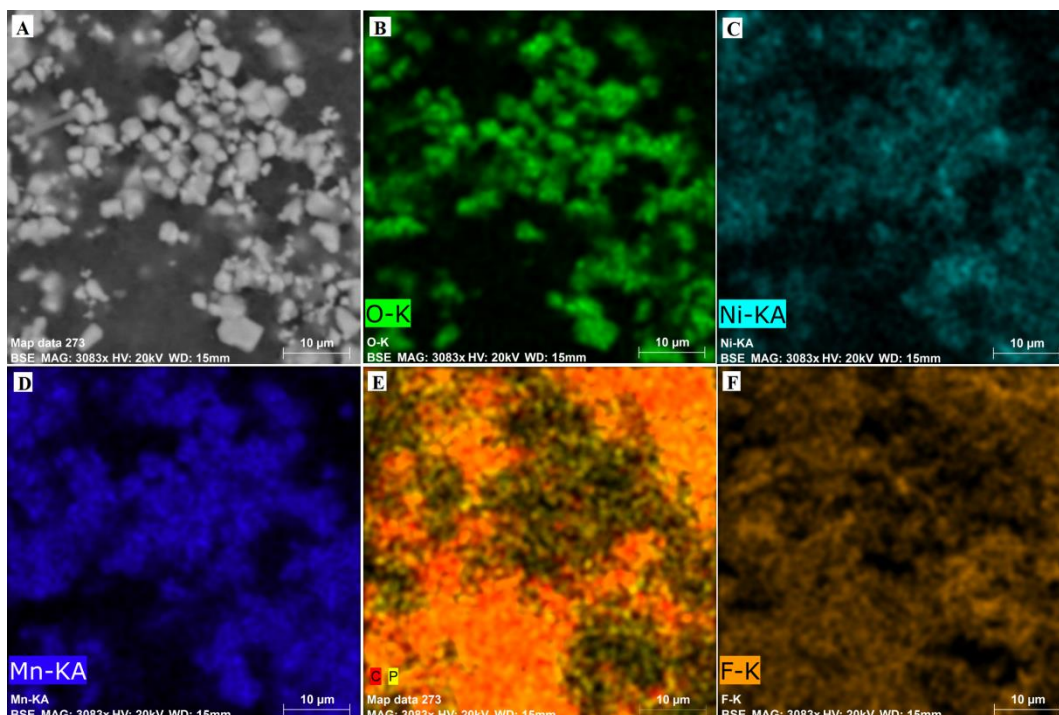


Obr. 120: SEM analýza katodové směsi s materiálem LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> na Al folii po cyklování, zorné pole 19,2 μm.[103]

Souběžně s analýzou SEM byla provedena EDS analýza jak elektrody před tak po cyklování. Mapování rozložení prvků elektrody před cyklováním pomocí EDS je zobrazeno na Obr. 121. Z této analýzy je patrné, že vzorek obsahuje pouze nikl, mangan, kyslík a uhlík. Uhlík obaluje prakticky na všech místech krystaly katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Na Obr. 122 je zobrazeno mapování povrchu této elektrody pomocí EDS po cyklování. Je patrné, že krystaly katodového materiálu jsou více odhaleny a pomocí prvkové analýzy byly objeveny dva nové prvky a to fluór a fosfor. Tyto prvky jsou obsaženy v soli  $\text{LiPF}_6$ , která je rozpuštěna v elektrolytu. Dle rozložení těchto prvků je patrné, že prakticky odpovídá rozložení uhlíku na elektrodě, viz Obr. 122 – E) a Obr. 122 – F). Z tohoto lze usuzovat, že během dlouhodobého cyklování docházelo k usazování zbytků této soli na povrchu uhlíku, který je obsažen v materiálu katody.[103]



Obr. 121: Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v elektrodové vrstvě s materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  na Al folii před cyklováním; **A)** Obrázek částic materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a distribuce uhlíku; **B)** Rozložení niklu v ploše, **C)** Rozložení manganu v ploše, **D)** Rozložení kyslíku v ploše.[103]

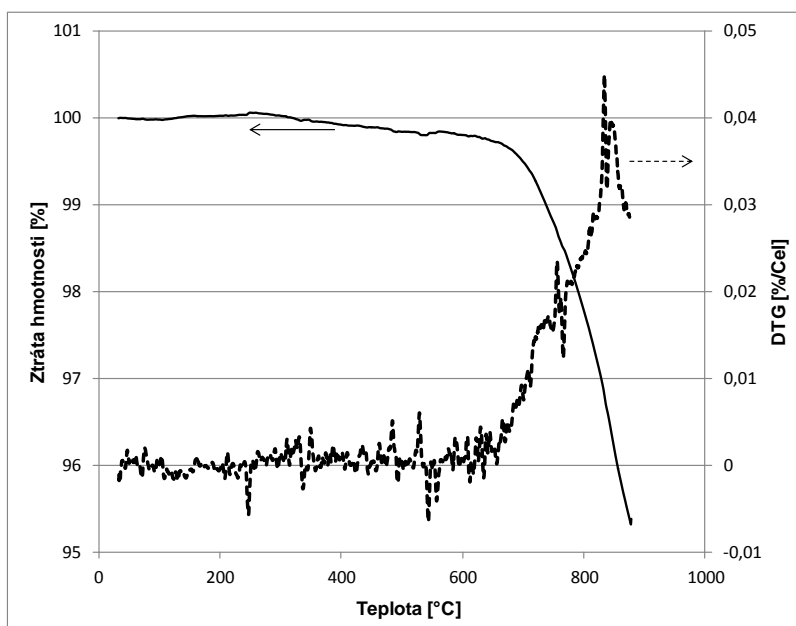


Obr. 122: Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v elektrodové vrstvě s materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  na Al folii po cyklování; **A)** Obrázek částic materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , **B)** Rozložení kyslíku v ploše, **C)** Rozložení niklu v ploše, **D)** Rozložení manganu v ploše, **E)** Rozložení uhlíku a fosforu, **F)** Rozložení fluoru v ploše.[103]

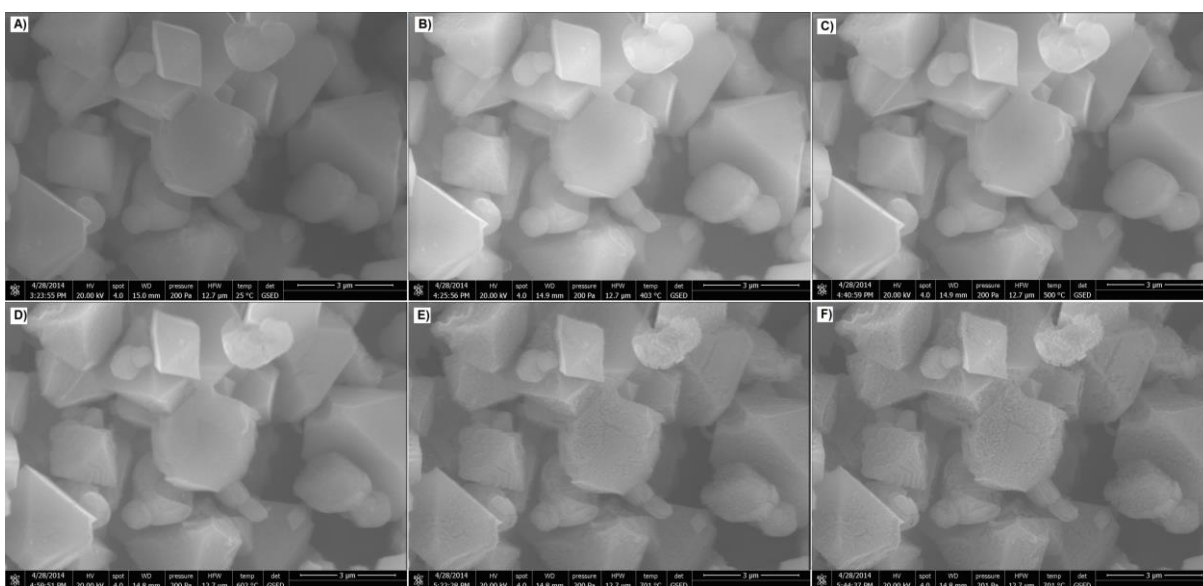
Syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl také podroben TG analýze z důvodu zjištění jeho teplotní stability. Tato analýza probíhala za přístupu vzduchu a rozsah sledovaných teplot byl nastaven, od pokojové teploty do 900 °C. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min. Výsledek této analýzy je zobrazen na Obr. 123 z průběhu křivky úbytku hmotnosti lze vyvodit, že syntetizovaný materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl velmi teplotně stabilní a prakticky až do teploty 600 °C nedocházelo k žádnému markantnímu úbytku hmotnosti. Zkoumaný vzorek také neobsahuje žádnou vodu ani zbytky uhlíku, které by se v něm mohly objevit po syntéze. Jak je patrné z grafu při překročení teploty 600 °C docházelo k prudkému úbytku hmotnosti. Tento úbytek hmotnosti je způsoben ztrátou kyslíku a lithia ze struktury katody.[61][103]

V návaznosti na tuto TGA analýzu byla provedena studie, při níž byly sledovány změny struktury povrchu katodového materiálu ve vyhřívané komoře ESEM mikroskopu, za podobných podmínek jako byla provedena TG analýza. Tato in-situ SEM analýza byla provedena na mikroskopu FEI Quanta 250 ve společnosti FEI. Mikroskop pracoval v režimu environmentální rastrovací elektronové mikroskopie (ESEM) s využitím GSED detektoru (Ionizační detektor sekundárních elektronů) a vyhřívacím stolem heating stage HS1000. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min tlak v komoře mikroskopu byl nastaven na 200 Pa a komora byla plněna vodní parou. Povrch vzorku byl nasnímán při pokojové teplotě, 100 °C a dále v kroku po 100 °C až do teploty 700 °C. Na této teplotě byl ohřev přerušen a po patnácti minutách byl vzorek opětovně nasnímán a pak byla komora ochlazena. Obdržené snímky struktury katodového materiálu během ohřevu jsou zobrazeny na Obr. 124.

Na snímcích je vidět krystalickou strukturu syntetizovaného materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Při porovnání fotek je patrné, že od Obr. 124 – A) až po Obr. 124 – C) nedochází při zahřívání vzorku z pokojové teploty (Obr. 124 – A)) až na teplotu 500 °C (Obr. 124 – C)) k žádným změnám. K prvním změnám dochází při teplotě 600 °C (Obr. 124 – D)), kdy si můžeme povšimnout malých trhlin, které se utvořili na povrchu některých krystalů. Při teplotě 700 °C (Obr. 124 – E)), dochází k nárůstu těchto trhlin a objevují se i malé díry na povrchu krystalů. Tyto trhliny a díry jsou ještě více patrné na snímku pořízeném po patnácti minutách strávených na teplotě 700 °C (Obr. 124 – F)). Tyto výsledky přesně odpovídají datům zjištěným z TG analýzy. Na pořízených snímcích tedy pozorujeme hroucení struktury krystalů katodového materiálu, které je způsobeno ztrátou lithia a kyslíku z této struktury.[103]



Obr. 123: TGA analýza katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . [103]



Obr. 124: Změny na povrchu katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ; **A)** 25 °C, **B)** 400 °C, **C)** 500 °C, **D)** 600 °C, **E)** 700 °C, **F)** 700 °C po 15 min. Použité zorné pole 12,7  $\mu\text{m}$ . [103]

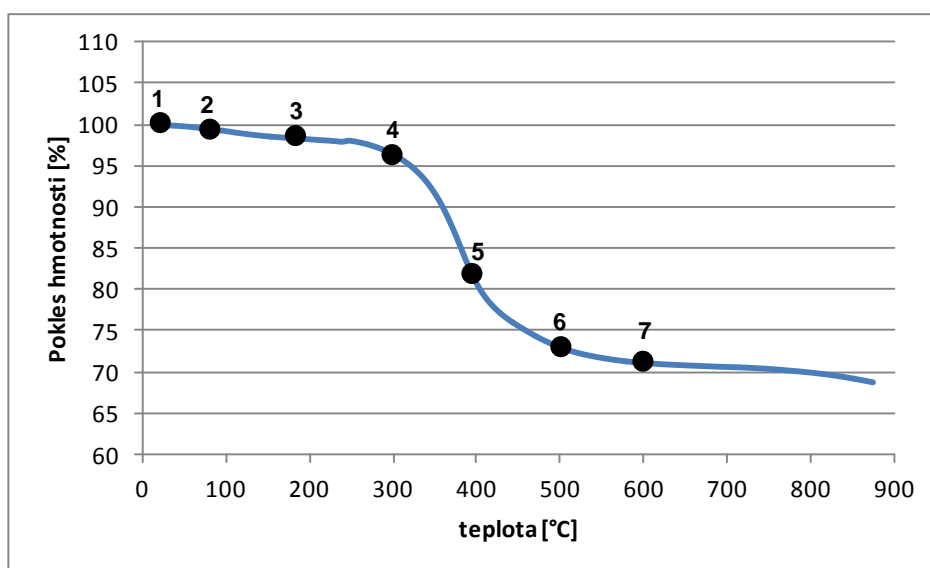


### ***In-situ studie procesů pobíhajících během syntézy materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$***

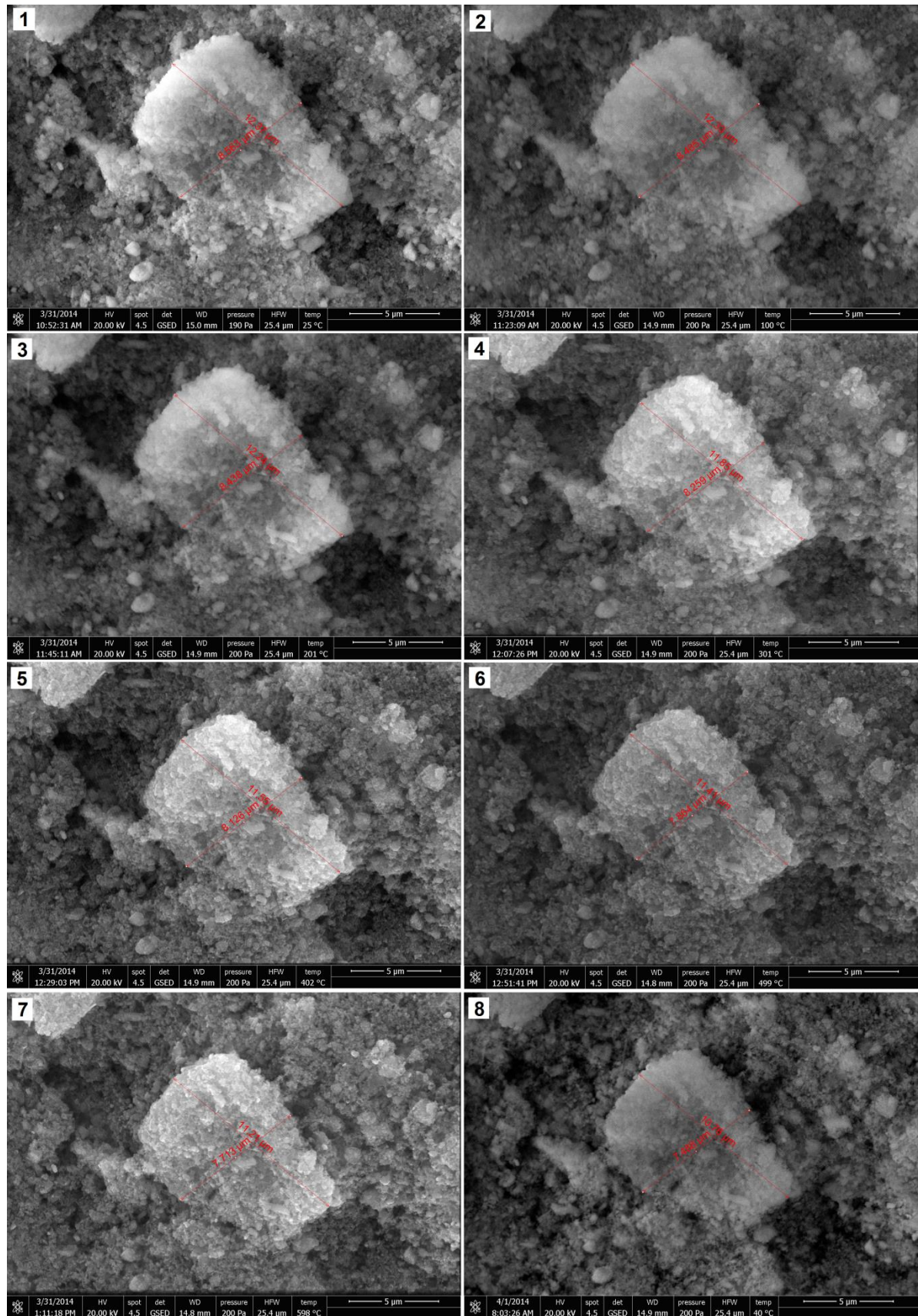
V rámci spolupráce se společností FEI byla uskutečněna studie dějů probíhajících s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  během jeho syntézy. V rámci této studie byly pozorovány prekuzory používané pro syntézu materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , které procházely jednotlivými kroky syntézy a tím byly zachyceny pochody probíhající během formace krystalů. Pro tato in-situ SEM pozorování byl použit mikroskop FEI Quanta 250 nacházející se ve společnosti FEI. Mikroskop pracoval v režimu environmentální rastrovací elektronové mikroskopie (ESEM) s využitím GSED detektoru (Ionizační detektor sekundárních elektronů) a vyhřívacím stolem heating stage HS1000. Postup vyhřívání byl totožný jako v případě katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Na začátku byly navážené prekuzory společně rozemílány po dobu 4 h za účelem dostatečného zjemnění a promíchání směsi. Po tomto rozemílání byly prekuzory rozptýleny v etylalkoholu a nanесeny na vyhřívanou plochu stolku. V prvním žíhacím kroku došlo k zahřátí stolku rychlostí 10 °C/min na 600 °C. Tato teplota zůstala zachována po dobu deseti hodin. Druhým krokem, bylo žíhání při 900 °C po dobu patnácti hodin. Rychlost ohřevu byla i v tomto případě nastavena na 10 °C/min. Během obou těchto experimentů byla komora mikroskopu napuštěna kyslíkem. Pro ověření dějů probíhajících během ohřevu a pozorovaných pomocí SEM mikroskopu, byla provedena i TGA analýza čistých prekuzorů. Tyto prekuzory byly během této analýzy ohřívány v běžné atmosféře rychlostí 10 °C/min od pokojové teploty do teploty 900 °C.

Na Obr. 125 vidíme výslednou křivku poklesu hmotnosti získanou během TGA analýzy u směsi prekuzorů použitých pro syntézu katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Z křivky je patrné, že pokles hmotnosti je do teploty 300 °C velmi malý a až nad touto teplotou dochází k rapidnímu poklesu hmotnosti. Tento pokles by měl odpovídat uvolňování uhlíku, který je obsažený v prekuzorech na bázi uhličitánů použitých pro syntézu. Tento prudký pokles končí při teplotě 600 °C, což je teplota použitá pro první krok syntézy. To jen potvrzuje vhodnost zvolené teploty pro první krok syntézy, jehož účelem je odstranění uhlíku z prekuzorů a tím i ze struktury katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Během dalšího nárůstu teploty byl pokles hmotnosti opětovně pozvolný. Na průběhu jsou pak dále vyznačeny a očíslovány body jedna až osm. Tyto body odpovídají teplotám, při kterých byla směs prekuzorů na bázi uhličitánů snímána v komoře mikroskopu. Jednotlivé snímky jsou zobrazeny na Obr. 126 – 1) až Obr. 126 – 8). Čísla obrázků odpovídají číslům uvedeným na průběhu křivky získané pomocí TGA analýzy s výjimkou obrázku, který je označen číslem osm, ten zobrazuje vzorek na konci žíhání po deseti hodinách při teplotě 600 °C. Sledovaný obraz byl získán pomocí sekundárních elektronů a pozorované zorné pole je u všech snímků rovno 25,4 μm. Ve středu zorného pole je na všech obrázcích zobrazena větší částice materiálu tvořená prekuzory. Tato částice je tvořená shlukem menších částicěk prekuzorů. V každém ze zobrazovaných obrázků je pomocí šipek uveden údaj o šířce a výšce této částice. Z Obr. 126 – 1) až Obr. 126 – 3) je patrné, že velikost částice se v rozmezí od pokojové teploty do 200 °C mění jen nepatrně, její šířka poklesla z 8,456 μm na 8,438 μm a výška z 12,37 μm na 12,24 μm. Tento malý pokles odpovídá datům získaným pomocí TGA analýzy. Při pohledu na Obr. 126 – 4) můžeme pozorovat rapidnější zmenšení velikosti pozorované částice, kdy její šířka poklesla na 8,259 μm a výška na 11,85 μm. Tento pokles velikosti

sledované částice pokračuje i při dalším zvyšování teploty viz Obr. 126 – 5) a Obr. 126 – 6). Na Obr. 126 – 7) je zobrazena sledovaná částice při dosažení teploty 598 °C. Z obrázku je již od pohledu patrné, že došlo ke zmenšení velikosti této částice, což potvrzují i hodnoty zobrazené na měřítkách. Šířka částice poklesla při této teplotě na 7,713 μm a její výška na 11,21 μm. Z těchto údajů vyplývá, že pozorovaný děj probíhá naprosto shodně jako při TGA analýze. Poslední obrázek Obr. 126 – 8) zachycuje pozorovanou částici na konci žihacího procesu, po jejím ochladnutí na 40 °C. Na této částici i na menších částech v jejím okolí je jasně patrné zmenšení jejich velikosti, která na konci žihání činí 7,488 μm v případě šířky a 10,76 μm v případě její výšky. Velikost sledovaných hodnot velikosti částice za dobu žihání poklesla přibližně o 11 %. Budeme-li vycházet z předpokladu, že ve všech osách došlo ke stejnému zmenšení, dojdeme k závěru, že objem sledované částice poklesl přibližně o 30 %, což odpovídá odhadu poklesu objemu, pozorovanému u syntetizovaných vzorků viz Obr. 127. Výsledek současně koresponduje jak s výsledným poklesem hmotnosti, zjištěným pomocí TGA analýzy, tak se zjištěným poklesem hmotnosti, při vážení vzorku, před a po žihání. Výsledky tohoto pozorování v mikroskopu se tedy naprosto shodují s dalšími analýzami a pozorováními z čehož lze usuzovat, že pozorovaný děj v komoře mikroskopu probíhal naprosto shodně s dějem odehrávajícím se v peci během syntézy.

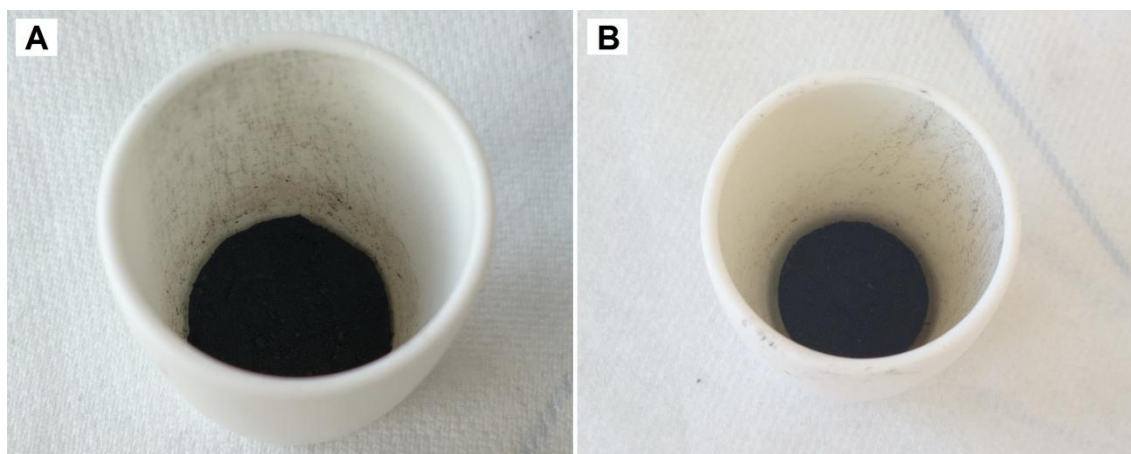


Obr. 125: TGA analýza směsi prekurzorů použitých pro syntézu katodového  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s vyznačenými body určujícími teploty, při kterých byl materiál snímán v komoře SEM mikroskopu.



Obr. 126: Změny struktury prekurzorů materiálu  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  během žhání při 600 °C při teplotách; 1) 25 °C, 2) 100 °C, 3) 201 °C, 4) 301 °C, 5) 402 °C, 6) 499 °C, 7) 598 °C, 8) na konci syntézy po 10 hodinách při 600 °C. Použité zorné pole 25,4 μm.



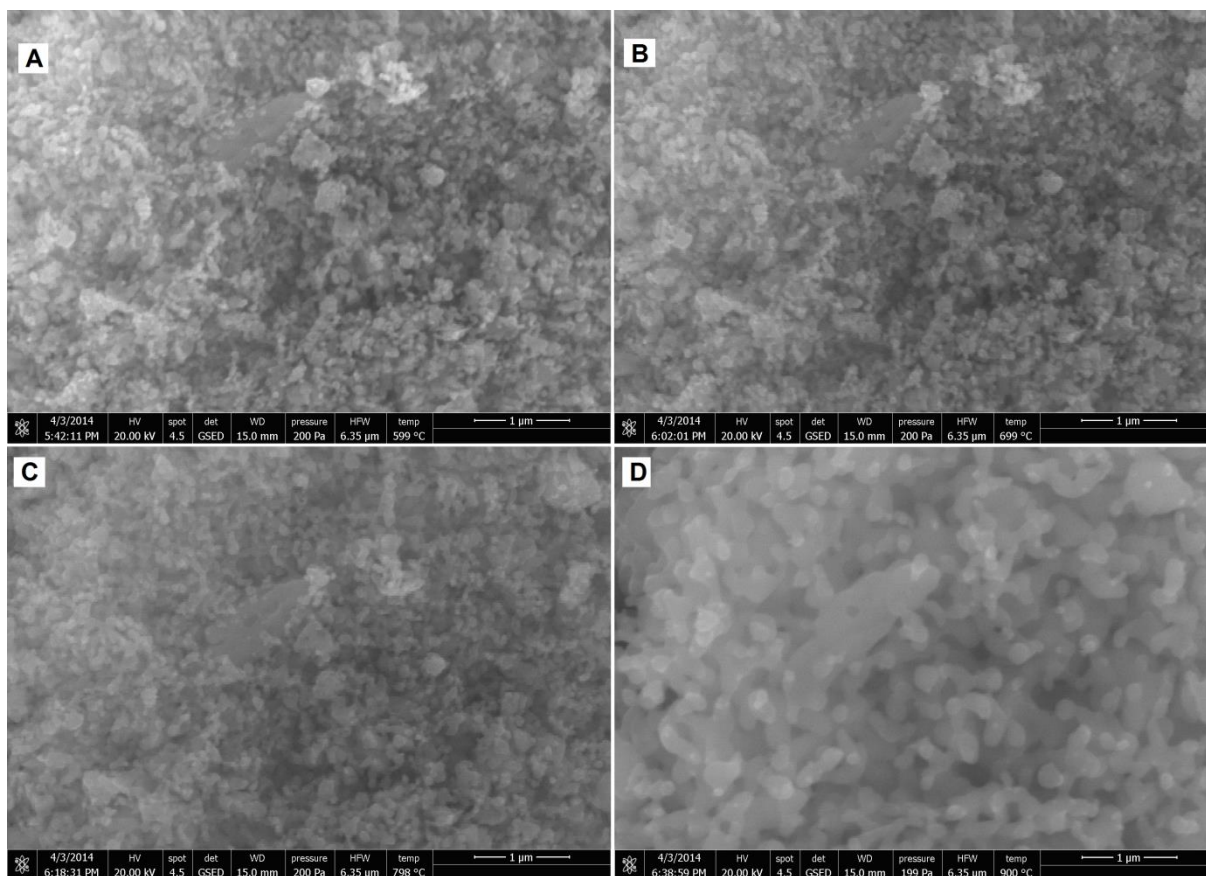


Obr. 127: **A)** Vzorek prekurzorů pro syntézu materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v žíhací misce před žíháním při 600 °C, **B)** Vzorek prekurzorů pro syntézu materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v žíhací misce po žíhání při 600 °C.

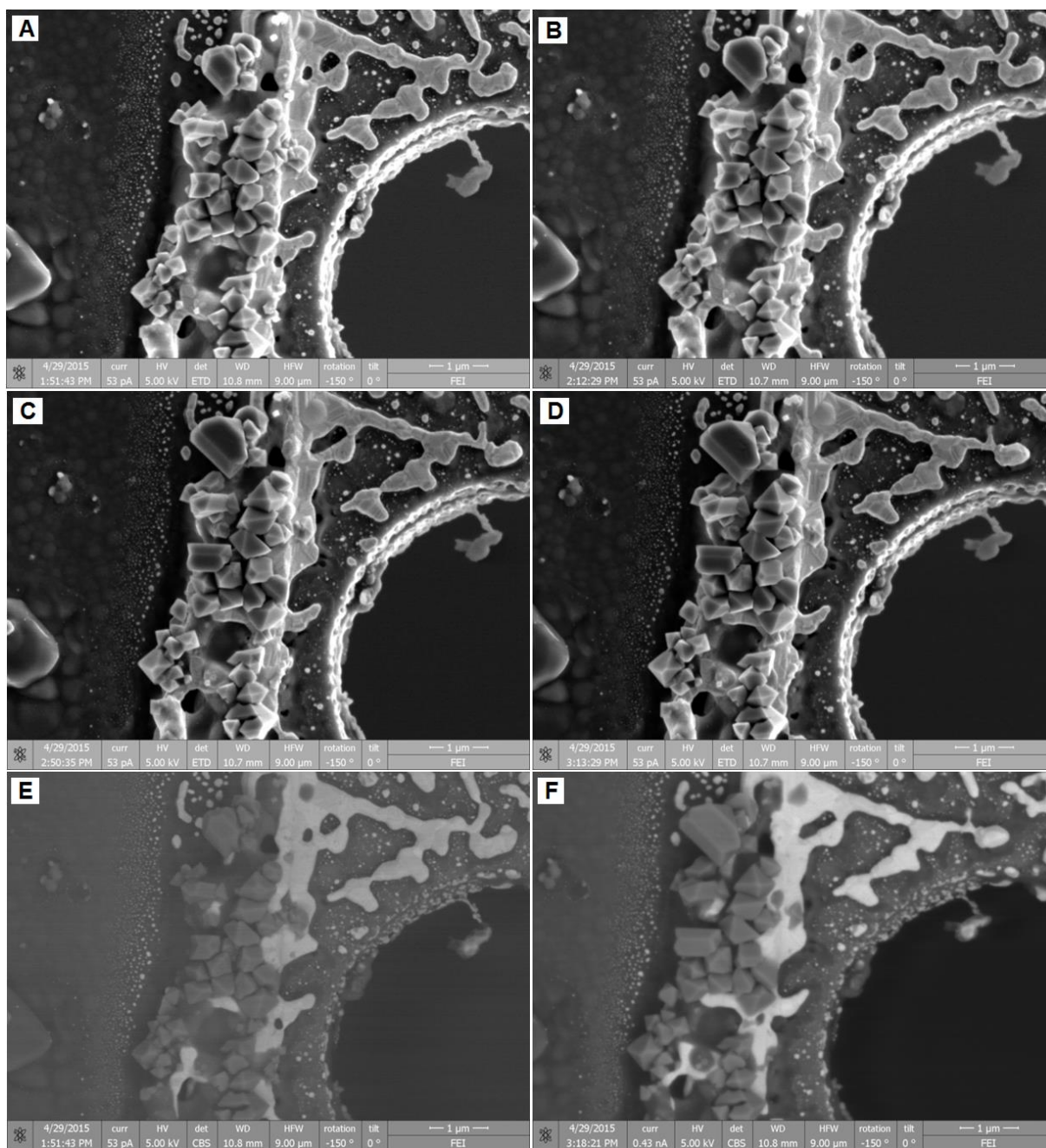
Po pozorování žíhacího procesu při 600 °C po dobu 10 hodin následovalo pozorování druhého kroku syntézy, tedy žíhání při 900 °C po dobu 15 hodin. Rychlost ohřevu byla opětovně nastavena na 10 °C/min. Při ohřevu materiálu, který byl v předchozím kroku žíhán při 600 °C nedochází až do teploty 800 °C prakticky k žádným změnám viz Obr. 128. Na Obr. 128 – A) vidíme velké množství částic vyhřátých na 599 °C, které stále vypadají jako částice po prvním kroku syntézy, to stejné můžeme vidět i na Obr. 128 – B) kde jsou tyto částice zachyceny při teplotě 699 °C. Při dosažení teploty 798 °C se část částic začíná shlukovat, viz Obr. 128 – C). Tento proces pokračoval s rostoucí teplotou, až byla dosažena teplota 900 °C, kdy byly veškeré částice roztaveny a přeměnily se na malé kapky, které se vzájemně propojovaly, viz Obr. 128 – D).

Po uplynutí určité doby od dosažení teploty 900 °C se z roztaveného materiálu začaly vytahovat jednotlivé krystaly katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Tento proces je zobrazen na Obr. 129. Po dvou hodinách od dosažení teploty 900 °C vidíme, že došlo k vytvoření celé řady krystalů ve středu zorného pole, viz Obr. 129 – A). Tyto krystaly dále pokračují v růstu, což je dobře patrné na Obr. 129 – B) až Obr. 129 – D). Tyto obrázky zobrazují sledovanou oblast po uplynutí 2,3 hodiny (Obr. 129 – B)), 3 hodin (Obr. 129 – C)) a 3,5 hodiny (Obr. 129 – D)) od dosažení teploty 900 °C. Kromě samotného růstu krystalů je vidět, že krystaly se formují a získávají tvar shodný s tvarem krystalů zobrazených pomocí SEM mikroskopu po syntéze v žíhací peci. Pro vytvoření Obr. 129 – A) až Obr. 129 – D) bylo použito obrazu získaného pomocí sekundárních elektronů a pozorované zorné pole bylo ve všech případech rovno 9 μm. Na Obr. 129 – E) a Obr. 129 – F) je pak zobrazena stejná oblast, ve stejném zorném poli tedy 9 μm, jako na předchozích snímcích, po uplynutí 2 hodin a 3,5 hodiny od dosažení teploty 900 °C. Tentokrát byl pozorovaný obraz získaný pomocí zpětně odražených elektronů, díky čemuž jsme schopni nejen rozlišit tvar sledovaných částic, ale vidíme i materiálový kontrast. Díky čemuž můžeme na několika místech pozorovat, že po uplynutí 1,5 hodiny mezi pořízením snímků, došlo k odhalení platinové podkladové vrstvy, která má jasně bílou barvu. Tato vrstva byla předtím pokryta na několika místech roztaveným materiálem. Tento roztavený materiál zmizel a současně došlo k nárůstu velikosti krystalů

v jeho blízkosti. Z pozorování lze tedy usuzovat, že rostoucí krystal tento roztavený materiál spotřebovával pro svoji stavbu.



Obr. 128: Změny struktury materiálu během ohřevu na 900 °C při druhém kroku syntézy katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  **A)** 599 °C, **B)** 699 °C, **C)** 798 °C, **D)** 900 °C. Použité zorné pole 6,35 μm.



Obr. 129: Růst krystalů katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  při teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ; **A)** 2 hodiny od zahřátí na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , **B)** 2,3 hodiny od zahřátí na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , **C)** 3 hodiny od zahřátí na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , **D)** 3,5 hodiny od zahřátí na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , **E)** 2 hodiny od zahřátí na  $900\text{ }^\circ\text{C}$  - obraz zpětně odražených elektronů, **F)** 3,5 hodiny od zahřátí na  $900\text{ }^\circ\text{C}$  - obraz zpětně odražených elektronů. Použité zorné pole  $9\text{ }\mu\text{m}$ .

