



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

STUDIUM VLASTNOSTÍ ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO POKROČILÉ LITHIUM IONTOVÉ SYSTÉMY

STUDY OF PROPERTIES OF ELECTRODE MATERIALS FOR ADVANCED LITHIUM ION SYSTEMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Dominik Juránek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2020



Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Dominik Juránek

ID: 203530

Ročník: 3

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Studium vlastností elektrodoých materiálů pro pokročilé lithium iontové systémy

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte si problematiku Li-ion akumulátorů a především pak nových elektrodoých materiálů s vyšším pracovním napětím. V praktické části práce, připravte elektrodoý materiál s vyšším pracovním napětím a ověřte možnosti zlepšení jeho vlastností pomocí dopování dalšími prvky. Prostudujte vlastnosti takto připravených elektrod pomocí elektrochemických a fyzikálních metod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 8.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Tahle Bakalářská práce se zabývá studiem vysokonapětového materiálu pro kladnou elektrodu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. První část práce se zabývá teorií ohledně akumulátorů a následně Li-ion akumulátory, kde jsou popsány jednotlivé materiály pro kladné elektrody. V druhé části je zkoumán právě samotný materiál, který je dopován chromem, mědí a molybdenem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Li-ion, akumulátory, kladná elektroda, katoda, dopování, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

ABSTRACT

This bachelor thesis is involved in study high voltage material for positive electrode $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. The first part of thesis is involved in theory around batteries and then Li-ion batterie, where there are described individual materials for positive electrodes. In the second part of theses is examined the material itself, which is doped by chrome, copper and molybdenum.

KEYWORDS

Li-ion, batteries, positive electrode, cathode, dopping, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

JURÁNEK, Dominik. *Studium vlastností elektrodových materiálů pro pokročilé lithium iontové systémy*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127446>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Kazda.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Dominik Juránek*

VUT ID studenta: *203530*

Typ práce: *Bakalářská práce*

Akademický rok: *2019/20*

Téma závěrečné práce: *Studium vlastností elektrodových materiálů pro pokročilé lithium iontové systémy*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **8. června 2020**

.....
Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

OBSAH

Úvod	1
1 Historie	2
2 Galvanické články	2
2.1 Rozdělení galvanických článků	3
2.1.1 Primární galvanické články	3
2.1.2 Sekundární články.....	3
2.2 Rozdělení sekundárních článků	3
2.2.1 Olověné akumulátory.....	4
2.2.2 Nikl-kadmiový akumulátor.....	4
2.2.3 Nikl-metal hydridový akumulátor	5
2.2.4 Nikl-železný akumulátor.....	6
3 Li-ion akumulátory	7
3.1 Historie.....	7
3.2 Výhody Li-ion akumulátorů	7
3.3 Nevýhody Li-ion akumulátorů.....	8
3.4 Konstrukce Li-ion akumulátorů.....	8
3.5 Interkalační proces	10
3.6 Materiály pro zápornou elektrodu.....	11
3.6.1 Záporné elektrody na bázi uhlíku	11
3.6.2 Záporné elektrody na bázi LTO.....	12
3.7 Materiály pro kladnou elektrodu.....	13
3.7.1 Lithium-železo-fosfát (LiFePO ₄).....	13
3.7.2 LiCoO ₂	14
3.7.3 LiMn ₂ O ₄	14
3.7.4 LiCoPO ₄	15
3.7.5 LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	15
4 Použité zařízení a vyhodnocovací metody pro zpracování	18
4.1 XRD (Rentgenová krystalografie)	18
4.2 SEM (Rastrovací elektronová mikroskopie).....	18

4.3	Cyklická voltametrie	18
4.4	Galvanostatické cyklování	18
4.5	EIS (Elektrochemická impedanční spektroskopie)	19
4.6	EDS (Energiově disperzní spektroskopie)	19
4.7	Kulový mlýn	19
4.8	Rukavicový box značky Jacomex	20
5	Praktická část	22
5.1	Příprava materiálu	22
5.2	Analyzování vzorků pomocí SEM	23
5.3	Prvková analýza	26
5.4	XRD	33
5.5	Příprava a nanášení pasty	37
5.6	Sestavení měřící cely	38
5.7	Vliv lisovací tlaku na charakteristiku kladné elektrody	38
5.8	Vyhodnocení měření pro jednotlivé katodové materiály	45
5.8.1	$\text{LiNiMn}_{1,5}\text{O}_4$	45
5.8.2	$\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	45
5.8.3	$\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	49
5.8.4	$\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	53
5.8.5	$\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	57
6	Závěr	62
	Literatura	64
	Seznam obrázků	68
	Seznam tabulek	70

ÚVOD

V dnešní době se můžeme s primárními nebo sekundárními články neboli akumulátory setkat naprosto všude. To můžeme připsat hlavně faktu, že téměř každá věc dnešní doby v sobě nese elektroniku. Na články tedy můžeme narazit v hodinkách, mobilních telefonech, ale i v oděvnickém průmyslu, kde mají široké zastoupení, od vyhřívání zimních bund až po svítící boty. V neposlední řadě roste jejich poptávka díky elektrickým automobilům, které nahrazují klasický spalovací motor motorem elektrickým.

Dnes jsou lithno-ionové akumulátory nejpoužívanějšími akumulátory pro přenosná zařízení a ostatní typy akumulátorů jako NiCd, NiMH postupně upadají. Vzhledem k tomu, že jsou akumulátory využívány skoro všude, je na jejich vývoj kladen čím dál větší důraz. Především pak na delší životnost baterií, abychom se vyhnuli jejich častému obměňování, a také na větší měrnou kapacitu článku. Díky rostoucí popularitě elektroautomobilů roste i poptávka po akumulátorech s větší kapacitou. Jednou z alternativních možností se jeví využití elektrodového materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, který patří k vysokonapětovým katodovým materiálům.

V úvodní části práce jsou popsány druhy akumulátorů a následně podrobněji charakterizován lithno-intový akumulátor a jeho katodové materiály. V druhé části je materiál $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ připraven a dopován chromem, molybdenem a mědí. Následně jsou výsledky měření vyhodnoceny.

1 HISTORIE

Historii galvanických článků můžeme datovat do let Italského přírodovědce a lékaře Luigiho Galvani (1737-1798). Ten prováděl na Boloňské univerzitě experimenty v oblasti pitvání žab. Během pitvání, které prováděl na plechové podložce si všiml, že když se dotkne skalpelem žabích stehýnek, začnou se hýbat. Přes mnoho provedených pokusů se však chybně domníval, že pohyb způsobuje tzv. „živočišná“ elektrina. Na jeho pokusy navázal Italský fyzik Alessandro Volta (1745-1827), který zjistil, že pohyb žabích stehýnek způsobuje dotyk dvou různých kovů, které od sebe dělí vlhká žabí stehýnka. V Londýně roku 1800 tak Alessandro Volta představil svůj první článek, který byl nazván Voltův sloup. Na počest Luigiho Galvani pojmenoval proud vytvářený jeho článkem proudem galvanickým.

Dalšího vývoje se toto odvětví dočkalo s příchodem Daniellova článku v roce 1836, vyvinutého britským chemikem a meteorologem Johnem Fredericem Daniell (1790-1845). Ten si všiml, že telegrafy v té době fungovaly na neefektivních voltaických člancích, které měly problém s vodíkovými bublinami. To mělo za příčinu jejich krátkou životnost a po odevzdání energie byly nepoužitelné. Proto se v roce 1836 přišel s Daniellovým článkem, který se skládá ze zinko-amalganových elektrod, které jsou ponořeny do kyseliny sírové v neglazurované hliněné nádobě. To všechno bylo uschováno v měděném hrnci, který se naplnil roztokem síranu měďnatého.

V roce 1859 vyvinul francouzský fyzik Raymond Gaston Planté (1834-1889) první olověný akumulátor. Byl to první typ článku, který bylo možné dobíjet. Ze začátku měl akumulátor velmi nízkou kapacitu. V průběhu 19. století se však vývoj baterie zdokonaloval. Roku 1899 byl představen švédským vynálezcem Waldemarem Jungnerem, Nikl-Kadmiový akumulátor. Ten však značné využití našel až po druhé světové válce. Za zmínku také stojí Nikl-železný akumulátor, který byl v roce 1901 patentován americkým vynálezcem Thomasem Alvou Edisonem. Ten své největší popularity nadešel v letech před druhou světovou válkou. [8][13][14][15][16]

2 GALVANICKÉ ČLÁNKY

Galvanické články jsou elektrochemické zdroje energie, tvořeny kladnou a zápornou elektrodou a elektrolytem, ve kterém jsou obě elektrody ponořeny. Mezi zápornou a kladnou elektrodou probíhají elektrochemické reakce. Druh reakce nám určuje tok elektronů. Základní přirozenou reakcí je oxidace, která při vybíjení probíhá na záporné elektrodě, při které uvolňuje elektrony, které se následně redukují na kladné elektrodě. Díky tomuto jevu se článek vybíjí a z chemické energie vytváří energii elektrickou. Při přiložení vnějšího napětí se tento jev obrací, takže dojde k nabíjení článku. Záporná elektroda tedy začne redukovat a tím se změní tok elektronů směrem ke kladné elektrodě, která se začne oxidovat. Tímto měníme energii elektrickou zpátky na chemickou.[2]

2.1 Rozdělení galvanických článků

Galvanické články můžeme rozdělit, do tří základních skupin, a to na články primární, sekundární a články palivové.

2.1.1 Primární galvanické články

Primární články jsou elektrochemické zdroje proudu, které kvůli své konstrukci nelze po vybití znovu dobít. A právě proto jsou často primární články přehlíženy a více se využívá článků sekundárních. Primární články ale hrají roli tam, kde je nabíjení složité či nemožné. Například pro armádní účely, kardiostimulátory u pacientů se srdečními chorobami nebo také v obojcích pro mapování pohybu zvířat.

Primární články se vyznačují vysokou energií v poměru k jejich hmotnosti. Například u kardiostimulátoru primární článek na bázi lithia dokáže vydržet 5-10 let.

Nejrozšířenějším typem primárních článků je článek alkalický, který je založen na chemické reakci mezi zinkem a oxidem manganičitým.[1]

2.1.2 Sekundární články

Sekundární články jsou často známé pod názvem akumulátory. Tyhle články fungují stejně jako primární články, jako elektrochemické zdroje proudu. Jejich výhoda však spočívá v tom, že po vybití lze pomocí vnějšího napětí akumulátory opakovaně nabíjet. Při nabíjení dochází k akumulování energie, proto je nazýváme akumulátory. Napětí jednoho článku je malé, a proto se využívá spojování více článků k sobě ty pak tvoří jeden velký celek, který lze pak použít například jako baterie do auta.

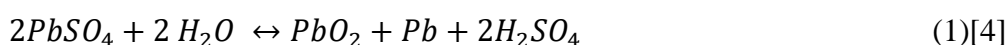
Akumulátory můžeme rozdělit podle použitého elektrolytu. Na základě toho rozlišujeme akumulátory kyselé (olověné), alkalické (Ni-Cd, NiMH NiFe) anebo akumulátory s bezvodými, nebo tuhými elektrolyty.[2]

2.2 Rozdělení sekundárních článků

Sekundární články se kromě dělení dle elektrolytu mohou dělit podle aktivních materiálů použitých na elektrodách, které bude použito v této kapitole.