### **Shrnutí**

V této kapitole byla uvedena široká škála analýz, pomocí kterých byl studován syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  jak z pohledu jeho vlastností po syntéze, tak z pohledu samotných dějů probíhajících během syntézy. Dále byla provedena řada analýz navazujících na elektrochemické testování uvedené v předchozí kapitole. Tyto analýzy poskytly informaci o dějích probíhajících ve struktuře katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  během jeho elektrochemického testování, které v konečném důsledku ovlivňují jeho elektrochemické vlastnosti.

V prvním kroku byl syntetizovaný materiál nasnímkován pomocí SEM mikroskopu. Ze získaných fotografií byla jasně patrná krystalická struktura, typická pro katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Pomocí EDS analýzy bylo dále prokázáno rovnoměrné rozložení jednotlivých prvků obsažených v katodovém materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a jejich správné zastoupení. Na tuto analýzu navazovala charakterizace katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí XRD spektroskopie. Pomocí porovnání získaných spekter s referenčním spektrem vysokonapětového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho neuspořádané formě bylo zjištěno, že spektra se shodují a katodový materiál vzniklý po syntéze je  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v neuspořádané formě. Výsledky těchto analýz se shodují s výsledky uvedenými v předchozí kapitole, kdy bylo pomocí elektrochemických analýz prokázáno, že syntetizovaný materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  vykazuje vlastnosti, typické pro  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho neuspořádané formě. Použitá metoda syntézy tedy vede k vytvoření katodového materiálu s požadovanou strukturou a dobrými elektrochemickými vlastnostmi. Pomocí kombinace SEM a EDS analýzy bylo prokázáno, že po cyklování při různém zatížení a různých teplotách dochází k poškození povrchu krystalů, což je nejspíše zapříčiněno rozpouštěním manganu v elektrolytu při vyšších pracovních teplotách akumulátoru. To vysvětluje pokles kapacity zjištěný v předchozí kapitole. Současně bylo zjištěno, že povrch uhlíku obsaženého v materiálu katody se pokrývá během cyklování nejspíše pozůstatky solí obsažených v elektrolytu. V předchozí kapitole byly pomocí cyklické voltametrie ověřeny změny valence, které dle teoretických předpokladů probíhají během cyklování katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . V návaznosti na tuto analýzu byla v této kapitole použita jako doplňková metoda EPR spektrometrie. Změny v obdržení EPR spektrech při různých napětích korespondují se změnami valence jednotlivých prvků, které byly prokázány pomocí cyklické voltametrie. Bylo tedy prokázáno, že pomocí této metody je možné sledovat změny valence katodových materiálů, ale pouze u systémů, které jsou již do určité míry popsány. V případě nových katodových systémů by byla interpretace těchto změn složitá. V neposlední řadě bylo pomocí TG analýzy prokázáno, že syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  vykazuje vysokou teplotní stabilitu a k jeho rozpadu dochází při překročení 600 °C. Toto zjištění odpovídá i výsledkům získaným pomocí in-situ ESEM mikroskopie, kde byly pozorovány strukturální změny, probíhající opětovně od 600 °C na povrchu krystalů katodového materiálu, jež jsou zapříčiněny pravděpodobně ztrátou lithia a kyslíku ze struktury katodového materiálu. In-situ mikroskopie byla také použita ke studii procesů probíhajících během samotné syntézy katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Proces syntézy byl tak kompletně realizován v prostoru komory elektronového mikroskopu, ve kterém docházelo k pozorování probíhající změn. Pomocí této studie byl pozorován úbytek objemu a hmotnosti

směsi prekurzorů použitých k syntéze katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Dále byla pozorována formace a růst krystalů z taveniny při teplotě 900 °C. Toto pozorování bylo velmi cenné pro představu o dějích, které během syntézy probíhají.



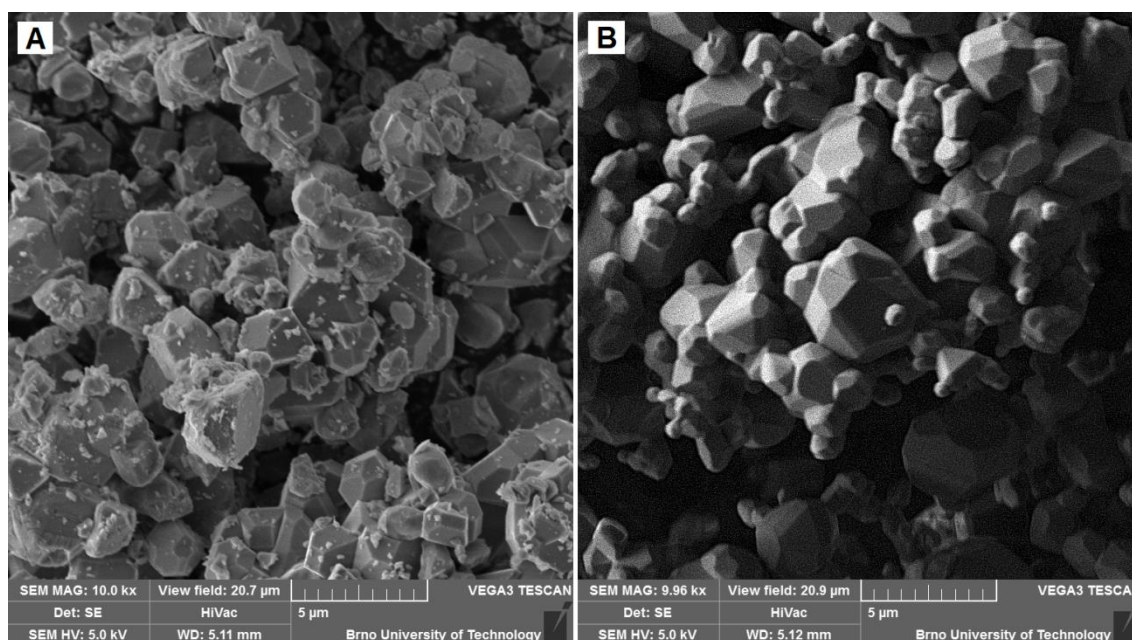
#### 5.4.4 Porovnání forem materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Jak již bylo uvedeno v teoretické části vysokonapěťový katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  se vyskytuje ve dvou rozličných krystalografických formách. Katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  označovaný jako neuspořádaný má krystalickou strukturu kubickou plošně centrovanou (Fd3m). Tento materiál byl syntetizován a charakterizován v předchozích dvou kapitolách. Druhou formou je katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  označovaný jako uspořádaný s kubickou prostou (P4<sub>3</sub>32) krystalickou strukturou. V této kapitole bude podrobněji rozebrán rozdíl těchto dvou forem tohoto katodového materiálu z pohledu jejich elektrochemických vlastností.

Proces syntézy byl obdobný jako v předchozí kapitole. Pro syntézu katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v obou jeho formách byly jako prekurzory zvoleny  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitan lithný) a  $\text{MnCO}_3$  (uhličitan manganatý) a  $\text{NiO}_2$  (oxid nikelnatý) s velikostí částic pod 50 nm. Tyto prekurzory byly naváženy v množství odpovídajícímu 0,02 mol a smíseny. Pro přípravu byl zvolen tří stupňový žihací proces, přičemž po druhém žihacím kroku byla část syntetizovaného materiálu odebrána. Díky tomu, že tento odebraný katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , neabsolvuje poslední krok syntézy, bude zachován v jeho neuspořádané formě, což bylo potvrzeno v předcházející kapitole. Jednotlivé kroky syntézy probíhaly tedy následovně. V prvním kroku byly zvolené prekurzory společně rozemílány po dobu 4 h za účelem dostatečného zjemnění a promíchání směsi. V prvním žihacím kroku byla výsledná směs žihána při 600 °C po dobu 10 h. Druhým krokem bylo žihání při 900 °C po dobu 15 h. Po tomto kroku byla odebrána část syntetizovaného materiálu, který bude v dalším textu označován jako  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Zbýlý materiál absolvoval i poslední třetí žihací krok, kterým je žihání při teplotě 700 °C po dobu 15 h. Rychlost chlazení byla v tomto posledním kroku nastavena na 0,1 °C/min. Materiál, který absolvoval veškeré kroky syntézy, bude v následujícím textu označován jako  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný. Z takto připravených materiálů, byly následně namíchány ve vialce pomocí magnetické míchačky pasty, složené z rozpouštědla NMP, pojidla PVDF a uhlíku Super P. Hmotnostní poměr těchto látek byl: katodový materiál 80 %, Super P 10 %, PVDF 10 %. Výsledné pasty vzniklé po rozmíchání byly nanášeny na Al folii s vysokou čistotou určenou pro proudové sběrače lithno-iontových akumulátorů. Před nanášením byla folie očištěna pomocí etylalkoholu a bezprašné papírové utěrky. Folie s nanášenou vrstvou byly následně vloženy do sušárny, kde byly při teplotě 60 °C vysušeny po dobu dvanácti hodin. Z potažených Al folií byly po vysušení vyseknuty disky o průměru 18 mm a následně zalisovány pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem 3200 kg/cm<sup>2</sup>. Po zalisování byly vytvořené elektrody vloženy do přechodové komory rukavicového boxu a zde byly ponechány ve vakuu na dosušení. Jednotlivé elektrody byly následně vloženy do elektrochemické měřicí cely El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:2 hm.), ve kterém byl rozpuštěn 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl nasáknut v separátoru ze skelné tkaniny.[103]

Pro elektrochemickou charakterizaci takto připravených elektrod s katodovými materiály  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný byla zvolena

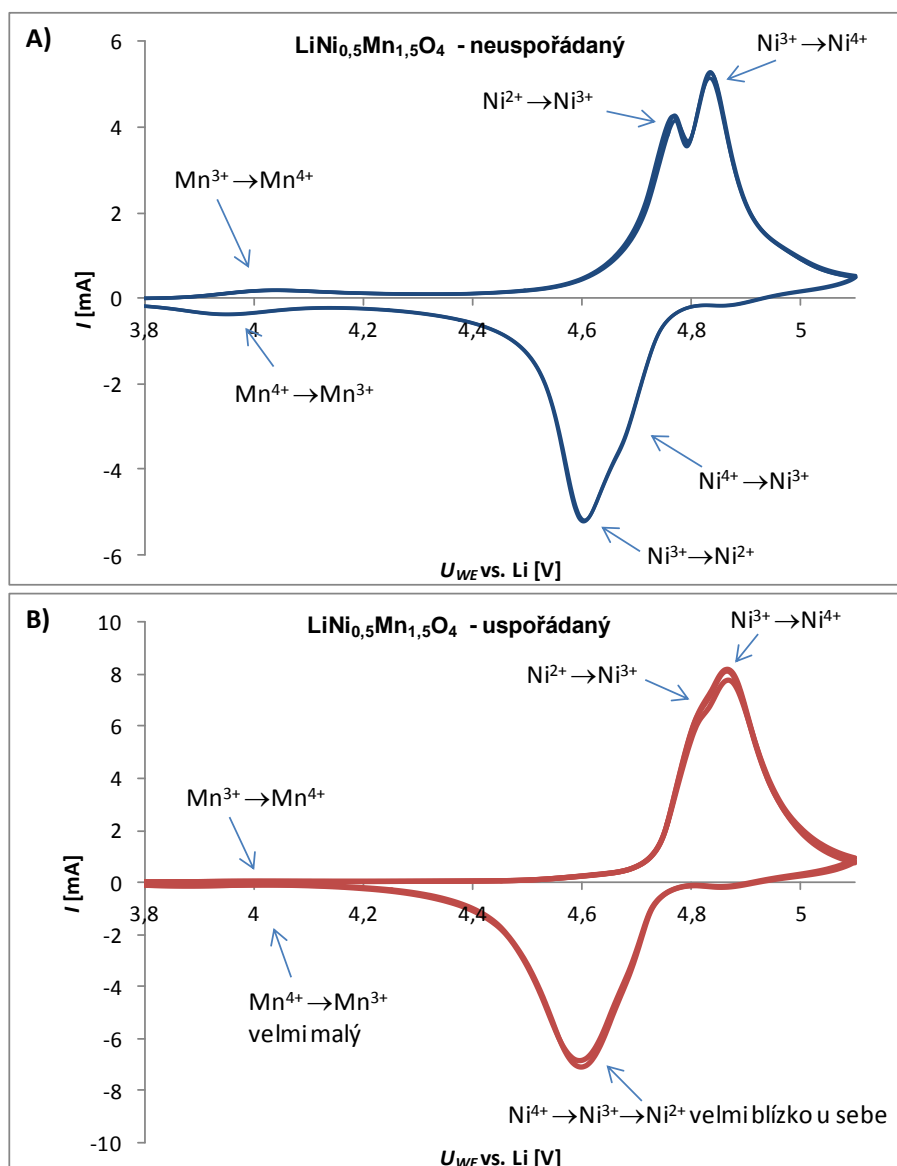
cyklická voltametrie a dlouhodobé galvanostatické cyklování při různých zatíženích. Cyklická voltametrie byla měřena v potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu a scan rate byl nastaven na 0,5 mV/s. Galvanostatické cyklování bylo provedeno ve stejném potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu. Byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti naneseného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování. V prvním kroku, byl vzorek třicetkrát cyklován proudem 0,5 C. Po tomto cyklování, následovalo cyklování proudem 1 C podobu pěti cyklů, pak pět cyklů proudem 2 C a pak naposledy pět cyklů proudem 5 C. Po tomto postupném navyšování proudu docházelo k jeho pozvolnému snižování. V prvním kroku byl proud snížen na 2 C po dobu pěti cyklů, následovně na 1 C opět po dobu pěti cyklů. Po těchto cyklech byl vybíjecí a nabíjecí proud vrácen na původní hodnotu 0,5 C a při tomto proudovém zatížení bylo provedeno deset cyklů. Po syntéze byly tyto materiály také nafoceny pomocí SEM mikroskopu za účelem potvrzení jejich krystalické struktury.



Obr. 130: SEM analýza obou syntetizovaných forem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ; **A)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, zorné pole 20,7  $\mu\text{m}$ , **B)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný, zorné pole 20,9  $\mu\text{m}$ .

Na Obr. 130 vidíme krystalickou strukturu syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v obou jeho formách, neuspořádané viz Obr. 130 – A) a uspořádané viz Obr. 130 – B). Při bližším pohledu na katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný vidíme, že syntetizované krystaly jsou obdobné jako při syntéze v předchozí kapitole. Při pohledu, na oba syntetizované materiály, je jasně patrné, že velikost syntetizovaných krystalů, se pohybuje v obou případech přibližně v rozmezí od 1 do 5  $\mu\text{m}$ . Snímky byly v obou případech pořízeny pomocí sekundárních elektronů a s použitím urychlovacího napětí 5 kV.

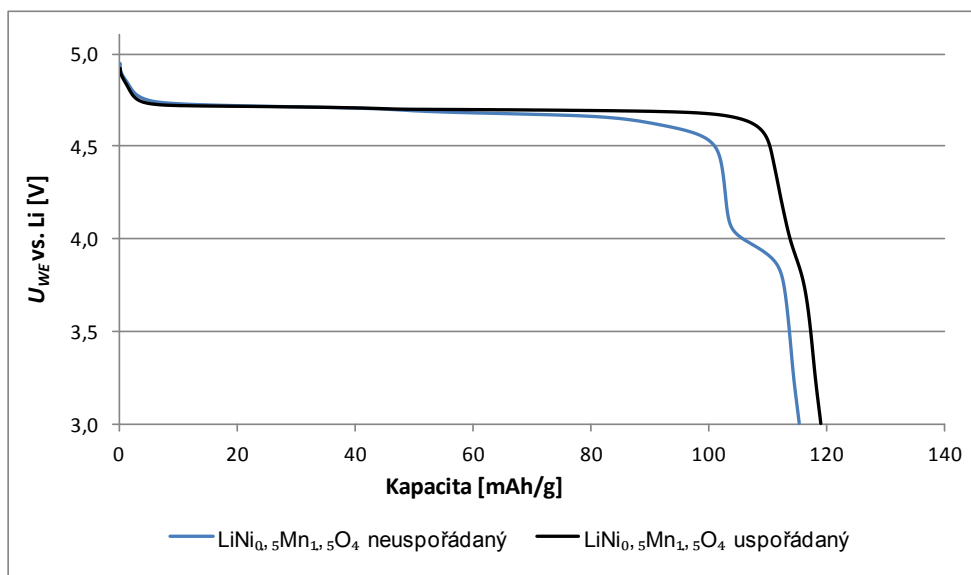




Obr. 131: Porovnání CV obou forem katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  s vyznačenými změnami valence probíhajícími během cyklování; **A)**  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný, **B)**  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – uspořádaný, použitý scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V.

Porovnání voltamogramů, obou forem syntetizovaných katodových materiálů  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný a  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – uspořádaný, získaných pomocí cyklické voltametrie je zobrazeno na Obr. 131. Již pomocí porovnání průběhů voltamogramů vidíme v elektrochemickém chování obou typů struktur jasně patrné rozdíly. Podíváme-li se na Obr. 131 – A) vidíme, že oxidačně/redukční pík způsobený změnou valence  $Mn^{3+}$  na  $Mn^{4+}$  a zpět v oblasti okolo 4 V je u katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný jasně patrný. Oproti tomu při pohledu na Obr. 131 – B) vidíme, že tento pík se u katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – uspořádaný takřka nevyskytuje. To je způsobeno tím, že po posledním kroku syntézy dojde k převedení manganu z  $Mn^{3+}$  na  $Mn^{4+}$  přímo během syntézy a tím nedochází k této elektrochemické reakci. U Obr. 131 – A) můžeme dále pozorovat, že série dvou píků způsobená oxidací niklu z  $Ni^{2+}$  na  $Ni^{3+}$  a následně na  $Ni^{4+}$  je u katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný od sebe vzdálena přibližně o 0,1 V. U katodového materiálu

$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný je tento rozestup podstatně menší a píky takřka splývají v jeden, velký pík. Při následné redukci niklu jsou tyto píky u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný natolik blízko, že dojde k vytvoření jednoho velkého píku. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný jsou píky také blízko, ale na redukčním píku, je stále jasně patrný přechod z jednoho píku na druhý, při redukci niklu z  $\text{Ni}^{4+}$  na  $\text{Ni}^{3+}$  a nakonec  $\text{Ni}^{2+}$ .

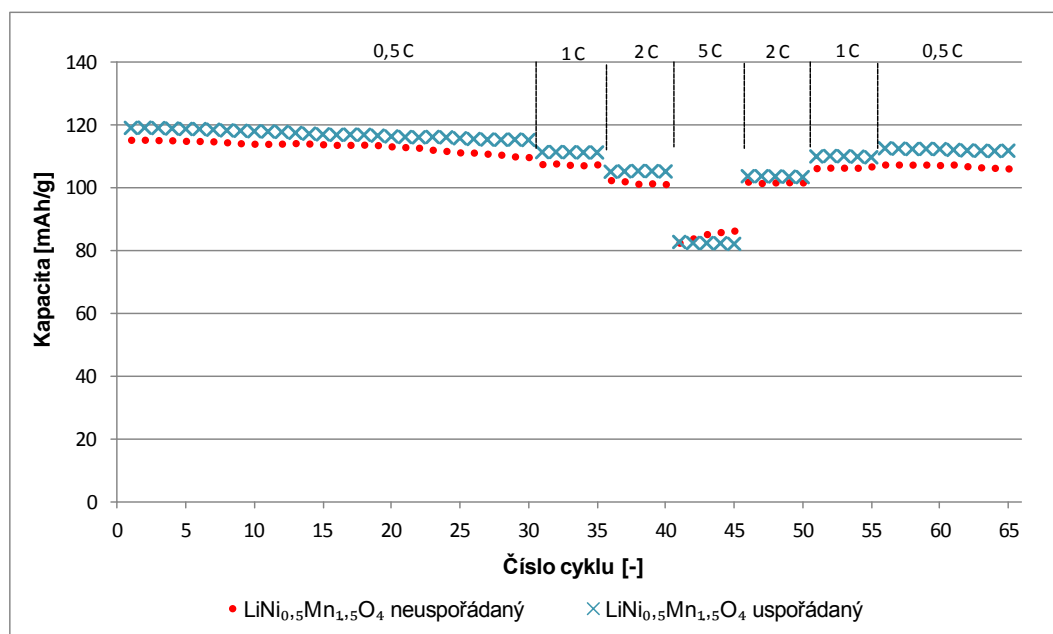


Obr. 132: Porovnání vybíjecích křivek z prvního cyklu dlouhodobého cyklování proudem 0,5 C u katodových materiálů  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný.

Po doměření cyklické voltametrie bylo zahájeno u obou forem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  dlouhodobé galvanostatické cyklování. Průběh vybíjecích charakteristik z prvního cyklu tohoto cyklování je zobrazen na Obr. 132. Z obrázku je patrné, že neuspořádaná forma katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  má vysokonapěťové vybíjecí plato na úrovni 4,7 V složené ze dvou na sebe navazujících plat, což odpovídá výsledkům získaným u cyklické voltametrie, u níž byl patrný větší rozestup mezi píky, způsobenými postupnou redukcí niklu. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný vidíme, že vysokonapěťové plato je velmi stabilní bez viditelných schodů až do okamžiku, kdy dojde k jeho prudšímu zlomu a poklesu, což je v souladu s daty získanými pomocí cyklické voltametrie díky níž bylo zjištěno, že redukční píky způsobené redukcí niklu jsou natolik blízko sebe, že tvoří jeden pík. Prudký pokles, který následuje bez přítomnosti většího vybíjecího plata na úrovni 4 V opětovně odpovídá výsledkům zjištěným pomocí cyklické voltametrie, kdy na úrovni 4 V nebyl u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný prakticky žádný výrazný pík přítomen. Naproti tomu u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, byla stejně jako pík na 4 V při cyklické voltametii zjištěna přítomnost menšího vybíjecího plata na tomto potenciálu. Z porovnání je tedy patrné, že katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný, díky delší době strávené na vysokém platu dokáže po delší dobu dodávat vyšší výkon. Dosažené kapacity během celého dlouhodobého cyklování jsou zobrazeny na Obr. 133. Z průběhů je patrné, že oba dva katodové materiály  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný i  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný se chovaly po celou dobu cyklování velmi stabilně. Při porovnání vidíme, že prakticky po celou dobu cyklování

dosahoval vyšších kapacit katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný. Během prvních třiceti cyklů proudem 0,5 C, jeho kapacita postupně klesala z 119,1 mAh/g v prvním cyklu, na 115,2 mAh/g ve třicátém cyklu, což znamená pokles kapacity o 3,2 %. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný kapacita poklesla z 115,4 mAh/g na 109,9 mAh/g, tedy o 4,8 %. Při zvýšení zatížení na 1 C, po dobu pěti cyklů, došlo u obou testovaných materiálů k poklesu dosažených kapacit a oba katodové materiály se chovaly při této zátěži velmi stabilně. V případě katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný se pohybovala kapacita při tomto cyklování okolo 107,5 mAh/g, což je kapacita která je o 6,8 % nižší než kapacita při prvním cyklu celého cyklování. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný se při této zátěži kapacita snížila na 111,3 mAh/g a zůstala zachována po celou dobu tohoto cyklování proudem 1 C, což znamená, že oproti prvnímu cyklu došlo k jejímu poklesu o 6,6 %. V dalším kroku byl použitý nabíjecí/vybíjecí proud opětovně zvýšen na 2 C. Při této zátěži došlo u obou testovaných katodových materiálů opětovně k poklesu dosažené kapacity. Kapacita při posledním z těchto pěti cyklů proudem 2 C u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný byla 105,2 mAh/g a u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný 101,2 mAh/g, tedy oproti prvnímu cyklu celého cyklování došlo k jejímu poklesu o 11,7 % respektive 12,2 %. Jako nejvyšší nabíjecí/vybíjecí proud bylo nastaveno 5 C. Při tomto zatížení došlo u obou katodových materiálů k poklesu kapacity na takřka totožnou hodnotu 82,7 mAh/g u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný a 82,6 mAh/g u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Avšak při dalším cyklování dosažené kapacity u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný postupně rostly, až na 86,4 mAh/g, což je kapacita, která je o 25,1 % nižší než kapacita při prvním cyklu celého cyklování. Oproti tomu u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný došlo u tohoto cyklování nejvyšším zatížením po dobu pěti cyklů k mírnému poklesu kapacity na 82,1 mAh/g, což je o 31 % nižší kapacita než při prvním cyklu celého cyklování. Po těchto pěti cyklech proudem 5 C byl proud po stejných krocích jako při jeho zvyšování snižován. Tím došlo k ověření, jak moc jsou schopny syntetizované katodové materiály návratu k původním hodnotám kapacity a zda nedošlo k jejich poškození při velké proudové zátěži. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný došlo při opětovném cyklování proudem 2 C, k návratu na hodnoty o něco vyšší, než při předchozím cyklování proudem 2 C a při posledním cyklu tohoto cyklování činila hodnota kapacity 101,8 mAh/g, což je hodnota o 11,8 % menší než kapacita z prvního cyklu celkového cyklování. U vzorku katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný byla kapacita, při posledním cyklu opětovného cyklování proudem 2 C rovna 103,4 mAh/g. Tato kapacita byla tedy nižší než při předchozím cyklování proudem 2 C a oproti kapacitě z prvního cyklu cyklování o 13,2 % menší. Při snížení proudu na 1 C došlo u obou materiálů opětovně k nárůstu kapacit, ale v obou případech byly tyto kapacity nižší, než při předchozím cyklování proudem 1 C. Kapacita dosažená při posledním cyklu opětovného cyklování proudem 1 C byla u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný rovna 106,9 mAh/g. Oproti prvnímu cyklu celkového cyklování poklesla tedy o 7,4 %. V případě materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný, byla tato kapacita rovna 109,7 mAh/g a oproti prvnímu cyklu celého cyklování poklesla o 7,9 %. Na posledních deset cyklů, bylo opětovně nastaveno cyklování proudem 0,5 C. U obou katodových materiálů, opětovně došlo, k navýšení dosažených kapacit, přičemž u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný se kapacita zvýšila jen nepatrně o 0,6 mAh/g. Během těchto

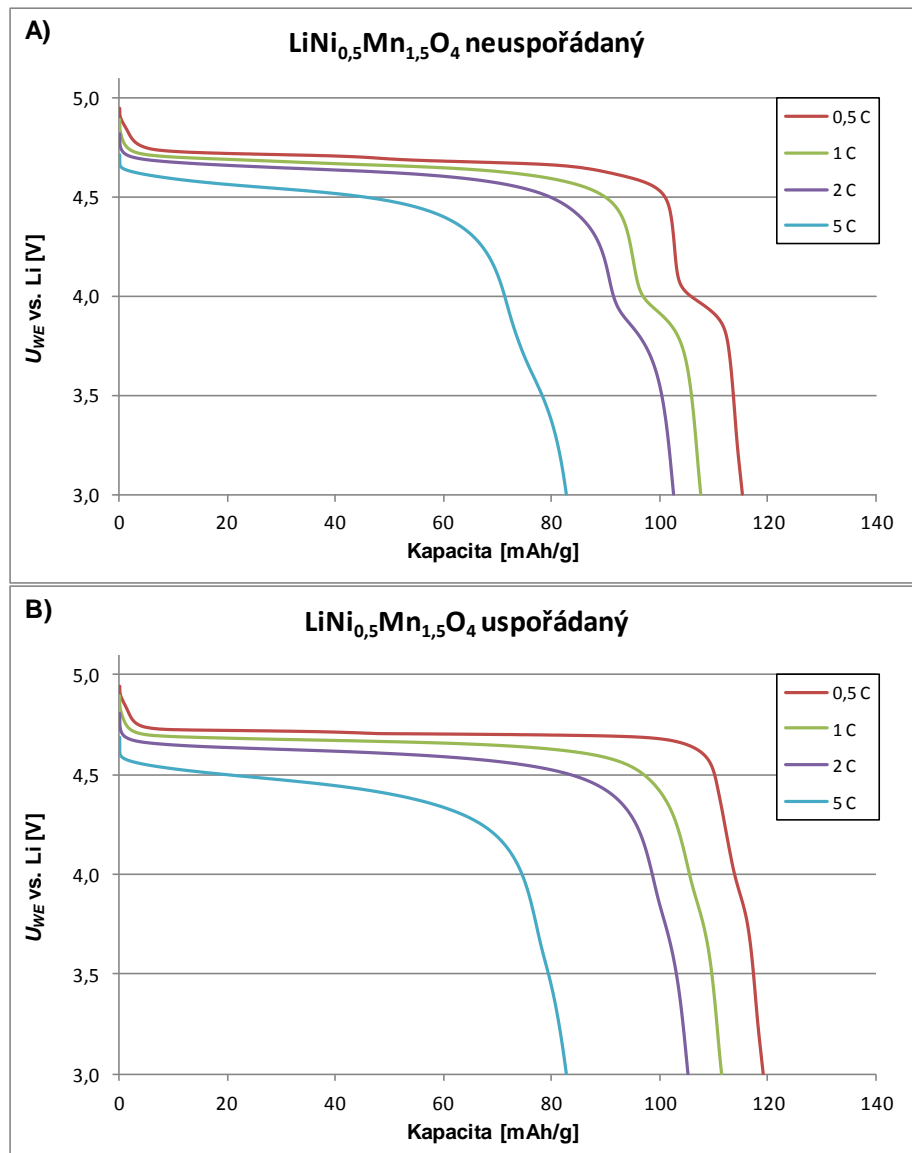
posledních deseti cyklů můžeme pozorovat, že kapacita katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, se postupně snižovala až na konečných 106,2 mAh/g, při posledním šedesátém pátém cyklu. Tato kapacita je tedy o 7,9 % nižší, než při prvním cyklu celého cyklování. Katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný se choval během posledních deseti cyklů proudem 0,5 C stabilněji a jeho kapacita v posledním cyklu byla 111,8 mAh/g, což odpovídá poklesu o 6,8 % oproti prvnému cyklu dlouhodobého cyklování. Z těchto dat lze odvodit, že pakliže by pokles kapacity pokračoval stejným tempem, jako během celého dlouhodobého cyklování, došlo by k 20 % poklesu kapacity po 164 cyklech u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný až po 212 cyklech. V případě, že bychom vycházeli z dat, získaných během posledních deseti cyklů proudem 0,5 C, kdy kapacita u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, během těchto cyklů poklesla o 1,2 % a u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný o 0,7 %, dojdeme k závěru, že k poklesu kapacity o 20 % by došlo po 173 cyklech u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný až po 293 cyklech.



Obr. 133: Kapacity materiálů  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný dosažené při dlouhodobém cyklování se změnami zatížení během cyklování.[103]

Na Obr. 134 můžeme dále pozorovat porovnání vybíjecích charakteristik obou syntetizovaných forem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Z průběhů je patrné, že katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný si při všech zatíženích zachovává typický průběh s menším vybíjecím platem na úrovni 4 V. Toto plato, se však s narůstajícím zatížením zmenšuje, až při zatížení proudem 5 C je velmi malé a průběh je takřka srovnatelný s průběhem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný viz Obr. 134 – A). Katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný si také při všech zatíženích zachovává svůj typický průběh s velmi stabilním a dlouhým vybíjecím platem na úrovni 4,7 V. Při nejvyšším zatížení u tohoto materiálu můžeme pozorovat vyšší pokles potenciálu vybíjecího plata, než v případě

katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, byť dosažené kapacity jsou u obou materiálu srovnatelné viz Obr. 134 – B).



Obr. 134: Porovnání vybíjecích křivek při různém zatížení; **A)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný  
**B)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný.

### **Shrnutí**

V rámci této kapitoly byl syntetizován a z elektrochemického hlediska charakterizován katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v obou jeho krystalografických formách, které se označují jako  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný. Pomocí SEM mikroskopie, byla pozorována struktura krystalů obou syntetizovaných materiálů. Z pozorování vyplynulo, že velikost částic je u obou materiálů stejná a částice tak v obou případech dosahují velikosti přibližně do 5  $\mu\text{m}$ . Díky stejné velikosti částic tak nemůže dojít k ovlivnění porovnávacího elektrochemického měření, díky rozdílné velikosti aktivní plochy obou syntetizovaných forem. Ze získaných elektrochemických analýz jsou jasně patrné rozdíly v chování obou forem tohoto katodového materiálu. Pomocí cyklické voltametrie bylo potvrzeno, že katodový materiál označovaný  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný neobsahuje téměř žádný mangan ve formě  $\text{Mn}^{3+}$ , což vede k zmišení píku oblasti okolo 4 V. Zmizení tohoto píku má za následek prodloužení vybíjecího plata při vyšším potenciálu, což bylo patrné, při porovnání vybíjecích charakteristik obou materiálů,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný. Tyto výsledky odpovídají teoretickým předpokladům i datům uvedeným odborné literatuře. Během dlouhodobého cyklování bylo prokázáno, že oba materiály se chovají velmi stabilně i při vyšším zatížení. Z výsledků cyklování při vyšším zatížení vyplynulo, že katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný zvládá lépe zatížení nejvyšším proudem 5 C a jeho pokles potenciálu vybíjecího plata je o něco nižší, než v případě katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný. Katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný však krom nejvyšší proudové zátěže dosahoval vždy vyšších kapacit a jeho celková stabilita při zatížení byla vyšší než u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Kombinace těchto výsledků stran stability, společně s delším a stabilnějším vybíjecím platem, tohoto materiálu dělají tento katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný zajímavý pro praktické použití.

#### 5.4.5 Dopování materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ pomocí Cr

Jednou z možností jak dosáhnout zlepšení jak elektrochemických tak fyzikálních vlastností katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  je jeho dopování. Jako dopující prvek byl v tomto případě vybrán chrom. Chrom patří stejně jako nikl a mangan do skupiny přechodových kovů a stejně jako tyto prvky se nachází ve čtvrté řadě periodické tabulky prvků. Atomový poloměr chromu je 166 pm, což je velmi blízké atomovým poloměrům manganu 161 pm a niklu 149 pm.[99] Díky tomu může dojít k dobrému začlenění chromu do struktury katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Další výhodou je, že chrom může nabývat velkého množství oxidačních stavů, což může přispět k elektrochemické reakci probíhající během cyklování katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

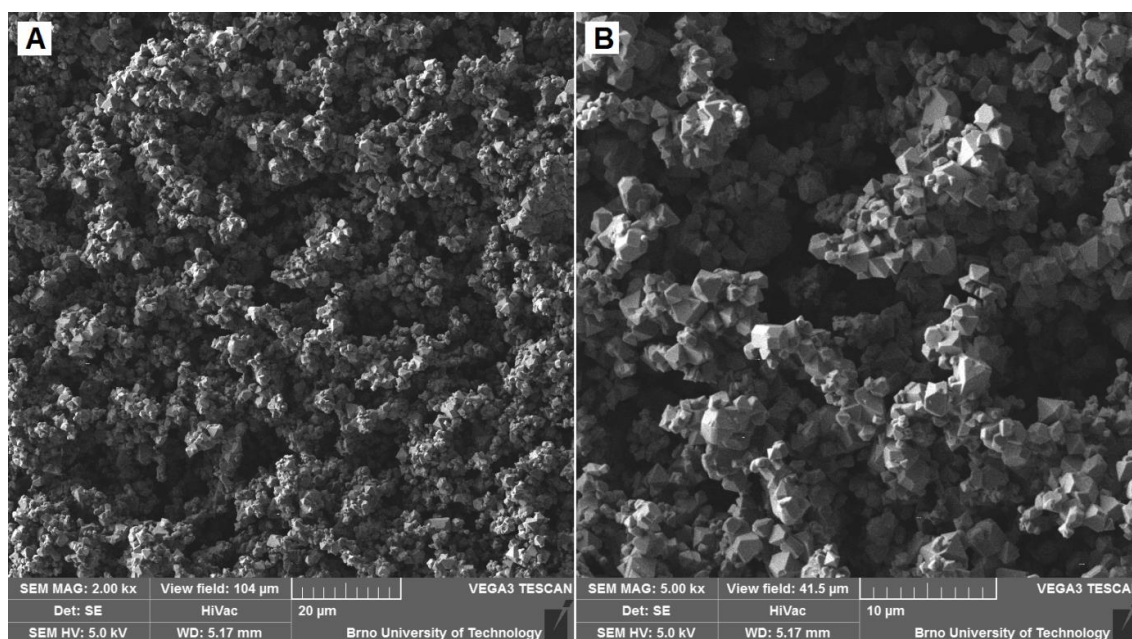
Jako cíl syntézy dopovaného katodového materiálu pomocí chromu, bylo zvoleno syntetizovat materiál, ve kterém bude část niklu nahrazena chromem a to materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Postup syntézy byl zvolen stejně jako v předchozí kapitole u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Výsledky dosažené při elektrochemické charakterizaci materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný budou také sloužit pro porovnání s výsledky měřeními u materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Postup syntézy a charakterizace vlastností katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl tedy následovný.

Jako prekurzory použité pro syntézu katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byly zvoleny  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitan lithný) a  $\text{MnCO}_3$  (uhličitan manganatý) a  $\text{NiO}_2$  (oxid nikelnatý) s velikostí částic pod 50 nm a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (oxid chromový). Tyto prekurzory byly naváženy v množství odpovídajícímu 0,02 mol a smíseny. Pro přípravu byl zvolen dvoustupňový žihací proces. V prvním kroku byly zvolené prekurzory společně rozemílány po dobu 4 h za účelem dostatečného zjemnění a promíchání směsi. V prvním žihacím kroku byla výsledná směs žihána při 600 °C po dobu 10 h. Druhým krokem bylo žihání při 900 °C po dobu 15 h. Rychlost chlazení byla v obou krocích nastavena na 0,1 °C/min. Z takto připraveného materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , byla následně namíchána ve vialce pomocí magnetické míchačky pasta, složená z rozpouštědla NMP, pojidla PVDF a uhlíku Super P. Hmotnostní poměr těchto látek byl – katodový materiál 80 %, Super P 10 %, PVDF 10 %. Výsledná pasta vzniklá po rozmíchání byla nanášena na Al folii s vysokou čistotou určenou pro proudové sběrače lithno-iontových akumulátorů. Před nanášením byla folie očištěna pomocí etylalkoholu a bezprašné papírové utěrky. Folie s nanášenou vrstvou byla následně vložena do sušárny, kde byla při teplotě 60 °C vysušena po dobu dvanácti hodin. Z potažené Al folie byly po vysušení vyseknuty disky o průměru 18 mm a následně zalisovány pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem 3200 kg/cm<sup>2</sup>. Po zalisování byly vytvořené elektrody vloženy do přechodové komory rukavicového boxu a zde byly ponechány ve vakuu na dosušení. Jednotlivé elektrody byly následně vloženy do elektrochemické měřicí cely El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:2 hm.), ve kterém byl rozpuštěn 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl nasáknut v separátoru ze skelné tkaniny.[101]



Syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl po svém syntetizování charakterizován pomocí řady fyzikálních metod, za účelem potvrzení správnosti syntézy a popisu jeho struktury. Pro popis jeho vlastností tak byla použita SEM mikroskopie, EDS spektroskopie, XRD spektroskopie, TGA analýza a XPS spektroskopie.

Pro elektrochemickou charakterizaci katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byla zvolena cyklická voltametrie a dlouhodobé galvanostatické cyklování při různých zatíženích. Cyklická voltametrie byla měřena v potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu a scan rate byl nastaven na 0,5 mV/s. Galvanostatické cyklování bylo provedeno ve stejném potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu. Byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti naneseného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování. V prvním kroku byl vzorek třicetkrát cyklován proudem 0,5 C. Po tomto cyklování, následovalo cyklování proudem 1 C po dobu pěti cyklů, pak pět cyklů proudem 2 C a pak naposledy pět cyklů proudem 5 C. Po tomto postupném navyšování proudu docházelo k jeho pozvolnému snižování. V prvním kroku byl proud snížen na 2 C po dobu pěti cyklů, následovně na 1 C opět po dobu pěti cyklů. Po těchto cyklech byl vybíjecí a nabíjecí proud vrácen na původní hodnotu 0,5 C a při tomto proudovém zatížení bylo provedeno deset cyklů.

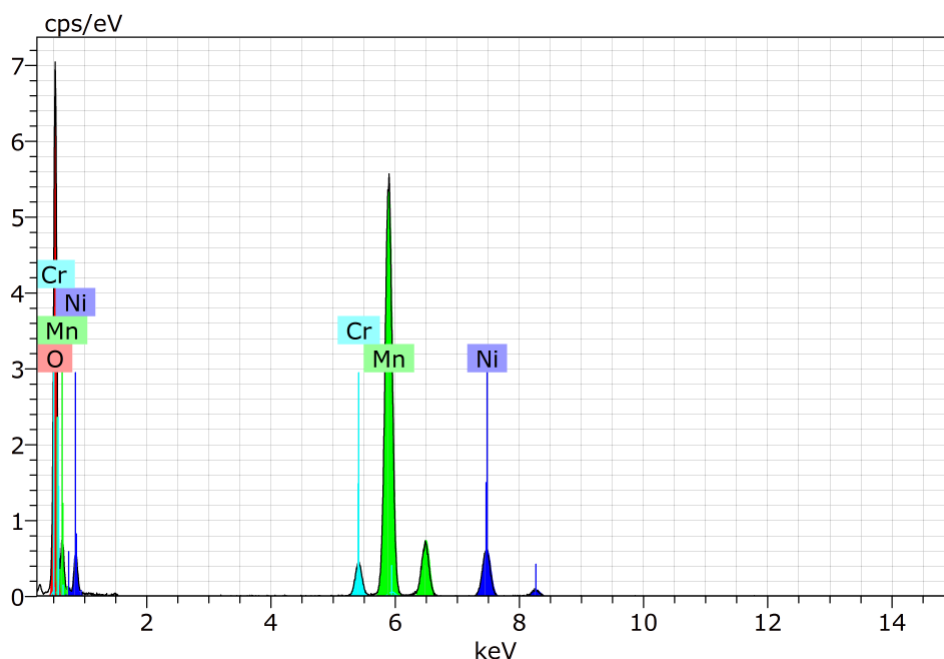


Obr. 135: SEM analýza katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ; **A)**  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zorné pole 104 µm, **B)**  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zorné pole 41,5 µm.

Na Obr. 135 vidíme obrázky struktury syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Jak je patrné již z Obr. 135 – A) je tento katodový materiál stejně jako katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  krystalický. Obr. 135 – A), zobrazuje studovaný materiál, v zorném poli 104 µm. Díky tomu můžeme vidět, že katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , je tvořen velkým množstvím krystalů, které na sebe ve shlučích navazují. Při bližším pozorování v zorném poli o velikosti 41,5 µm viz Obr. 135 – B) vidíme, že velikost

jednotlivých krystalů syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , nepřekračuje 5  $\mu\text{m}$ , stejně jako tomu bylo u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  viz předchozí kapitola. U obou pozorování bylo ke snímání použito sekundárních elektronů a urychlovací napětí 5 kV.

Další analýzou provedenou za účelem charakterizace syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , byla EDS spektroskopie. Spektrum získané z analyzovaného vzorku katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  je zobrazeno na Obr. 136. Z výsledku je patrné, že syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  je složen z manganu, niklu, chromu a kyslíku přesně dle požadavků. V Tab. 17 je pak uvedeno zastoupení jednotlivých prvků obsažených v analyzovaném materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Z výsledků vidíme, bereme-li jako referenční hodnotu množství manganu, že zastoupení jednotlivých prvků odpovídá přibližně požadavkům, tedy obsah chromu je přibližně čtyřikrát menší než obsah niklu a patnáctkrát menší než obsah manganu.

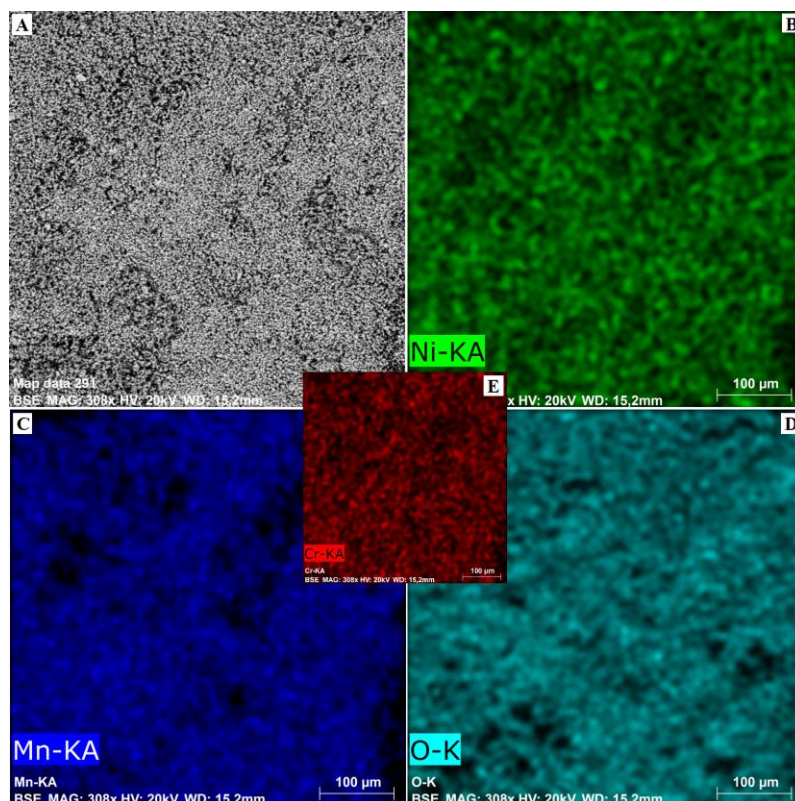


Obr. 136: EDS analýza katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

Tab. 17: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  určené pomocí EDS analýzy.

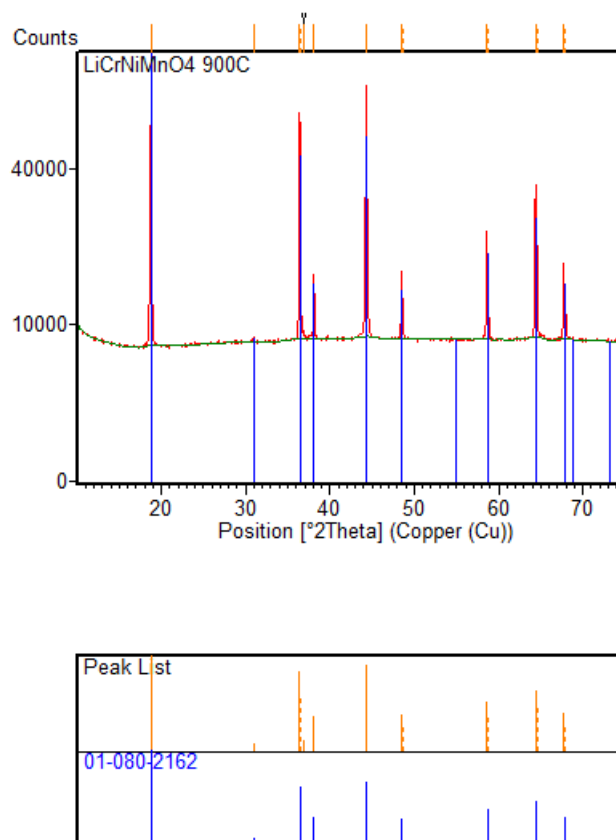
Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	31,07	60,94	8,91
Manganese	25	K-series	54,02	30,86	3,78
Nickel	28	K-series	11,74	6,28	0,90
Chromium	24	K-series	3,17	1,91	0,30
Total:			100,00	100,00	

Po této analýze byl materiál zkoumán i z pohledu plošného rozložení jednotlivých prvků v něm obsažených pomocí EDS mapování viz Obr. 137. Na Obr. 137 – A) vidíme oblast, ve které byla provedena analýza rozložení jednotlivých prvků. Pozorování bylo provedeno pomocí zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím 20 kV. Z Obr. 137 – B) až Obr. 137 – E) je patrné, že veškeré prvky obsažené v syntetizovaném katodovém materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  jsou rozloženy ve všech částicích rovnoměrně.



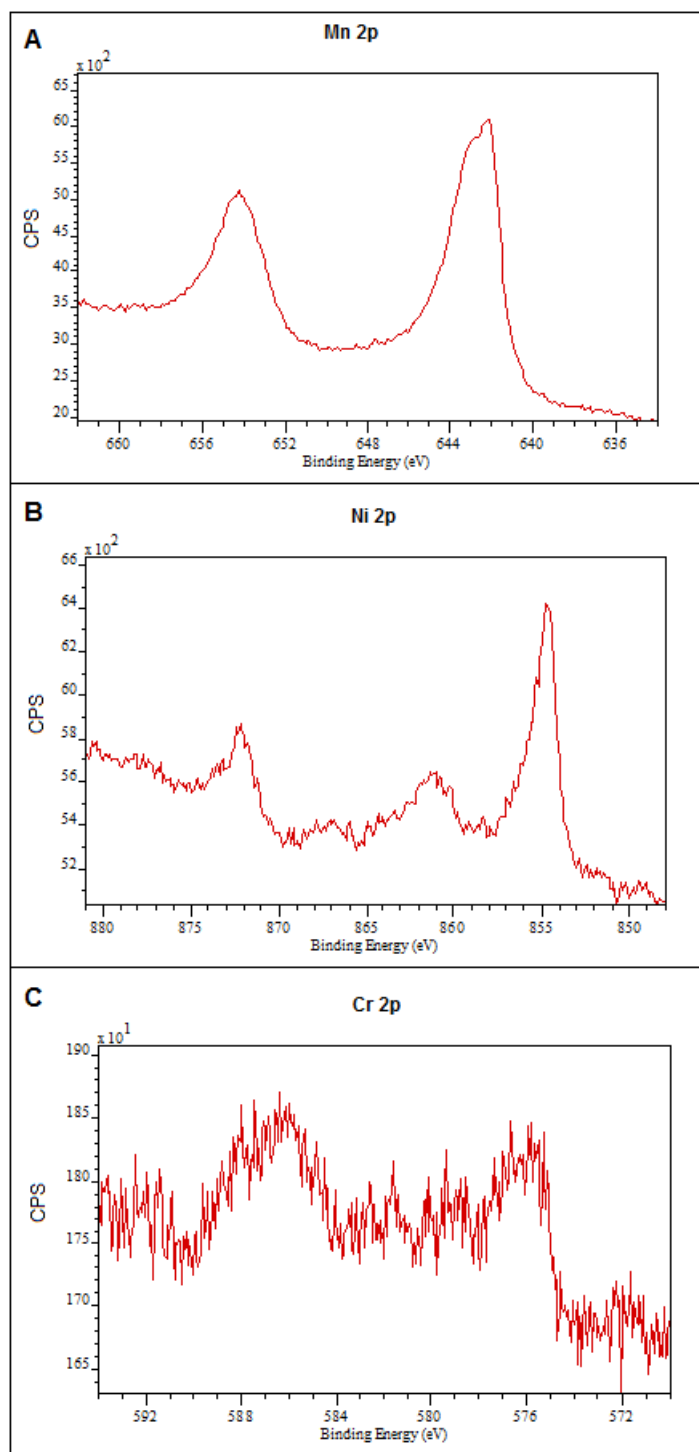
Obr. 137: Mapa s rozložením jednotlivých prvků obsažených v materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$   
**A)** Obrázek analyzované oblasti; **B)** Rozložení niklu v ploše, **C)** Rozložení manganu v ploše,  
**D)** Rozložení kyslíku v ploše, **E)** Rozložení chromu v ploše.[104]

Po EDS spektroskopii byl syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  analyzován pomocí XRD spektroskopie. Výsledné spektrum a jeho porovnání s referenčním spektrem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho neuspořádané formě, který byl určen, jako nejvíce shodný materiál je zobrazeno na Obr. 138. Tento výsledek koresponduje s faktem, že pro syntézu katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl použit stejný postup jako pro syntézu katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho neuspořádané formě. Současně se tento výsledek shoduje s teoretickými předpoklady a s daty získanými pomocí cyklické voltametrie, která bude následovat v dalším textu. Přímé porovnání spektra syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s referenčním spektrem pro materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  nebylo možné, jelikož není obsaženo v dostupné knihovně. XRD analýza byla provedena s použitím specifického záření  $\text{CuK}\alpha$ . Pro měření bylo použito kontinuální skenování v rozsahu úhlů  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $75^\circ$ . Velikost kroku byla nastavena na  $0,017^\circ$  a doba skenování jednoho uhlu na 200 sekund. Data byla vyhodnocena pomocí programu HighScope Plus.



Obr. 138: XRD analýza vzorku  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a porovnání píků s referenčním spektrem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  neuspořádaný (Fd3m) s označením 01-080-2162.

Další analýzou pomocí níž byl syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  zkoumán byla analýza pomocí XPS spektrometrie. Výsledná spektra jsou zobrazena na Obr. 139. Na Obr. 139 – A) a Obr. 139 – B) vidíme spektra Mn2p a Ni2p vypovídající o obsahu manganu a niklu, přičemž z pozice jednotlivých píku lze usoudit, že testovaný materiál obsahuje mangan a nikl převážně ve stavu  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ . Na Obr. 139 – C) pak můžeme vidět spektrum vypovídající o přítomnosti chromu, ten se dle pozice píku na 576 eV nachází v syntetizovaném materiálu ve stavu  $\text{Cr}^{3+}$ . [105]

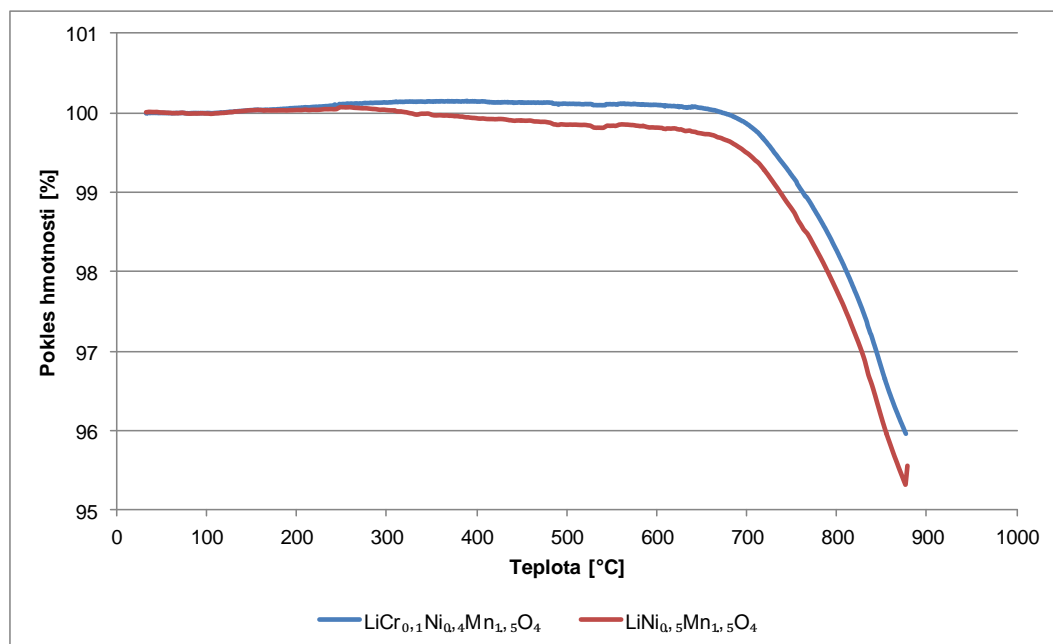


Obr. 139: XPS spektroskopie vzorku  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , **A)** Mn 2p, **B)** Ni 2p, **C)** Cr 2p.

Poslední analýzou pomocí níž byl syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  charakterizován byla TGA analýza. Při této analýze byl vzorek zahříván z pokojové teploty na  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , rychlost ohřevu byla nastavena na  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a ohřev probíhal v běžné atmosféře. Pokles hmotnosti v závislosti na rostoucí teplotě včetně porovnání se stabilitou katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  je zobrazen na Obr. 140. Z porovnání je patrné, že katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  se chová v dané oblasti stabilněji než katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Tento výsledek svědčí o tom, že přidání malého množství chromu vedlo

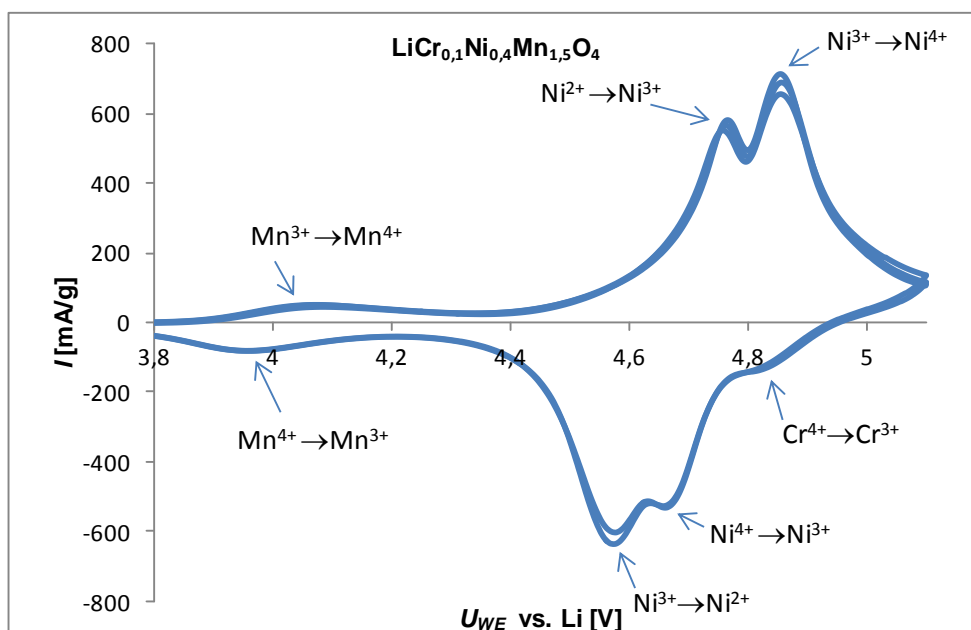


ke zpevnění syntetizované struktury a tím ke zvýšení stability při jejím vyšším zahřátí. Tento výsledek odpovídá výsledkům uvedeným v literatuře.[59]



Obr. 140: TGA analýza materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a porovnání s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

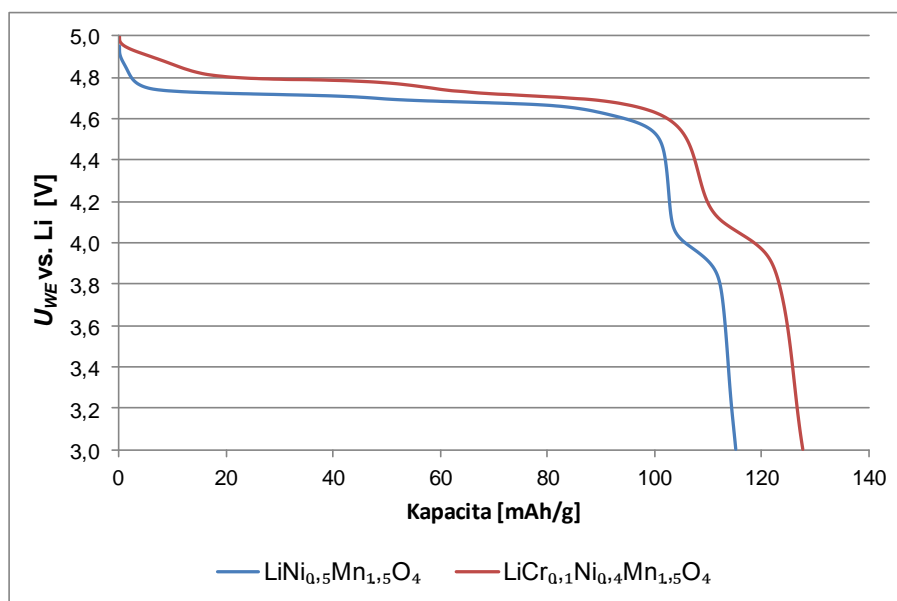
Po této řadě fyzikálních analýz, byl syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  charakterizován z hlediska jeho elektrochemických vlastností. První použitou elektrochemickou analýzou byla cyklická voltametrie. Výsledný voltamogram je zobrazený na Obr. 141. Stejně jako v případě materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný vidíme i zde oxidačně/redukční pík na úrovni 4 V, který vzniká při změně valence manganu z  $\text{Mn}^{3+}$  na  $\text{Mn}^{4+}$  a zpět. Jak při oxidaci tak při redukci je také velmi dobře patrný pík složený ze dvou samostatných píků, které jsou blízko sobě a jsou způsobeny postupnou oxidací a redukcí niklu z  $\text{Ni}^{2+}$  na  $\text{Ni}^{3+}$  a následně na  $\text{Ni}^{4+}$  a zpět. Rozestup těchto píků od sebe je větší, než v případě katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho neuspořádané formě a píky jsou tak více výrazné. Během redukce přibyl oproti katodovému materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  na úrovni 4,85 V nový pík. Tento pík je způsoben redukcí chromu z  $\text{Cr}^{4+}$  na  $\text{Cr}^{3+}$ . Tento pík je oproti předchozím píkům menší a proto při oxidaci není viditelný a je sloučen s píky vytvořenými díky postupné oxidaci niklu. Tento pík potvrzuje výsledek získaný pomocí XPS, kde byla přítomnost chromu v oxidačním stavu  $\text{Cr}^{3+}$  také prokázána.



Obr. 141: CV katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a změny valence probíhající během jeho cyklování při scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V. [104]

Po měření cyklické voltametrie bylo zahájeno dlouhodobé galvanostatické cyklování při různém zatížení. Pro lepší zhodnocení vlivu dopování chromem, jsou dosažené výsledky u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  srovnávány s výsledky měření katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Porovnání vybíjecích charakteristik z prvního cyklu dlouhodobého cyklování je zobrazeno na Obr. 142. Z porovnání je patrné, že katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  dosahuje nejen vyšší kapacity v tomto prvním cyklu, ale také že jeho potenciál vybíjecího plata je vyšší, než potenciál katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Tyto výsledky odpovídají datům získaným pomocí cyklické voltametrie, kdy přítomnost nového píku způsobeného dopováním chromem, vede k zvýšení potenciálu vybíjecího plata. Na vybíjecí charakteristice je také jasně patrné složení vybíjecího plata ze dvou, která na sebe navazují, to je výsledkem většího rozestupu píků, vzniklých díky postupné změně valence niklu. Dále vidíme, že stejně jako u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, došlo u materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  ke vzniku druhého vybíjecího plata na úrovni 4 V, což odpovídá výsledkům získaným pomocí cyklické voltametrie, kde je pík na úrovni 4 V jasně patrný, stejně jako u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný.

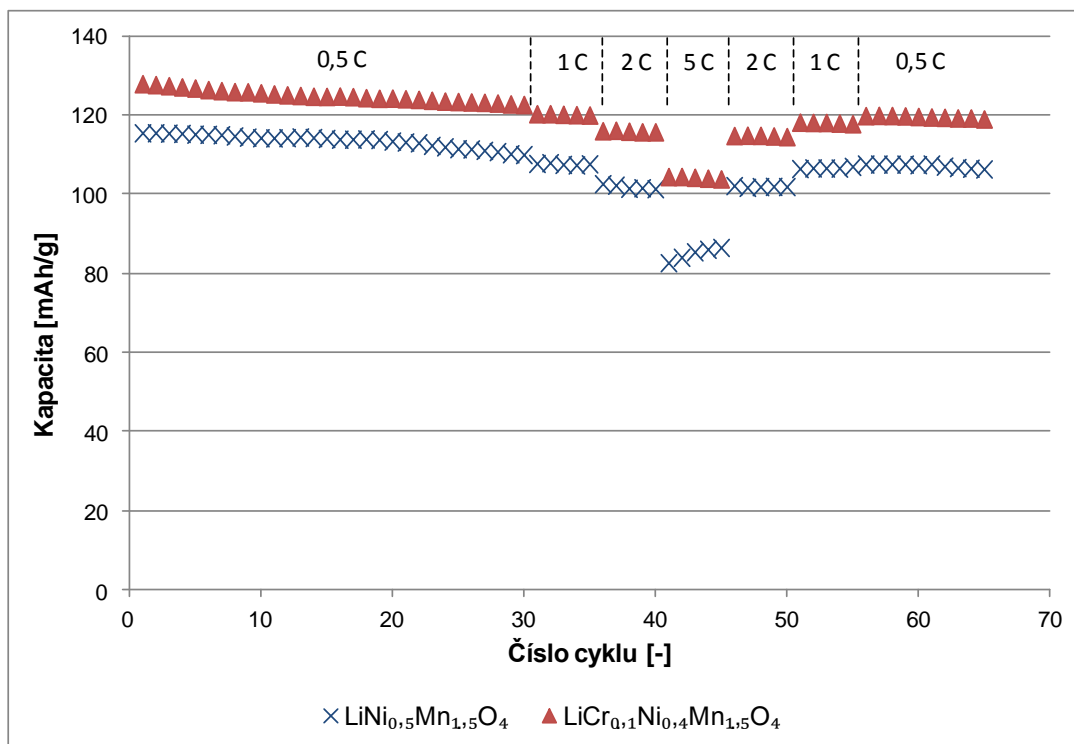




Obr. 142: Porovnání vybíjecích charakteristik katodových materiálů  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný z prvního cyklu cyklování proudem 0,5 C.

Na Obr. 143 vidíme dosažené kapacity během celého dlouhodobého cyklování u syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a jejich porovnání s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Již při prvním pohledu je patrné, že materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  dosahuje během celého dlouhodobého cyklování vyšších kapacit. Kapacita dosažená v prvním cyklu dlouhodobého cyklování byla u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  rovna 127,8 mAh/g oproti tomu kapacita dosažená katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný byla 115,4 mAh/g, tedy o více než 12 mAh/g nižší. Po uplynutí třiceti cyklů zatěžovacím proudem 0,5 C došlo u obou testovaných katodových materiálů k poklesu kapacity. Přičemž kapacita dosažená v posledním z třiceti cyklů byla u materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  rovna 122,5 mAh/g, tedy došlo k poklesu o 4,1 %. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný činil tento pokles 4,8 %. Po dobu dalších pěti cyklů, byl použitý proud zvýšen na 1 C. Při tomto zvýšení, došlo u obou materiálů k poklesu dosažených kapacit. V posledním z těchto pěti cyklů byla u materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  dosažena kapacita 119,9 mAh/g, což je kapacita o 6,2 % nižší v porovnání s kapacitou dosaženou v prvním cyklu dlouhodobého cyklování. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný kapacita poklesla o 6,8 % na 107,5 mAh/g. Oba dva materiály se při cyklování proudem 1 C, chovaly velmi stabilně, obdobně tomu bylo i při zvýšení proudu na 2 C, opětovně po dobu pěti cyklů. Při této změně zatížení opětovně došlo k poklesu kapacity u obou materiálů, avšak u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl tento pokles již znatelně menší a při posledním z těchto pěti cyklů proudem 2 C byla dosažena kapacita 115,6 mAh/g, což odpovídá poklesu o 9,5 % oproti prvnímu cyklu dlouhodobého cyklování. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný kapacita poklesla o 12,2 % na 101,2 mAh/g. Nejvyšším použitým zatížením byl proud 5 C opětovně po dobu pěti cyklů. Při tomto zvýšení proudu byl rozdíl v poklesu kapacity ještě výraznější, kdy v posledním cyklu při této zátěži byla dosažena kapacita u materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  rovna 103,7 mAh/g, což je hodnota o 18,8 % nižší než kapacita dosažená v prvním cyklu

tohoto dlouhodobého cyklování. Avšak u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, činil tento pokles 25,1 % a dosažená kapacita v posledním z pěti cyklů proudem 5 C, byla rovna 86,4 mAh/g. Po tomto cyklování následovalo pozvolné snižování použité zátěže s použitím stejného kroku jako při jejím zvyšování. Při tomto snižování zatížení, bylo zjištěno, že oba materiály se chovají velmi stabilně a vrací se na přibližně stejné hodnoty, jako při předchozím cyklování. Při snížení zatěžovacího proudu byla dosažena kapacita v posledním cyklu opětovného cyklování proudem 2 C u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  rovna 114,4 mAh/g. Tato hodnota je o 10,5 % nižší, než kapacita dosažená v prvním cyklu dlouhodobého cyklování. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný byla tato kapacita menší o 11,8 %. Při snížení proudu na 1 C došlo opětovně k nárůstu dosažených kapacit a u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byla v posledním cyklu tohoto opětovného cyklování proudem 1 C dosažena kapacita 117,7 mAh/g. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný byla tato kapacita 106,9 mAh/g. V posledním kroku, byl zatěžovací proud snížen na původních 0,5 C a při tomto nastavení, bylo provedeno posledních deset cyklů dlouhodobého cyklování. V posledním šedesátém pátém cyklu tak materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  dosáhl kapacity 118,9 mAh/g, což odpovídá poklesu o 7,0 % za celou dobu tohoto cyklování. U materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, bylo dosaženo v posledním cyklu kapacity 106,2 mAh/g, což odpovídá poklesu o 7,9 %. V případě, že bychom vycházeli, z těchto hodnot, k poklesu kapacity o 20 % by u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný došlo po 164 cyklech a u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , by k tomuto poklesu došlo po 186 cyklech. Pakliže by se vycházelo, z poklesu kapacity, během posledních deseti cyklů proudem 0,5 C, kde u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , klesala kapacita rychlostí 0,07 % za cyklus, k poklesu kapacity o 20 % by došlo až po 287 cyklech. U katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, kapacita během posledních deseti cyklů klesala rychlostí 0,116 % za cyklus, tedy k poklesu kapacity o 20 % by došlo po 173 cyklech.



Obr. 143: Kapacity materiálů  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný dosažené při dlouhodobém cyklování se změnami zatížení během cyklování.