2.2.1 Olověné akumulátory

Akumulátory tohoto typu jsou jedny z nejpoužívanější elektrochemických sekundárních zdrojů proudu. Najdeme je skoro všude, nejčastěji v podobě autobaterií určených ke startování automobilů. Jejich všestranné využití lze připsat několika výhodám. Například nízké pořizovací ceně, vysoké účinnosti a výkonu. Elektrody jsou ponořeny v roztoku elektrolytu, kterým je nejčastěji zředěná kyselina sírová. Zápornou elektrodu zde tvoří porézní olovo a kladnou elektrodu tvoří oxid olovičitý (PbO_2). Při vybíjení akumulátorů dochází k oxidaci, která lze popsat rovnicí (1) u které směr šipky vlevo značí její vybíjení. Při nabíjení platí směr šipky vpravo. [2][4]

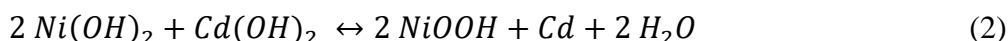


Jmenovité napětí jednoho nezatíženého článku činí 2,1V. Články se sériově spojují, aby bylo dosaženo požadované hodnoty napětí (u automobilů 12,6V). Olověné akumulátory lze rozdělit podle typu použitého elektrolytu. Existují akumulátory se zaplavenou elektrodou, kde jsou elektrody zcela ponořeny do kyseliny sírové. Do takových typů akumulátorů se musí dolévat destilovaná voda pomocí ventilů. Jelikož se tento typ akumulátorů dá udržovat, tak se jim říká údržbové. Druhý typ je bezúdržbový akumulátor neboli AGM (akumulátor s vázaným elektrolytem. V tomhle případě se tekutý elektrolyt kyseliny sírové nahradí tuhým elektrolytem. Elektrody jsou uloženy v křemičitém gelu. U tohoto typu se také nachází pojistný ventil, který je však jednocestný a slouží k regulaci tlaku uvnitř akumulátoru [5]

Mezi hlavní nevýhody olověných akumulátorů patří jejich vysoká hmotnost. Baterie se musí udržovat stále nabitě, může hrozit nebezpečí vysokého zkratového proudu. [6]

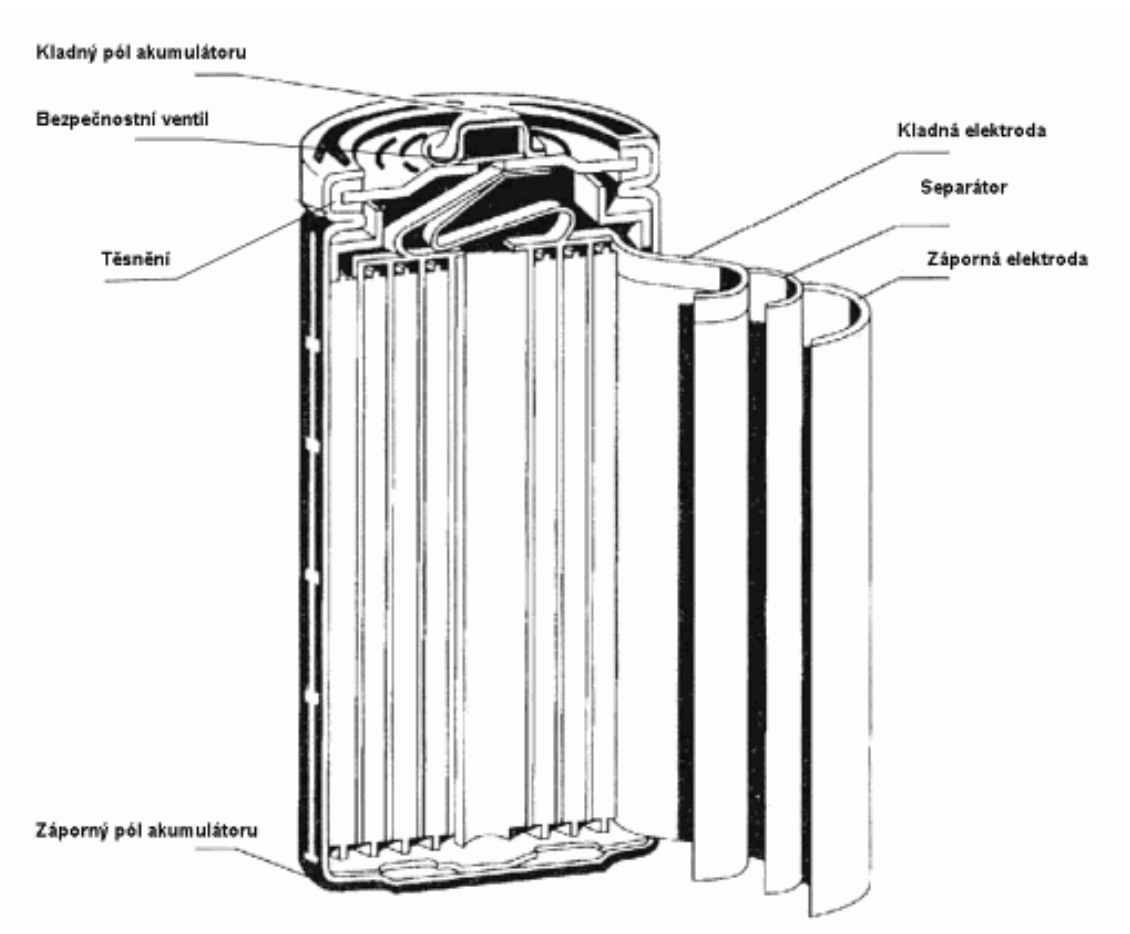
2.2.2 Nikl-kadmiový akumulátor

Nikl-kadmiové akumulátory (NiCd) dosahují zhruba desetiny produkce akumulátorů olověných. Kladnou elektrodu tvoří hydroxid nikelnatý a zápornou elektrodu hydroxid kadmnatý. Proces oxidace a redukce lze popsat chemickou rovnicí (2). Kde vybíjení označuje šipka směrem vlevo a nabíjení šipka směrem vpravo.



NiCd akumulátory dělíme na dva základní typy. Uzavřené větrané neboli zaplavené a hermetické (obr.1.). U typu hermetického nejčastěji slouží jako elektrolyt

hydroxid draselný (KOH), který je rozpuštěný ve vodě. Mezi hlavní výhody NiCd akumulátoru patří jeho vysoká spolehlivost, životnost a schopnost rychlého nabíjení. Má také velmi dobré mechanické vlastnosti, například proti pádu a vibracím. K jeho nevýhodám patří vysoká toxicita kadmia, kvůli které se musí dané akumulátory sbírat, a ne vyhazovat do směšného odpadu. Tyto akumulátory jsou dražší a mají jmenovité napětí článků 1,2V, což je méně než u akumulátorů olověných. V neposlední řadě můžeme mezi jeho nevýhody zařadit také paměťový efekt či samovybíjení. Na obr. 1 lze vidět konstrukce NiCd akumulátoru.



Obrázek 1 Konstrukce NiCd akumulátoru [7]

Články nachází využití díky vysoké spolehlivosti, dlouhé životnosti a velké mechanické spolehlivosti zejména ve vojenské a lékařské elektronice. Akumulátory lze však najít i v ručním akumulátorovém nářadí či přenosné radiostanici. [2][7][9]

2.2.3 Nikl-metal hydridový akumulátor

Vývoj nikl-metal hydridových článků započal v roce 1967 a to za účelem nahradit toxické NiCd akumulátory, avšak kvůli nestabilitě bylo od vývoje článku na nějakou dobu

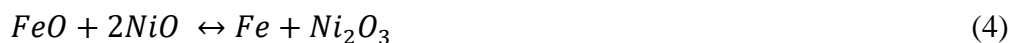
upuštěno. Až v 80. letech se podařila vylepšit stabilita a články mohly být komerčně využívány. Na počátku 21. století články začaly dominovat trh. V dnešní době se s články setkáme pouze v méně náročných aplikacích, a to zejména díky nízkému jmenovitému napětí 1.2 V. Kladnou elektrodu zde tvoří hydroxid nikelnatý, zápornou elektrodu pak tvoří metalhydrid, mezi elektrodami je vodný hydroxid draselný, který tvoří elektrolyt.

Článek zejména nachází využití díky jeho větší měrné kapacitě, která je o 30-40 % vyšší než u NiCd akumulátorů. Články lze také jednodušeji přepravovat, jelikož nepodléhají regulacím, a navíc díky obsahu niklu se vyplatí akumulátory recyklovat. Mezi nevýhody těchto akumulátorů můžeme zařadit jejich složité nabíjení, protože článek špatně snáší přebíjení. U článku se také vyskytuje vysoké samovybíjení, navíc při rychlém nabití či vybití se článek značně zahřívá. Proces oxidace a redukce zde můžeme popsat chemickou rovnicí 3, kde směr šipky doprava značí vybíjení a směr šipky doleva nabíjení. [33][34]



2.2.4 Nikl-železný akumulátor

Nikl-železné akumulátory byly patentovány kolem roku 1900 Thomasem Alvou Edisonem. Akumulátory se používaly k napájení prvních elektromobilů. Nikl-železný akumulátor využívá kladnou elektrodu vyrobenou z niklu a zápornou elektrodu vyrobenou ze železa. Jako elektrolyt zde slouží hydroxid draselný (KOH). Proces oxidace a redukce lze popsat následující chemickou rovnicí (4). Kde směr šipky doleva značí chemickou reakci vybíjení a směr šipky doprava její nabíjení.



Tyto akumulátory se v hojném měřítku používaly až do konce 2. světové války, kde zdokonalily, a dokonce nahradily tehdy méně používaný NiCd akumulátor. Akumulátory byly nahrazeny zejména z důvodu nízké specifické kapacity, jejich vysoké výrobní ceny a vysoké hmotnosti. Akumulátory i tak našly své využití zejména v dolech, kde je potřeba odolnost proti vibracím. Díky velké odolnosti vůči vibracím si akumulátory našly uplatnění také během 2. světové války, kdy je Německo používalo k napájení raket V-1 a V-2. V dnešní době se tyto akumulátory využívají zejména jako záložní zdroje, díky dlouhé životnosti (20-40 let). O jejich zavedení se uvažuje taky u solárních panelů, kde nevadí vysoká hmotnost. V neposlední řadě je třeba zmínit, že nikl-železný akumulátor neobsahuje toxické materiály jako olovo či kadmium. [10][11][12]

3 LI-ION AKUMULÁTORY

3.1 Historie

Na vývoji lithia pro použití do článků začal v roce 1912 pracovat americký fyzik a chemik Gilbert Newton Lewis. První komerční primární lithiový článek se začal prodávat v 70. letech minulého století. Tento článek se však nedal dobíjet. Experimenty s prvními akumulátory, které šly dobíjet začaly v polovině 80 let minulého století, avšak ne zcela úspěšně. Při cyklování článku se na anodě tvořily nechtěné dendrity, které penetrovaly separátor, což vedlo k vzniku vnitřních zkratů během cyklování. K tomuto neblahému ději docházelo díky použití nestabilního kovového lithia na záporné elektrodě. V roce 1991 firma Sony poprvé předvedla komerční typ lithno-ionového akumulátoru. Tehdy se přešlo od využití kovového lithia k využití lithia pouze ve formě iontů uložených ve skruktuře materiálů kladné elektrody. U nových článků byla také nahrazena záporná elektroda, která místo kovového lithia byla tvořena grafitem.