### Shrnutí

Tato kapitola byla zaměřena na syntézu a charakterizaci chromem dopovaného katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Pomocí SEM mikroskopu bylo prokázáno, že syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , má krystalickou strukturu obdobně jako katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Velikost krystalů se pohybovala obdobně jako u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  do 5  $\mu\text{m}$ . EDS analýza prokázala přítomnost všech požadovaných prvků tedy chromu, niklu, manganu a kyslíku. Tyto prvky jsou dle výsledků získaných pomocí EDS mapování rovnoměrně rozprostřeny v syntetizovaném materiálu, což potvrzuje kvalitu syntézy. Na tuto analýzu navazují i výsledky získané pomocí XRD spektroskopie a XPS spektroskopie. Pomocí XRD spektroskopie, byla prokázána krystalická struktura tohoto materiálu, což je patrné díky získání jasně formovaných píků, které se shodují s referenčním spektrem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , v jeho neuspořádané formě. Spektrum katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , dopovaného chromem, nebylo obsaženo v přístupné databázi a z toho důvodu nebylo možné jej s měřeným spektrem porovnat. Pomocí XPS spektroskopie byla opětovně prokázána přítomnost požadovaných prvků a bylo dále prokázáno, že chrom se ve struktuře nachází v oxidačním stavu  $\text{Cr}^{3+}$ . Poslední provedenou fyzikální analýzou byla TGA analýza pomocí níž bylo zjištěno, že materiál dopovaný chromem se chová stabilněji než čistý katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Toto zjištění odpovídá teoretickým předpokladům, kdy bylo prokázáno, že vazba mezi kyslíkem a chromem je pevnější než vazba mezi kyslíkem a manganem, což vede po přidání chromu do struktury katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , ke zpevnění struktury tohoto materiálu, což se

projeví vyšší teplotní stabilitou. Na fyzikální analýzy, navazovala řada elektrochemických analýz, během nichž byl katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  testován pomocí cyklické voltametrie a pak pomocí galvanostatického cyklování, kde byl hodnocen z pohledu jeho dlouhodobé stability a z pohledu jeho stability při vysokém zatížení. Pomocí cyklické voltametrie bylo prokázáno, že přítomnost chromu vede ke vzniku dalšího oxidačně/redukčního píku přičemž pomocí cyklické voltametrie byl pozorován pouze redukční pík na úrovni 4,85 V, jelikož oxidační pík je schován, v mohutném píku vzniklém díky přítomnosti niklu. Tento oxidačně/redukční pík vzniká dle teorie díky změně valence z  $\text{Cr}^{3+}$  na  $\text{Cr}^{4+}$  a zpět, což koresponduje s faktem, že přítomnost chromu v oxidačním stavu  $\text{Cr}^{3+}$  byla prokázána pomocí XPS spektroskopie. Pozice ostatních píků, jsou velmi podobné jako u materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, tedy jsou viditelné dva na sebe navazující píky na vysokém potenciálu vzniklé díky přítomnosti niklu a jeden pík na úrovni 4 V. Tomu odpovídá i samotný průběh vybíjecí charakteristiky, kdy vidíme, že vysokonapěťové plato je stejně jako u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný složeno ze dvou na sebe navazujících schodů. U katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  je však vybíjecí plato přibližně o 0,1 V výše než, v případě čistého katodového materiálu, což je způsobeno přítomností chromu a jeho vysokonapěťového píku. Při porovnání dosažených kapacit a stability během dlouhodobého cyklování, bylo prokázáno, že katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  dosahuje vyšších kapacit a je stabilnější, především při vyšším proudovém zatížení, než čistý katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Bylo tedy jasně prokázáno, že přidáním chromu do struktury katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , došlo ke zlepšení stability samotného katodového materiálu, což vedlo při elektrochemických analýzách k zlepšení jeho stability, především při vyšším proudovém zatížení, kdy je materiál silně strukturálně zatěžován. Z výsledků tedy plyne, že přidáním chromu došlo nejen k zvýšení stability a kapacity, ale i k navýšení již tak vysokého potenciálu vybíjecího plata, což ve výsledku vede k výraznějšímu zvýšení výkonu, který akumulátor může poskytnout.

#### 5.4.6 Studium vlivu použitých elektrolytů na vlastnosti vysokonapěťových katodových materiálů

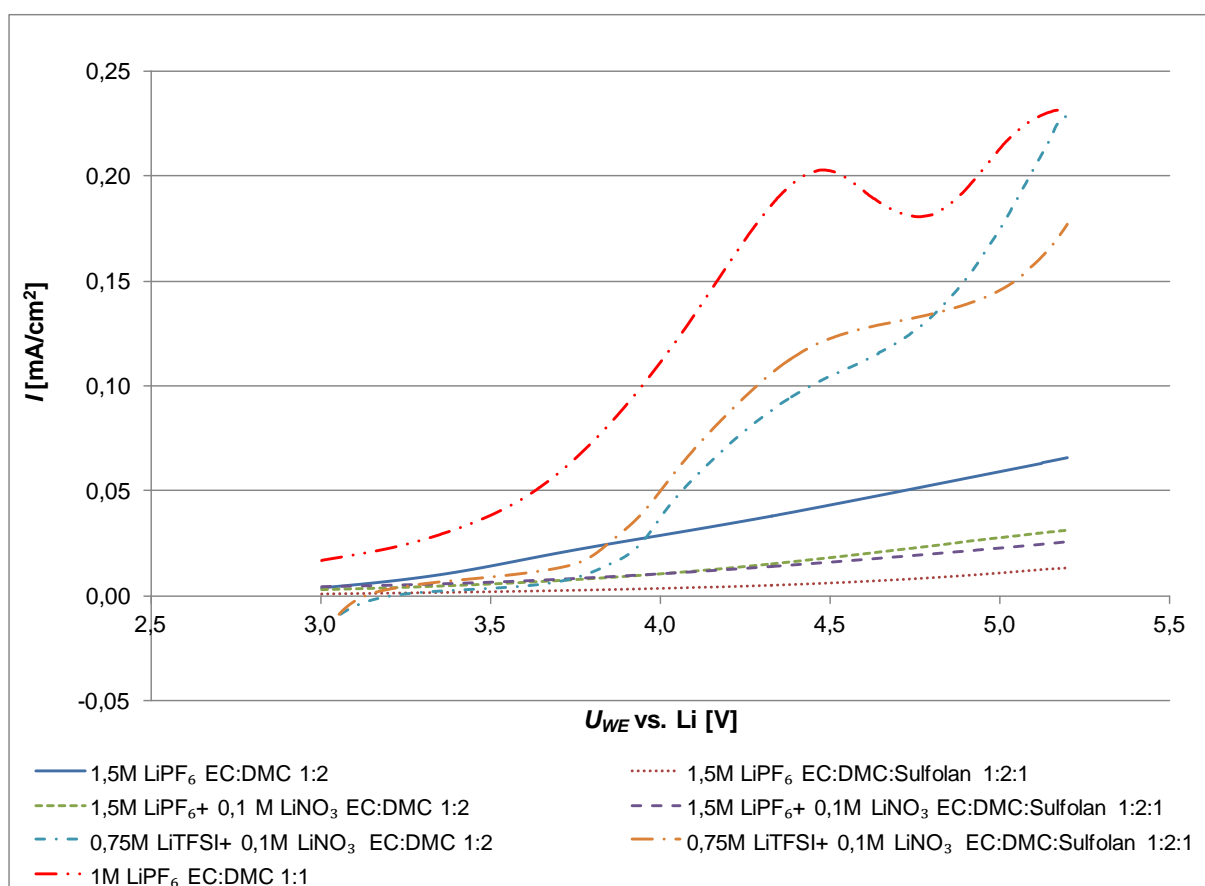
Jedním z nejzásadnějších problémů, který se váže na všechny druhy vysokonapěťových katodových materiálů, je nestabilita elektrolytu, který je při potenciálech překračujících 4,5 V nestabilní, což vede k jeho rozkladu a postupnému zhoršování parametrů akumulátoru. Z tohoto důvodu je třeba nahlížet na problematiku vysokonapěťových akumulátorů nejen z pohledu katodových materiálů, ale z pohledu celého systému. Z tohoto důvodu se tato kapitola zaměřila nejen na problematiku elektrodových hmot, jako veškeré předchozí kapitoly této práce, ale i na problematiku součinnosti katodového materiálu s určitými typy elektrolytů.

Jako materiály použité pro testování byly zvoleny dva typy katodových materiálů charakterizované v předchozích kapitolách a to  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a jeho modifikace  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Oby tyto katodové materiály, byly syntetizovány pomocí dvoustupňové syntézy, metodou reakce z pevné fáze, jejíž podrobný postup je uveden v předchozích kapitolách, stejně jako postup přípravy elektrod. Z tohoto důvodu nebude v této kapitole již podrobně popisován. Jako rozpouštědla, určená k přípravě elektrolytů, byly v této kapitole zvoleny EC (etylen karbonát), DMC (dymethyl karbonát) a Sulfolan (Tetrahydrothiophene 1,1-dioxide). EC a DMC jsou běžně používaná rozpouštědla a Sulfolan byl zvolen z důvodu jeho vyšší teplotní stability a z důvodu jeho předpokládané vyšší stability při vyšším potenciálu.[106] Jako soli byly zvoleny  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiNO}_3$  (Dusičnan lithný) a LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide). Sůl  $\text{LiPF}_6$  je standardně používanou lithnou solí, při výrobě elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory. Sůl  $\text{LiNO}_3$  byla zvolena s předpokladem, že při jejím přidání do směsi dojde k zvýšení stability elektrolytu, jelikož v několika člancích byl prokázán její pozitivní vliv na tvorbu stabilní SEI vrstvy na povrchu anody. [107] LiTFSI je používáno jako stabilní sůl u Li-S baterií a v této kapitole byla zvolena pro ověření její stability v systému s těmito typy vysokonapěťových katod. [74]

Postup přípravy elektrochemických testovacích cel byl obdobný jako v předchozích kapitolách. Jednotlivé elektrody s daným typem katodového materiálu byly vloženy do elektrochemické měřicí cely EI-Cell<sup>®</sup> ECC-STD, sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun, případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk. Jako elektrolyty byly použity 1 mol/l  $\text{LiPF}_6$  v EC:DMC 1:1 hm, 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  v EC:DMC 1:2 hm, 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  v EC:DMC 1:2 hm, 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  v EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm, 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  v EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm, 0,75 mol/l LiTFSI + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  v EC:DMC 1:2 hm a 0,75 mol/l LiTFSI + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  v EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm. Zvolený elektrolyt byl napuštěn v separátoru ze skelné tkaniny. V následujících grafech bude molarita elektrolytů z důvodu zkrácení délky popisků označována velkým písmenem M.

V prvním kroku byly zvolené elektrolyty testovány pomocí voltametrie s lineárním skenem LSV. Pro toto měření bylo nastaveno potenciálové okno od 3,0 do 5,2 V proti lithiu. Scan rate byl nastavena na 5 mV/s a 1 mV/s. Cella byla sestavena s lithiem na straně proti elektrode a jako pracovní elektroda byl použit hliníkový disk. Hliník byl zvolen, protože je používán jako proudový sběrač, pro katodové materiály lithno-iontových akumulátorů

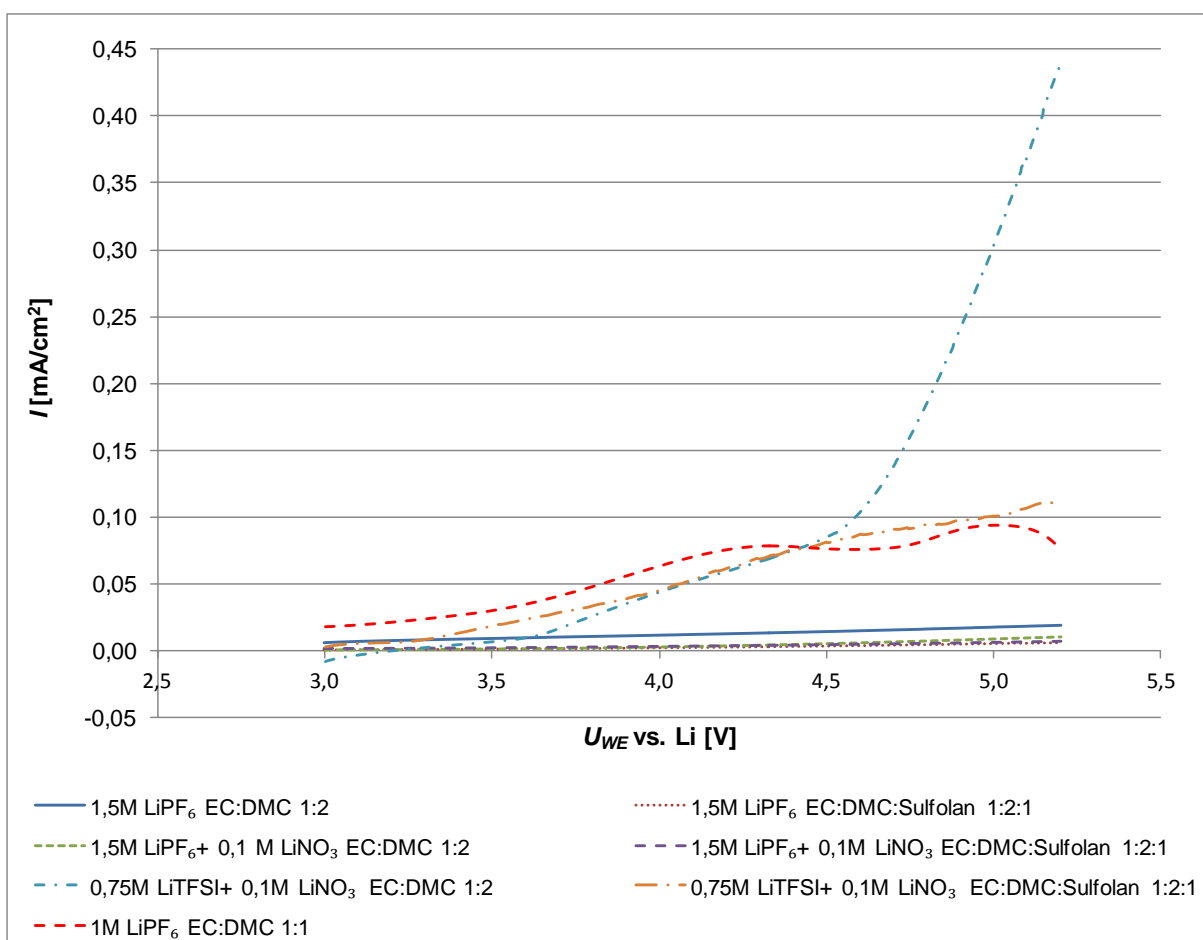
a na rozdíl od katodového materiálu, nebude vstupovat do děje a znejasňovat výsledky měření. Po tomto měření, následovalo měření zvolených elektrolytů, již v kombinaci s katodovými materiály. Jako metoda testování stability elektrolytu v kombinaci s katodovým materiálem bylo zvoleno galvanostatické cyklování. Galvanostatické cyklování bylo provedeno v potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu. Byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti naneseného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování. V prvním kroku byl vzorek desetkrát cyklován proudem 0,5 C. Po tomto cyklování, následovalo cyklování proudem 1 C podobu pěti cyklů, pak pět cyklů proudem 2 C a pak naposledy pět cyklů proudem 5 C. Po tomto postupném navyšování proudu docházelo k jeho pozvolnému snižování. V prvním kroku byl proud snížen na 2 C po dobu pěti cyklů, následovně na 1 C opět po dobu pěti cyklů. Po těchto cyklech byl vybíjecí a nabíjecí proud vrácen na původní hodnotu 0,5 C a bylo provedeno pět cyklů. Po tomto cyklování byla celá vložena do sušárny vyhřáté na 50 °C a po třiceti minutách temperování, bylo opětovně zahájeno cyklování proudem 0,5 C, po dobu deseti cyklů, při této vysoké teplotě.[104]



Obr. 144: Průběhy získané pomocí LSV pro různé typy elektrolytů při použitím scan rate 5 mV/s.[104]

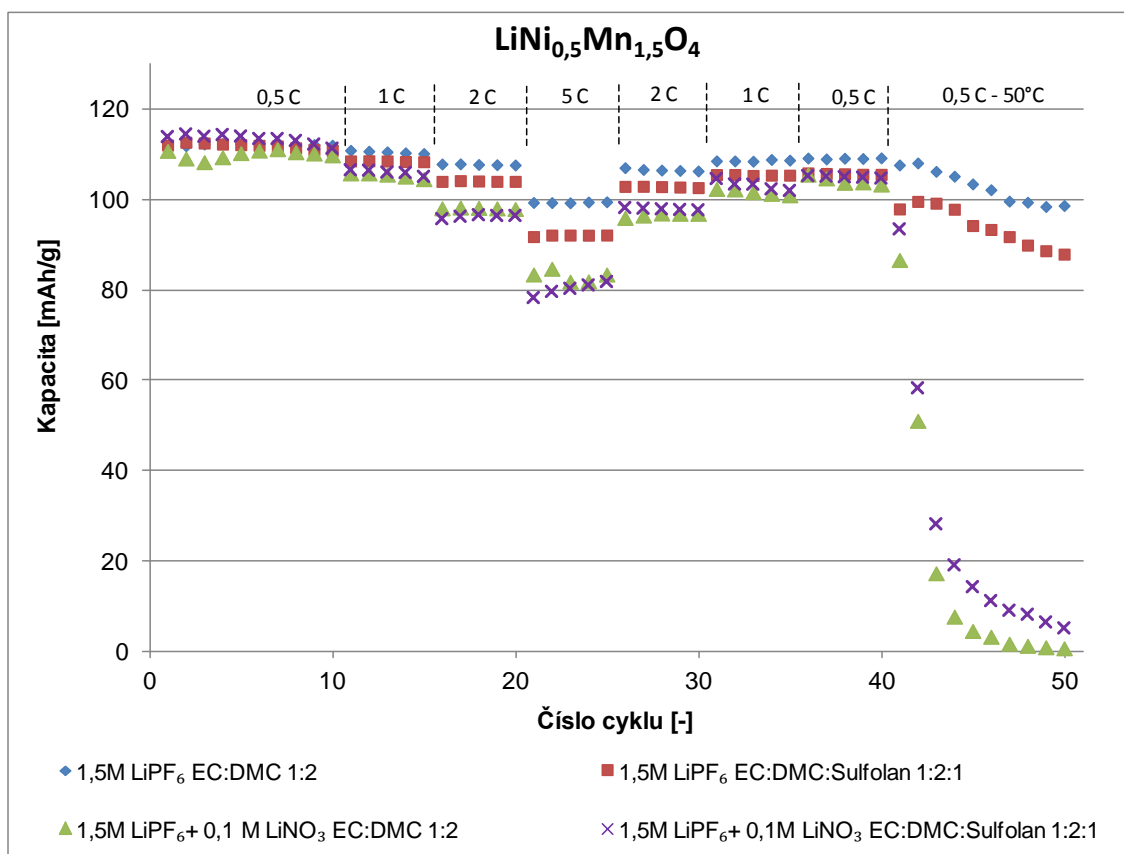
Při porovnání křivek na Obr. 144 je patrné, že dochází k rozkladu elektrolytů se solemi LiTFSI a LiNO<sub>3</sub> při překročení 3,7 V. Z ostatních elektrolytů vykazoval nižší stabilitu elektrolyt 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2. Po přidání soli LiNO<sub>3</sub> došlo u tohoto elektrolytu

k nárůstu stability a ta se ještě zvýšila po přidání Sulfolanu. Jako nejstabilnější se jevil elektrolyt 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1. Na Obr. 145 je zobrazena LSV při rychlosti skenu 1 mV/s. Z těchto grafů je patrné, že nejnižší stabilitu vykazovaly opět elektrolyty se směsí solí LiTFSI a LiNO<sub>3</sub>. Opětovně jako u předchozího měření bylo po přidání soli LiNO<sub>3</sub> do elektrolytu 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2 zjištěno zvýšení stability a jako nejstabilnější elektrolyt se jeví opětovně 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1. Z dalšího měření vlastností katodových materiálů s jednotlivými elektrolyty byly elektrolyty se směsí solí LiTFSI a LiNO<sub>3</sub> díky svojí vysoké nestabilitě vyřazeny. Obdobnou nestabilitu v oblasti nad 4 V vykazoval i běžně používaný elektrolyt 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:1, což je patrné při obou rychlostech skenování. Z tohoto důvodu, byl běžný elektrolyt 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:1 z dalšího měření také vyloučen.[104]



Obr. 145: Průběhy získané pomocí LSV pro různé typy elektrolytů při použitím scan rate 1 mV/s.[104]

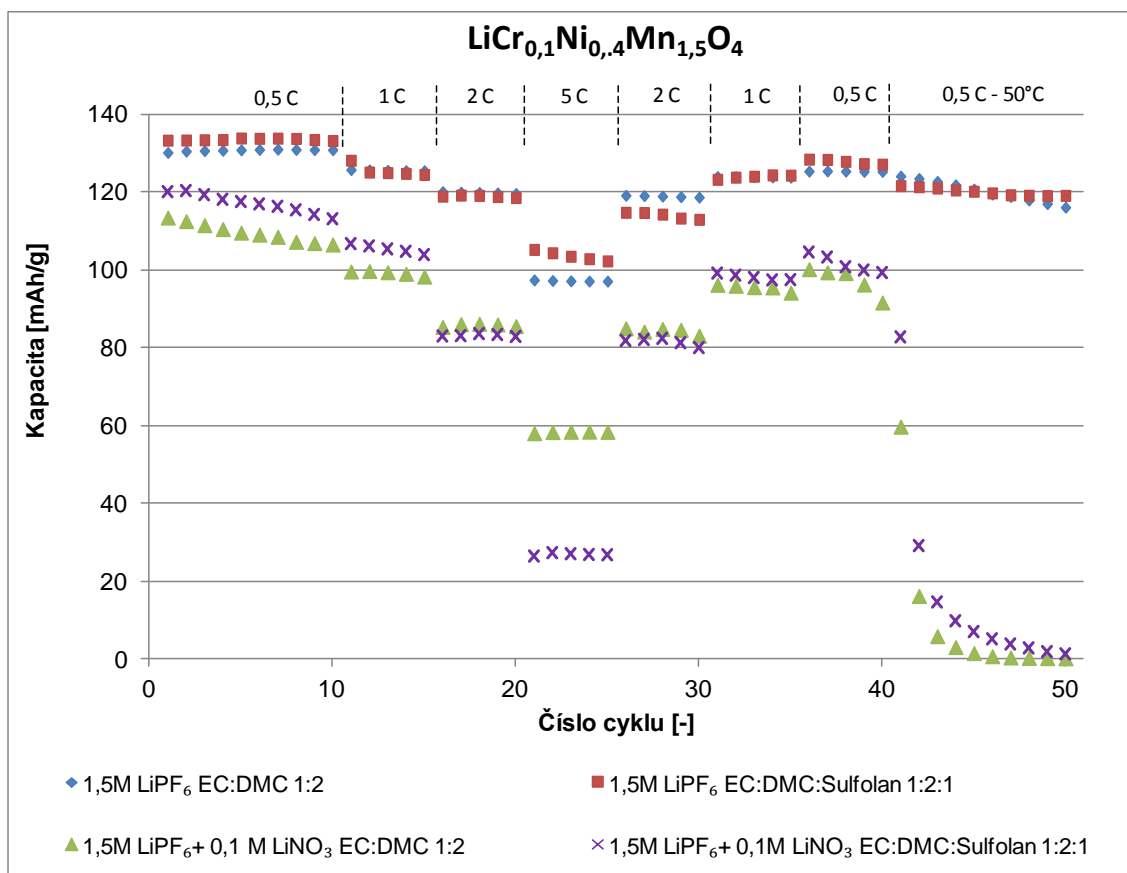




Obr. 146: Srovnání změn kapacity během dlouhodobého cyklování v závislosti na zatížení a změně teploty u katodového materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> s různými elektrolyty.[104]

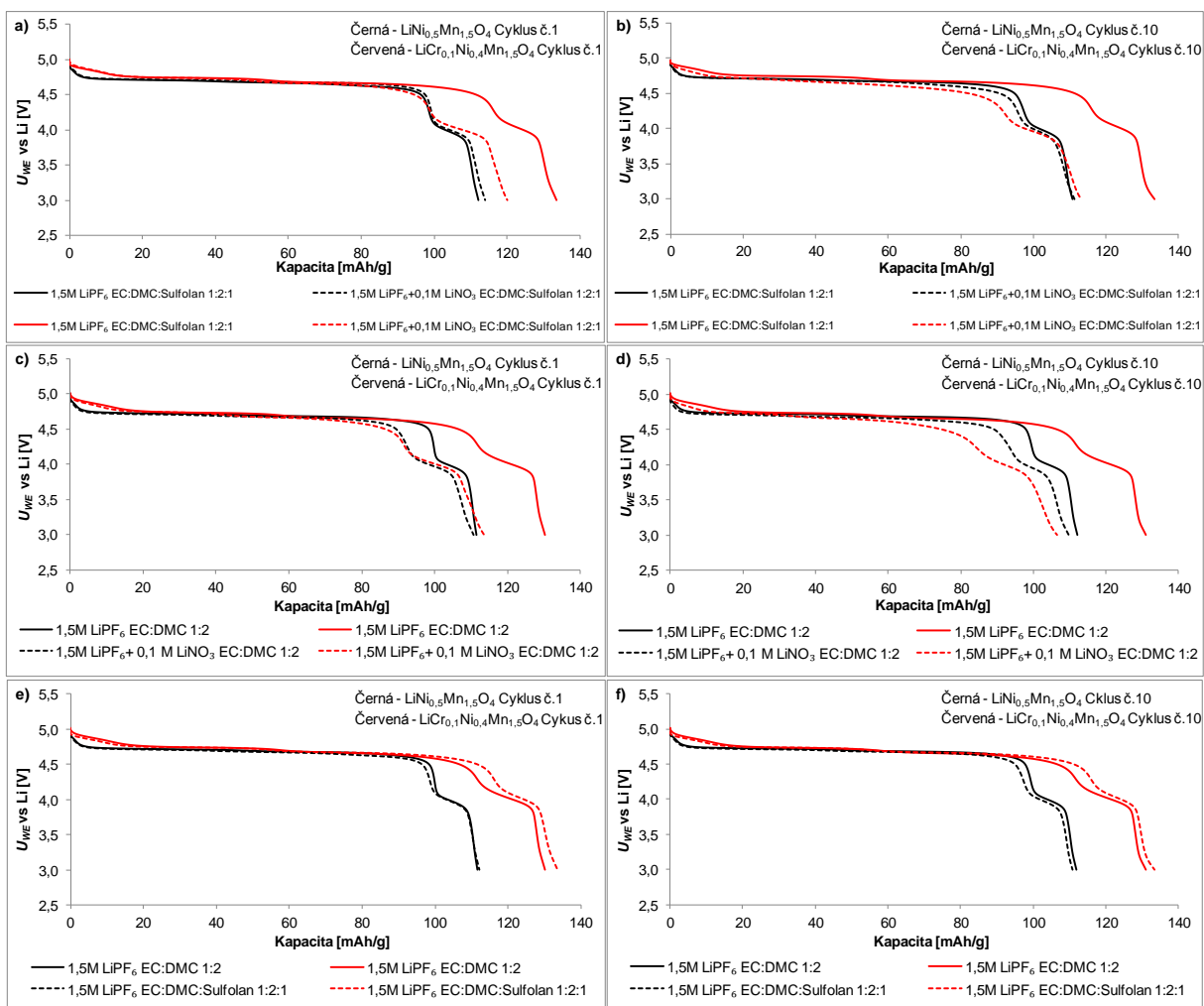
Na Obr. 146 je zobrazeno cyklování materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> v kombinaci s různými elektrolyty při různém zatížení. Během prvních deseti cyklů při zatížení 0,5 C je patrné, že všechny čtyři materiály dosahují obdobné kapacity okolo 112 mAh/g a jako nejstabilnější se jeví vzorek s elektrolytem 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2, který po deseti cyklech dosahuje 100,5 % kapacity z prvního cyklu. Jako nejméně stabilní pak vzorek s elektrolytem 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> + 0,1 mol/l LiNO<sub>3</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, který po deseti cyklech ztratil 2,3 % ze svojí kapacity z prvního cyklu. Při dalším cyklování, při vyšších zatíženích, až do 5 C, jsou patrné různé poklesy kapacity u katodového materiálu s jednotlivými elektrolyty. Jako nejstabilnější se jeví materiál LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> s elektrolytem 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2, který na konci cyklování při 5 C dosahuje 89,2 % z kapacity při prvním cyklu tedy 99,5 mAh/g následován vzorkem s elektrolytem 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, který dosáhl 82,2 % kapacity tedy 92,1 mAh/g. Porovnáme-li tyto výsledky s výsledky, které byly reportovány v článku [108] vidíme, že bylo dosaženo vyšší kapacity a stability při cyklování, než v případě využití standardního elektrolytu 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC (1:1) a i lepších výsledků než v případě využití soli LiBOB (bis(oxalato)boritan lithný). Obdobné výsledky vidíme při porovnání s článkem [109], v tomto článku autor reportuje opětovně nižší kapacitu, při všech testovaných zatíženích v případě využití standardního elektrolytu 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC (1:1). V tomto článku autor také reportuje, zvýšení dosažených kapacit v případě využití elektrolytu s přídavkem Sulfolanu, ale dosažená kapacita a stabilita je opětovně nižší, než které bylo dosaženo při tomto měření. Nejvyšší pokles během mého

měření byl zaznamenán u materiálu s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, který na konci cyklování při 5 C dosahoval 72,8 % kapacity z prvního cyklu tedy 81,8 mAh/g. Následovalo opětovné snižování zatížení znovu, až na hodnotu 0,5 C. Při tomto zatížení bylo provedeno pět nabíjecích a vybíjecích cyklů a následovalo cyklování při teplotě 50 °C. Při posledním cyklu proudem 0,5 C, při pokojové teplotě dosahoval nejvyšších kapacit katodový materiál s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2, který po čtyřiceti cyklech při různém zatížení ztratil 2,1 % z kapacity při prvním cyklu. Následoval vzorek s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, který oproti prvnímu cyklu ztratil 5,8 % kapacity. Nejvyšší pokles byl zaznamenán u vzorku s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, jehož kapacita poklesla o 8,1 %. Během cyklování při teplotě 50 °C, je u všech vzorků patrný pokles kapacity, který je u materiálů s elektrolytem obsahujícím  $\text{LiNO}_3$  velmi razantní a zcela prakticky přestává pracovat. Nejstabilněji se choval materiál s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2 u něhož je pokles kapacity pozvolný a od šestého cyklu dochází k stabilizaci kapacity. Na konci cyklování, došlo u tohoto vzorku k poklesu kapacity na hodnotu 88,5 % kapacity z prvního cyklu tedy 98,7 mAh/g. Obdobný průběh mělo i cyklování u vzorku s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, který dosahoval o něco nižších kapacit a kapacita na konci cyklování, při 50 °C byla rovna 78,4 % kapacity z prvního cyklu tedy 87,9 mAh/g.[104]



Obr. 147: Srovnání změn kapacity během dlouhodobého cyklování v závislosti na zatížení a změně teploty u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s různými elektrolyty.[104]

Na Obr. 147 je zobrazeno cyklování materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , v kombinaci s různými elektrolyty, při různém zatížení, obdobě jako v případě materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  vykazoval během prvních deseti cyklů obdobné, nebo vyšší kapacity než  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Kapacita se pohybovala okolo 130 mAh/g, v případě vzorků, u nichž elektrolyt neobsahoval sůl  $\text{LiNO}_3$ . Elektrolyty, které obsahovaly sůl  $\text{LiNO}_3$  vykazovali během prvních deseti cyklů kapacitu mezi 110 a 120 mAh/g. Nejvíce stabilně, se během prvních deseti cyklů, choval katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2, který vykazoval vyšší kapacitu než na začátku cyklování a to 130,9 mAh/g oproti 130,2 mAh/g. Dále se velmi stabilně během prvních deseti cyklů choval i katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, u kterého došlo k poklesu o 0,1 % na 133,2 mAh/g. Nejvyšší pokles vykazoval katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  EC:DMC 1:2, kdy došlo po prvních deseti cyklech k poklesu o 6,1 %. Opětovně následovalo cyklování při různém zatížení, až do 5 C. Během zvyšování zatížení docházelo k poklesu kapacity. Při tomto zvyšování zatížení byl nejvíce stabilní vzorek s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1. Po pěti cyklech při nejvyšším zatížení 5 C dosáhl katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 kapacity 102,3 mAh/g, což odpovídá 76,7 % kapacity z prvního cyklu dlouhodobého cyklování. Oproti tomu nejvyšší pokles kapacity, vykazoval materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, jehož kapacita v posledním cyklu, při nejvyšším zatížení proudem 5 C byla 26,3 mAh/g. Tato hodnota odpovídá 22,2 % kapacity z prvního cyklu celého cyklování. Při opětovném snižování zatížení zpět na 0,5 C, dosáhla nejvyšší kapacity kombinace katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1, jež na konci opětovného cyklování proudem 0,5 C dosáhla kapacity 127,2 mAh/g. To odpovídá poklesu o 4,6 %, oproti prvnímu cyklu dlouhodobého cyklování. Velmi stabilní byla také kombinace katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2, u které pokles po opětovném cyklování proudem 0,5 C činil 3,8 % oproti prvnímu cyklu dlouhodobého cyklování. Po opětovném cyklování proudem 0,5 C, následovalo deset cyklů se stejným zatížením, ale při 50 °C. Během těchto cyklů došlo k prudkému poklesu kapacity u všech elektrod s elektrolytem obsahujícím  $\text{LiNO}_3$ . Tento pokles je tedy obdobný, jako v případě testování elektrolytů s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Nejméně razantní byl pokles u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolane 1:2:1 a 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2. Při jejich vzájemném porovnání zjistíme, že kombinace materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolane 1:2:1, je během cyklování při vyšší teplotě nepatrně stabilnější a její kapacita během těchto cyklů poklesla o 2,1 % na 119,2 mAh/g. To znamená, že za celou dobu cyklování kapacita této kombinace elektrolytu a katodového materiálu poklesla o 10,6 %. U katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2:1, došlo během cyklování za vyšší teploty k poklesu kapacity o 6,4 % na konečných 116,1 mAh/g, což znamená pokles o 10,8 % za celou dobu cyklování.[104]



Obr. 148: Srovnání vybíjecích charakteristik prvního a desátého cyklu cyklování proudem 0,5 C pro oba katodové materiály  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (černá) a  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (červená); **a)** první cyklus elektrolyt 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 a s přidavkem  $\text{LiNO}_3$  **b)** desátý cyklus elektrolyt 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 a s přidavkem  $\text{LiNO}_3$  **c)** první cyklus elektrolyt 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2 a s přidavkem  $\text{LiNO}_3$  **d)** desátý cyklus elektrolyt 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2 a s přidavkem  $\text{LiNO}_3$  **e)** první cyklus elektrolyt 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2 a s přidavkem Sulfolanu **f)** desátý cyklus elektrolyt 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2 a s přidavkem Sulfolanu. [104]

Na Obr. 148 vidíme porovnání vybíjecích průběhů pro oba katodové materiály  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  a  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vždy před a po přidání další soli, nebo rozpouštědla do elektrolytu. Na Obr. 148 – a) a Obr. 148 – b) vidíme porovnání průběhů katodových materiálů při využití elektrolytu 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 a po přidání 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$ . Bylo zjištěno, že během prvního cyklu vykazuje katodový materiál  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 vyšší kapacity než s elektrolytem bez přidání  $\text{LiNO}_3$ . V případě katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  je kapacita s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 vyšší, než v případě elektrolytu s přidavkem  $\text{LiNO}_3$ . Při porovnání vybíjecích charakteristik, je zde jasně patrný pokles kapacity a rychlejší pokles vybíjecího platu, po deseti cyklech u obou katodových materiálů v případě, že je použit elektrolyt 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  + 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$

EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 v porovnání s elektrolytem 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1. Na Obr. 148 – c) a Obr. 148 – d) vidíme porovnání vybíjecích charakteristik obou katodových materiálů při využití elektrolytu 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2 a po přidání 0,1 mol/l LiNO<sub>3</sub>. Již při prvním cyklu je patrný rychlejší pokles vybíjecího pláta u katodových materiálů využívajících elektrolyt 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> + 0,1 mol/l LiNO<sub>3</sub> EC:DMC 1:2. Tento rychlejší pokles, je po deseti cyklech více patrný a je doprovázen i poklesem dosažené kapacity. Na Obr. 148 – e) a Obr. 148 – f) vidíme, porovnání vybíjecích charakteristik obou katodových materiálů při využití elektrolytu 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2 a po přidání Sulfolanu. Při prvním cyklu je patrné, že kapacity dosažené u materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> jsou pro oba elektrolyty totožné, ale po deseti cyklech dochází k vyššímu poklesu kapacity při využití elektrolytu 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1. V případě katodového materiálu LiCr<sub>0,1</sub>Ni<sub>0,4</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, dosahuje jak při prvním, tak desátém cyklu, vyšší kapacity vzorek s elektrolytem 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1. To by mohlo být způsobeno, vyšší stabilitou tohoto elektrolytu, v kombinaci s vyšším vybíjecím platem, tohoto typu katodového materiálu. [104]

### ***Shrnutí***

V této kapitole jsme pomocí voltametrie s lineárním skenem otestovali sedm elektrolytů. Pomocí této metody bylo zjištěno, že elektrolyty obsahující sůl LiTFSI vykazují velkou nestabilitu, při obou použitých rychlostech skenu (5 mV/s a 1 mV/s). Z výsledků je tedy zřejmé, že elektrolyt se solí LiTFSI je velmi nestabilní při překročení 4 V, z čehož vyplývá, že je nevhodný pro použití v kombinaci s vysokonapěťovými katodovými materiály. Obdobnou nestabilitu vykazoval i běžný elektrolyt 1 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:1 hm, používaný v akumulátorech se standardními katodovými materiály. Z důvodu této nestability byly tyto elektrolyty vyřazeny z dalšího testování. Dále je patrné, že u všech vzorků elektrolytů, do kterých byl přidán Sulfolan došlo k zvýšení stability. Avšak při porovnání stability elektrolytu 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2 hm a 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm, před a po přidání 0,1 mol/l soli LiNO<sub>3</sub> vidíme, že u elektrolytu bez Sulfolanu došlo k nárůstu stability, avšak u elektrolytu se Sulfolanem k poklesu. Pomocí galvanostatického cyklování, ke kterému bylo přikročeno po testech pomocí voltametrie s lineárním skenem, bylo zjištěno, že kapacity katodového materiálu LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, jsou během prvních deseti cyklů proudem 0,5 C, v závislosti na použitém elektrolytu přibližně o 20 mAh/g, menší než v případě katodového materiálu LiCr<sub>0,1</sub>Ni<sub>0,4</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. Tento výsledek odpovídá výsledkům dosaženým v předchozích kapitolách, kdy bylo prokázáno, že přidáním chromu dojde k zlepšení elektrochemických vlastností katodového materiálu. Z dlouhodobého cyklování bylo pak zjištěno, že katodový materiál LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> vykazoval velmi stabilní kapacity v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2 hm a také velmi malou citlivost na změnu zatížení. Podobné výsledky u tohoto katodového materiálu, byly také dosaženy v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l LiPF<sub>6</sub> EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm, avšak citlivost na změnu zatížení byla v tomto případě vyšší. Tyto dva elektrolyty byly také jediné, které v kombinaci s katodovým materiálem LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> pracovali při vyšší teplotě. Ostatní elektrolyty byly při zvýšení teploty více nestabilní. Obdobných výsledků bylo dosaženo při testování

elektrolytů v kombinaci s katodovým materiálem  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Avšak tento katodový materiál vykazoval lepší výsledky v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm než s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2 hm. Katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl také při cyklování za zvýšené teploty více stabilní s elektrolyty 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm a 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2 hm než katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , což je nejspíše způsobeno vyšší stabilitou katodového materiálu dopovaného chromem, což bylo prokázáno v předchozích kapitolách. Nejvíce stabilní kombinací elektrolytu a katodového materiálu, ze všech testovaných kombinací, byl tedy katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm, u kterého za celou dobu cyklování došlo k poklesu kapacity o 10,6 %. Tato vyšší stabilita v porovnání s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 hm, může být také způsobena přítomností mírně vyššího vybíjecího plata (v důsledku dopování chromem) a tím i vyššími nároky na stabilitu elektrolytu. Menší stabilita katodových materiálů v kombinaci s elektrolyty s přídavkem 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  soli, byla jasně prokázána při všech cyklováních. Obecně lze konstatovat, že elektrolyty s přídavkem 0,1 mol/l  $\text{LiNO}_3$  vykazovali horší výsledky, pokud jde o stabilitu a že přidáním Sulfolanu lze dosáhnout podobných, nebo lepších výsledků než s elektrolytem 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2 hm.