V roce 1994 výroba jednoho lithno-ionového článku typu 18650 vyšla na více jako 10 dolarů. Takový článek měl kapacitu 1100 mAh. V roce 2001 výrobní cena klesla pod 3 dolary a kapacita se zvýšila na 1900 mAh. V dnešní době cena stále klesá a kapacita jednoho článků nyní přesahuje 3000 mAh. [17]

3.2 Výhody Li-ion akumulátorů

Gravimetrická energetická hustota – jednou z předních výhod li-ion akumulátorů, která je zhruba dvojnásobně vyšší než u Nikl-kadmiových článků, a mimo jiné i příčinou nižší hmotnosti oproti ostatním akumulátorům.

Jmenovité napětí - nabývá značně vyšších hodnot, nejčastěji pak okolo 3,8 V, což je více než u NiCd článků jejichž jmenovité napětí je 1,2V. Snahou je však jmenovité napětí ještě zvýšit, čímž by se zvýšila i využitelnost článků. Díky vysokému jmenovitému napětí je možné například v mobilních telefonech použít pouze jeden článek k jejich napájení.

Údržba – článek nevyžaduje žádnou speciální údržbu, jako je třeba dolévání destilované vody, u již zmíněných akumulátorech.

Paměťový efekt – je velkou výhodou, že tyto články paměťovému efektu nepodléhají. Tento efekt nastává u akumulátorů, které nejsou kompletně vybité. Pokud se neúplně vybití opakuje, článek ztrácí část svojí kapacity. Článek se také nemusí tzv. formátovat. To znamená, že je několikrát potřeba plně vybit a nabít, aby získal svou určenou kapacitu.

Toxicita – mezi určité přednosti patří také to, že neobsahuje toxické prvky jako olovo či kadmium.[18][19]

3.3 Nevýhody Li-ion akumulátorů

Stárnutí – životnost článků se pohybuje okolo 500 až 1500 cyklů (u vysoko napěťových článků je počet cyklu nižší). Tato hodnota záleží na provozním jmenovitém napětí. U většiny zařízení jako například mobilních telefonů, které se nabíjejí každý den, je většinou potřeba akumulátor po 2 až 3 letech vyměnit. Pro srovnání se u NiCd či NiMH akumulátorů životnost pohybuje okolo 10000 cyklů.

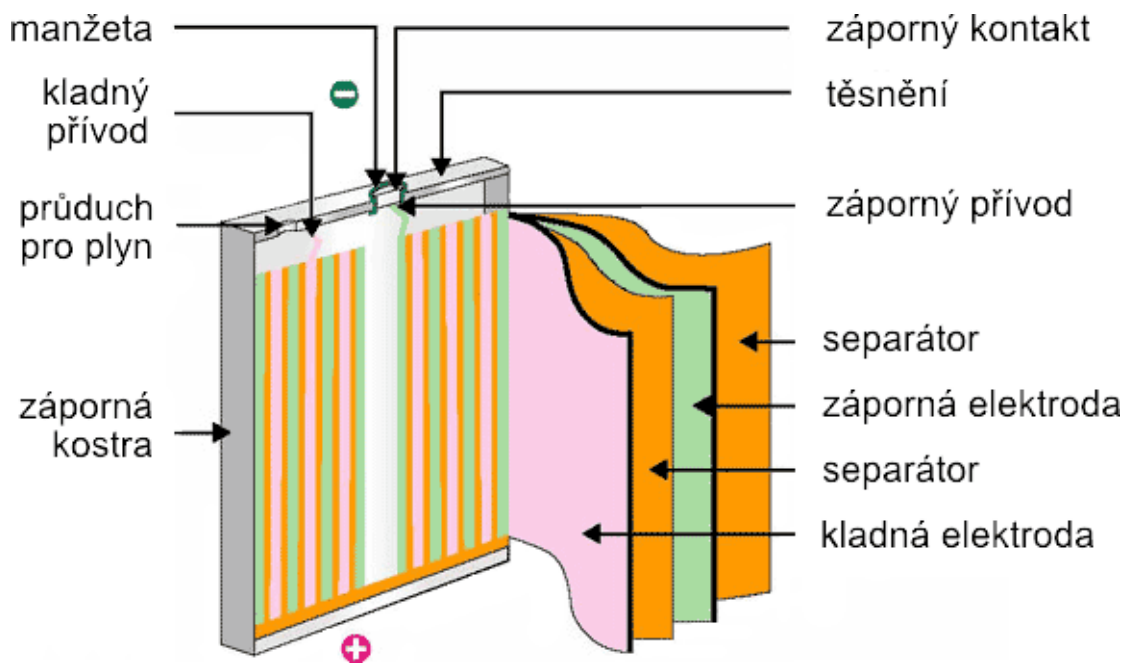
Ochrana – články velice trpí na přebíjení a na podbíjení. Proto musí být chráněn elektronickým obvodem, který hlídá, aby se baterie při nabíjení či vybíjení nepoškodila. V dnešní době to však není nic složitějšího.

Cena – články jsou asi o 40% dražší na výrobu než NiCd články, avšak výrobní cena stále klesá. To je jeden z důvodů použití levnějších NiCd článků pro méně náročné aplikace.

Transport – mnoho aerolinek limitují dopravu baterií leteckou dopravou, jelikož když se baterie poškodí může způsobit požár, což je v letecké dopravě katastrofální. To je jeden z důvodů proč hromadná doprava na větší vzdálenosti musí být řešena lodní dopravou. [18][20]

3.4 Konstrukce Li-ion akumulátorů

Základní konstrukce li-ion akumulátorů je podobná jako u ostatních již zmíněných akumulátorů. Také je zde využito kladné elektrody a záporné elektrody a elektrolytu. Záporná elektroda je tady tvořena materiálem na bázi uhlíku, jako je například grafit. Ty musí dobře přijímat (neboli interkalovat) ionty lithia. Tento proces však musí být dobře reverzibilní – stejně jako musí umět ionty přijímat, musí je být schopen i odevzdávat. Kladná elektroda bývá tvořena oxidy lithia a přechodného kovu. Jako další je v akumulátorech použitý elektrolyt, který je tvořen roztokem lithných solí v poslední době se snaží využít „solid state“ elektrolyt. Elektrolyt zde slouží k pohybu iontů mezi jednotlivými elektrodami. Hlavní výhodou kapalného typu elektrolytu je jeho měrný výkon a také dobrá interkalace lithných iontů. Kapalný elektrolyt, který je tvořen roztokem lithných solí, je však omezen kvůli růstu dendrit, které následně způsobují zkrat. Tenhle problém je možné řešit takzvaným „solid state“ elektrolytem, který není tak volatilní. Tenhle typ elektrolytu je však velice náročný na výrobu a má ještě značné nedostatky. Na jejich vývoji pracuje celá řada výrobců jako je například Samsung, ale zatím nejsou komerčně dostupné.[22]. V neposlední řadě v těchto akumulátorech nalezneme také separátor, který je nasáknutý tekutým elektrolytem. Ten nalezneme mezi elektrodami a slouží k oddělení kladné a záporné elektrody. K tomu se většinou používají polyolefiny (PE, PP), které mají výborné mechanické vlastnosti, dobrou chemickou stabilitu a zároveň i nízkou cenu. Separátor musí být porézní, aby mohlo dojít k přenosu iontů. Velikost těchto pórů se pohybuje okolo 30-100 nm. Díky tomu, že je separátor porézní, slouží zde i jako obrana proti přehřátí. Při překročení teploty 130 °C se separátor začne tavit, tudíž dojde k zatažení pórů a tím i k zastavení přenosu iontů. [23][24][25]



Obrázek 2 Struktura lithno iontového akumulátoru [7]

Jednotlivé procesy na elektrodách lze jako u předchozích případů popsat následujícími rovnicemi (5)(6). Kde směr šipky doprava značí vybíjení a směr šipky doleva značí nabíjení.

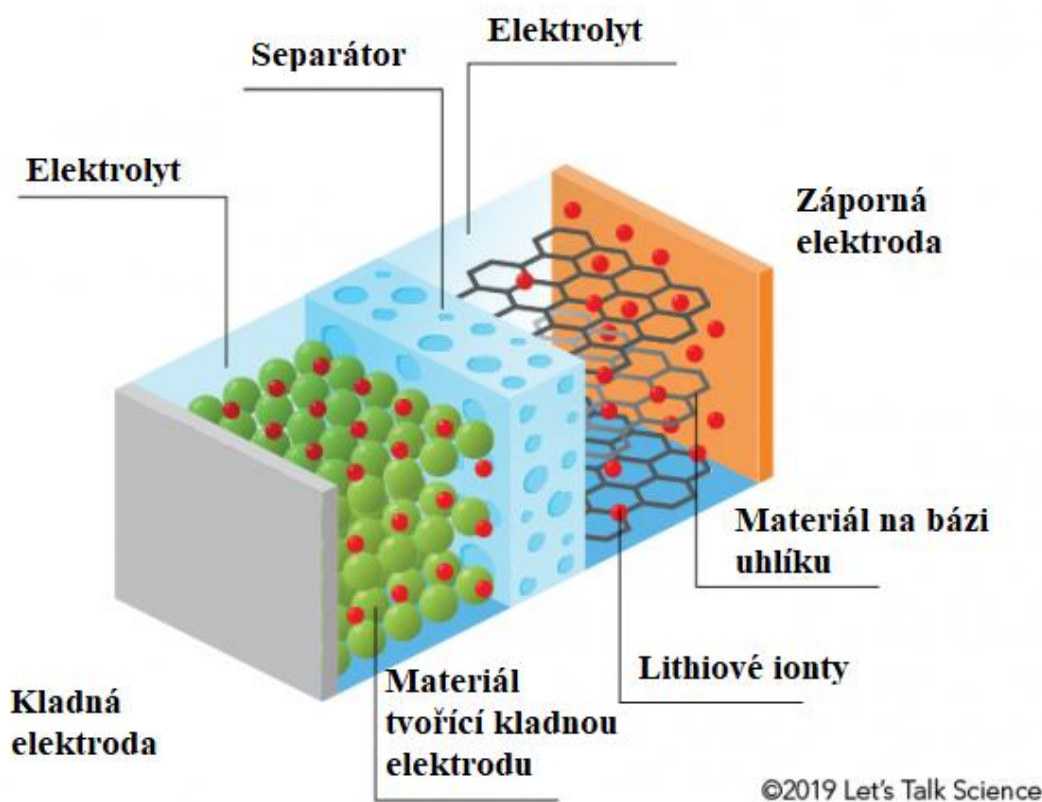
Reakce na kladné elektrodě:



Reakce na záporné elektrodě:



Na obr.2 je vidět celou konstrukci Li-ion článku i s kontakty. Zde na obr.3 lze vidět zjednodušenou konstrukci, kde je snadnější vidět již výše popsanou konstrukci.