#### 5.4.7 Dopování materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ pomocí Sc

Stejně jako v kapitole věnující se dopování katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí chromu, je i v této kapitole cílem zlepšení elektrochemických a fyzikálních vlastností katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí dopování. Tentokrát bylo jako dopující prvek vybráno skandium. Skandium, stejně jako chrom, nikl a mangan patří do skupiny přechodových kovů a stejně jako tyto prvky se nachází ve čtvrté řadě periodické tabulky prvků. Jeho atomový poloměr 184 pm je o něco větší v porovnání s niklem (149 pm) a manganem (161 pm), takže jeho zabudování do struktury nemusí být tak dobré jako v případě chromu. Velkou výhodou skandia, je jeho velké množství, které se nachází v zemské kůře a to, že není ve velkém měřítku využíváno, což by při zjištění pozitivního vlivu, na elektrochemické vlastnosti katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  vedlo k snížení nákladů a na rozdíl od chromu není tento prvek problematický z ekologického hlediska.

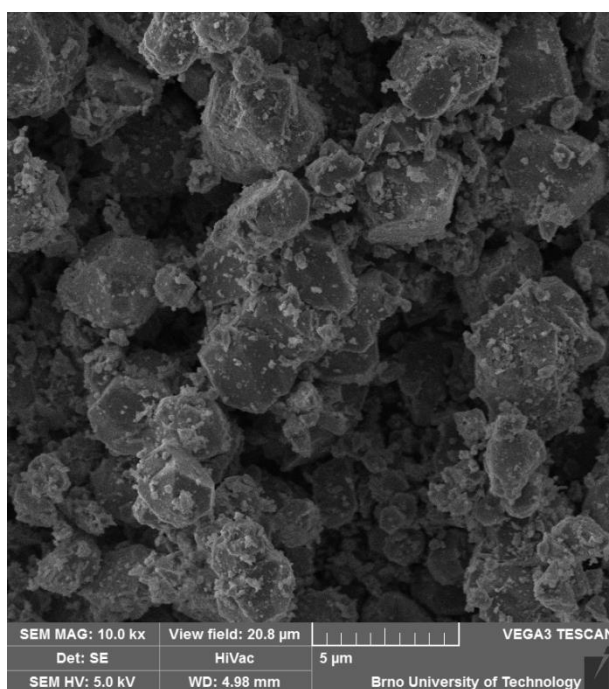
Postup syntézy katodového materiálu byl obdobný jako v případě dopování katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  chromem. Z důvodu dosažení dobrých výsledků při dopování chromem byla zvolena opětovně náhrada dopujícího prvku za nikl. V tomto případě byla zvolena, jednoprocenní náhrada obsahu niklu skandiem. Cílový katodový materiál byl tedy označen  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

Jako prekurzory použité pro syntézu katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byly zvoleny  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitan lithný) a  $\text{MnCO}_3$  (uhličitan manganatý) a  $\text{NiO}_2$  (oxid nikelnatý) s velikostí částic pod 50 nm a  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (oxid skanditý). Tyto prekurzory byly naváženy v množství odpovídajícímu 0,02 mol a smíseny. Pro přípravu byl zvolen dvoustupňový žihací proces. V prvním kroku byly zvolené prekurzory společně rozemílány po dobu 4 h za účelem dostatečného zjemnění a promíchání směsi. V prvním žihacím kroku byla výsledná směs žihána při 600 °C po dobu 10 h. Druhým krokem bylo žihání při 900 °C po dobu 15 h. Rychlost chlazení byla v obou krocích nastavena na 0,1 °C/min. Z takto připraveného materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , byla následně namíchána ve vialce pomocí magnetické míchačky pasta, složená z rozpouštědla NMP, pojidla PVDF a uhlíku Super P. Hmotnostní poměr těchto látek byl – katodový materiál 80 %, Super P 10 %, PVDF 10 %. Výsledná pasta vzniklá po rozmíchání byla nanášena na Al folii s vysokou čistotou určenou pro proudové sběrače lithno-íontových akumulátorů. Před nanášením byla folie očištěna pomocí etylalkoholu a bezprašné papírové utěrky. Folie s nanášenou vrstvou byla následně vložena do sušárny, kde byla při teplotě 60 °C vysušena po dobu dvanácti hodin. Z potažené Al folie byly po vysušení vyseknuty disky o průměru 18 mm a následně zalisovány pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem 3200 kg/cm<sup>2</sup>. Po zalisování byly vytvořené elektrody vloženy do přechodové komory rukavicového boxu a zde byly ponechány ve vakuu na dosušení. Jednotlivé elektrody byly následně vloženy do elektrochemické měřicí cely El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:2 hm.), ve kterém byl rozpuštěn 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl nasáknut v separátoru ze skelné tkaniny.



Syntetizovaný katodový materiál  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byl po svém syntetizování charakterizován pomocí SEM mikroskopie, EDS spektroskopie a mapování.

Pro elektrochemickou charakterizaci katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  byla zvolena cyklická voltametrie a dlouhodobé galvanostatické cyklování při různých zatíženích. Cyklická voltametrie byla měřena v potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu, po dobu tří cyklů a scan rate byl nastaven na 0,5 mV/s. Galvanostatické cyklování bylo provedeno ve stejném potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu. Byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti naneseného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování. V prvním kroku byl vzorek dvacetkrát cyklován proudem 0,5 C. Po tomto cyklování, následovalo cyklování proudem 1 C podobu pěti cyklů, pak pět cyklů proudem 2 C a pak naposledy pět cyklů proudem 5 C. Po tomto postupném navyšování proudu docházelo k jeho pozvolnému snižování. V prvním kroku byl proud snížen na 2 C po dobu pěti cyklů, následovně na 1 C opět po dobu pěti cyklů. Po těchto cyklech byl vybíjecí a nabíjecí proud vrácen na původní hodnotu 0,5 C a při tomto proudovém zatížení bylo provedeno dvacet cyklů.

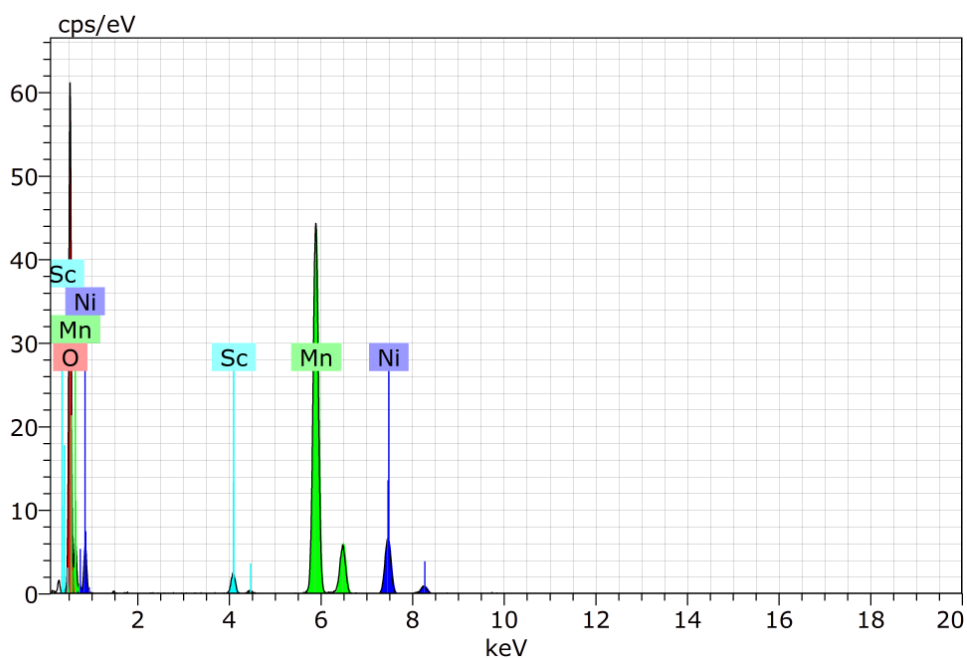


Obr. 149: SEM analýza syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zorné pole 20,8 µm.

Na Obr. 149 vidíme obraz struktury syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Z pozorování je patrné, že struktura syntetizovaného katodového materiálu není strukturovaná stejně, jako v případě čistého katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Dále je patrné, že velikost syntetizovaných částic se pohybuje v jednotkách mikrometrů, což odpovídá velikosti částic, které byly zjištěny u syntetizovaného katodového

materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Ke snímání pozorovaného obrazu bylo použito sekundárních elektronů a urychlovací napětí 5 kV.

Souběžně s pozorováním syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí SEM mikroskopu byla provedena analýza složení pomocí EDS spektroskopie. Spektrum získané z analyzovaného vzorku je zobrazeno na Obr. 150. V získaném spektru jsou jasně patrné píky potvrzující přítomnost požadovaných prvků, tedy niklu, manganu, kyslíku a skandia. Zastoupení jednotlivých prvků je vyčísleno v Tab. 18. Z tohoto zastoupení vyplývá, že poměr niklu, manganu a skandia odpovídá požadavkům, vezmeme-li jako referenční hodnotu pro výpočet množství manganu. Množství kyslíku je nižší než předpokládané, ale tato odchylka může být dána vyšší chybou při jeho měření.



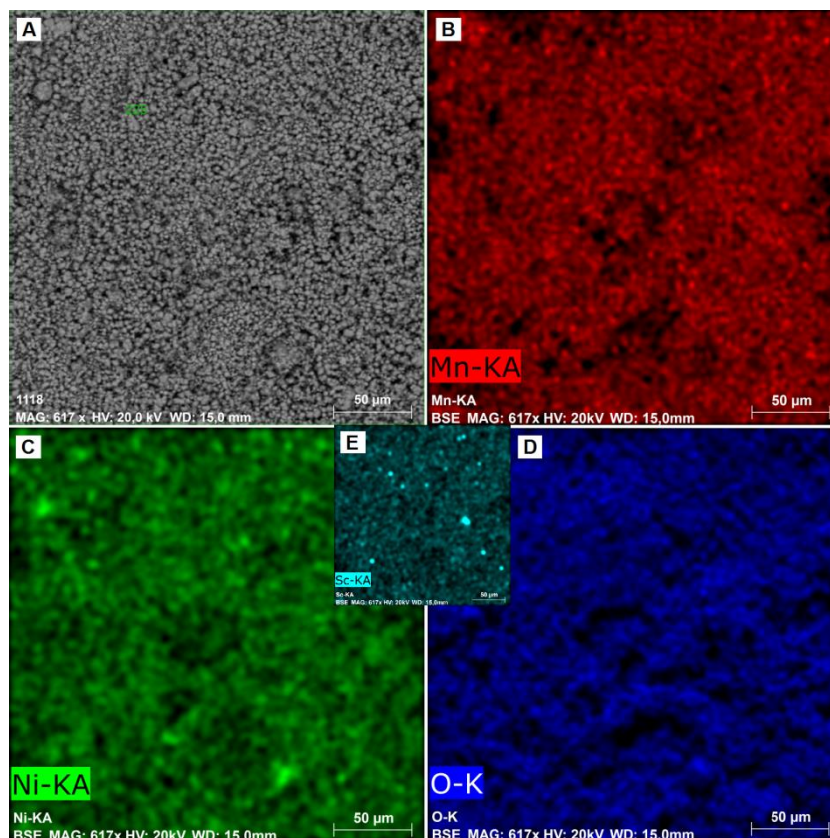
Obr. 150: EDS analýza katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

Tab. 18: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  určené pomocí EDS analýzy.

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	8	K-series	34,51	64,61	9,18
Manganese	25	K-series	50,13	27,33	3,27
Nickel	28	K-series	13,95	7,12	0,98
Scandium	21	K-series	1,40	0,93	0,18
Total:			100,00	100,00	

Po zjištění obsahu jednotlivých prvků byl syntetizovaný katodový materiál zkoumán z hlediska rozložení jednotlivých nalezených prvků v ploše pomocí EDS mapování viz Obr. 151. Na Obr. 151 – A) vidíme oblast, ve které byla provedena analýza rozložení jednotlivých prvků a z níž byla provedena spektrální analýza. Pozorování bylo provedeno pomocí zpětně

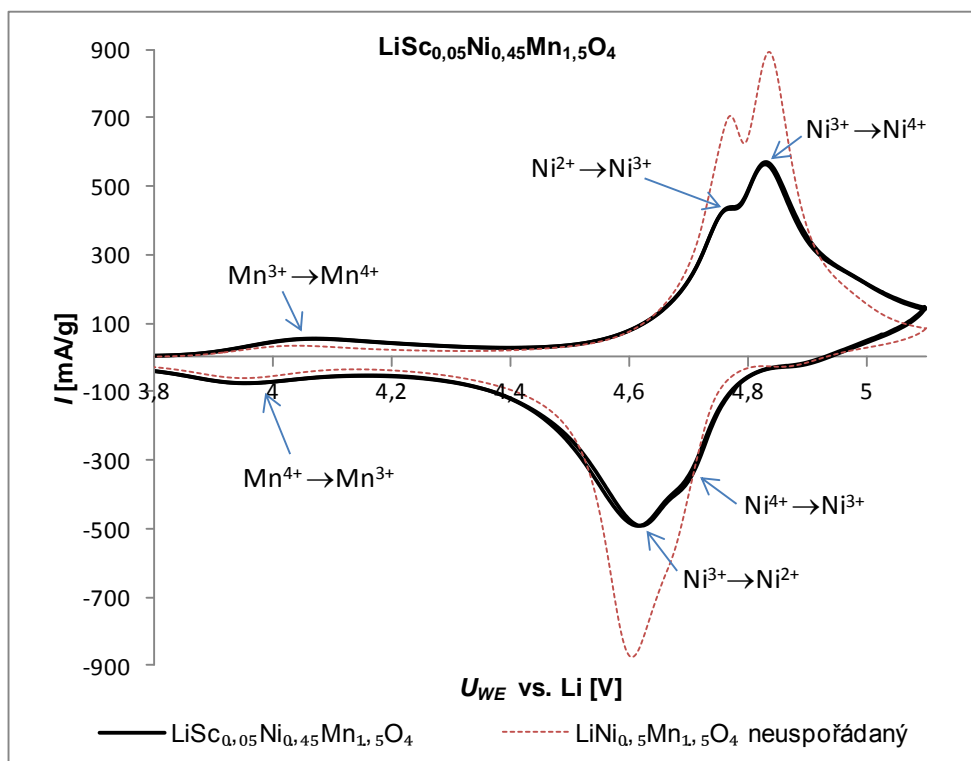
odražených elektronů s urychlovacím napětím 20 kV. Z Obr. 151 – B) až Obr. 151 – D) je patrné, že prvky obsažené v syntetizovaném katodovém materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  jsou rozloženy ve všech částicích rovnoměrně s výjimkou skandia, které je rozloženo všude, ale na určitých místech došlo k jeho menší kumulaci. To může být způsobeno jeho nedostatečným dispergováním při přípravě, nebo došlo k vytvoření menších shluků při samotné syntéze.



Obr. 151: Mapa s rozložením jednotlivých prvků obsažených v materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  A) Obrázek analyzované oblasti; B) Rozložení manganu v ploše, C) Rozložení niklu v ploše, D) Rozložení kyslíku v ploše, E) Rozložení skandia v ploše.

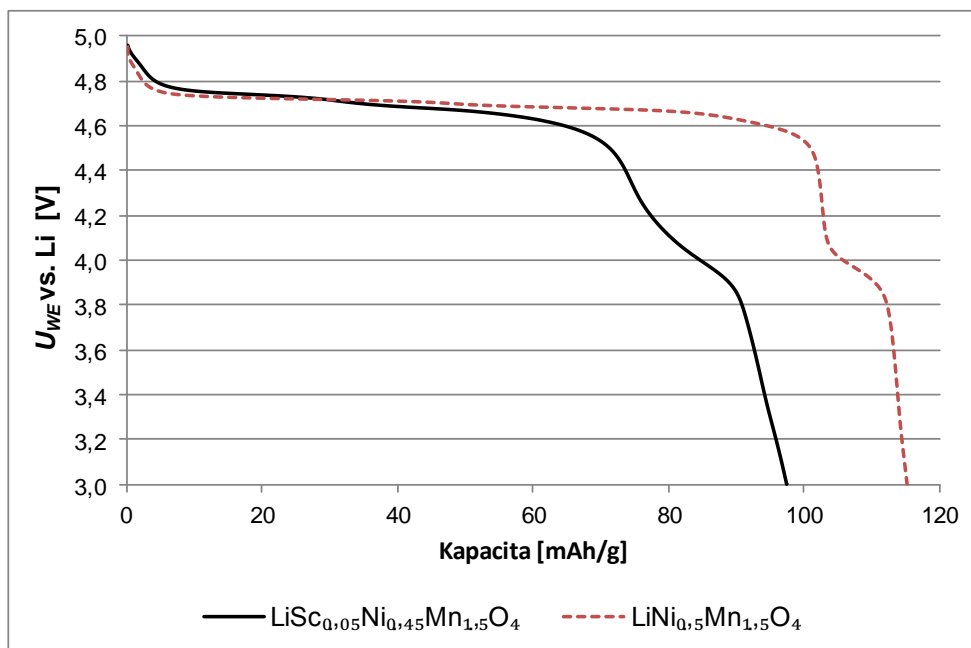
Po těchto fyzikálních analýzách následovala elektrochemická charakterizace syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . První testovací elektrochemickou procedurou byla cyklická voltametrie, pomocí které bylo analyzováno chování tohoto katodového materiálu v potenciálovém okně od 3 V do 5,1 V při nastaveném scan rate na 0,5 mV/s. Výsledný voltamogram je zobrazen na Obr. 152. Ze získaných dat je patrné, že se tento katodový materiál během tří cyklů choval stabilně a nedošlo k většímu poklesu jeho aktivity během jednotlivých cyklů. Dále je patrné, že výsledný voltamogram se podobá voltamogramu katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , v jeho neuspořádané formě. Je tedy jasně viditelný pík na úrovni čtyř voltů způsobený změnou valence manganu a pak dále dva na sebe navazující oxidačně redukční píky niklu při potenciálu 4,7 a 4,6 V během redukce. Porovnáme-li však velikosti těchto píků s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, který je v obrázku zobrazen červenou přerušovanou čarou zjistíme, že píky vzniklé díky oxidaci a redukci niklu jsou podstatně menší a první redukční pík se nachází na nepatrně vyšším potenciálu. Oproti tomu pík vzniklý díky oxidaci a redukci

manganu je viditelně větší, což vede k předpokladu, že po syntéze zůstalo větší množství obsaženého manganu ve valenčním stavu  $Mn^{3+}$ .



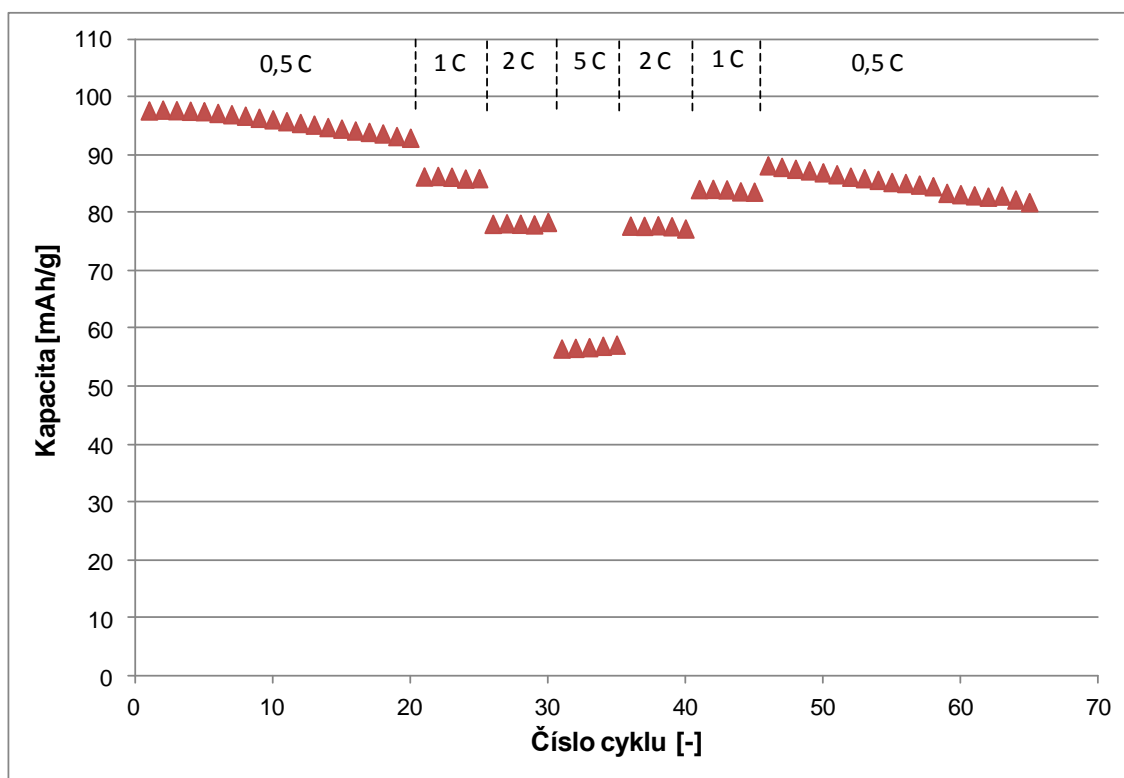
Obr. 152: CV katodového materiálu  $LiSc_{0,05}Ni_{0,45}Mn_{1,5}O_4$  a změny valence probíhající během jeho cyklování při scan rate 0,5 mV/s a jeho porovnání s katodovým materiálem  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V.

Katodový materiál  $LiSc_{0,05}Ni_{0,45}Mn_{1,5}O_4$ , byl po analýze pomocí cyklické voltametrie podroben dlouhodobému galvanostatickému cyklování, při různém zatížení. Průběh vybíjecí charakteristiky z prvního cyklu tohoto cyklování a jeho porovnání s vybíjecí charakteristikou katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný je zobrazeno na Obr. 152. Výsledky tohoto porovnání, korelují s daty získanými pomocí cyklické voltametrie. Jasně patrný je rozdíl dosažené kapacity, která je u katodového materiálu  $LiSc_{0,05}Ni_{0,45}Mn_{1,5}O_4$  značně nižší, dosahuje hodnoty 97,6 mAh/g oproti 115,4 mAh/g, které bylo dosaženo u katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný. Dále je patrné, že vybíjecí plato katodového materiálu  $LiSc_{0,05}Ni_{0,45}Mn_{1,5}O_4$  začíná na vyšším potenciálu, což odpovídá změně pozice redukčního píku, která byla zjištěna pomocí cyklické voltametrie. Tento vyšší potenciál vybíjecího plata však rychle klesá a dostává se pod potenciál vybíjecího plata katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný. Dalším rozdílem je větší délka vybíjecího plata na úrovni 4 V, což opětovně koresponduje s výsledkem cyklické voltametrie, kdy byl pozorován nárůst oxidačně/redukčního píku na úrovni čtyř voltů oproti čistému katodovému materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  – neuspořádaný.



Obr. 153: Porovnání vybíjecích charakteristik katodových materiálů  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný při vybíjení proudem 0,5 C.

Průběh dosažených kapacit během dlouhodobého cyklování je zobrazen na Obr. 154. Z výsledků je patrné, že dosažené kapacity jsou nižší, než kterých bylo dosahováno v předchozí kapitole u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný. Již během prvních dvaceti cyklů při zatížení 0,5 C došlo k poklesu kapacity o 4,8 % na 92,8 mAh/g. Při zvýšení zatížení se tento katodový materiál choval stabilně, avšak pokles kapacity oproti cyklování při nižším zatížení, byl opětovně vyšší, než tomu bylo u katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný v předchozí kapitole. Kapacita v posledním cyklu při proudovém zatížení 1 C byla rovna 85,9 mAh/g, což je o 12,0 % nižší, než při prvním cyklu celého cyklování. Při nárůstu zatížení na 2 C byl tento pokles kapacity při posledním cyklu oproti prvnímu cyklu celkového cyklování roven 19,7 %. Kapacita v tomto cyklu byla rovna 78,3 mAh/g. Při nejvyšší proudové zátěži 5 C, došlo při srovnání hodnot kapacit z posledního cyklu při tomto zatížení (57,1 mAh/g) a kapacity z prvního cyklu k poklesu dosažené kapacity o 41,5 %. Při následovném postupném snižování zatížení, které následovalo, se kapacity u katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  postupně vracely na takřka stejné hodnoty, jako při předchozím cyklování. Kapacita, dosažená při posledním cyklu opětovného cyklování proudem 2 C, byla rovna 77,2 mAh/g a při posledním cyklu opětovného cyklování proudem 1 C, byla rovna 83,5 mAh/g. Posledním krokem bylo cyklování po dobu dvaceti cyklů proudem 0,5 C. Při posledním cyklu tohoto dlouhodobého cyklování byla dosažena kapacita rovna 81,7 mAh/g, což odpovídá poklesu o 16,2 %, za celou dobu tohoto dlouhodobého cyklování. Z tohoto výsledku vyplývá, že k poklesu kapacity o 20 % by došlo po uplynutí pouhých osmdesáti cyklů.



Obr. 154: Kapacity dosažené během dlouhodobého cyklování při různém zatížení u katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

### Shrnutí

Cílem této kapitoly, bylo ověření předpokladu, že by skandium mohlo sloužit jako vhodný dopant, pro katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  obdobně, jako tomu je v případě chromu. Tento předpoklad se dle dosažených dat však potvrdit nepodařilo. Pomocí SEM mikroskopie bylo zjištěno, že velikost syntetizovaných krystalů odpovídá velikosti krystalů, které byly získány při syntéze katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Tyto krystaly však neměly zcela obdobný tvar jako krystaly katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Pomocí EDS spektroskopie byla dále potvrzena přítomnost požadovaných prvků a jejich požadované zastoupení. Pomocí mapování bylo dále zjištěno jejich rovnoměrné rozložení, které u skandia bylo v určitých místech odlišné a nejspíše došlo ke shluknutí tohoto prvku na daném místě, což může být způsobeno, jak nedostatečnou distribucí tohoto materiálu při přípravě prekurzorů, tak tím, že jeho atomový poloměr je oproti například chromu větší a nemuselo tedy dojít v celém objemu k jeho zabudování do struktury katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Při porovnání voltamogramů, získaných pomocí cyklické voltametrie, při scan rate 0,5 mV/s u katodového materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , bylo zjištěno, že elektrochemická aktivita syntetizovaného materiálu  $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  je nižší v porovnání s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zejména v oblasti elektrochemické aktivity způsobené přítomností niklu při vysokém potenciálu nad 4,6 V. Oproti tomu v oblasti elektrochemické aktivity způsobené přítomností manganu okolo 4 V bylo zjištěno, že došlo k nárůstu elektrochemické aktivity. Tento nárůst je nejspíše způsoben nárůstem množství

manganu ve valenčním stavu  $Mn^{3+}$ . Data získaná pomocí cyklické voltametrie přesně odpovídaly vybíjecí charakteristice, získané při cyklování proudem 0,5 C. Na této charakteristice byl patrný menší nárůst potenciálu vybíjecího plata oproti katodovému materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  v jeho neuspořádané formě, dán mírným posunem redukčního píku niklu do vyššího potenciálu. Avšak potenciál vybíjecího plata rychle klesal, až na další plato na úrovni 4 V, které bylo oproti velikosti tohoto plata u katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ , větší, což opětovně koresponduje se daty získanými pomocí cyklické voltametrie. Při dlouhodobém galvanostatickém cyklování, bylo následně zjištěno, že katodový materiál  $LiSc_{0,05}Ni_{0,45}Mn_{1,5}O_4$ , je v porovnání s katodovým materiálem  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  v jeho neuspořádané formě, podstatně méně stabilní, byť při zvýšené zátěži u něj nedochází k žádnému rapidnímu poklesu během cyklování. Avšak pokles kapacity při zvýšení proudového zatížení je značný. Obdobně tomu je i v případě poklesu kapacity za celou dobu cyklování, kdy bylo pomocí výpočtu odhadnuto, že počet cyklů, po kterých dojde k poklesu kapacity o 20 % je pouhých osmdesát, což je značně méně než tomu bylo u katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ , při jeho testování v předchozích kapitolách. Dosažené výsledky lze porovnat s výsledky dosaženými například při dopování katodového materiálu  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  pomocí železa, což stejně jako v tomto případě vedlo k prodloužení vybíjecího plata na úrovni 4 V [110], což bylo dáno nárůstem manganu s valencí  $Mn^{3+}$  a také k poklesu dosažených kapacit a stability během cyklování.



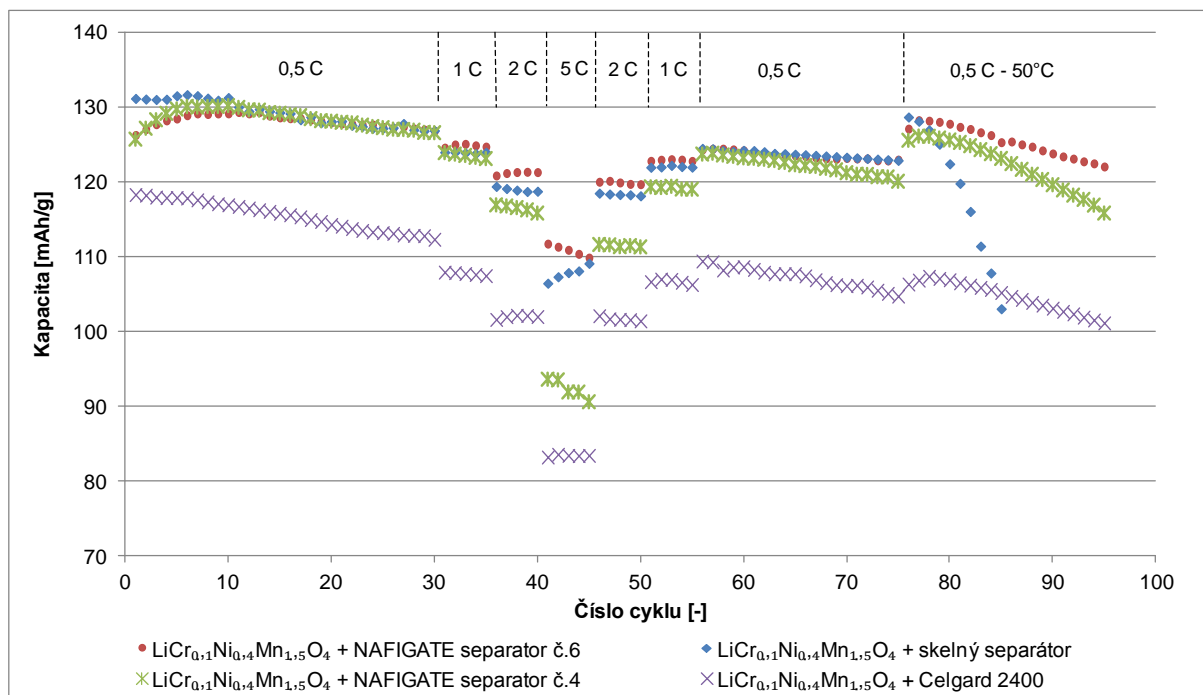
#### 5.4.8 Vliv použitých separátorů na vlastnosti vysokonapěťových katod materiálů

Součástí každého akumulátoru kromě katody, anody a elektrolytu je i separátor. Separátor sloužící k oddělení elektrod a jako materiál, do kterého je nasáknut elektrolyt. Stejně jako zbylé části akumulátoru i separátor může znatelně ovlivnit vlastnosti celku. Z tohoto důvodu je tato kapitola věnována vlivu použitých separátorů na elektrochemické vlastnosti vysokonapěťového katodového materiálu. Stejně jako v případě elektrolytů, jejichž vliv na elektrochemické vlastnosti vysokonapěťových katodových materiálu byl studován v jedné z předchozích kapitol, lze předpokládat, že vysokonapěťové materiály budou klást opětovně díky svému vyššímu potenciálu i vyšší nároky na používaný separátor. Z tohoto důvodu byl pro testování sady vybraných separátorů použit katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , který díky přítomnosti chromu dosahuje vyššího potenciálu vybíjecího plata než čistý katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a lze tedy předpokládat, že obdobně jako při testování elektrolytů bude více zatěžovat i testované separátory.

Katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , byl syntetizován pomocí metody reakce z pevné fáze s dvoustupňovým žihacím procesem. Podrobný proces syntézy a postup přípravy elektrod je uveden v kapitole – Dopování materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí chromu. Samotný postup měření byl následující. Jednotlivé elektrody byly po důkladném vysušení vloženy do elektrochemické měřicí cely El-Cell<sup>®</sup> ECC-STD, sestavené v argonové atmosféře uvnitř rukavicového boxu MBraun, případně Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protelektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:2 hm.), ve kterém byl rozpuštěn 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl napuštěn do jednoho ze zvolených separátorů. Pro toto testování byly vybrány čtyři typy separátorů. Prvním typem je klasický laboratorní separátor ze skelného vlákna, jehož tloušťka je 160  $\mu\text{m}$ . Druhým testovaným separátorem byl komerčně používaný separátor Celgard 2400. Tento separátor je vyroben ve formě jednovrstvé PP (polypropylenové) folie o tloušťce 25  $\mu\text{m}$ . Třetím testovaným separátorem byl separátor Nafigate č.4. Jedná se o nekomerční separátor vyrobený z nanovláken na bázi PVP (polyvinylpyrrolidon). Tloušťka tohoto separátoru byla 40  $\mu\text{m}$ . Posledním testovaným separátorem byl separátor Nafigate č.6. Jedná se o nekomerční separátor, vyrobený stejně jako separátor Nafigate č.4 z nanovláken na bázi PVP (polyvinylpyrrolidon). Tloušťka tohoto separátoru byla opětovně 40  $\mu\text{m}$ .

Cely sestavené se zvoleným typem separátoru byly testovány pomocí dlouhodobého galvanostatického cyklování, při různém proudovém zatížení a také za zvýšené teploty. Na začátku měření byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly v potenciálovém okně od 3 do 5,1 V, při nichž byl pomocí hmotnosti naneseného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C, za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování. V prvním kroku, byl vzorek třicetkrát cyklován proudem 0,5 C. Po tomto cyklování, následovalo cyklování proudem 1 C podobu pěti cyklů, pak pět cyklů proudem 2 C a pak naposledy pět cyklů proudem 5 C. Po tomto postupném navyšování proudu docházelo k jeho pozvolnému snižování. V prvním kroku byl proud snížen na 2 C po dobu pěti cyklů, následovně na 1 C opět po dobu pěti cyklů. Po těchto cyklech byl vybíjecí a nabíjecí proud vrácen na původní hodnotu 0,5 C a při tomto proudovém zatížení bylo provedeno dvacet

cyklů. Po těchto dvaceti cyklech, byla testovaná cela vložena do sušárny vyhřáté na 50 °C, kde byla po dobu třiceti minut temperována. Následně bylo zahájeno opětovně cyklování po dobu dvaceti cyklů proudem 0,5 C, tentokrát metodou CCCV, přičemž nabíjení metodou CV bylo ukončeno při poklesu proudu pod 1/10 původní hodnoty. Tato metoda cyklování byla uvedena v článku [111], jako vhodná pro cyklování při vysoké teplotě. Všechny testované separátory byly také před zahájením a po skončení dlouhodobého cyklování analyzovány pomocí SEM mikroskopu.



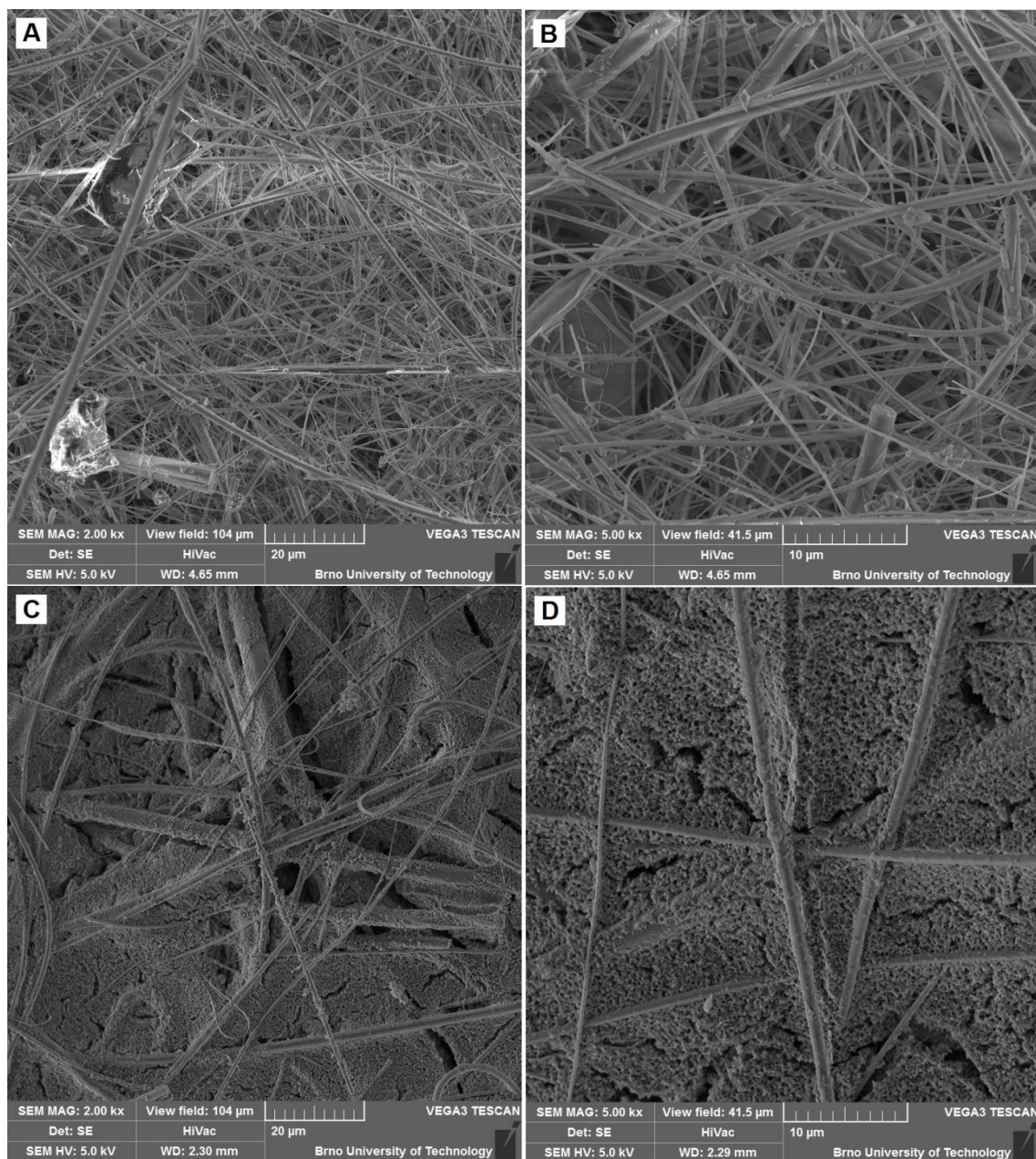
Obr. 155: Kapacity dosažené během dlouhodobého cyklování, při různém zatížení a při zvýšené teplotě u katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s různými separátory.

Průběhy kapacit dosažených během dlouhodobého cyklování při různém zatížení a za zvýšené teploty jsou zobrazeny na Obr. 155. Během prvních dvaceti cyklů proudem 0,5 C, docházelo u elektrod v kombinaci se separátorem Nafigate č.4 a Nafigate č.6 k postupnému nárůstu dosažených kapacit během prvních deseti cyklů. Od dosažení desátého cyklu, byly dosažené kapacity elektrod se skelným separátorem, separátorem Nafigate č.4 a Nafigate č.6 prakticky totožné. Nejvyšší kapacity (131,1 mAh/g) dosahovala na začátku cyklování elektroda v kombinaci se separátorem ze skelného vlákna. Oproti tomu nejnižších kapacit a nejvyššího poklesu během prvních třiceti cyklů proudem 0,5 C dosahovala elektroda s komerčním separátorem Celgard 2400. Její kapacita během těchto třiceti cyklů poklesla o 5,1 %. Mírného nárůstu kapacity o 0,4 % vůči prvnímu cyklu cyklování proudem 0,5 C, dosáhla elektroda v kombinaci se separátorem Nafigate č.6. U elektrody se separátorem Nafigate č.4 byl tento nárůst kapacity velmi podobný a to o 0,7 %. Elektroda se skelným separátorem vykázala pokles kapacity o 3,3 %, během prvních třiceti cyklů proudem 0,5 C. Při zvýšení zatížení na 1 C, došlo u všech testovaných kombinací separátorů a elektrody s katodovým materiálem  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  k poklesu dosažené kapacity. Během těchto pěti

cyklů proudem 1 C byly elektrody využívající jako separátor skelná vlákna a separátor Nafigate č.6, absolutně stabilní a nedošlo u nich k žádnému poklesu, ale i u elektrod využívajících separátory Celgard 2400 a Nafigate č.4, byl pokles velmi malý 0,4 % respektive 0,6 % u separátoru Nafigate č.4. Při dalším zvýšení zatížení na 2 C došlo k opětovnému poklesu dosažených kapacit. Při tomto zatížení byl opět nejstabilnější kombinací katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  se separátorem Nafigate č. 6, u něhož nedošlo během těchto pěti cyklů k žádnému poklesu. Tato kombinace je také nejstabilnější z pohledu poklesu kapacity v návaznosti na zvýšení zatížení, kdy hodnota kapacity v posledním cyklu cyklování proudem 2 C, byla rovna 98,8 % kapacity z prvního cyklu cyklování. Druhou nejstabilnější kombinací při zatížení proudem 2 C byla elektroda se separátorem Nafigate č.4, jejíž hodnota kapacity na konci tohoto cyklování proudem 2 C, byla rovna 97,9 % kapacity z prvního cyklu dlouhodobého cyklování. Nejméně stabilní při této zátěži byla opětovně kombinace elektrody se separátorem Celgard 2400, u níž byla na konci cyklování proudem 2 C, dosažena kapacita rovna 90,2 % kapacity z prvního cyklu dlouhodobého cyklování. Při nejvyšším zatížení proudem 5 C vidíme, že došlo k velkému rozčlenění, jednotlivých kombinací elektrod a separátorů. Nejvyšších kapacit dosahovala elektroda v kombinaci se separátorem Nafigate č.6 a nejnižších opětovně elektroda v kombinaci se separátorem Celgard 2400, která v posledním cyklu při nejvyšší zátěži dosáhla 70,0 % kapacity z prvního cyklu celého cyklování. U elektrody se separátorem Nafigate č.6 byla tato hodnota 87,0 %. V následujících cyklech docházelo k opětovnému snižování zatížení na původní hodnotu 0,5 C. Při tomto snižování se veškeré testované elektrody vracely přibližně ke stejným kapacitám, jako když byly při daných zatíženích testovány poprvé. Výjimkou byla kombinace elektrody se separátorem Nafigate č.4, která vykazuje při opakovaném zatížení proudem 2 C a 1 C nižší kapacity než při předchozím cyklování. Při opětovném cyklování proudem 0,5 C se nejstabilněji opět chovala elektroda v kombinaci se separátorem Nafigate č.6, která po sedmdesáti pěti cyklech při různém zatížení vykazovala pokles kapacity oproti prvnímu cyklu o 2,6 %. U elektrody se separátorem Nafigate č.4, tento pokles činil 4,5 % a u elektrody se skelným separátorem 6,3 %. Nejvyšší pokles kapacity opět vykazovala elektroda, u které byl jako separátor použit Celgard 2400. Po těchto sedmdesáti pěti cyklech za pokojové teploty následovalo dvacet cyklů s proudem 0,5 C při zvýšené teplotě na 50 °C. U všech testovaných elektrod došlo v počátku tohoto cyklování k nárůstu kapacity, což je dáno zvýšením teploty a tím usnadnění elektrochemických reakcí a také režimem nabíjecí CCCV. Při tomto cyklování došlo u elektrody využívající skelný separátor po prvotním nárůstu kapacity k jejímu následnému prudkému poklesu během několika cyklů a cela byla následně odpojována. U ostatních elektrod docházelo k mnohem pozvolnějším poklesu kapacit. Nejstabilnější testovanou elektrodou tak byla elektroda, která využívala jako separátor Nafigate č.6. Její pokles kapacity za celou dobu cyklování, tedy po devadesáti pěti cyklech byl roven 5 %. U elektrody využívající jako separátor Nafigate č.4, byl tento pokles 7,9 %. Nejméně stabilní elektrodou, pakliže nebudeme počítat elektrodu se skelným separátorem, byla elektroda se separátorem Celgard 2400 jejíž kapacita poklesla o 17,7 %.

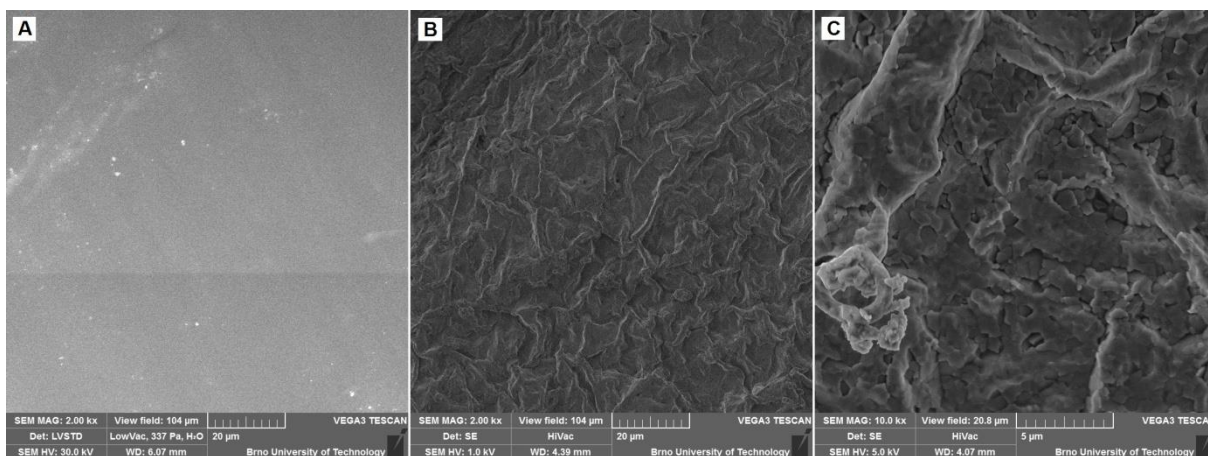
Po dokončení cyklování byly použité separátory nafoceny pomocí SEM mikroskopu a vzhled separátorů po cyklování byl porovnáván s jejich vzhledem před zahájením cyklování. Na Obr. 156 vidíme skelný separátor před a po cyklování. Na Obr. 156 – A) a Obr. 156 – B)

je dobře patrná vláknitá struktura tohoto separátoru před cyklováním. Na snímcích po cyklování Obr. 156 – C) a Obr. 156 – D) pak vidíme, že během cyklování došlo k usazení nejspíše zbytků po rozkladu elektrolytu v prostoru mezi vlákny separátoru. Toto usazování by mohlo vést až k zneprůchodnění separátoru a ovlivnění funkce akumulátoru. K tomuto usazení mohlo dojít při cyklování za vyšší teploty, což by vysvětlovalo rychlý pokles kapacity. Veškerá pozorování byla provedena pomocí sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 5 kV ve vakuu.



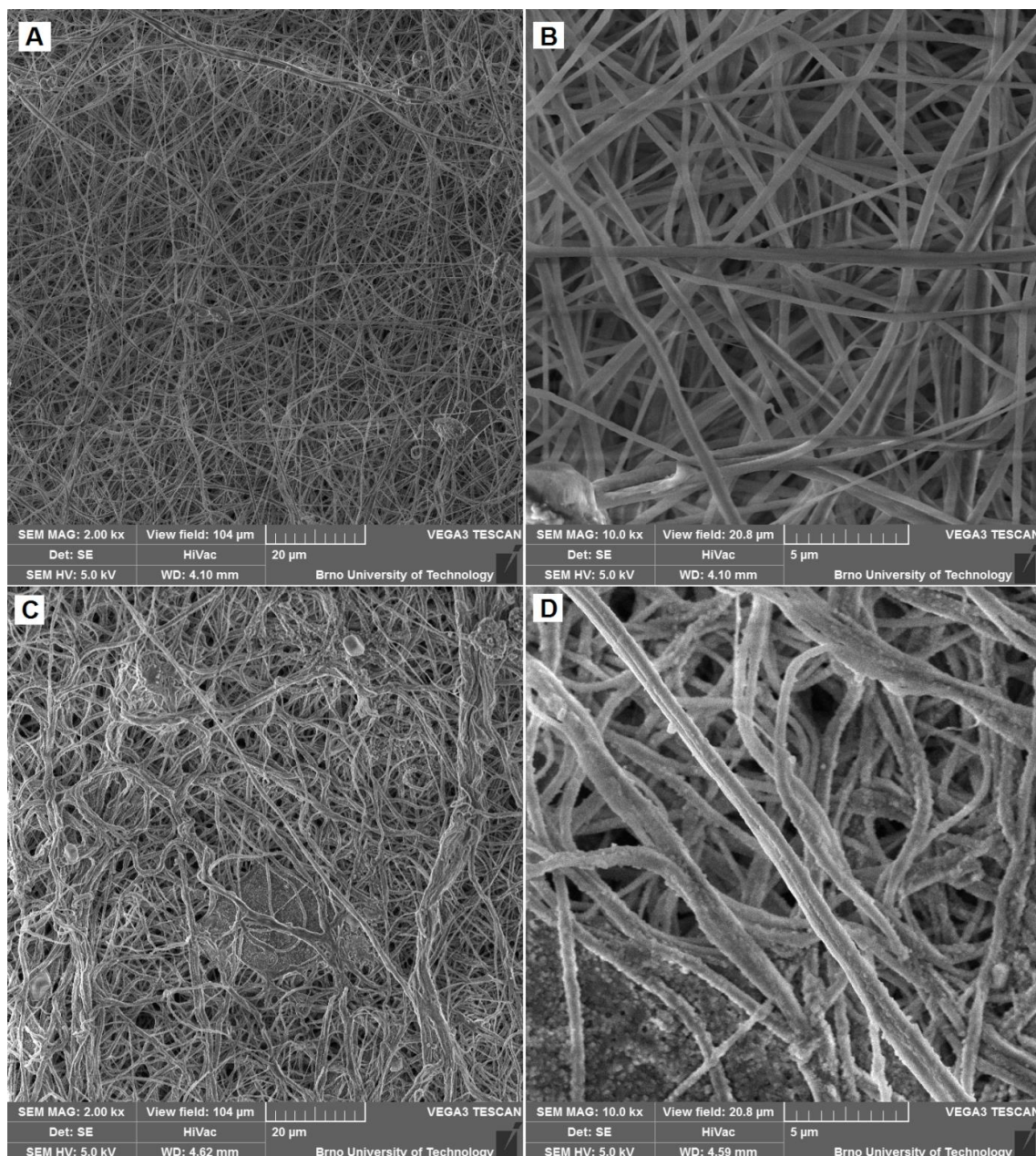
Obr. 156: Skelný separátor pozorovaný pomocí SEM mikroskopu; **A)** Před cyklováním, zorné pole 104 μm, **B)** Před cyklováním, zorné pole 41,5 μm, **C)** Po cyklování, zorné pole 104 μm, **D)** Po cyklování, zorné pole 41,5 μm.





Obr. 157: Separátor Celgard 2400 pozorovaný pomocí SEM mikroskopu; **A)** Před cyklováním, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **B)** Po cyklování, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **C)** Po cyklování, zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ .

Na obrázku Obr. 157 vidíme separátor Celgard 2400 před a po cyklování. Takřka perfektně hladký povrch PP folie před cyklováním je zobrazen Obr. 157 – A). Oproti tomu na Obr. 157 – B), při použití stejného zorného pole je jasně patrný rozdíl ve struktuře separátoru. Separátor po cyklování je velmi zvrásněný a při bližším pohledu viz Obr. 157 – B) vidíme, že se v jeho povrchu vytvořila řada prohlubní a děr. Pro pozorování separátoru před cyklováním, bylo použito sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 20 kV, při tlaku v komoře 337 Pa. Pro pozorování separátoru po cyklování bylo použito sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 1 kV a 5 kV. Separátor Nafigate č.4, před a po cyklování je zobrazen na Obr. 158. Jak vidíme, jedná se o nanovláknenný separátor, jehož vlákna mají tloušťku řádově stovek nanometrů, viz Obr. 158 – A) a Obr. 158 – B). Podíváme-li se na vlákna tohoto separátoru po cyklování viz Obr. 158 – C) a Obr. 158 – D) vidíme, že na určitých místech došlo k jejich částečnému zanesení, ale celkově vlákna a jejich tvar i velikost na rozdíl od předchozích separátorů zůstala po cyklování zachována, jen jsou na určitých místech pokryta vrstvou usazenin. Pro pozorování bylo využito sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 5 kV.

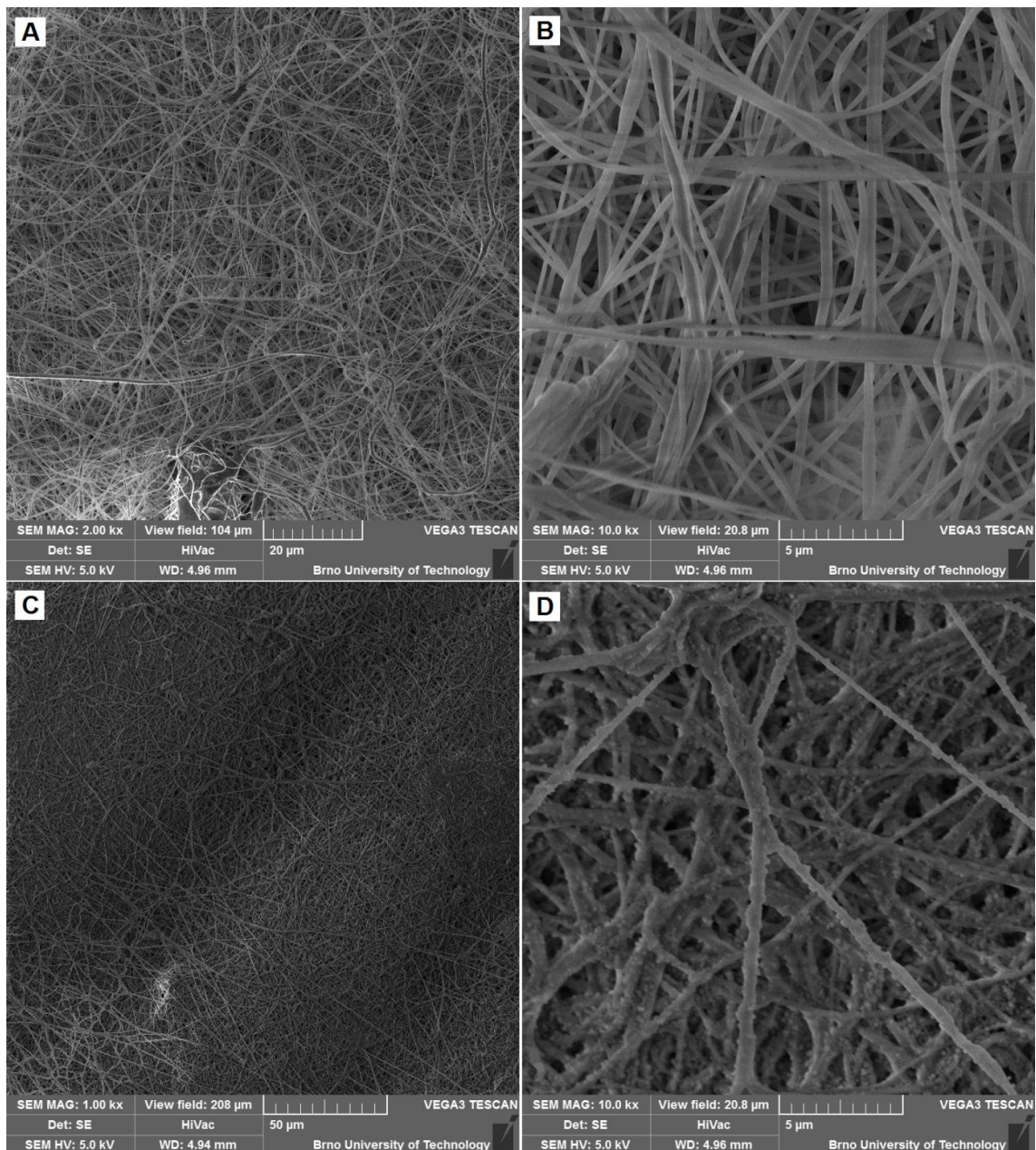


Obr. 158: Separátor Nafigate č.4 pozorovaný pomocí SEM mikroskopu; **A)** Před cyklováním, zorné pole 104 μm, **B)** Před cyklováním, zorné pole 20,8 μm, **C)** Po cyklování, zorné pole 104 μm, **D)** Po cyklování, zorné pole 20,8 μm.

Posledním analyzovaným separátorem je separátor Nafigate č.6, jehož nanovláknenná struktura je zobrazena na Obr. 159. Tento separátor je stejně jako separátor Nafigate č.4 nanovláknenný a velikost vláken se pohybuje opětovně v rozmezí stovek nanometrů viz Obr. 159 – A) a Obr. 159 – B). Hustota vláken je dle odhadu u tohoto separátoru však nižší, než u separátoru Nafigate č.4. Podíváme-li se na tyto vlákna po cyklování viz Obr. 159 – C) a Obr. 159 – D) vidíme, že jejich struktura byla po cyklování zachována a že nejsou nikde viditelné velké shluky pozůstatků po rozkladu elektrolytu jako u předchozích separátorů. Vlákna jsou jen na povrchu obalena nejspíše těmito pozůstatky. Pozorování provedená



pomocí SEM mikroskopu byly provedeny za pomoci sekundárních elektronů s urychlovacím napětím 5 kV.



Obr. 159: Separátor Nafigate č.6 pozorovaný pomocí SEM mikroskopu; **A)** Před cyklováním, zorné pole 104 μm, **B)** Před cyklováním, zorné pole 20,8 μm, **C)** Po cyklování, zorné pole 208 μm, **D)** Po cyklování, zorné pole 20,8 μm.



### **Shrnutí**

V rámci této kapitoly byla provedena studie, zda a jaký vliv mohou mít použité separátory na funkci akumulátoru s vysokonapěťovým katodovým materiálem  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Pomocí dlouhodobého galvanostatického cyklování při různých proudových zátěžích a při zvýšené teplotě bylo prokázáno, že použitý separátor může značně ovlivnit funkci vysokonapěťového akumulátoru. Nejvíce nestabilní po celou dobu cyklování byl katodový materiál  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v kombinaci s komerčním separátorem Celgard 2400. Tato kombinace také dosahovala po celou dobu cyklování nejnižších kapacit. Při pohledu na získané obrázky pomocí SEM mikroskopu před a po cyklování však tento výsledek není nikterak překvapivý. Původní dokonale rovná PP folie se během cyklování značně poškodila a absolutně změnila svoji strukturu. Na povrchu se vytvořila řada děr a prohlubní, což může svědčit o jejím rozpadu. Z výsledků tedy vyplývá, že tento komerčně používaný separátor je pro vysokonapěťové systémy zdá se zcela nevhodný. Další zajímavý výsledek přineslo testování obyčejného laboratorního skelného separátoru, který po celou dobu cyklování vykazoval takřka nejlepší výsledky, jak co do stability tak dosažené kapacity. Jedinou výjimkou, bylo cyklování při vyšší teplotě, kdy došlo u této kombinace separátoru a katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  k rychlému poklesu kapacity. Tento pokles lze vysvětlit pomocí dat získaných s pomocí SEM mikroskopu, kdy bylo po cyklování pozorováno velmi značné usazení nejspíše zbytků po rozkladu elektrolytu mezi skelnými vlákny. Toto usazování, které nejspíše probíhalo za zvýšené teploty, kdy je elektrolyt více zatížen a díky postupnému ucpávání separátoru vedlo k poklesu kapacity během cyklování. Z testovaných separátorů firmy Nafigate nejlépe dopadl separátor Nafigate č. 6. Tento separátor v kombinaci s katodovým materiálem  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , vykazoval takřka po celou dobu dlouhodobého cyklování nejvyšší stabilitu i při cyklování za vysoké teploty a také nejvyšší kapacity, při vyšších zatíženích. Pomocí SEM mikroskopie bylo následně zjištěno, že u tohoto separátoru nedocházelo během cyklování k větším změnám jeho vláknité struktury ani k usazování zbytků po rozkladu elektrolytu v prostoru mezi vlákny.

#### 5.4.9 *Shrnutí kapitoly – Syntéza a studium vlastností vysokonapěťového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a jeho modifikace*

V této kapitole byla provedena velmi komplexní studie vlastností vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a jeho modifikací. V první podkapitole byl nastíněn proces optimalizace syntézy vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a součástí této kapitoly byla i studie vlivu velikosti částic použitých prekurzorů na výsledné vlastnosti syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Výsledkem této studie bylo zjištění, že při využití prekurzorů s menší velikostí částic dojde k vytvoření katodových materiálů s menší velikostí částic a tím i větším aktivním povrchem, což vede k zlepšení elektrochemických vlastností katodového materiálu. Současně bylo zjištěno, že katodový materiál je pak syntetizován ve formě s vyšší čistotou, což je nejspíše způsobeno zlepšením kontaktu mezi jednotlivými částicemi prekurzorů během syntézy. Na tuto úvodní kapitolu navazuje kapitola - Elektrochemická charakterizace materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Ve které byly podrobněji popsány elektrochemické vlastnosti a princip funkce syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Z výsledků je patrné, že se povedlo postupnou optimalizací dosáhnout výsledků srovnatelných a lepších, v porovnání s výsledky, které jsou uváděny v různých člancích. Na tuto kapitolu navazuje kapitola věnovaná fyzikální charakterizaci tohoto katodového materiálu. Pomocí řady fyzikálních analýz bylo prokázáno správné složení a rozložení jednotlivých prvků v ploše u syntetizovaného katodového materiálu. Pomocí SEM mikroskopie byla pozorována také dobře patrná krystalická struktura tohoto katodového materiálu. Součástí této kapitoly byla i analýza katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí EPR spektroskopie. Tato metoda je pro použití v oblasti výzkumu lithno-iontových akumulátorů dosti neobvyklá a používá se při detekci volných radikálů. Pomocí této metody a provázáním dat z ní získaných s daty získanými pomocí cyklické voltametrie se povedlo potvrdit změny valence, ke kterým dochází během nabíjení a vybíjení tohoto typu katodového materiálu. Samotnou menší podkapitolou, která spadá do této kapitoly je In-situ pozorování katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , během procesu jeho syntézy a také pozorování jeho rozpadu při TGA analýze. Při pozorování dějů probíhajících během jeho syntézy se povedlo zdokumentovat strukturální změny, ke kterým během syntézy dochází, včetně růstu krystalů katodového materiálu. Tyto změny přesně korelují například s daty získanými pomocí TGA a údaji o poklesu hmotnosti, získanými během procesu syntézy. Tato in-situ SEM studie se dá považovat za velmi unikátní. V následující kapitole věnující se porovnání dvou možných forem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  uspořádané a neuspořádané, byly porovnány jejich hlavní rozdíly a podtrženy výhody a nevýhody každé z těchto forem. Současně bylo prokázáno, že proces syntézy byl optimalizován, pro výrobu obou forem tohoto katodového materiálu v dobré kvalitě. Následující kapitola se věnovala dopování katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pomocí chromu. V této kapitole bylo pomocí řady fyzikálních metod jako je XRD, XPS, EDS a SEM prokázáno, že došlo k syntetizování katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v potřebné kvalitě. Dále bylo prokázáno zlepšení elektrochemických a fyzikálních vlastností chromem dopovaného materiálu v porovnání s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Díky úspěšné syntéze tohoto katodového materiálu bylo možné v následující kapitole, věnující se vlivu použitých elektrolytů na vlastnosti vysokonapěťových katodových materiálů, testování připravených elektrolytů na dvou typech katodových materiálů. Přičemž

chromem dopovaný materiál, díky vyššímu pracovnímu potenciálu, kladl na použité elektrolyty vyšší nároky. Při této studii bylo prokázáno, že standardní elektrolyty používané v běžných katodových materiálech nejsou pro vysokonapěťové materiály vhodné. Dále bylo prokázáno, že přidání malého množství Sulfolanu může vést ke zlepšení stability při cyklování vysokonapěťových katodových materiálů a předpokládané zvýšení stability přidáním soli  $\text{LiNO}_3$ , nebylo prokázáno u žádného z testovaných vzorků. Další kapitola této práce se věnovala testování možného pozitivního vlivu skandia na výsledné elektrochemické vlastnosti katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Pozitivní vliv dopování pomocí skandiem se však nepodařilo prokázat. Výsledná data ukazují, že přidání skandia do struktury vede ke zmenšení vysokonapěťového vybíjecího plata a k prodloužení vybíjecího plata na úrovni 4 V, obdobně jako v případě dopování tohoto katodového materiálu železem. Poslední kapitolou této práce bylo studium vlivu použitých separátorů na elektrochemické vlastnosti vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Pomocí dlouhodobého galvanostatického cyklování za různých podmínek a pomocí SEM mikroskopie bylo zjištěno, že komerčně dostupný typ separátoru Celgard 2400, není pro vysokonapěťové katodové materiály příliš vhodný. Dále bylo zjištěno, že kombinace elektrolytu s vysokonapěťovým materiálem, klade na separátory značné nároky a to především při cyklování za zvýšených teplot.

## 6 Závěr

V teoretické části byly shrnuty poznatky týkající se především sekundárních baterií s velkým zaměřením na lithno-iontové akumulátory a jejich vývoj. V praktické části práce byly splněny vytyčené cíle disertační práce. Byla optimalizována metoda syntézy jak katodových materiálů patřících do skupiny  $\text{LiCoO}_2$ , tak vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a forem z něj odvozených. Byl prokázán pozitivní vliv dopování draslíkem a sodíkem na elektrochemické vlastnosti katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$  a jeho upravené formy byly charakterizovány pomocí řady fyzikálních metod a pomocí AFM mikroskopu, byla zaznamenána i základní struktura  $\text{LiCoO}_2$ . Pomocí TGA, byl prokázán pozitivní vliv dopování i na strukturální stabilitu katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ .

Část věnující se vysokonapěťovým katodovým materiálům byla pojata velmi komplexně, ve snaze zjistit nejen vliv dopování na elektrochemické vlastnosti katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , ale i vliv dalších nezbytných součástí akumulátoru a to elektrolytu a separátoru. Byl optimalizován proces syntézy katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  ve všech jeho formách a výsledný katodový materiál byl charakterizován z pohledu jeho elektrochemických a fyzikálních vlastností. Pro charakterizaci a potvrzení dějů probíhajících v katodovém materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , během jeho nabíjení a vybíjení, byla použita v oblasti akumulátorů nezvyklá metoda EPR spektroskopie. Velmi cenné jsou pak výsledky získané pomocí in-situ SEM mikroskopie, během procesu syntézy vysokonapěťového katodového materiálu. V rámci studie vlivu dopování na elektrochemické a fyzikální vlastnosti katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , byl prokázán pozitivní vliv chromu na jeho strukturální stabilitu a elektrochemické vlastnosti. V případě dopování vysokonapěťového katodového materiálu pomocí skandia, nebylo dosaženo v žádné ze sledovaných oblastí žádného zlepšení vlastností. Standardní i dopované materiály byly také využity k zjištění vlivu použitých elektrolytů na vlastnosti vysokonapěťových akumulátorů, což je v této oblasti vývoje jeden z nejpálčivějších problémů. Výsledkem bylo určení dvou elektrolytů vhodných pro tento typ katodových materiálů.