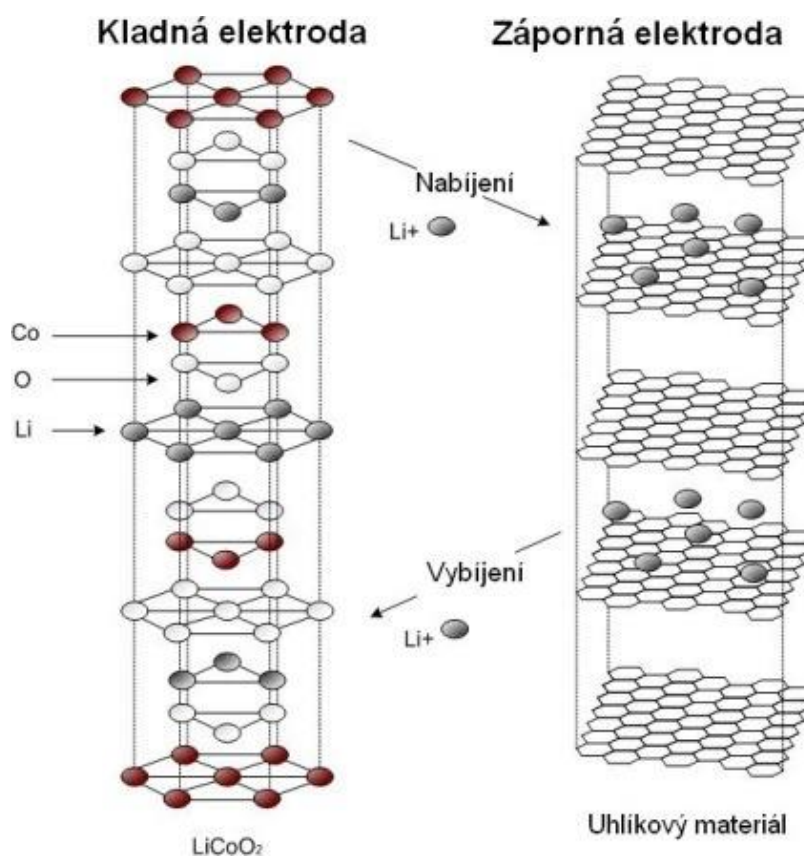


Obrázek 3 Části tvořící Li-ion akumulátor

3.5 Interkalační proces

Interkalační proces popisuje jev mezi iontem a hostitelským materiálem. Molekula nebo iont je umístěn do hostitelské mřížky. Struktura hostitelské mřížky však zůstává beze změny, nebo se mění jen mírně v komplexu host-hostitel. To pak nazýváme interkalační sloučenina neboli interkalát. Interkalační proces je ve většině případů vratný jev. Onen reverzibilní proces pak nazýváme deniterkalace, jenž může probíhat dvěma způsoby, a to chemicky nebo tepelně. Reakce lze využít k syntéze nových pevných látek a umožňuje systematické řízení jejich vlastností.

Právě s tímto procesem se setkáváme u lithno-iontových akumulátorů, kde proces interkalace probíhá mezi zápornou a kladnou elektrodou. Tam, kde se při vybíjení lithné ionty interkulují do záporné elektrody. Při nabíjení se tento proces otáčí a lithné ionty interkulují do kladné elektrody. [21]. Na obr. 4 můžeme vidět proces interkalace, kde je znázorněno cestování lithných iontů při nabíjení a vybíjení.



Obrázek 4 Interkalace lithných iontů při nabíjení a vybití

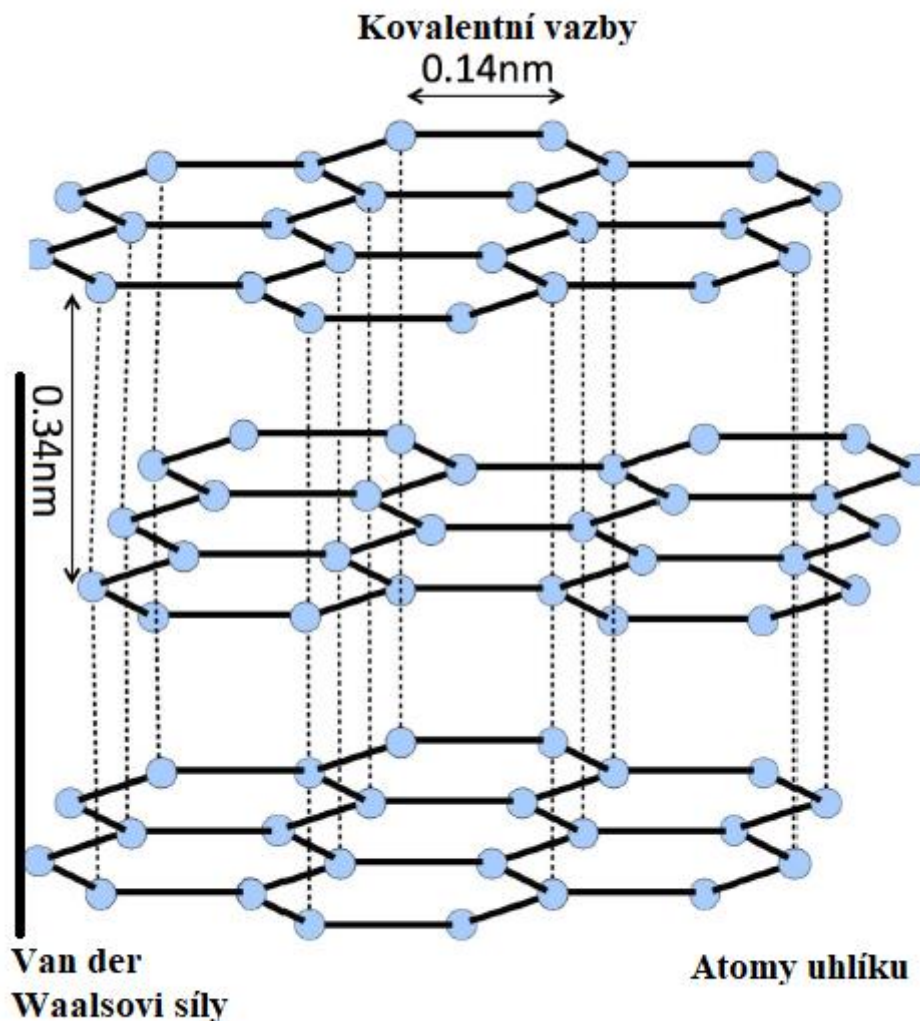
3.6 Materiály pro zápornou elektrodu

Jako jeden z prvních materiálů pro výrobu kladných elektrod se začalo používat kovové lithium, to však bylo nestálé, a tak se hledala alternativa. Ta se našla v materiálech na bázi uhlíku. V dnešní době se nejvíce používají dva materiály, a to na bázi uhlíku grafit.

3.6.1 Záporné elektrody na bázi uhlíku

Díky elektrodám na bázi uhlíku mohly první Li-ion akumulátory dostat do popředí a být komercializovány. V dnešní době je nejvyužívanější přírodní či syntetický grafit. Elektrody na bázi uhlíku se používají hlavně díky jeho velmi dobré molekulární struktuře, která zapříčiňuje dobrou interkalaci lithných iontů. Další výhodou je skoro neměnný volumetrický objem při ineterkalaci a deinterkalaci iontů, navíc jsou elektrody levné a lehce dostupné. Značná nevýhoda je zde omezená interkalační kapacita. To je významně menší hodnota než teoretická kapacita kovového lithia, která se pohybuje okolo hodnoty 3862 mAh/g. V poslední době se snaží nahradit grafit novými materiály jako například

křemík či novými uhlíkovými strukturami. [31][27]



Obrázek 5 Struktura uhlíku [37]

Grafit se skládá z atomů uhlíku, které jsou hexagonálně uspořádány do destiček, ve kterých jsou atomy uhlíku mezi sebou drženy kovalentními vazbami. Tyto hexagonální destičky jsou položeny na sobě a celé uspořádání pomáhají držet pohromadě slabé Van der Waalsovi síly. Jejich konstrukci můžeme vidět popsanou na obr.5.

3.6.2 Záporné elektrody na bázi LTO

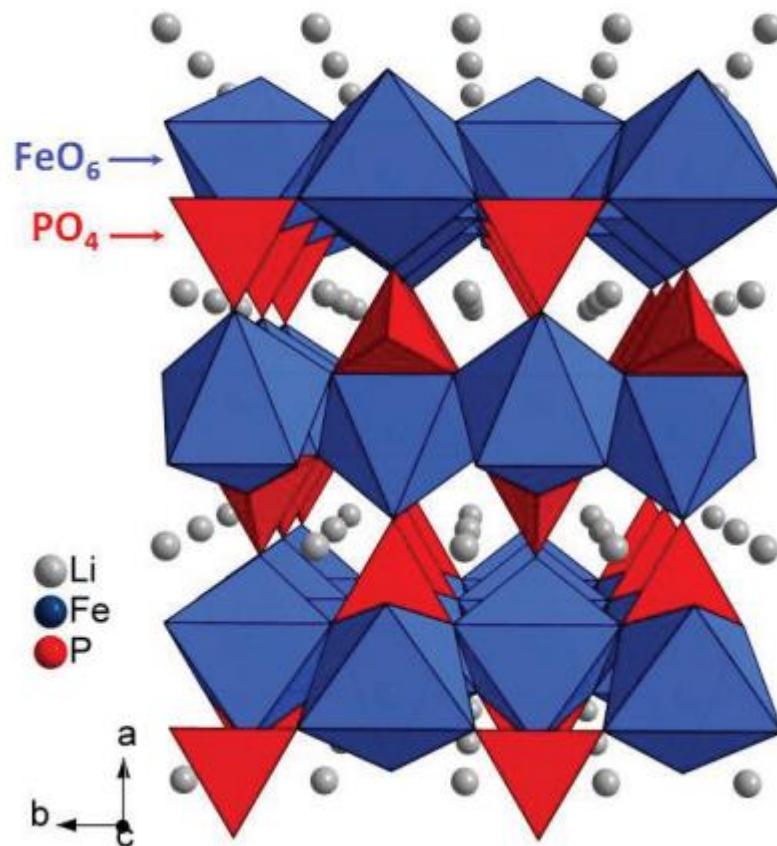
Materiál LTO (titanicitan lithný) se úspěšně probojoval na trh jako alternativa materiálů na bázi uhlíku, jelikož nabízí velmi výbornou teplotní stabilitu, dlouhou cyklovatelnost a vysokou zatížitelnost baterie. Kvůli vysokému napěťovému potenciálu je zde znemožněn růst dendrit i při vyšší zátěži, což dělá tenhle materiál mnohem bezpečnější než ostatní. To je vykompenzováno vysokou cenou titanu a nízkou měrnou

kapacitou článku. Teoretická kapacita dosahuje hodnoty 175 mAh/g. Hlavního využití se dostává LTO u vysoko napěťových aplikací. [30]

3.7 Materiály pro kladnou elektrodu

3.7.1 Lithium-železo-fosfát (LiFePO₄)

Lithno železnatý fosfát (LFP) patří k novějším materiálům používaným pro kladnou elektrodu. Jeho teoretická kapacita dosahuje 170 mAh/g. Tento materiál je nejvíce známý díky své vysoké stabilitě. Díky tomu, že se v elektrodě nevyskytují prvky jako kobalt či nikl, je tenhle materiál levnější a zároveň šetrnější k životnímu prostředí. Bohužel má vcelku nízké napětí a to 3,4 V, což je méně než u ostatních katodových materiálů. Ale jeho největší nevýhoda je malá konduktivita (10^{-9} S/cm), a proto je jeho elektrochemický výkon omezen. V posledních letech bylo snahou tyto nedostatky vyřešit. Jako efektivní způsob se ukázalo zmenšení částic s kombinací uhlíkovou vrstvou a dopování.[30] Na obr.6 je vidět struktura LiFePO₄.

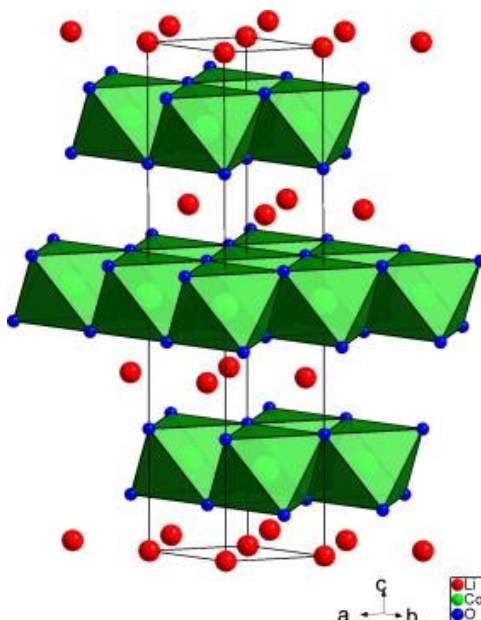


Obrázek 6 Struktura materiálu LiFePO₄ s interkalovanými lithnými ionty [38]

3.7.2 LiCoO₂

Tenhle materiál byl poprvé představen Johnem B. Goodenoughem. Byl to první materiál, který sklídl komerční úspěch. Dnes je to stále jedním z nejvyužívanějších materiálů pro kladné elektrody. O tento materiál se stále jeví zájem, jelikož jeho teoretická měrná kapacita dosahuje hodnot až 274 mAh/g, i když reálná hodnota měrné kapacity dosahuje 150 mAh/g. Vyšší hodnoty kapacity lze dosáhnout cyklováním při vyšším napětí. Při napětí nad 4,2 V vzroste interkalace iontů o 50 %, ale při takovém napětí se dojde k narušení krystalické mřížky. I přes tyto nedostatky můžeme časté využívání tohoto materiálu přisoudit jeho nízkému samovybití a dobrému cyklování.

Materiál má však značné limitace, mezi ně patří třeba nízká tepelná stabilita, ztráta kapacity při cyklování s vyšším proudem, a mimo jiné i vyšší cena. Cena je vyšší díky kobaltu, který katoda využívá. Nízká teplotní kapacita způsobuje při nadměrnému zahřátí baterie reakce, kvůli které může dojít až ke vzplanutí celého článku. Termální stabilita, je zde z větší části závislá na nemateriálních faktorech jako je velikost článku či jeho design.[30] Na obr.7 je možno vidět strukturu LiCoO₂.

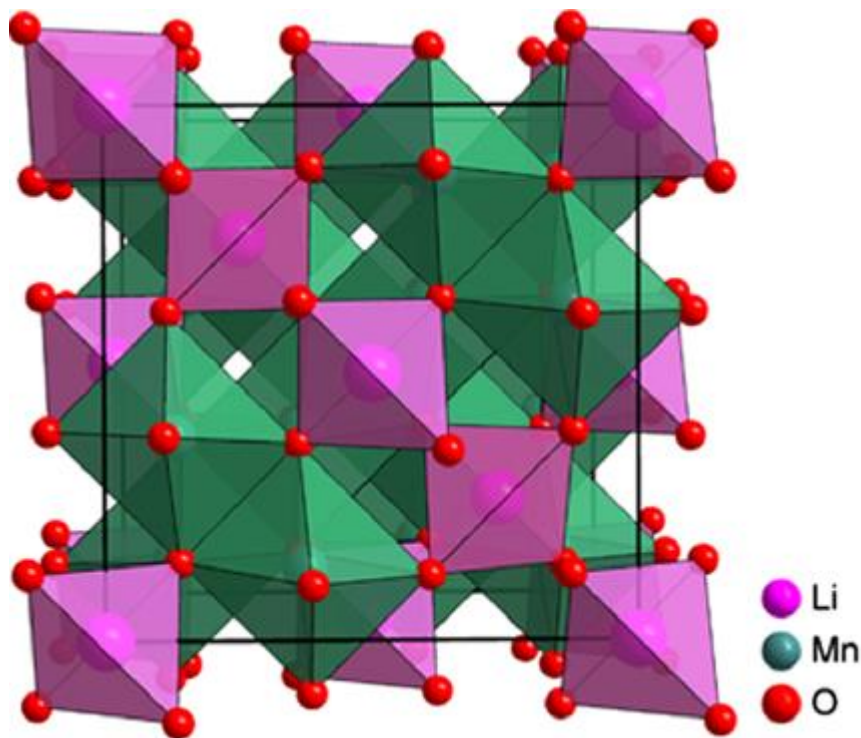


Obrázek 7 Struktura materiálu LiCoO₂ s interkalovanými lithnými [39]

3.7.3 LiMn₂O₄

Tenhle materiál byl komercializován v roce 1996. Využití nachází hlavně kvůli absenci kobaltu či niklu, čímž výrazně snižují jeho cenu a také jeho ekologičnost. Nízké ceně zde napomáhá i využití manganu, kterého jsou velké zásoby. K jeho výhodám patří také vysoká vnitřní stabilita, a to i za zhoršených podmínek a v neposlední řadě vysoké pracovní napětí, které je 4 V. Materiál má však i značné nedostatky k nimž lze zařadit nízké cyklování to je zde zapříčiněno nízkou konduktivitou, tak i pomalou interkalaci lithných iontů. Nízká interkalace lze řešit přidáním nano materiálů, jako například uhlíkových nanotrubic či nanotyčí. Mangan je sice levný prvek, ale jeho problém spočívá v rozpouštění do elektrolytu, to lze částečně řešit nanesením vrstvy oxidu zinečnatého.

Na obr. 8 lze vidět strukturu LiMn_2O_4 . [32] [30]



Obrázek 8 Krystalická struktura katodového materiálu LiMn_2O_4 [40]

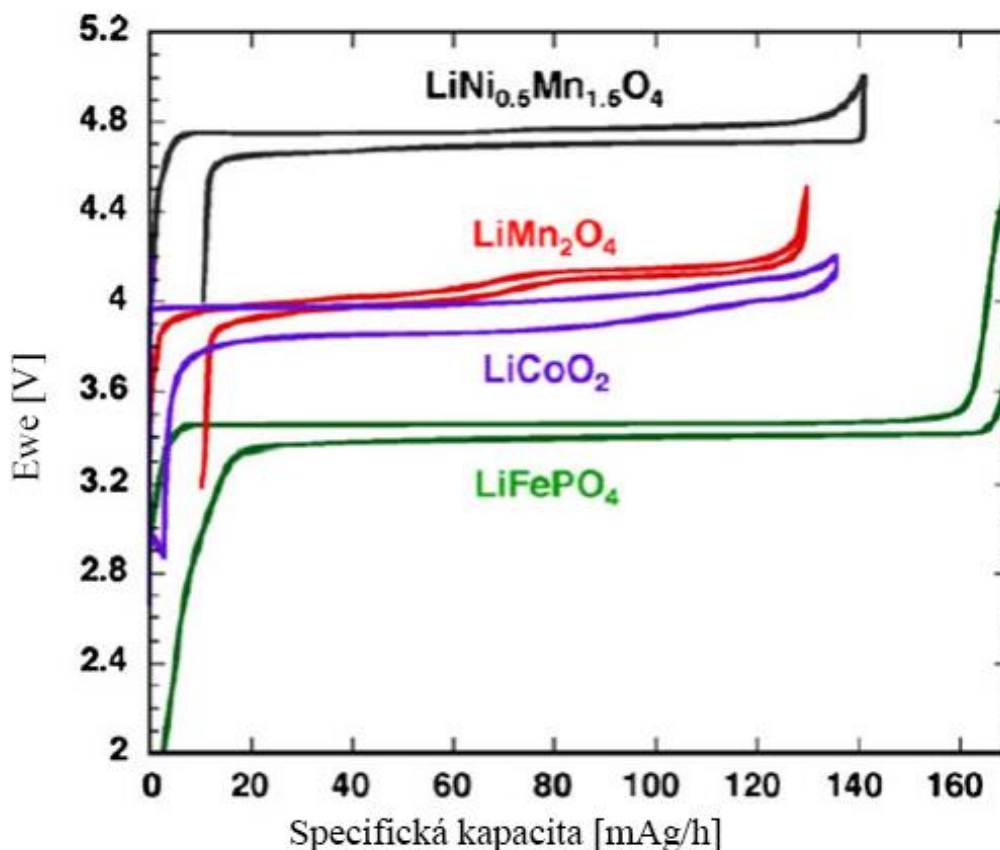
3.7.4 LiCoPO_4

Tenhle materiál olivínové struktury patří do kategorie vysokonapěťových materiálu pro kladnou elektrodu. Zájem se o materiál jeví hlavně kvůli jeho teoretické kapacitě 167 mAh/g, který je porovnatelný s již komerčně používaným materiálem LiMPO_4 , jehož teoretická kapacita je 170 mAh/g. Jmenovité napětí dosahuje hodnoty 4.8 V což značně zvyšuje využitelnost i v elektrických automobilech. K jeho přednostem lze dále přidat dobrou tepelní stabilitu a vysokou hustotu energie. Materiál má však i značné nevýhody, a to především nízký počet cyklování, dále nelze článek vystavovat velké zátěži. Tyto problémy lze přisoudit nízké konduktivitě, kterou článek disponuje. Nízká konduktivita zde může být z části řešena nanesením uhlíku. [29]