Výsledky dosažené v rámci práce na této disertační práci, byly uveřejněny ve třech impaktovaných časopisech a v devíti recenzovaných neimpaktovaných časopisech zařazených v databázi SCOPUS. Dosud neuveřejněné výsledky jsou již v některých případech odeslány a zbylé budou odeslány v brzké době do několika impaktovaných časopisů. Dosažené výsledky byly také prezentovány na řadě zahraničních konferencí, jako například 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry a 17th International Meeting on Lithium Batteries. Současně bylo během doktorského studia získáno stipendium udělované firmou FEI a Československou mikroskopickou společností.

## 7 Bibliografie

- [1] SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2011, **15**(7-8): 1623-1630. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-011-1386-8>
- [2] TAYLOR, Donald R a Ryan I YOUNG. *Lithium use in batteries: demand and supply considerations*. New York: Nova Science Publishers, c2012, ix, 80 p.
- [3] Battery Association of Japan Website. *Battery Association of Japan Website* [online]. 2015 [cit. 2015-05-17]. Dostupné z: <http://www.baj.or.jp/e/>
- [4] ZHANG, Xihua, Yongbing XIE, Xiao LIN, Haitao LI a Hongbin CAO. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2013, **15**(4): 420-430. DOI: 10.1007/s10163-013-0140-y. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10163-013-0140-y>
- [5] ADITYA, Jayam Prabhakar, Mehdi FERDOWSI a D. MACARTHUR Comparison of NiMH and Li-ion batteries in automotive applications. *2008 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*. 2008, : 701-706. DOI: 10.1007/978-0-387-92675-9\_23.
- [6] ARCHER, G., Naomitsu MIZUI, Koichi NISHIO, Shinichiro KATSU a Shuji NAKAI. Low carbon vehicles. *2nd IEE Conference on Automotive Electronics*. 2006. DOI: 10.4271/920248.
- [7] YOO, Hyun Deog, Elena MARKEVICH, Gregory SALITRA, Daniel SHARON a Doron AURBACH. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today*. 2014, **17**(3): 110-121. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114000741>
- [8] LINDEN, David a Thomas B REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002, 1 v. (various pagings).
- [9] BRODD, R. *Batteries for sustainability: selected entries from the Encyclopedia of sustainability science and technology*. New York: Springer-Verlag New York, 2013, vi, 513 pages.
- [10] DELL, R. Batteries fifty years of materials development. *Solid State Ionics*. 2000, **134**(1-2): 139-158. DOI: 10.1016/s0167-2738(00)00722-0.
- [11] WINTER, Martin a Ralph J. BRODD What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?. *ChemInform*. 2004, **35**(50). DOI: 10.1007/springerreference\_31679.
- [12] ARMAND, M. a J.-M. TARASCON Building better batteries. *Nature*. 2008, **451**(7179): 652-657. DOI: 10.1038/451652a. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/451652a>

- [13] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2006/66/ES: o bateriích a akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech a o zrušení směrnice 91/157/EHS. 2006. Dostupné také z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006L0066&from=EN>
- [14] WHITTINGHAM, M. Stanley, Shigeto OKADA\*, Jun-ichi YAMAKI, Delai YE, M. PASQUALI, S. PASSERINI, G. PISTOIA, M. S. ISLAM, B. AMMUNDSEN Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*. 2004, **104**(10): 4271-4302. DOI: 10.1021/cr020731c. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020731c>
- [15] WHITTINGHAM, M. Stanley. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Progress in Solid State Chemistry*. 1978, **12**(1): 41-99. DOI: 10.1016/0079-6786(78)90003-1. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079678678900031>
- [16] MIZUSHIMA, K., P.C. JONES, P.J. WISEMAN a J.B. GOODENOUGH LixCoO<sub>2</sub> (0-x--1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*. 1980, **15**(6): 783-789. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540880900124>
- [17] OHZUKU, Tsutomu a Ralph J. BRODD An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2007, **174**(2): 449-456. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.154. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530701289X>
- [18] GOODENOUGH, John B. Cathode materials: A personal perspective. *Journal of Power Sources*. 2007, **174**(2): 996-1000. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.217. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775307013298>
- [19] FERGUS, Jeffrey W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2010, **195**(4): 939-954. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.089. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775309015304>
- [20] GNANAMUTHU, RM. a Chang Woo LEE. Electrochemical properties of Super P carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, **130**(3): 831-834. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.060. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058411007498>
- [21] DAHN, J. R., T. ZHENG, Y. LIU a J. S. XUE Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. *Science*. 1995, **270**(5236): 590-593. DOI: 10.1126/science.270.5236.590. Dostupné také z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.270.5236.590>
- [22] AURBACH, Doron, Mikhail D. LEVI, Elena LEVI a Alexander SCHECHTER. Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997, **101**(12): 2195-2206. DOI: 10.1021/jp962815t. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp962815t>

- [23] AURBACH, Doron. The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable 'Rocking-Chair' Type Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 1994, **141**(3): 603-. DOI: 10.1149/1.2054777. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2054777>
- [24] PISTOIA, G. *Lithium-ion batteries: advances and applications*. First edition. Oxford: Newnes, 2013, xxi, 612 pages, [24] pages of color plates.
- [25] KISHIDA, K., N. WADA, H. ADACHI, K. TANAKA, H. INUI, C. YADA, Y. IRIYAMA a Z. OGUMI Microstructure of the LiCoO<sub>2</sub> (cathode)/La<sub>2/3-x</sub>Li<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> (electrolyte) interface and its influences on the electrochemical properties. *Acta Materialia*. 2007, **55**(14): 4713-4722. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.031.
- [26] REIMERS, Jan N. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992, **139**(8): 2091-. DOI: 10.1149/1.2221184. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2221184>
- [27] PENG, Peng, Yiqiong SUN a Fangming JIANG. Thermal analyses of LiCoO<sub>2</sub> lithium-ion battery during oven tests. *Heat and Mass Transfer*. 2014, **50**(10): 1405-1416. DOI: 10.1007/s00231-014-1353-x. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00231-014-1353-x>
- [28] SONG, Jie, Dong Wook SHIN, Yuhao LU, Charles D. AMOS, Arumugam MANTHIRAM a John B. GOODENOUGH Role of Oxygen Vacancies on the Performance of Li[Ni<sub>0.5- $\epsilon$</sub>  x Mn<sub>1.5 x</sub>]O<sub>4</sub> ( x = 0, 0.05, and 0.08) Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*. b.r., **24**(15): 3101-3109. DOI: 10.1021/cm301825h. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm301825h>
- [29] CHEN, Zhaohui a J.R. DAHN Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO<sub>2</sub> cycled to 4.5 V. *Electrochimica Acta*. 2004, **49**(7): 1079-1090. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.10.019. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468603008508>
- [30] XU, Bo, Danna QIAN, Ziyang WANG a Ying Shirley MENG. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2012, **73**(5-6): 51-65. DOI: 10.1016/j.mser.2012.05.003. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X12000186>
- [31] THACKERAY, M.M., W.I.F. DAVID, P.G. BRUCE a J.B. GOODENOUGH Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*. 1983, **18**(4): 461-472. DOI: 10.1016/0025-5408(83)90138-1. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540883901381>
- [32] YONEMURA, Masao, Atsuo YAMADA, Hironori KOBAYASHI, Mitsuharu TABUCHI, Takashi KAMIYAMA, Yoji KAWAMOTO a Ryoji KANNO. Synthesis, structure, and phase relationship in lithium manganese oxide spinel Electronic supplementary information (ESI) available: neutron and X-ray Rietveld refinement results of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. See [http](http://www.sciencedirect.com). *Journal of Materials Chemistry*. 2004, **14**(13): 1948-. DOI: 10.1039/b314810f. Dostupné také z:



<http://xlink.rsc.org/?DOI=b314810f>

- [33] THACKERAY, Michael M. Spinel Electrodes for Lithium Batteries. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, **82**(12): 3347-3354. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02250.x. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02250.x>
- [34] AURBACH, D, M.D LEVI, K GAMULSKI, B MARKOVSKY, G SALITRA, E LEVI, U HEIDER, L HEIDER a R OESTEN. Capacity fading of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques. *Journal of Power Sources*. 1999, **81-82**(9): 472-479. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00204-9. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775399002049>
- [35] XIA, Yongyao. Capacity Fading on Cycling of 4 V  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997, **144**(8): 2593-. DOI: 10.1149/1.1837870. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837870>
- [36] TSUNEKAWA, Hajime, Satoshi TANIMOTO, A, Ryoji MARUBAYASHI, Miho FUJITA, Koichi KIFUNE a Mitsuru SANO. Capacity Fading of Graphite Electrodes Due to the Deposition of Manganese Ions on Them in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002, **149**(10): 1326-. DOI: 10.1149/1.1502686. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1502686>
- [37] PADHI, A. K., K. S. NANJUNDASWAMY a J. B. GOODENOUGH Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997, **144**(4): 1188-. DOI: 10.1149/1.1837571. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837571>
- [38] RANGAPPA, Dinesh a Itaru HONM. Designing Nanocrystal Electrodes by Supercritical Fluid Process and Their Electrochemical Properties. *Nanocrystal*. Rijeka: InTech, 2011, s. 293-312. DOI: 10.5772/16428. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/nanocrystal/designing-nanocrystal-electrodes-by-supercritical-fluid-process-and-their-electrochemical-properties>
- [39] HERLE, P. Subramanya, B. ELLIS, N. COOMBS a L. F. NAZAR Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. *Nature Materials*. 2004, **3**(3): 147-152. DOI: 10.1038/nmat1063. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1063>
- [40] HUANG, Yanghui, Haibo REN, Zhenghe PENG a Yunhong ZHOU. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ /carbon composite from nano- $\text{FePO}_4$  by a novel stearic acid assisted rheological phase method. *Electrochimica Acta*. 2009, **55**(1): 311-315. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.08.057. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468609011293>
- [41] FEDORKOVÁ, Andrea, Ana NACHER-ALEJOS, Pedro GÓMEZ-ROMERO, Renáta ORIŇÁKOVÁ a Dušan KANIANSKY. Structural and electrochemical studies of PPy/PEG- $\text{LiFePO}_4$  cathode material for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2010, **55**(3): 943-947. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.09.060. Dostupné také z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468609012316>

- [42] OHZUKU, Tsutomu a Yoshinari MAKIMURA. Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*. 2001, (7): 642-643. DOI: 10.1246/cl.2001.642. Dostupné také z: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/cl/2001.642?from=CrossRef>
- [43] YABUUCHI, Naoaki, Yukinori KOYAMA, Noriaki NAKAYAMA a Tsutomu OHZUKU. Solid-State Chemistry and Electrochemistry of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005, **152**(7): 1434-. DOI: 10.1149/1.1924227. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1924227>
- [44] MANTHIRAM, A. a J. CHOI Chemical and structural instabilities of lithium ion battery cathodes. *Journal of Power Sources*. 2006, **159**(1): 249-253. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.028. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306006860>
- [45] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*. 2015, **18**(5): 252-264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118>
- [46] CHAN, Candace K., Hailin PENG, Gao LIU, Kevin MCILWRATH, Xiao Feng ZHANG, Robert A. HUGGINS a Yi CUI. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*. 2007, **3**(1): 31-35. DOI: 10.1038/nnano.2007.411. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nnano.2007.411>
- [47] VEERARAGHAVAN, Basker, Anand DURAIRAJAN, Bala HARAN, Branko POPOV a Ronald GUIDOTTI. Study of Sn-Coated Graphite as Anode Material for Secondary Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002, **149**(6): 675-. DOI: 10.1149/1.1470653. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1470653>
- [48] ZHONG, Qiming, Arman BONAKDARPOUR, Meijie ZHANG, Yuan GAO a J.R. DAHN Synthesis and Electrochemistry of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . *Journal of The Electrochemical Society*. 1997, **144**(1): 205-. DOI: 10.1149/1.1837386. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837386>
- [49] HU, Meng, Xiaoli PANG a Zhen ZHOU. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, **237**(17): 229-242. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.024. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313004059>
- [50] . *Lithium Ion Batteries - New Developments*. Croatia: InTech, 2012. DOI: 10.5772/1358.
- [51] AMDOUNI, N., K. ZAGHIB, F. GENDRON, A. MAUGER a C. M. JULIEN Structure and insertion properties of disordered and ordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinels prepared by wet chemistry. *Ionics*. 2006, **12**(2): 117-126. DOI: 10.1007/s11581-006-0021-7. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11581-006-0021-7>

- [52] SANTHANAM, R. a B. RAMBABU Research progress in high voltage spinel  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  material. *Journal of Power Sources*. 2010, **195**(17): 5442-5451. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.067. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310004787>
- [53] PATOUX, Sébastien, Lise DANIEL, Carole BOURBON, Hélène LIGNIER, Carole PAGANO, Frédéric LE CRAS, Séverine JOUANNEAU a Sébastien MARTINET. High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application. *Journal of Power Sources*. 2009, **189**(1): 344-352. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.043. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530801611X>
- [54] CHEN, Xilin, Wu XU, Jie XIAO, Mark H. ENGELHARD, Fei DING, Donghai MEI, Dehong HU, Jian ZHANG a Ji-Guang ZHANG. Effects of cell positive cans and separators on the performance of high-voltage Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2012, **213**(17): 160-168. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.009. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531200729X>
- [55] XU, Wu, Xilin CHEN, Fei DING, Jie XIAO, Deyu WANG, Anqiang PAN, Jianming ZHENG, Xiaohong S. LI, Asanga B. PADMAPERUMA. Reinvestigation on the state-of-the-art nonaqueous carbonate electrolytes for 5 V Li-ion battery applications. *Journal of Power Sources*. 2012, **213**(17): 304-316. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.031. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312007628>
- [56] SHAJU, Kuthanapillil M. a Peter G. BRUCE Nano- $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel: a high power electrode for Li-ion batteries. *Dalton Transactions*. 2008, (40): 5471-. DOI: 10.1039/b806662k. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b806662k>
- [57] SHA, Ou, Zhi QIAO, Shaoliang WANG, Zhiyuan TANG, Hao WANG, Xinhe ZHANG a Qiang XU. Improvement of cycle stability at elevated temperature and high rate for  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material after Cu substitution. *Materials Research Bulletin*. 2013, **48**(4): 1606-1611. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.12.071. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540812010446>
- [58] WANG, Hailong, Tai Aik TAN, Ping YANG, Man On LAI a Li LU. High-Rate Performances of the Ru-Doped Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : Effects of Doping and Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, **115**(13): 6102-6110. DOI: 10.1021/jp110746w. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp110746w>
- [59] PARK, Sung Bin, Won Sob EOM, Won Il CHO a Ho JANG. Electrochemical properties of  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode after Cr doping. *Journal of Power Sources*. 2006, **159**(1): 679-684. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.099. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530501551X>
- [60] LIU, G.Q., L. WEN, G.Y. LIU a Y.W. TIAN Rate capability of spinel  $\text{LiCr}_0.1\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, **501**(2): 233-235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.076.

Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838810008923>

- [61] HONG, Ki-Joo a Yang-Kook SUN. Synthesis and electrochemical characteristics of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 V cathode materials for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*. 2002, **109**(2): 427-430. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00101-5. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775302001015>
- [62] NIE, Xiang, Benhe ZHONG, Mingzhe CHEN, Kui YIN, Lan LI, Heng LIU a Xiaodong GUO. Synthesis of  $\text{LiCr}_0.2\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$  with superior electrochemical performance via a two-step thermo polymerization technique. *Electrochimica Acta*. 2013, **97**(11): 184-191. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.01.124. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613001710>
- [63] ZHONG, G.B., Y.Y. WANG, Z.C. ZHANG a C.H. CHEN Effects of Al substitution for Ni and Mn on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Electrochimica Acta*. 2011, **56**(18): 6554-6561. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.093. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611004762>
- [64] LEON, B., J. M. LLORIS, C. P. VICENTE a J. L. TIRADO Structure and Lithium Extraction Mechanism in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  after Double Substitution with Iron and Titanium. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006, **9**(2): 96-100. DOI: 10.1149/1.2154374. Dostupné také z: <http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2154374>
- [65] ALCÁNTARA, R., M. JARABA, P. LAVELA a J. L. TIRADO New  $\text{LiNi}_{[y]}\text{Co}_{[1-2y]}\text{Mn}_{[1-y]}\text{O}_{[4]}$  Spinel Oxide Solid Solutions as 5 V Electrode Material for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004, **151**(1): 53-. DOI: 10.1149/1.1625945. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1625945>
- [66] LIU, Guoqiang, Lingxi ZHANG, Lu SUN a Lun WANG. A new strategy to diminish the 4V voltage plateau of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . *Materials Research Bulletin*. 2013, **48**(11): 4960-4962. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.07.002. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540813005904>
- [67] PRABAKAR, S.J. Richard, Su Cheol HAN, Satendra Pal SINGH, Dong Kyu LEE, Kee-Sun SOHN a Myoungho PYO. W-doped  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  cathodes for the improvement of high rate performances in Li ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2012, **209**(13): 57-64. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.053. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312004132>
- [68] AMINE, K. Olivine  $\text{LiCoPO}_4$  as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2000, **3**(4): 178-. DOI: 10.1149/1.1390994. Dostupné také z: <http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1390994>
- [69] SHARABI, R., E. MARKEVICH, K. FRIDMAN, G. GERSHINSKY, G. SALITRA, D. AURBACH, G. SEMRAU, M.A. SCHMIDT, N. SCHALL Electrolyte solution for the improved cycling performance of  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$  composite cathodes. *Electrochemistry Communications*. 2013, **28**(3): 20-23. DOI:

10.1016/j.elecom.2012.12.001. Dostupné také z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248112005206>

- [70] BABU, Ganguli, Khalid ABABTAIN, K. Y. Simon NG a Leela Mohana Reddy ARAVA. Electrocatalysis of Lithium Polysulfides: Current Collectors as Electrodes in Li/S Battery Configuration. *Scientific Reports*. 2015, **5**(3): 8763-. DOI: 10.1038/srep08763. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/srep08763>
- [71] RAUH, R. D. A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 1979, **126**(4): 523-. DOI: 10.1149/1.2129079. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2129079>
- [72] LIU, Ya, Jinxin GUO, Jun ZHANG, Qingmei SU a Gaohui DU. Graphene-wrapped sulfur nanospheres with ultra-high sulfur loading for high energy density lithium-sulfur batteries. *Applied Surface Science*. 2015, **324**(1): 399-404. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.10.176. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214024428>
- [73] ZHANG, Zhian, Zhiyong ZHANG, Xiwen WANG, Jie LI a Yanqing LAI. Enhanced electrochemical performance of sulfur cathode by incorporation of a thin conductive adhesion layer between the current collector and the active material layer. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014, **44**(5): 607-611. DOI: 10.1007/s10800-014-0660-8. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-014-0660-8>
- [74] FEDORKOVÁ, Andrea, Renata ORIŇÁKOVÁ, Ondřej ČECH a Marie SEDLAŘÍKOVÁ. New Composite Cathode Materials for Li/S Batteries: A Review. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*. 2013, **8**(8).
- [75] KAZDA, Tomáš. *Optimalizace struktury kompozitních materiálů na bázi uhlíku*. Brno, 2011. Diplomová práce. VUT v Brně.
- [76] HU, Qichao. *Electrode-Electrolyte Interfaces in Solid Polymer Lithium Batteries*. Cambridge, Massachusetts, 2012. Disertační práce. Harvard University.
- [77] ČAPEK, Karel. *Anglické listy: Letters from England*. Vyd. 1. Brno: Computer Press, 2011, 143 s.
- [78] The cloud, the elephant and the blind men. *SAP Community Network* [online]. 2014 [cit. 2015-07-07]. Dostupné z: <http://scn.sap.com/community/business-trends/blog/2014/10/03/the-cloud-the-elephant-and-the-blind-men>
- [79] PATEY, Timothy John. *Oxide nanoparticles for electrodes in lithium-ion batteries*. Zürich, 2009. Disertační práce. Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich.
- [80] BUZEK, Lukáš. *Fosfátová pojiva: Phosphate binders*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2008, 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]. Diplomová práce. VUT v Brně.
- [81] JARUŠEK, Jaroslav. *Metody zkoumání polymerů*. 2., nezm. vyd. Pardubice: Vysoká škola

- chemicko-technologická, 1989, 105 s.
- [82] MEYER, E, Hans J HUG a Roland BENNEWITZ. *Scanning probe microscopy: the lab on a tip*. New York: Springer, c2004, x, 210 p.
- [83] HULÍNSKÝ, Václav a Karel JUREK. *Zkoumání látek elektronovým paprskem*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1982, 401 s., 24 s. obr. příl.
- [84] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s.
- [85] POLČÁK, Josef. *Analýza povrchů pevných látek pomocí fotoelektronů - počítačové řízení experimentů*. Brno, 2011. Dizertační práce. VUT v Brně.
- [86] STÁREK, Jaroslav. *Rastrovací elektronová mikroskopie za vysokých teplot*. Brno, 2014. Diplomová práce. Masarykova univerzita.
- [87] MAREŠOVÁ, Renata. *EPR studium radikálových meziproductů H-transferu z kyslíkatých, uhlikatých a dusíkatých donorů*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009, 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]. Disertační práce. VUT v Brně.
- [88] NEJEDLÝ, Libor. *Studium vlivu příměsových látek na vlastnosti elektrodových materiálů lithno-íontových baterií*. Brno, 2009. Bakalářská práce. VUT v Brně.
- [89] NEJEDLÝ, Libor. *Elektrody pro lithno-íontové baterie na bázi kobaltitanu lithného*. Brno, 2011, 61 l. Diplomová práce. VUT v Brně.
- [90] BLUDSKÁ, Jana, Jiří VONDRÁK, Pavel STOPKA a Ivo JAKUBEC. The increase of stability of LixCoO<sub>2</sub> electrodes of cointercalated sodium. *Journal of Power Sources*. 1992, **39**(3): 313-322. DOI: 10.1016/0378-7753(92)80004-U. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037877539280004U>
- [91] KAZDA, Tomáš a Ondřej ČECH. Optimalizace přípravy LiCoO<sub>2</sub> metodou depozice z pevné fáze. *ElectroScope*. 2012, (4): 4. Dostupné také z: [http://147.228.94.30/index.php?option=com\\_content&view=article&id=316:optimalizace-pipravy-licoo2-metodou-depozice-z-pevne-faze&catid=40:cislo-42012-nzee-2012&Itemid=49](http://147.228.94.30/index.php?option=com_content&view=article&id=316:optimalizace-pipravy-licoo2-metodou-depozice-z-pevne-faze&catid=40:cislo-42012-nzee-2012&Itemid=49)
- [92] BALKE, N., S. JESSE, A. N. MOROZOVSKA, E. ELISEEV, D. W. CHUNG, Y. KIM, L. ADAMCZYK, R. E. GARCÍA, N. DUDNEY Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode. *Nature Nanotechnology*. 2010, **5**(10): 749-754. DOI: 10.1038/nnano.2010.174. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2010.174>
- [93] KAZDA, Tomáš, Marie SEDLAŘÍKOVÁ, Ondřej ČECH a Jiří VONDRÁK. Stabilizace struktury LiCoO<sub>2</sub> pomocí draslíku. In: *33. Nekonenční zdroje elektrické energie*. Hrotovice: Česká elektrotechnická společnost, 2012, s. 160-163.

- [94] SEDLAŘÍKOVÁ, Marie, Tomáš KAZDA a Jiří VONDRÁK. Effect of potassium on the stability of the structure of LiCoO<sub>2</sub>. In: *Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells - 13th ABAF Book of Proceedings*. Brno: Brno University of Technology, 2012, s. 88-98.
- [95] SEDLARIKOVA, M., T. KAZDA a J. VONDRAK Effect of Potassium on the Steadiness of the Structure of LiCoO<sub>2</sub>. *ECS Transactions*. 2014, **48**(1): 141-152. DOI: 10.1149/04801.0141ecst. Dostupné také z: <http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/04801.0141ecst>
- [96] KAZDA, T., J. VONDRAK, M. SEDLA IKOVA a P. UDEK Doping LiCoO<sub>2</sub> by Potassium and His Influence to Electrochemical Properties Depending on Time. *ECS Transactions*. 2014, **63**(1): 65-70. DOI: 10.1149/06301.0065ecst. Dostupné také z: <http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/06301.0065ecst>
- [97] KAZDA, T., J. VONDRAK, M. SEDLA IKOVA, A. VISINTIN a P. UDEK Changing the Electrochemical Properties of LiCoO<sub>2</sub> Depending on the Time Elapsed from the Synthesis. *ECS Transactions*. 2014, **62**(1): 117-122. DOI: 10.1149/06201.0117ecst. Dostupné také z: <http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/06201.0117ecst>
- [98] KAZDA, Tomáš, Jiří VONDRÁK, Marie SEDLAŘÍKOVÁ a Pavel ČUDEK. Influence of doping LiCoO<sub>2</sub> by potassium to electrochemical properties depending on time. In: *Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells – 15th ABAF*. Brno: Brno University of Technology, 2014, s. 57-59.
- [99] CLEMENTI, E. Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons. *The Journal of Chemical Physics*. 1967, **47**(4): 1300-. DOI: 10.1063/1.1712084. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/47/4/10.1063/1.1712084>
- [100] FANG, Hai-sheng, Zhi-xing WANG, Xin-hai LI, Hua-jun GUO a Wen-jie PENG. Exploration of high capacity LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> synthesized by solid-state reaction. *Journal of Power Sources*. 2006, **153**(1): 174-176. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.179. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530500577X>
- [101] KAZDA, T., O. ČECH, J. VONDRAK, A. STRAKOVA FEDORKOVA, A. VISINTIN, P. ČUDEK a V. KAPAREK Comparative Study of the Properties of High Voltage Spinel Cathode Material Depending on the Method of Synthesis. *ECS Transactions*. 2014, **63**(1): 15-21. DOI: 10.1149/06301.0015ecst. Dostupné také z: <http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/06301.0015ecst>
- [102] KAZDA, T., J. VONDRÁK, V. Di NOTO, A. Straková FEDORKOVÁ, M. SEDLAŘÍKOVÁ, P. ČUDEK a P. VYROUBAL The influence of used precursors on the properties of high-voltage cathode materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014, **19**(3): 647-653. DOI: 10.1007/s10008-014-2633-6.
- [103] KAZDA, T., J. VONDRÁK, V. Di NOTO, M. SEDLAŘÍKOVÁ, P. ČUDEK, L. OMEKKA, L. ŠAFAŘÍKOVÁ a V. KAŠPÁREK Study of electrochemical properties and thermal stability of the high-voltage spinel cathode material for lithium-ion accumulators. *Journal of Solid State Electrochemistry*.



2015, **19**(6): 1579-1590. DOI: 10.1007/s10008-015-2772-4.

- [104] KAZDA, Tomáš, Jiří VONDRÁK, Marie SEDLAŘÍKOVÁ, P GOMÉZ-ROMERO, Michal MUSIL, Pavel ČUDEK, STRAKOVÁ FEDORKOVÁ a Vít KAŠPÁREK. The Influence of Solvents and Salts on the Properties of High- Voltage Cathode Materials. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*. 2015, **2015**(8): 6288-6301.
- [105] YOUNESI, Reza, Sara MALMGREN, Kristina EDSTRÖM a Serdar TAN. Influence of annealing temperature on the electrochemical and surface properties of the 5-V spinel cathode material  $\text{LiCr}_0.2\text{Ni}_0.4\text{Mn}_1.4\text{O}_4$  synthesized by a sol–gel technique. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014, **18**(8): 2157-2166. DOI: 10.1007/s10008-014-2467-2. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-014-2467-2>
- [106] SEDLAŘÍKOVÁ, Marie, Jiří VONDRÁK, Josef MÁČA a Karel BARTUŠEK. Sulfolane as Solvent for Lithium Battery Electrolytes. *New Materials for Electrochemical Systems*. 2013, **16**(2): 65-71.
- [107] XIONG, Shizhao, Kai XIE, Yan DIAO a Xiaobin HONG. Properties of surface film on lithium anode with  $\text{LiNO}_3$  as lithium salt in electrolyte solution for lithium–sulfur batteries. *Electrochimica Acta*. 2012, (83): 78-86. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.118. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612012637>
- [108] CUI, Xiaoling, Xinming SHI, Guixian LI, Shiyu LI, Xiaoli XU, Yongli LI, Liping MAO a Xiushen YE. Electrochemical performance of  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  doped with Ia and its compatibility with new electrolyte system. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2013, **50**(4): 363-369. DOI: 10.1134/s102319351310011x.
- [109] LI, Chunlei, Yangyu ZHAO, Hongming ZHANG, Jinliang LIU, Jie JING, Xiaoling CUI a Shiyu LI. Compatibility between  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  and electrolyte based upon lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for high voltage lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2013, (104): 134-139. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.04.075. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613007329>
- [110] BHASKAR, Aiswarya, Natalia N. BRAMNIK, Dmytro M. TROTS, Hartmut FUESS a Helmut EHRENBERG. In situ synchrotron diffraction study of charge–discharge mechanism of sol–gel synthesized  $\text{LiM}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  (M=Fe, Co). *Journal of Power Sources*. 2012, (217): 464-469. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.032. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312010324>
- [111] MARKOVSKY, Boris, Yosef TALYOSSEF, Gregory SALITRA, Doron AURBACH, Hyeong-Jin KIM a Seungdon CHOI. Cycling and storage performance at elevated temperatures of  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  positive electrodes for advanced 5 V Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 2004, **6**(8): 821-826. DOI: 10.1016/j.elecom.2004.06.005. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248104001511>

**Seznam vybraných publikací autora:**

- KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; DI NOTO, V.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; ČUDEK, P.; OMELKA, L.; ŠAFAŘÍKOVÁ, L.; KAŠPÁREK, V. Study of electrochemical properties and thermal stability of the high-voltage spinel cathode material for lithium-ion accumulators. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, roč. 19, č. 6, s. 1579-1590. ISSN: 1432- 8488.
- KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; GÓMEZ-ROMERO, P.; MUSIL, M.; ČUDEK, P.; STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A.; KAŠPÁREK, V. The Influence of Solvents and Salts on the Properties of High- Voltage Cathode Materials. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2015, roč. 2015, č. 8, s. 6288-6301. ISSN: 1452- 3981.
- KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; DI NOTO, V.; STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; ČUDEK, P.; VYROUBAL, P. Effect of used precursors to properties of high voltage cathode materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, roč. 19, č. 2, s. 1-7. ISSN: 1432- 8488.
- KAZDA, T.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J.; ČECH, O. Comparison of Material Properties of LiCoO<sub>2</sub> Doped with Sodium and Potassium. *Portugaliae, Electrochimica Acta*, 2014, roč. 31, č. 6, s. 331-336. ISSN: 1647- 1571.
- SEDLAŘÍKOVÁ, M.; KAZDA, T.; VONDRÁK, J. Effect of Potassium on the Steadiness of the Structure of LiCoO<sub>2</sub>. In *13th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2012)*. ECS Transactions. USA: ECS, 2014. s. 141-152. ISBN: 978-1-62332-031- 7. ISSN: 1938- 5862.
- VYROUBAL, P.; MAXA, J.; KAZDA, T. Simulation of the Behavior of the Lithium Ion Battery. *Advances in Military Technology*, 2014, roč. 9, č. 1, s. 107-115. ISSN: 1802- 2308.
- VYROUBAL, P.; MAXA, J.; KAZDA, T.; VONDRÁK, J. The Finite Element Method in Electrochemistry – Modelling of the Lithium- Ion Battery. In *13th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2012)*. ECS Transactions. San Francisco: 2014. s. 289-296. ISBN: 978-1-62332-031- 7. ISSN: 1938- 5862.
- VYROUBAL, P.; MAXA, J.; KAZDA, T.; VONDRÁK, J. Computational Modeling of Lithium Ion Battery. In *15th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2014)*. ECS Transactions. 2014. s. 99-110. ISBN: 978-1-62332-230- 4. ISSN: 1938- 5862.
- KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VISINTIN, A.; ČUDEK, P. Changing the electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub> depending on the time elapsed from the synthesis. *ECS Transactions*, 2014, roč. 2014, č. 62, s. 117-122. ISSN: 1938- 5862.
- KAZDA, T.; ČECH, O.; VONDRÁK, J.; STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A.; VISINTIN, A.; ČUDEK, P.; KAŠPÁREK, V. Comparative Study of the Properties of High Voltage Spinel Cathode Material Depending on the Method of Synthesis. In *15th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2014)*. ECS Transactions. USA: ECS, 2014. s. 15-21. ISBN: 978-1-62332-230- 4. ISSN: 1938- 5862.
- KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; ČUDEK, P. Doping LiCoO<sub>2</sub> by Potassium and His Influence to Electrochemical Properties Depending on Time. In *15th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2014)*. ECS Transactions. USA: ECS, 2014. s. 65-70. ISBN: 978-1-62332-230- 4. ISSN: 1938- 5862.