3.7.5 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

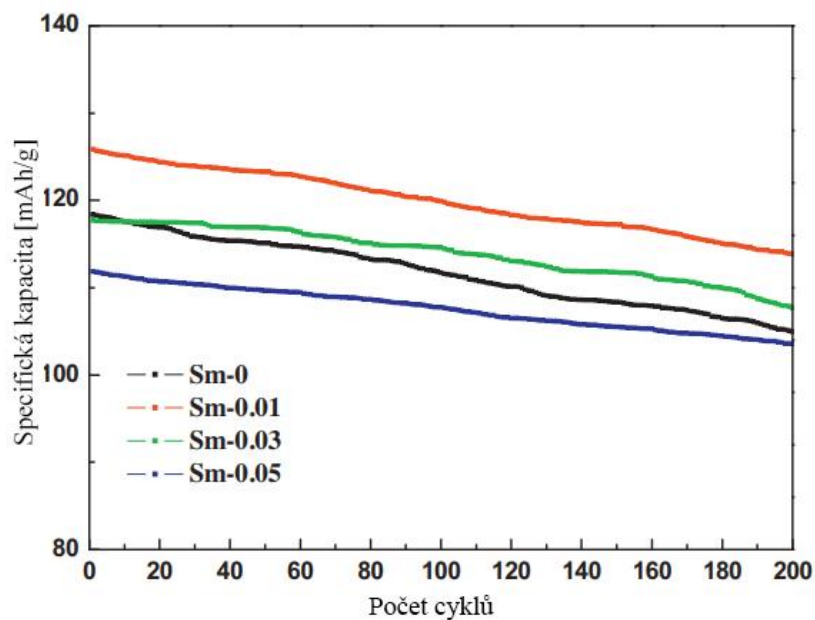
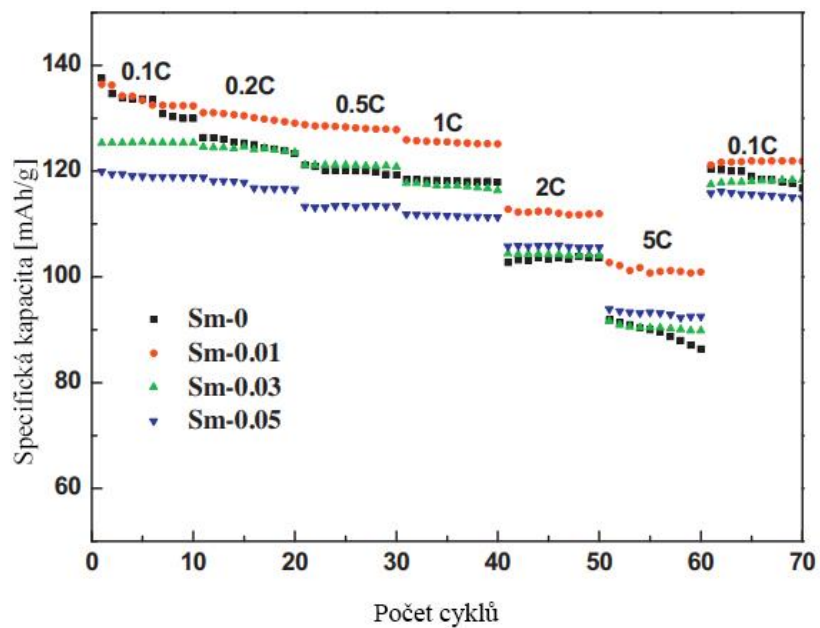
I přes úspěchy Li-iontových akumulátorů je stále dostatek místa pro jejich vylepšení, hlavně v poslední době, kdy je čím dál tím větší poptávka po elektrických automobilech. Jedna z oblastí vývoje se taky zaměřuje na vysokonapěťové katodové materiály. Jeden z vysokonapěťových materiálů je také $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Materiál má vysokou měrnou kapacitu o hodnotě 148 mAh/g, avšak jsou tu značné problémy, a to hlavně degradace, a to u cyklování nad 4.2 V. Katodový materiál má v sobě mangan, který se zde rozpouští

do elektrolytu, dále reakce s elektrolytem zde vytváří plyny, ty následně nafukují články. Celkově můžeme říci, že za špatné cyklování zde může reakce elektrolytu s kladnou elektrodou. Cyklování lze do značné míry zvýšit dopováním různými prvky. Na obr.9 je možno vidět materiál dosahuje značně vyšších hodnot jmenovitého napětí než ostatní katodové materiály.[41][35]



Obrázek 9 Porovnání několika katodových materiálů [41]

Jak bylo již zmíněno, jedna z možností, jak zvýšit stabilitu cyklování u materiálu je dopování různými prvky. V minulosti byla použita řada prvků pro dopování materiálu, a to nejen za účelem lepšího cyklování, ale také lepší interkalace a vyšší konduktivity. Například při dopování titanem bylo zjištěno zvýšení měrné kapacity, energické hustoty a také lepší cyklování. Na obrázku 10 je zobrazeno dopování samariem a je možné vidět, že při dopování o hodnotě 0,01 má katodový materiál nejlepší vlastnosti. Nejhůře je pak na tom materiál dopovaný o hodnotě 0,05. Při zatížení 5 C, lze vidět, že nedopovaný materiál má nejnižší kapacitu.[42]



Obrázek 10 Galvanické cyklování pro dopované prvky samariem [42]

4 POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ A VYHODNOCOVACÍ METODY PRO ZPRACOVÁNÍ

4.1 XRD (Rentgenová krystalografie)

XRD neboli rentgenová difrakce je technologie, která nám dovoluje zjistit složení analyzovaného vzorku. Tahle metoda využívá rentgenového záření, které se při interakci s krystalickou látkou chová podobně jako při použití optické mřížky a viditelného světla, kde následně na stínítku vzniká interferenční obrazec. Podobného jevu se využívá i zde, s tím rozdílem, že místo viditelného světla používáme rentgenový paprsek. Každá krystalická látka pak jinak odrazí rentgenový paprsek a odražené fotony jsou zachyceny na detektoru, kde jsou poté vyhodnoceny. [26]

4.2 SEM (Rastrovací elektronová mikroskopie)

Rastrovací elektronový mikroskop je obdoba klasického mikroskopu. U elektronových mikroskopů se však nepoužívá viditelné světlo a optické čočky, ale urychlený pohyblivý svazek elektronů, který je zaostřován elektromagnetickými čočkami. V systému je vakuum, elektrony se pak generují pomocí wolframového vlákna, které zde slouží jako katoda. Následně jsou elektrony urychleny o 0,1 až 30 kV, poté magnetické čočky invertují elektronový svazek a otočí jej. Svazek pak působí na zkoumaný objekt, z něhož se odráží a generují elektrony, které jsou zachyceny sledovací cívkou a potom zpracovány do obrazu. [43]

4.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie byla vyvinuta z polarografie, jedná se tedy o elektrochemickou metodu, která zkoumá oxidaci a redukci na měřených elektrodách. Na pracovní elektrodu je přiloženo napětí o trojúhelníkovém průběhu o určité náběhové rychlosti. Následně se celý proces vykreslí v grafu jako závislost proudu na elektrickém potenciálu. Protože se tento proces pak opakuje nazýváme ji cyklickou.[44]

4.4 Galvanostatické cyklování

Galvanostatické cyklování je metoda, kterou využíváme k opakovanému nabíjení a vybíjení článků za zjištěním jejich vlastností v reálných podmínkách. Na pracovní elektrodu přivedeme konstantní nabíjecí proud, který pak následně konstantním proudem

vybíjíme. Konstantní proud, kterým vybíjíme má jednotku C. Například galvanostatické cyklování při 1 C znamená, že článek budeme vybíjet a nabíjet konstantním proudem o takové hodnotě, aby byl článek za hodinu zcela nabitý a následně vybitý. Jsme schopni tedy měřit násobky C jako 2 C, 5 C anebo podíl C jako například 0,5 C či 0,25 C. Díky tomuhle měření jsme schopni zjistit cyklovatelnost, kapacitu či jak velkou zátěží lze článek zatížit.[45]

4.5 EIS (Elektrochemická impedanční spektroskopie)

Elektrochemická impedanční spektroskopie se používá k mnoha analytickým metodám, například k měření fotovoltaiických článků akumulátorů. Slouží k zjištění impedanční charakteristiky v chemických sloučeninách. EIS používá sinusový signál o malém proudu, nebo malé amplitudě. Následně pak akumulátor způsobuje určité odchylky v sinusovém signálu, které zaznamená do Nyquistově diagramu. Skládá se ze dvou elektrochemických senzorů, které jsou zalité elektrolytem. Existují dva typy elektrochemické spektroskopie. Bud se používá faradaický nebo nefaradaický senzor. Použití senzoru pak záleží na použitém elektrolytu, pokud elektrolyt používá činidlo. Při měření akumulátorů se používá faradický senzor, jelikož ten jako činidlo využívá kovové ionty. [16]

4.6 EDS (Energiově disperzní spektroskopie)

Energiově disperzní spektroskopie je chemická analýza, která bývá součástí elektronového rastrovacího mikroskopu. Využívá se u ní rentgenového záření, které následně ze zkoumaného materiálu vyrazí sekundární rentgenové záření. Každý prvek má jinou emisi rentgenového záření. Po emisi z prvku je rentgenové záření zachycováno a jeho hodnoty jsou následně porovnány s hodnotami již známými.[46]

4.7 Kulový mlýn

Kulový mlýn je mlýn, který dokáže rozemlít větší kusy materiálu na velmi malé části. Tento typ mlýnu zajistí velmi vysokou jemnost, a to i pro pevnější materiály či materiály vlhké. Součástí mlýnu je kovový hmoždír s kovovou koulí uvnitř. Pomocí elektromagnetické energie začne kovová koule, umístěna uprostřed, hmoždíře vibrovat. Koule tak vytváří tření a nárazy, které vedou k rozemletí materiálu.[28] Na obrázku 11 je vidět kulový mlýn, který byl použit pro přípravu materiálů



Obrázek 11 Kulový mlýn

4.8 Rukavicový box značky Jacomex

Rukavicový box je hermetický uzavřený prostor, který chrání buď materiál, který je se vzduchem reaktivní anebo chrání, aby se nebezpečný materiál nedostal do ovzduší. Box má přední část průhlednou a v ní jsou rukavice, které slouží k manipulaci s materiály uvnitř boxu. Z boční strany bývá komora, která slouží ke vkládání věcí do boxu. V boxu probíhá neustálé filtrování vzduchu, které odčerpává kyslík a následně doplňuje inertní plyn do pracovní části. Na obrázku 12 je rukavicový box, který je jedním ze dvou typů. Tenhle typ boxu slouží k manipulaci látek, které jsou se vzduchem reaktivní. Je plněn tedy argonem a množství kyslíku a vody se pohybuje pod 1 ppm. V tomhle typu boxu je pak udržován mírný přetlak.



Obrázek 12 Rukavicový box značky Jacomex

5 PRAKTICKÁ ČÁST

5.1 Příprava materiálu

Nejdříve byly připraveny materiály pro vytvoření kladných elektrod (katod). Zde bylo potřeba vytvořit dohromady 5 materiálů. Bylo rozhodnuto, že bude připraveno 5 vzorků katodového materiálu, přičemž jako základní materiál poslouží $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Další vzorky katodové materiálu budou dopovány pomocí Cr, Cu a Mo přičemž vždy dojde k částečné substituci 0,1 molu Ni ve struktuře katodového materiálu za daný dopující prvek. Navíc byl vytvořen jeden vzorek, u kterého byl do struktury přidán ve stejném množství Cr bez toho, aby došlo k snížení množství Ni.

Seznam připravených vzorků:

- $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
- $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
- $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
- $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$
- $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Před zvážení bylo nutné vypočítat množství chemikálií, aby byl vytvořen přesný materiál. K přípravě vzorků katodových materiálů jsme použili prekurzory uvedené v následujících v tabulce č.1

Tabulka 1: Použité prekurzory pro výrobu katodových materiálů

Sloučenina	Vzorec	Molární hmotnost [g/mol]
Uhličitan lithný	Li_2CO_3	73,8909
Uhličitan manganatý	MnCO_3	114,9469
Oxid nikelnatý	NiO	74,6928
Oxid chromitý	Cr_2O_3	151,9742
Oxid měďnatý	CuO	79,5454
Oxid molybdenový	MoO_3	143,9582

Koncentrace, ve které byly připraveny jednotlivé materiály byla stanovena na 0,02 mol/l. V případě uhličitanu lithného bylo naváženo o 10 % hmotnosti více, jelikož lithium má tendenci se při žhání vypařovat. Jednotlivé navážené sloučeniny byly smíchány do pěti vzorků. Každý ze vzorků byl na 10 minut vložen na rotační mixér. Poté

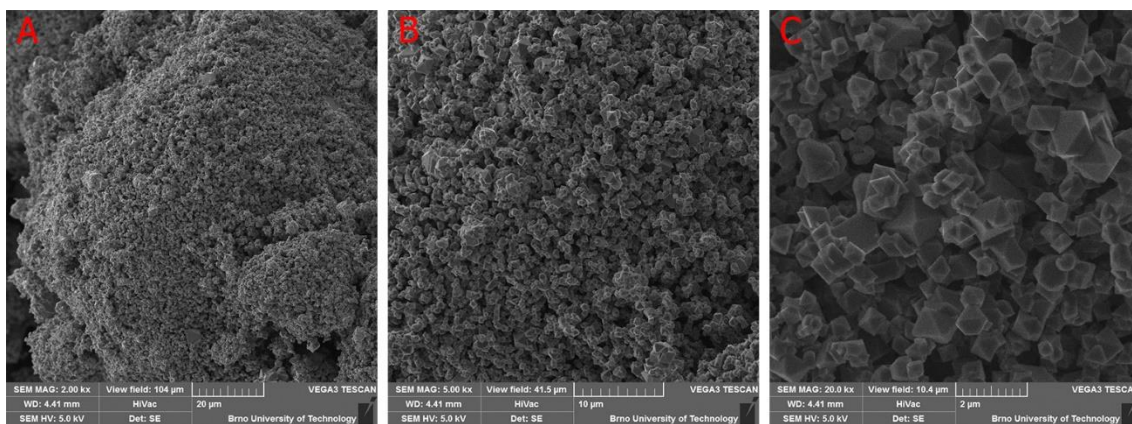
byly vzorky vloženy na 60 minut do kulového mlýnu, kde se mikropomlely.

Po mikropomletí byly vzorky zváženy. Po zvážení byly vzorky vloženy do žíhací pece, kde se po dobu 10 hodin žihaly při teplotě 600 °C se vzrůstem teploty 2 °C/min. Následně byly vzorky přežíhané při teplotě 950 °C po dobu 15 hodin s vzrůstem teploty 2 °C/min. Při přežíhání byl v žíhací peci nastaven průtok kyslíku 25 ml/s. Žihání v kyslíku pomáhá ke kvalitnějšímu procesu a vytvoření krystalové struktury. Po vyžihání byl každý vzorek znovu mikropomlet v kulovém mlýnu na 10 minut.

5.2 Analyzování vzorků pomocí SEM

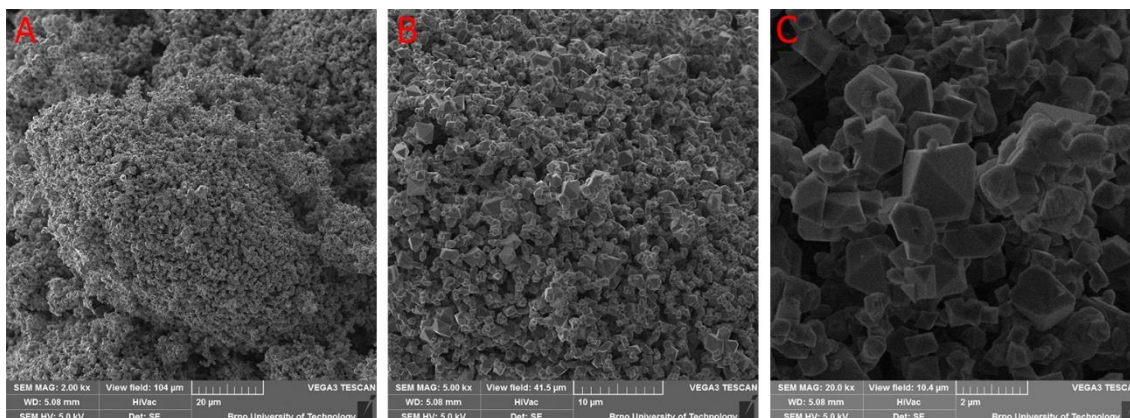
Všechny katodové materiály byly podrobeny analýze pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, abychom zjistili jejich strukturu. Podle výsledků ze SEM, lze tedy usoudit, že proces přežíhání při teplotě 950 °C dopadl u všech vzorků dobře, jelikož u všech vzorků došlo ke krystalizaci, jak je možné vidět z následujících obrázků.

U materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (obrázek 13), lze na snímku A pozorovat jeden větší shluk krystalků. Na snímku B pak lze vidět, že krystalky jsou uspořádány těsně u sebe, což následně lze i vidět na snímku C. Ze snímku C lze pak určit velikost krystalků, jejichž velikost se pohybuje do 1 μm .



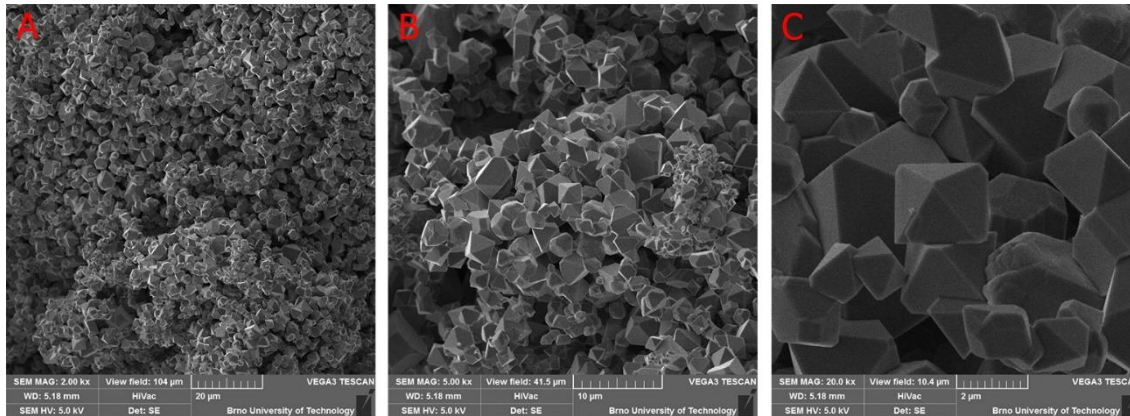
Obrázek 13: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Snímek A) šířka zorného pole 104 μm B) šířka zorného pole 41,5 μm C) šířka zorného pole 10,4 μm

Na obrázku 14 je možné vidět snímky materiálu $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Na snímku můžeme vidět jednotlivé šířky zobrazení. U snímku A je zobrazovací šířka plochy 104 μm , na níž lze vidět větší částici. Při zmenšení zorného pole na 41,5 μm , lze vidět (zobrazeno na snímku B), že shluk se tvoří z menší krystalků, které jsou uspořádány těsně na sobě. Pak ze snímku C (zorné pole 10, μm) lze zjistit velikost krystalů, která se pohybuje pod 2 μm .



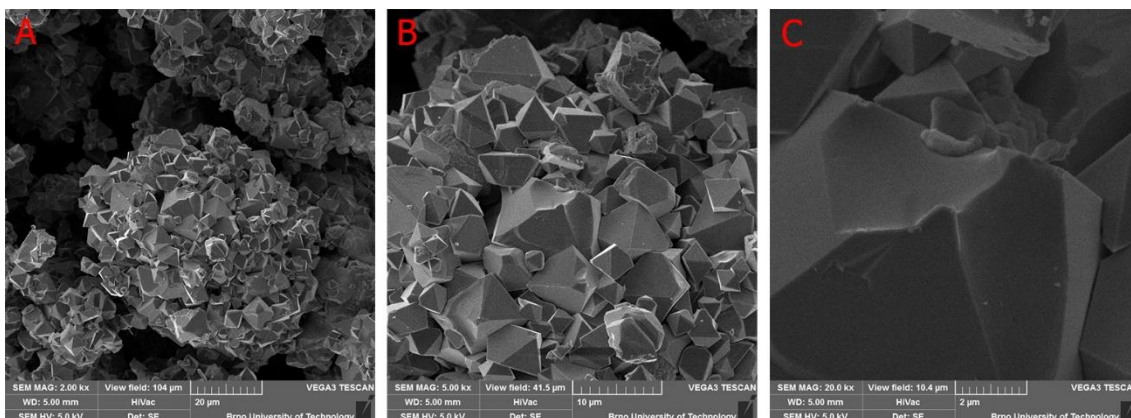
Obrázek 14: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Snímek A) šířka zorného pole 104 µm B) šířka zorného pole 41,5 µm C) šířka zorného pole 10,4 µm

Na obrázku 15 jsou vyobrazeny snímky pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Na snímku A (šířka zorného pole 104 µm), nelze jako vidět jako u předchozích materiálů jeden větší shluk krystalku, struktura je zde poněkud více rozptěněná. Jak je vidět na snímku B (zorné pole 41,5 µm) struktura, zde má značné mezery a není, tak těsno u sebe jako u předchozích materiálů. To zde zaviňují větší krystalky, jejichž velikost dosahuje 4 µm jak je patrné ze snímku C.



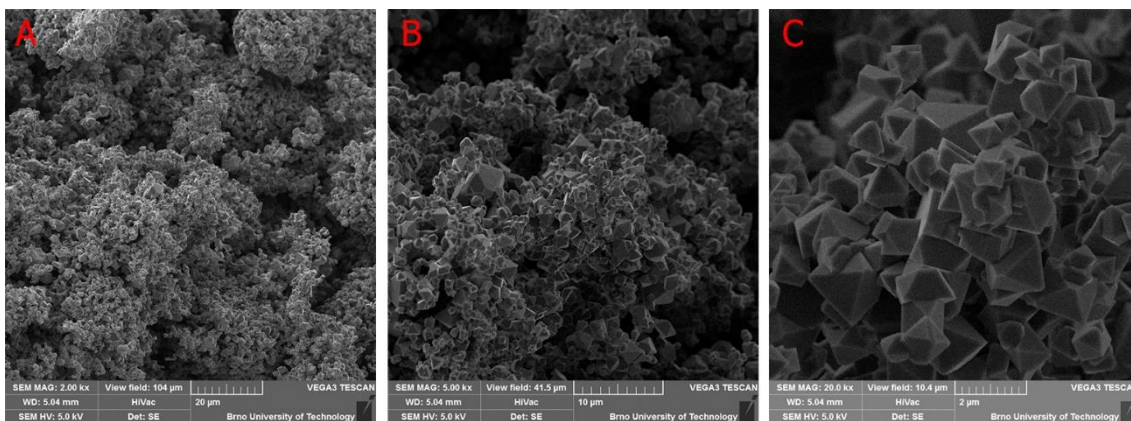
Obrázek 15: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Snímek A) šířka zorného pole 104 µm B) šířka zorného pole 41,5 µm C) šířka zorného pole 10,4 µm

Obrázek 16 zachycuje snímky materiálu $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Ty zde byly jako v předchozích případech vyhodnoceny pro šířky zorného pole 104, 41,5 a 10,4 µm. Na snímku A lze vidět uprostřed jeden velký shluk větších krystalků. Na snímku B lze pak vidět zvětšený detail, daného shluku. Z něho je patrné, že zde je struktura značně nesymetrická oproti předchozím materiálům. Ze snímku C pak lze vidět, že krystalky jsou zde značné velké, přičemž dosahují 10 µm.



Obrázek 16: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Snímek A) šířka zorného pole $104\ \mu\text{m}$ B) šířka zorného pole $41,5\ \mu\text{m}$ C) šířka zorného pole $10,4\ \mu\text{m}$

V neposlední řadě nám obrázek 17 zachycuje materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, který na snímcích zachycuje stejná zorná pole jako na předchozích obrázcích. Ze snímku A lze pozorovat menší shluky krystalků. Na snímku B pak následně vidíme, že struktura není těsně uspořádaná. Na snímku C pak lze vidět, že krystalky jsou zde malé a jejich velikost se pohybuje do $1\ \mu\text{m}$.