STRAKOVA FEDORKOV, A.; KAZDA, T.; CECH, O.; SEDLARIKOVA, M.; ORINAKOVA, R.; GOMEZ-ROMERO, P.; VISINTIN, A. High Performance Sulfur Composite with MWCNTs conducting additive as Cathode Material for Li/S Batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry* - **Odesláno**

SYROVÝ, T.; KAZDA, T.; SYROVÁ, L.; VONDRÁK, J.; KUBÁČ, L.; SEDLAŘÍKOVÁ, M. Cathode material for lithium ion accumulators prepared by screen printing for the smart textiles applications. *Journal of Power Sources* - **Odesláno**

## 8 Seznam použitých zkratk a symbolů

- AFM** – Mikroskopie atomárních sil  
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – Oxid hlinitý  
**AlPO<sub>4</sub>** – Fosforečnan hlinitý  
**C** – Velikost proudu odpovídající vybití akumulátoru za jednu hodinu  
**CCCV** – Režim nabíjení konstantním proudem a následně konstantním napětím  
**Cd(OH)<sub>2</sub>** – Hydroxid kademnatý  
**CoCO<sub>3</sub>** – Uhličitan kobaltnatý  
**CPE** – Konstantní fázový element  
**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – Oxid chromový  
**CuS** – Sulfid měďnatý  
**CV** – Cyklická voltametrie  
**DEC** – Diethyl karbonát  
**DMC** – Dimethyl karbonát  
**EC** – Ethylen karbonát  
**EDS** – Energiově disperzní spektroskopie  
**EIS** – Elektrochemická impedanční spektroskopie  
**EPR** – Elektronová paramagnetická rezonance  
**EPR** – Elektronová paramagnetická rezonance  
**ESEM** – Enviromentalní rastrovací elektronové mikroskopie  
**EV** – Elektrické vozidlo  
**GSED** – Ionizační detektor sekundárních elektronů  
**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – Kyselina sírová  
**HEV** – Hybridní elektrické vozidlo  
**HgCl<sub>2</sub>** – Chlorid rtuťnatý  
**I** – Proud  
**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** – Uhličitan draselný  
**KOH** – Hydroxid draselný  
**Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** – Uhličitan lithný  
**Li<sub>2</sub>S** – Sulfid lithný  
**LiBOB** – Bis(oxalato)boritan lithný  
**LiCoO<sub>2</sub>** – Oxid kobalto lithný  
**LiCoPO<sub>4</sub>** – Lithno-kobaltnatý fosfát  
**LiF** – Fluorid lithný  
**LiFePO<sub>4</sub>** – Lithno-železnatý fosfát  
**Li-Ion** – Lithno-iontový akumulátor

**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** – Oxid manganičito-lithný  
**LiNO<sub>3</sub>** – Dusičnan lithný  
**LiOH** – Hydroxid lithný  
**LiPF<sub>6</sub>** – Lithium hexafluorofosfát  
**LiTFSI** – Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide  
**LSV** – Voltametrie s lineárním skenem  
**MCMB** – Mezoporézní mikrostrukturovaný uhlík  
**MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** – Spinel  
**MgO** – Oxid hořečnatý  
**MnCO<sub>3</sub>** – Uhličitan manganatý  
**MnF<sub>2</sub>** – Fluorid manganatý  
**MnO** – Oxid manganatý  
**MnO<sub>2</sub>** – Oxid manganičitý  
**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** – Uhličitan sodný  
**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – Oxidu niobičitý  
**NH<sub>4</sub>Cl** – Chlorid amonný  
**Ni(OH)<sub>2</sub>** – Hydroxid nikelnatý  
**Ni-Cd** – Nikl-kadmiový akumulátor  
**Ni-MH** – Nikl-metalhydridový akumulátor  
**Ni(OH)** – Oxid hydroxidu nikelnatého  
**NiO<sub>2</sub>** – Oxid nikelnatý  
**NMP** – N-Methyl-2-pyrrolidon  
**NMR** – Nukleární magnetická rezonance  
**PbI<sub>2</sub>** – Jodid olovnatý  
**PbO<sub>2</sub>** – Oxid olovičitý  
**PbSO<sub>4</sub>** – Síran olovnatý  
**PC** – Propylen karbonát  
**PEG** – Polyethylenglykol  
**PP** – Polypropylen  
**PPy** – Polypyrrol  
**PVDF** – Polyvinylidenfluorid  
**PVP** – Polyvinylpyrrolidon  
**Q** – Kapacita  
**Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – Oxid skanditý  
**SEI** – Solid electrolyte interface  
**SEM** – Rastrovací elektronové mikroskopie  
**SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** – Chlorid sulfurylu

**SOCl<sub>2</sub>** – Chlorid thionylu

**Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – Oxid tantaličitý

**TGA** – Termogravimetricka analýza

**TiS<sub>2</sub>** – Sulfid titaničitý

**U<sub>we</sub>** – Napětí pracovní elektrody

**UPS** – Zdroj nepřerušovaného napájení

**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – Oxid vanadičný

**W** – Warburgova impedance

**XPS** – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

**XRD** – Rentgenová difrakční analýza

**Z** – Impedance

**Z'** – Reálná část impedance

**Z''** – Imaginární část impedance

**ZnCl<sub>2</sub>** – Chlorid zinečnatý

**ZrO<sub>2</sub>** – Oxid zirkoničitý

## 9 Seznam obrázků

Obr. 1 : Zastoupení jednotlivých typů akumulátorů na celkovém prodeji.[2] .....	1
Obr. 2 : Zastoupení jednotlivých typů akumulátorů na celkovém prodeji.[5] .....	2
Obr. 3 : Příklady použití Li-ion akumulátorů.[7] .....	3
Obr. 4 : Růst gravimetrické hustoty energie s technologiemi primárních a sekundárních baterií.[8] .....	6
Obr. 5 : Strukturální uspořádání <b>A)</b> Leclanchéovy a <b>B)</b> Zinkochloridové baterie.[8].....	7
Obr. 6 : Strukturální uspořádání Alkalické Baterie.[10] .....	8
Obr. 7 : Rozdělení typů primárních lithiových baterií.[8].....	9
Obr. 8 : Současný a předpokládaný vývoj akumulátorů v čase včetně naznačeného chemizmu.[12].....	10
Obr. 9 : Struktura Ni-Cd akumulátoru.[8] .....	12
Obr. 10 : Porovnání vybíjecích charakteristik baterie na bázi $\text{LiCoO}_2$ v závislosti na použitém anodovém materiálu.[8].....	14
Obr. 11 : Princip činnosti lithno-íontového akumulátoru.[7] .....	16
Obr. 12 : Typy katodových materiálů dostupných na trhu a jejich zastoupení v roce 1995 a 2010; LCO: $\text{LiCoO}_2$ , NMC: $\text{LiMn}_{1/3}\text{Li}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , LMO: $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , NCA: $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ , LFP: $\text{LiFePO}_4$ .[24] .....	18
Obr. 13 : Vrstvená struktura materiálu $\text{LiCoO}_2$ .[25] .....	19
Obr. 14 : Vybíjecí charakteristiky $\text{LiCoO}_2$ a $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ , vybíjecí proud 0,05 C.[8] .....	20
Obr. 15 : DSC analýza různých vzorků katodových materiálů.[8] .....	20
Obr. 16 : Krystalová struktura $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .[30].....	21
Obr. 17 : Vybíjecí charakteristika $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Použitý proud 0,1 $\text{mA}/\text{cm}^2$ potenciálové okno 2,0 – 4,3 V.[9].....	22
Obr. 18 : Krystalová struktura $\text{LiFePO}_4$ - ( $\text{FeO}_6$ – modrý šestistěn, $\text{PO}_4$ – žlutý čtyřstěn).[30] .....	22
Obr. 19 : Typická nabíjecí a vybíjecí charakteristika $\text{LiFePO}_4$ .[38] .....	23
Obr. 20 : Vliv potažení částic $\text{LiFePO}_4$ vodivým polymerem.[41].....	24



Obr. 21 : Vybíjecí charakteristika materiálu $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ v porovnání s $\text{LiFePO}_4$ a $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . [9].....	25
Obr. 22 : Předpokládaný vývoj technologie v oblasti lithno-iontových akumulátorů. [7].....	27
Obr. 23 : $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ <b>a</b> ) struktura kubickou plošně centrovaná (neuspořádaná), <b>b</b> ) kubická prostá struktura (uspořádaná). [49].....	28
Obr. 24 : Porovnání vybíjecích/nabíjecích charakteristik vysokonapěťového katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ s $\text{LiCoO}_2$ , $\text{LiFePO}_4$ a $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . [53].....	29
Obr. 25 : Průběh cyklické voltametrie vysokonapěťového katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , scan rate 0,01 mV/s. [55].....	30
Obr. 26 : Nabíjecí/vybíjecí charakteristika katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ včetně vyznačených změn valence. [53].....	30
Obr. 27 : Nabíjecí/vybíjecí charakteristika katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ v jeho uspořádané a neuspořádané formě. [56].....	31
Obr. 28 : Vliv dopování pomocí Cu na stabilitu během cyklování s velkou zátěží. [57].....	32
Obr. 29 : Vliv dopování pomocí Cr: <b>A</b> ) Cyklická voltametrie vzorku $\text{LiNi}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$ ; <b>B</b> ) Průběh kapacity dosažené během cyklování proudem 0,5 C u čistého a Cr dopovaného katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . [59].....	33
Obr. 30 : Průběh nabíjecích a vybíjecích charakteristik vysokonapěťového katodového materiálu $\text{LiCoPO}_4$ . [68].....	34
Obr. 31 : Cyklická voltametrie Li-S akumulátoru s vyznačenou tvorbou polysulfidů během konverze $\text{S}_8$ na $\text{Li}_2\text{S}$ , rychlost skenu 0,05 mV/s. [70].....	35
Obr. 32 : 3D struktura elektrody zabraňující usazování polysulfidů na povrchu Li anody. [70].....	36
Obr. 33 : Vliv úpravy povrchu síry pomocí uhlíku na stabilitu elektrody během cyklování při různé zátěži. [73].....	36
Obr. 34 : Elektrochemická měřící cela ECC-STD. ....	39
Obr. 35 : Tvar potenciálového cyklu. [75].....	40
Obr. 36 : Slepí lidé a slon. [78].....	41
Obr. 37 : Označení rezistoru v obvodu a jeho průběh impedance. [75].....	42
Obr. 38 : Označení kapacitoru v obvodu a jeho průběh impedance. [75].....	43

Obr. 39 : Označení induktoru v obvodu a jeho průběh impedance.[75] .....	43
Obr. 40 : Označení CPE v obvodu a jeho průběh impedance.[75].....	44
Obr. 41 : Označení Warbugr impedance v obvodu a její průběh impedance.[75] .....	44
Obr. 42 : Označení členu O v obvodu a jeho průběh impedance.[75] .....	45
Obr. 43 : Označení členu T v obvodu a jeho průběh impedance.[75].....	46
Obr. 44 : Zjednodušený přehled dějů probíhajících v lithno-iontovém akumulátoru a jejich odpovídající průběh v Nyquistově grafu včetně modelu.[79] .....	47
Obr. 45 : Předpokládaná struktura materiálu $\text{LiCoO}_2$ po začlenění K nebo Na do této struktury.....	52
Obr. 46 : Schéma postupu výroby $\text{LiCoO}_2$ .....	53
Obr. 47 : Vibrační kulový mlýnu FRITCH Pulverisette 0. ....	54
Obr. 48 : <b>A)</b> Reakce glazurové žíhací misky se vzorkem $\text{LiCoO}_2$ ; <b>B)</b> Vzorek $\text{LiCoO}_2$ bez reakce s korundovou žíhací miskou.....	55
Obr. 49 : <b>A)</b> Nesoudržná vrstva vytvořená klasickou metodou nanášení a míchání; <b>B)</b> Nahore stabilní vrstva vytvořená upravenou metodou nanášení a míchání, dole méně stabilní vrstva vytvořená upravenou metodou míchání, ale nanesená klasickou metodou nanášení.....	56
Obr. 50 : Průběh vybíjecích charakteristik během prvních dvou cyklů pro určení kapacity u vzorku $\text{LiCoO}_2$ č. II. ....	57
Obr. 51 : Průběh kapacit dosažených během cyklování proudem 0,5 C u vzorků $\text{LiCoO}_2$ . ....	57
Obr. 52 : Dosažená kapacita v závislosti na zatížení u materiálu $\text{LiCoO}_2$ .....	58
Obr. 53 : <b>A)</b> Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu $\text{LiCoO}_2$ , použité zorné pole 41,5 $\mu\text{m}$ ; <b>B)</b> Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu $\text{LiCoO}_2$ s jasně patrnou vrstvenou strukturou, použité zorné pole 14,3 $\mu\text{m}$ . ....	59
Obr. 54 : Struktura povrchu kompletní elektrody připravené ze syntetizovaného katodového materiálu $\text{LiCoO}_2$ , použité zorné pole 20,8 $\mu\text{m}$ .....	59
Obr. 55 : <b>A)</b> Částice katodového materiálu $\text{LiCoO}_2$ obsažené v povrchu elektrody s vyznačenou oblastí určenou k EDS analýze; <b>B)</b> EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti. ....	60
Obr. 56 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených u elektrody s $\text{LiCoO}_2$ ; <b>A)</b> Obrázek analyzované oblasti, <b>B)</b> Rozložení kyslíku v ploše, <b>C)</b> Rozložení kobaltu v ploše, <b>D)</b> Rozložení uhlíku v ploše. ....	61

- Obr. 57 : **A)** AFM analýza vzorku  $\text{LiCoO}_2$  velikost zobrazení  $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$  s patrnou vrstvenou strukturou; **B)** Profil povrchu zobrazený výkyvy hrotu AFM způsobenými přechodem hrotu přes základní buňky  $\text{LiCoO}_2$  - odečteno z obrázku A úsečky č.1. .... 62
- Obr. 58 : **A)** AFM analýza vzorku  $\text{LiCoO}_2$  uvedena v Balkeho článku; **B)** Princip vzniku jednotlivých schodů tvořených základními buňkami  $\text{LiCoO}_2$  a jejich detekce pomocí hrotu AFM mikroskopu.[92]..... 62
- Obr. 59 : Pokles kapacity v závislosti na zastoupení draslíku u materiálů  $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + x\% \text{K}$  po cyklování.[95] ..... 65
- Obr. 60 : Pokles kapacity v závislosti na zatížení u vzorků  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$ .[95] ..... 66
- Obr. 61 : Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  při vybíjení proudem 2 C během měření Rate capability.[95]..... 67
- Obr. 62 : Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  při vybíjení proudem 10 C během měření Rate capability. .... 67
- Obr. 63 : **A)** Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , použité zorné pole  $104 \mu\text{m}$ ; **B)** Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  s patrnou vrstvenou strukturou na hranách částic, použité zorné pole  $20,8 \mu\text{m}$ . .... 68
- Obr. 64 : Struktura povrchu kompletní elektrody připravené ze syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , použité zorné pole  $20,8 \mu\text{m}$ . .... 69
- Obr. 65 : **A)** Částice katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  obsažené v povrchu elektrody s vyznačenou oblastí určenou k EDS analýze; **B)** EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti. .... 69
- Obr. 66 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  **A)** Obrázek analyzované oblasti; **B)** Rozložení kyslíku v ploše, **C)** Rozložení kobaltu v ploše, **D)** Rozložení draslíku v ploše. .... 70
- Obr. 67 : **A)** Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$ , použité zorné pole  $104 \mu\text{m}$ ; **B)** Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  s patrnou vrstvenou strukturou na hranách částic, použité zorné pole  $10,4 \mu\text{m}$ . .... 71
- Obr. 68 : **A)** Částice katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  s vyznačenými oblastmi určenými k EDS analýze; **B)** EDS spektra detekovaná z vybraných oblastí..... 72

Obr. 69 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$ <b>A)</b> Obrázek analyzované oblasti; <b>B)</b> Rozložení kyslíku v ploše, <b>C)</b> Rozložení kobaltu v ploše, <b>D)</b> Rozložení draslíku v ploše. ....	73
Obr. 70 : TGA a DSC vzorků $\text{LiCoO}_2$ , $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ a $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$ . [95].....	74
Obr. 71 : XRD analýza vzorku $\text{LiCoO}_2$ a porovnání píků s referenčním spektrem $\text{LiCoO}_2$ s označením 01-075-532. [95].....	75
Obr. 72 : XRD analýza vzorku $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ a porovnání píků s referenčním spektrem $\text{LiCoO}_2$ s označením 01-075-532. [95] .....	75
Obr. 73 : XRD analýza vzorku $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$ a porovnání píků s referenčním spektrem $\text{LiCoO}_2$ s označením 01-075-532. [95] .....	76
Obr. 74 : Pokles kapacity v závislosti na zastoupení sodíku u materiálů $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . ....	79
Obr. 75 : Pokles kapacity v závislosti na zatížení u vzorků $\text{LiCoO}_2$ a $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . ....	80
Obr. 76 : Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů $\text{LiCoO}_2$ a $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ při vybíjení proudem 2 C, 5 C a 10 C během měření Rate capability. ....	81
Obr. 77 : <b>A)</b> Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ , použité zorné pole 415 $\mu\text{m}$ ; <b>B)</b> Detailní pohled na povrch částice syntetizovaného katodového materiálu $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ s patrnou vrstvenou strukturou, použité zorné pole 12,6 $\mu\text{m}$ . ....	82
Obr. 78 : <b>A)</b> Částice katodového materiálu $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ a celková plocha použitá k EDS analýze; <b>B)</b> EDS spektra detekovaná ze zobrazené plochy. ....	83
Obr. 79 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ <b>A)</b> Obrázek analyzované oblasti; <b>B)</b> Rozložení kyslíku v ploše, <b>C)</b> Rozložení kobaltu v ploše, <b>D)</b> Rozložení sodíku v ploše. ....	84
Obr. 80 : Mapa s rozložením uhlíku ve sledované ploše u zkoumaného materiálu $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . ....	84
Obr. 81 : TGA analýza vzorků $\text{LiCoO}_2$ a $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ . ....	85
Obr. 82 : XRD analýza vzorku $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ a porovnání píků s referenčním spektrem $\text{LiCoO}_2$ s označením 01-075-0532. ....	86
Obr. 83 : Porovnání poklesu kapacity materiálu $\text{LiCoO}_2$ během dvaceti nabíjecích a vybíjecích cyklů u nové elektrody a po 10, 20, 30 a 40 dnech od vytvoření. [96].....	89
Obr. 84 : Porovnání poklesu kapacity materiálu $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ během dvaceti nabíjecích a vybíjecích cyklů u nové elektrody a po 10, 20, 30 a 40 dnech od vytvoření. [96].....	90

Obr. 85 : Změna kapacity v závislosti na zatížení u materiálů $\text{LiCoO}_2$ nový a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ nový.[96] .....	91
Obr. 86 : Změna kapacity v závislosti na zatížení u materiálů $\text{LiCoO}_2$ a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , <b>A)</b> Po deseti dnech od přípravy; <b>B)</b> Po dvaceti dnech od přípravy, <b>C)</b> Po třiceti dnech od přípravy, <b>D)</b> Po čtyřiceti dnech od přípravy.[96] .....	92
Obr. 87 : Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů $\text{LiCoO}_2$ nový a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ nový při vybíjení proudem 5 C a 10 C. ....	93
Obr. 88 : Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů $\text{LiCoO}_2$ 10. dní a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ 10. dní při vybíjení proudem 5 C a 10 C. ....	94
Obr. 89 : Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů $\text{LiCoO}_2$ 20. dní a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ 20. dní při vybíjení proudem 5 C a 10 C. ....	94
Obr. 90 : Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů $\text{LiCoO}_2$ 30. dní a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ 30. dní při vybíjení proudem 5 C a 10 C. ....	95
Obr. 91 : Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů $\text{LiCoO}_2$ 40. dní a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ 40. dní při vybíjení proudem 5 C a 10 C. ....	96
Obr. 92 : Ekvivalentní obvod použitý k modelování získaných EIS spekter. ....	97
Obr. 93 : Porovnání EIS spekter a dat získaných pomocí simulace zvoleným modelem u vzorku $\text{LiCoO}_2$ nový. ....	98
Obr. 94 : Porovnání EIS spekter elektrod $\text{LiCoO}_2$ nový a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ nový, před a po testu Rate capability. ....	99
Obr. 95 : Porovnání EIS spekter elektrod $\text{LiCoO}_2$ a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , před a po testu Rate capability, <b>A)</b> Po deseti dnech od přípravy; <b>B)</b> Po dvaceti dnech od přípravy. ....	99
Obr. 96 : Porovnání EIS spekter elektrod $\text{LiCoO}_2$ a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , před a po testu Rate capability, <b>A)</b> Po třiceti dnech od přípravy; <b>B)</b> Po čtyřiceti dnech od přípravy. ....	100
Obr. 97 : Změna kapacity v závislosti na změně zatížení během cyklování u materiálů $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – dvoustupňový a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – třístupňový.[101] .....	107
Obr. 98 : Porovnání průběhů posledního cyklu opakovaného cyklování proudem 1 C u materiálů $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – dvoustupňový a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – třístupňový.[101] .....	108
Obr. 99 : Porovnání vybíjecích charakteristik v prvních dvou cyklech u vzorků $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano.[102] .....	110
Obr. 100 : Porovnání vybíjecích charakteristik během prvních deseti cyklů proudem 0,5 C u vzorků $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano.[102] .....	111

Obr. 101 : Porovnání vybíjecích charakteristik během prvních čtyř cyklů proudem 1 C u vzorků $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano.[102] .....	112
Obr. 102 : Porovnání vybíjecích charakteristik během dalších čtyř cyklů proudem 1 C u vzorků $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano.[102] .....	112
Obr. 103 : Porovnání dosažených kapacity u vzorků $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano během cyklování při různém zatížení.[102] .....	114
Obr. 104 : SEM analýza vzorků: <b>A)</b> $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik; <b>B)</b> $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano, použité zorné pole 2,08 mm.[102].....	114
Obr. 105 : SEM analýza vzorků: <b>A)</b> $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik; <b>B)</b> $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano, použité zorné pole 13,8 $\mu\text{m}$ .[102] .....	115
Obr. 106 : EDS analýza vzorku $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano.[102] .....	115
Obr. 107 : Mapování vzorku $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano – zastoupení O, Ni a Mn.[102].....	116
Obr. 108 : XPS spektra vzorků $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano; <b>A)</b> Mn 2p, <b>B)</b> Ni 2p.[102] .....	117
Obr. 109 : AFM analýza vzorků <b>A)</b> $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik a <b>B)</b> $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nano, zobrazovaná oblast 1x1 $\mu\text{m}$ .[102] .....	118
Obr. 110 : CV katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ klasik a změny valence probíhající během cyklování při scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V.[103].....	120
Obr. 111 : Kapacity materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dosažené při změnách zatížení a teploty během galvanostatického cyklování.[103].....	121
Obr. 112 : Porovnání vybíjecích křivek materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při různém zatížení.[103] .....	122
Obr. 113 : SEM analýza katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zorné pole 104 $\mu\text{m}$ .[103]...	124
Obr. 114 : EDS analýza katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .[103].....	125
Obr. 115 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ <b>A)</b> Obrázek analyzované oblasti; <b>B)</b> Rozložení niklu v ploše, <b>C)</b> Rozložení manganu v ploše, <b>D)</b> Rozložení kyslíku v ploše.[103].....	126
Obr. 116 : XRD analýza vzorku $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a porovnání píků s referenčním spektrem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ neuspořádaný (Fd3m) s označením 01-080-2162. ....	127
Obr. 117 : EPS spektroskopie vybitého materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a čisté Al folie.[103] .....	128

Obr. 118 : Studie změn valence pomocí EPR spektroskopie u materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . [103]	129
Obr. 119 : SEM analýza katodové směsi s materiálem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ na Al folii před cyklováním, zorné pole 10,4 $\mu\text{m}$ . [103]	130
Obr. 120 : SEM analýza katodové směsi s materiálem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ na Al folii po cyklování, zorné pole 19,2 $\mu\text{m}$ . [103]	130
Obr. 121 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v elektrodové vrstvě s materiálem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ na Al folii před cyklováním; <b>A)</b> Obrázek částic materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a distribuce uhlíku; <b>B)</b> Rozložení niklu v ploše, <b>C)</b> Rozložení manganu v ploše, <b>D)</b> Rozložení kyslíku v ploše. [103]	131
Obr. 122 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků zastoupených v elektrodové vrstvě s materiálem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ na Al folii po cyklování; <b>A)</b> Obrázek částic materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , <b>B)</b> Rozložení kyslíku v ploše, <b>C)</b> Rozložení niklu v ploše, <b>D)</b> Rozložení manganu v ploše, <b>E)</b> Rozložení uhlíku a fosforu, <b>F)</b> Rozložení fluoru v ploše. [103]	132
Obr. 123 : TGA analýza katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . [103]	133
Obr. 124 : Změny na povrchu katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ; <b>A)</b> 25 °C, <b>B)</b> 400 °C, <b>C)</b> 500 °C, <b>D)</b> 600 °C, <b>E)</b> 700 °C, <b>F)</b> 700 °C po 15 min. Použité zorné pole 12,7 $\mu\text{m}$ . [103]	133
Obr. 125 : TGA analýza směsi prekurzorů použitých pro syntézu katodového $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ s vyznačenými body určujícími teploty, při kterých byl materiál snímán v komoře SEM mikroskopu.	135
Obr. 126 : Změny struktury prekurzorů materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ během žhání při 600 °C při teplotách; <b>1)</b> 25 °C, <b>2)</b> 100 °C, <b>3)</b> 201 °C, <b>4)</b> 301 °C, <b>5)</b> 402 °C, <b>6)</b> 499 °C, <b>7)</b> 598 °C, <b>8)</b> na konci syntézy po 10 hodinách při 600 °C. Použité zorné pole 25,4 $\mu\text{m}$ .	136
Obr. 127 : <b>A)</b> Vzorek prekurzorů pro syntézu materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ v žhací misce před žháním při 600 °C, <b>B)</b> Vzorek prekurzorů pro syntézu materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ v žhací misce po žhání při 600 °C.	137
Obr. 128 : Změny struktury materiálu během ohřevu na 900 °C při druhém kroku syntézy katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ <b>A)</b> 599 °C, <b>B)</b> 699 °C, <b>C)</b> 798 °C, <b>D)</b> 900 °C. Použité zorné pole 6,35 $\mu\text{m}$ .	138
Obr. 129 : Růst krystalů katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při teplotě 900 °C; <b>A)</b> 2 hodiny od zahřátí na 900 °C, <b>B)</b> 2,3 hodiny od zahřátí na 900 °C, <b>C)</b> 3 hodiny od zahřátí na 900 °C, <b>D)</b> 3,5 hodiny od zahřátí na 900 °C, <b>E)</b> 2 hodiny od zahřátí na 900 °C - obraz zpětně odražených elektronů, <b>F)</b> 3,5 hodiny od zahřátí na 900 °C - obraz zpětně odražených elektronů. Použité zorné pole 9 $\mu\text{m}$ .	139



- Obr. 130 : SEM analýza obou syntetizovaných forem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ; **A)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, zorné pole 20,7  $\mu\text{m}$ , **B)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný, zorné pole 20,9  $\mu\text{m}$ . ..... 143
- Obr. 131 : Porovnání CV obou forem katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s vyznačenými změnami valence probíhajícími během cyklování; **A)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný, **B)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný, použitý scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V. .... 144
- Obr. 132 : Porovnání vybíjecích křivek z prvního cyklu dlouhodobého cyklování proudem 0,5 C u katodových materiálů  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný. .... 145
- Obr. 133 : Kapacity materiálů  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný dosažené při dlouhodobém cyklování se změnami zatížení během cyklování.[103]..... 147
- Obr. 134 : Porovnání vybíjecích křivek při různém zatížení; **A)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný **B)**  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – uspořádaný. .... 148
- Obr. 135 : SEM analýza katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ; **A)**  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **B)**  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zorné pole 41,5  $\mu\text{m}$ . ..... 151
- Obr. 136 : EDS analýza katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . ..... 152
- Obr. 137 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků obsažených v materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  **A)** Obrázek analyzované oblasti; **B)** Rozložení niklu v ploše, **C)** Rozložení manganu v ploše, **D)** Rozložení kyslíku v ploše, **E)** Rozložení chromu v ploše.[104]..... 153
- Obr. 138 : XRD analýza vzorku  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a porovnání píků s referenčním spektrem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  neuspořádaný (Fd3m) s označením 01-080-2162. .... 154
- Obr. 139 : XPS spektroskopie vzorku  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , **A)** Mn 2p, **B)** Ni 2p, **C)** Cr 2p.. 155
- Obr. 140 : TGA analýza materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a porovnání s katodovým materiálem  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . ..... 156
- Obr. 141 : CV katodového materiálu  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a změny valence probíhající během jeho cyklování při scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V. [104]..... 157
- Obr. 142 : Porovnání vybíjecích charakteristik katodových materiálů  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný z prvního cyklu cyklování proudem 0,5 C. .... 158
- Obr. 143 : Kapacity materiálů  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – neuspořádaný dosažené při dlouhodobém cyklování se změnami zatížení během cyklování. .... 160

Obr. 144 : Průběhy získané pomocí LSV pro různé typy elektrolytů při použitém scan rate 5 mV/s.[104].....	163
Obr. 145 : Průběhy získané pomocí LSV pro různé typy elektrolytů při použitém scan rate 1 mV/s.[104].....	164
Obr. 146 : Srovnání změn kapacity během dlouhodobého cyklování v závislosti na zatížení a změně teploty u katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ s různými elektrolyty.[104].....	165
Obr. 147 : Srovnání změn kapacity během dlouhodobého cyklování v závislosti na zatížení a změně teploty u katodového materiálu $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ s různými elektrolyty.[104].....	166
Obr. 148 : Srovnání vybíjecích charakteristik prvního a desátého cyklu cyklování proudem 0,5 C pro oba katodové materiály $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (černá) a $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (červená); <b>a)</b> první cyklus elektrolyt 1,5 mol/l $\text{LiPF}_6$ EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 a s přídavkem $\text{LiNO}_3$ <b>b)</b> desátý cyklus elektrolyt 1,5 mol/l $\text{LiPF}_6$ EC:DMC:Sulfolan 1:2:1 a s přídavkem $\text{LiNO}_3$ <b>c)</b> první cyklus elektrolyt 1,5 mol/l $\text{LiPF}_6$ EC:DMC 1:2 a s přídavkem $\text{LiNO}_3$ <b>d)</b> desátý cyklus elektrolyt 1,5 mol/l $\text{LiPF}_6$ EC:DMC 1:2 a s přídavkem $\text{LiNO}_3$ <b>e)</b> první cyklus elektrolyt 1,5 mol/l $\text{LiPF}_6$ EC:DMC 1:2 a s přídavkem Sulfolanu <b>f)</b> desátý cyklus elektrolyt 1,5 mol/l $\text{LiPF}_6$ EC:DMC 1:2 a s přídavkem Sulfolanu. [104] .....	168
Obr. 149 : SEM analýza syntetizovaného katodového materiálu $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , zorné pole 20,8 $\mu\text{m}$ . .....	172
Obr. 150 : EDS analýza katodového materiálu $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . .....	173
Obr. 151 : Mapa s rozložením jednotlivých prvků obsažených v materiálu $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ <b>A)</b> Obrázek analyzované oblasti; <b>B)</b> Rozložení manganu v ploše, <b>C)</b> Rozložení niklu v ploše, <b>D)</b> Rozložení kyslíku v ploše, <b>E)</b> Rozložení skandia v ploše....	174
Obr. 152 : CV katodového materiálu $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a změny valence probíhající během jeho cyklování při scan rate 0,5 mV/s a jeho porovnání s katodovým materiálem $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – neuspořádaný. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V. ....	175
Obr. 153 : Porovnání vybíjecích charakteristik katodových materiálů $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – neuspořádaný při vybíjení proudem 0,5 C. ....	176
Obr. 154 : Kapacity dosažené během dlouhodobého cyklování při různém zatížení u katodového materiálu $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . ....	177
Obr. 155 : Kapacity dosažené během dlouhodobého cyklování, při různém zatížení a při zvýšené teplotě u katodového materiálu $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ v kombinaci s různými separátory.....	180

Obr. 156 : Skelný separátor pozorovaný pomocí SEM mikroskopu; **A)** Před cyklováním, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **B)** Před cyklováním, zorné pole 41,5  $\mu\text{m}$ , **C)** Po cyklování, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **D)** Po cyklování, zorné pole 41,5  $\mu\text{m}$ ..... 182

Obr. 157 : Separátor Celgard 2400 pozorovaný pomocí SEM mikroskopu; **A)** Před cyklováním, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **B)** Po cyklování, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **C)** Po cyklování, zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ ..... 183

Obr. 158 : Separátor Nafigate č.4 pozorovaný pomocí SEM mikroskopu; **A)** Před cyklováním, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **B)** Před cyklováním, zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ , **C)** Po cyklování, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **D)** Po cyklování, zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ ..... 184

Obr. 159 : Separátor Nafigate č.6 pozorovaný pomocí SEM mikroskopu; **A)** Před cyklováním, zorné pole 104  $\mu\text{m}$ , **B)** Před cyklováním, zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ , **C)** Po cyklování, zorné pole 208  $\mu\text{m}$ , **D)** Po cyklování, zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ ..... 185

## 10 Seznam tabulek

Tab. 1 : Kapacity vzorků $\text{LiCoO}_2$ č.I - III v prvních dvou cyklech vybíjení.....	56
Tab. 2 : Kapacity vzorků $\text{LiCoO}_2$ č.I - III v prvním a desátém cyklu vybíjení.....	57
Tab. 3 : Zastoupení jednotlivých prvků vzorku $\text{LiCoO}_2$ určené pomocí EDS analýzy. ....	60
Tab. 4 : Kapacity vzorků $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$ v prvních dvou cyklech vybíjení.[95].....	63
Tab. 5 : Kapacity vzorků $\text{LiCoO}_2 + x\%\text{K}$ v prvních dvou cyklech vybíjení.[95] .....	64
Tab. 6 : Kapacity vzorků $\text{LiCoO}_2 + x\%\text{K}$ v prvních dvou cyklech vybíjení.[95] .....	65
Tab. 7 : Zastoupení jednotlivých prvků vzorku $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ určené pomocí EDS analýzy. .....	70
Tab. 8 : Zastoupení jednotlivých prvků vzorku $\text{LiCoO}_2 + 5\%\text{K}$ určené pomocí EDS analýzy.	72
Tab. 9 : Kapacity vzorků $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ v prvních dvou cyklech vybíjení.....	78
Tab. 10 : Kapacity vzorků $\text{Li}_{x-1}\text{Na}_x\text{CoO}_2$ v prvních dvou cyklech vybíjení.....	79
Tab. 11 : Zastoupení jednotlivých prvků vzorku $\text{Li}_{0,975}\text{Na}_{0,025}\text{CoO}_2$ určené pomocí EDS analýzy.....	83
Tab. 12 : Výsledné kapacity získané během Rate capability testu pro jednotlivé elektrody, dle času od jejich vytvoření u materiálu $\text{LiCoO}_2$ . ....	96
Tab. 13 : Výsledné kapacity získané během Rate capability testu pro jednotlivé elektrody, dle času od jejich vytvoření u materiálu $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . ....	97
Tab. 14 : Výsledné hodnoty jednotlivých prvků modelu EIS spekter před a po Rate capability testu pro jednotlivé elektrody, dle času od jejich vytvoření u materiálů $\text{LiCoO}_2$ a $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ .....	101
Tab. 15 : Kapacity vzorků $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – dvoustupňový a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ – třístupňový během vybraných cyklů dlouhodobého cyklování.[101] .....	107
Tab. 16 : Zastoupení jednotlivých prvků vzorku $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ určené pomocí EDS analýzy. .....	125
Tab. 17 : Zastoupení jednotlivých prvků vzorku $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ určené pomocí EDS analýzy.....	152
Tab. 18 : Zastoupení jednotlivých prvků vzorku $\text{LiSc}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ určené pomocí EDS analýzy.....	173

## ŽIVOTOPIS

### Osobní data

Jméno a příjmení: Tomáš Kazda, Ing.  
Datum narození: 28. 3. 1986  
Bydliště: Tábor 49, Brno, 612 00  
Email: tomaskazda@volny.cz

### Vzdělání:

2001 – 2005 ISŠ Brno Purkyňova, Obor: Slaboproudá elektrotechnika  
2005 – 2009 Vysoké učení technické v Brně, Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Bakalářský program: Mikroelektronika a technologie  
2009 – 2011 Vysoké učení technické v Brně, Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Magisterský program: Elektrotechnická výroba a management  
2011 – dosud Vysoké učení technické v Brně, Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Doktorský program: Mikroelektronika a technologie, Předpokládané ukončení 2015

### Zaměstnání:

Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií,  
Vysoké učení technické v Brně, od 2012  
Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie od 2013

### Jazykové dovednosti:

Angličtina - B1  
Němčina - A1

### Absolvované zahraniční stáže:

26.10.2012 – 21.12.2012 University of Padova, Department of Chemical Sciences, Padova – Italy, Výzkumná skupina Prof. Vito Di Nota  
20.10.2012 – 20.11.2013 The Research Institute of Theoretical and Applied Physical Chemistry (INIFTA), La Plata - Argentina, Výzkumná skupina Ass.Prof. Arnalda Visintina  
12.9.2014 – 12.10.2014 Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), Barcelona - Spain, Výzkumná skupina Prof. Pedra Gomeze-Romera  
22.11.2014 – 6.12.2014 Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), La Plata - Argentina, Výzkumná skupina Ass.Prof. Arnalda Visintina

**Spoluřešení projektů:**

1.7.2014 – 31.12.2017

TA04010085          Flexibilní autonomní energetické systémy pro smart textilie

**Produkty:**

Funkční vzor Nanostruktura ze směsi PAN a PANI polymerů s přidavkem elektrodového materiálu LiFePO<sub>4</sub>; *Nanostruktura ze směsi PAN a PANI polymerů s přidavkem elektrodového materiálu LiFePO<sub>4</sub>. SPUR a.s.*

**Členství v organizacích:**

Electrochemical Society

International Society of Electrochemistry

Mensa ČR

**Ostatní:**

Vítěz Grantu FEI a CSMS pro mladé vědce pro rok 2014

Vítěz – Poster Session Award Winner of the 15th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2014)

Vítěz – Poster Session Award Winner of the 14th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2013)