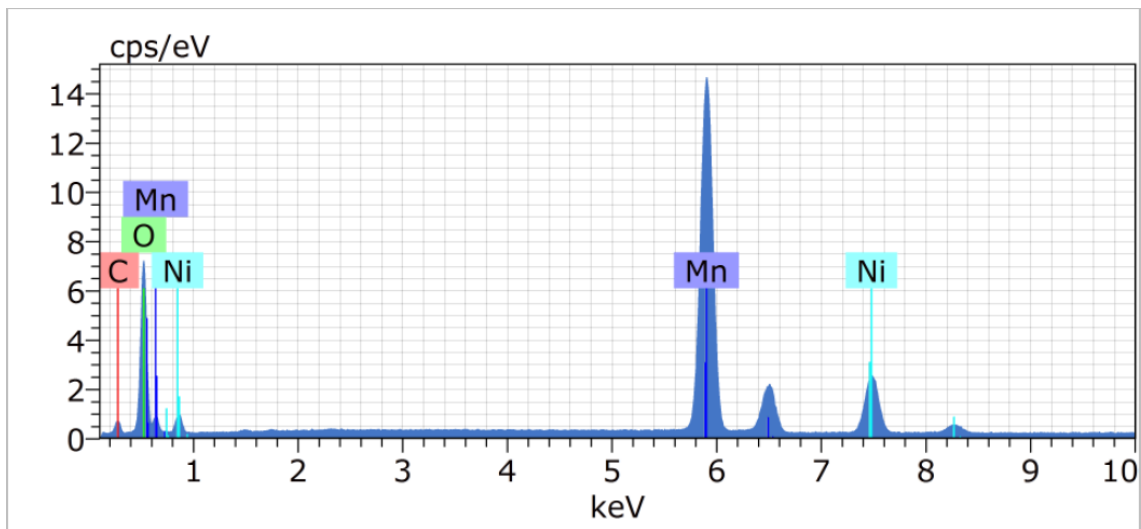


Obrázek 17: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Snímek A) šířka zorného pole $104\ \mu\text{m}$ B) šířka zorného pole $41,5\ \mu\text{m}$ C) šířka zorného pole $10,4\ \mu\text{m}$

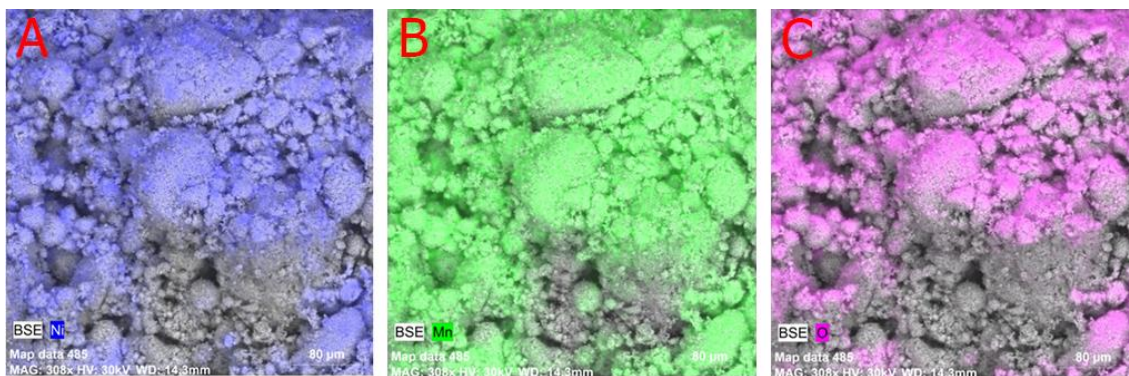
5.3 Prvková analýza

Pomocí prvkové analýzy neboli EDS (elektronová disperzní spektroskopie), která byla provedena v elektronovém rastrovacím mikroskopu, můžeme zjistit složení jednotlivých prvků v daném analyzovaném vzorku. Jak je možno vidět na všech vzorcích se vyskytuje uhlík, a to pouze proto, že právě uhlík tvoří podkladovou destičku pod zkoumaným vzorkem. Dále na výsledcích nelze, ani u jednoho ze zkoumaných prvků, vidět lithium, jelikož EDS dokáže detekovat pouze prvky s protonovým číslem 5 a více, lithium však má protonové číslo 3. Lithium se dá detekovat pouze SXES, která dokáže detekovat prvky s menším protonovým číslem jako například helium. Prvková analýza nám umožňuje také zjistit rozložení prvků v analyzovaném materiálu. V tomhle případě chceme, aby rozptření jednotlivých prvků bylo rovnoměrné.

Jako první lze vidět na obrázku 18 prvkovou analýzu nedopovaného materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Ze získaného spektra, je možno vidět zastoupení jednotlivých prvků. Nejdominantnější atomární zastoupení ve vzorku má kyslík s 54,77 % po něm následuje mangan s 21,59 % a nikl s 4,46 %. Z toho tedy lze usoudit, že materiál nebyl kontaminován ostatními prvky. Následně na obrázku 19, můžeme vidět rozložení prvků, to je rovnoměrné až na spodní část snímku. EDS je schopno detekovat prvky jen na povrchu materiálu.

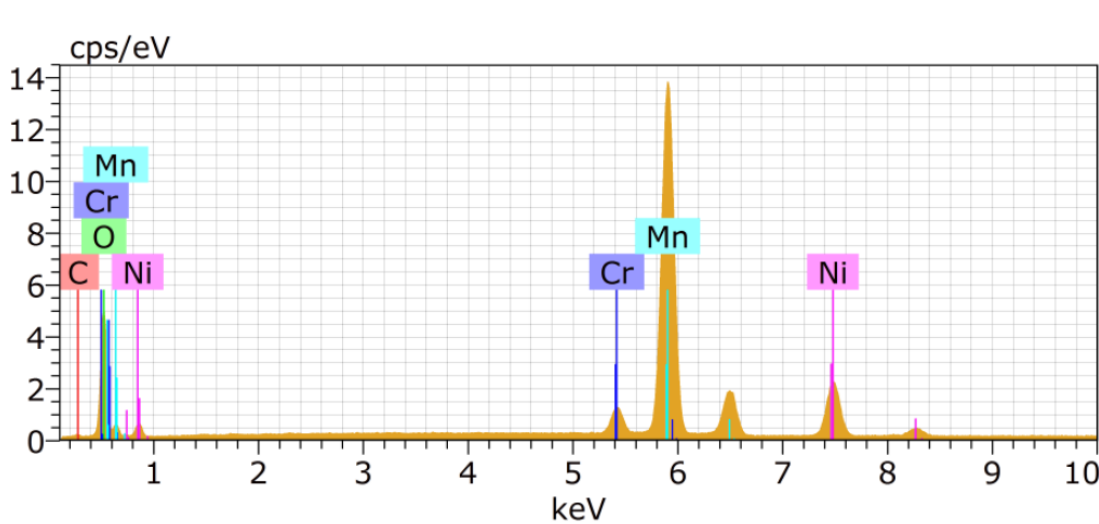


Obrázek 18: Prvková analýza pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

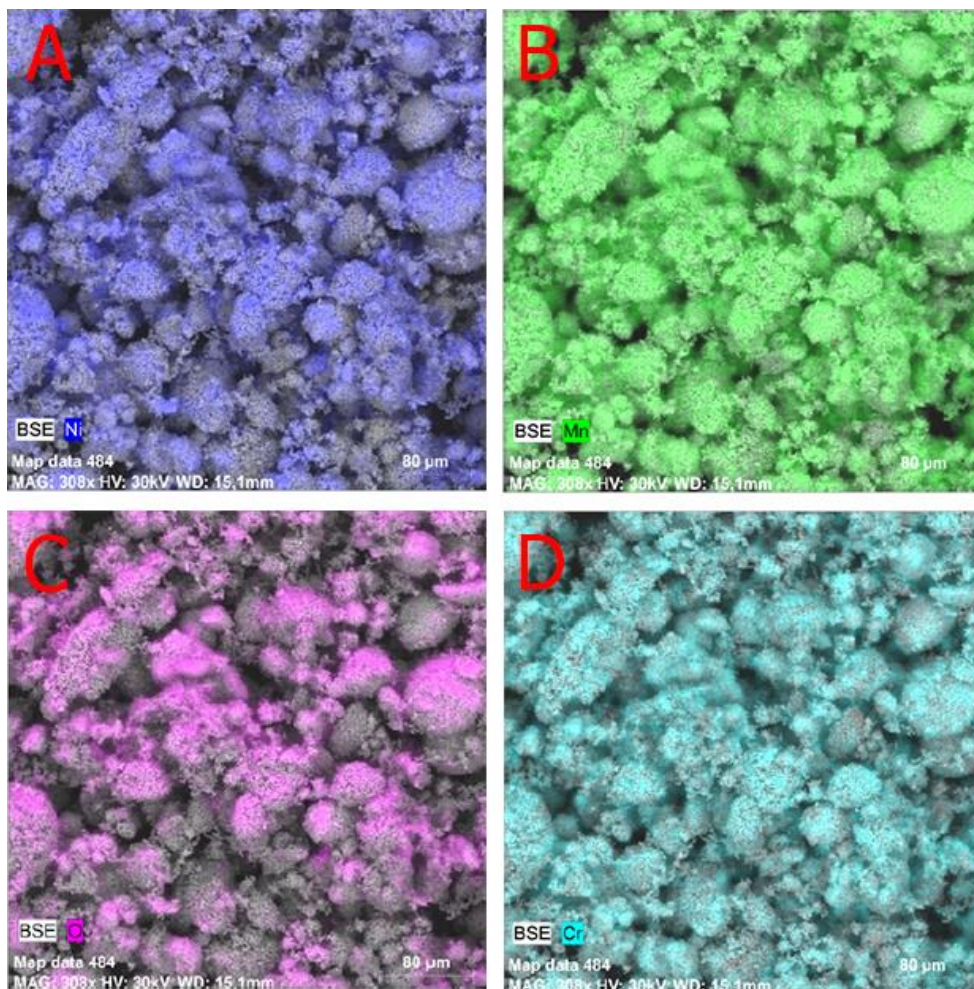


Obrázek 19: Rozmístění prvků v materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyhodnoceno pomocí EDS Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O

Na obrázku 20 lze vidět získané spektrum pomocí EDS analýzy pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Ze získaného spektra lze zjistit, že ve vzorku se nacházejí prvky, které jsme požadovali. Nejdominantnější atomární zastoupení ve vzorku má kyslík 51,7 % po něm následuje mangan s 31,3 % a následně nikl s 6,7 %. V neposlední řadě se zde objevuje dopant tedy chrom, který zastupuje 2,4 %. Lze tedy říci, že materiál neobsahuje žádné další nechtěné prvky. Na obrázku 21, můžeme pozorovat jednotlivé rozmístěné prvky na povrchu materiál. Prvky jsou rozloženy rovnoměrně, až na kyslík (snímek C) u kterého lze pozorovat, že se shlukuje do menších útvarů, to je způsobeno nerovnoměrnou citlivostí detekce.

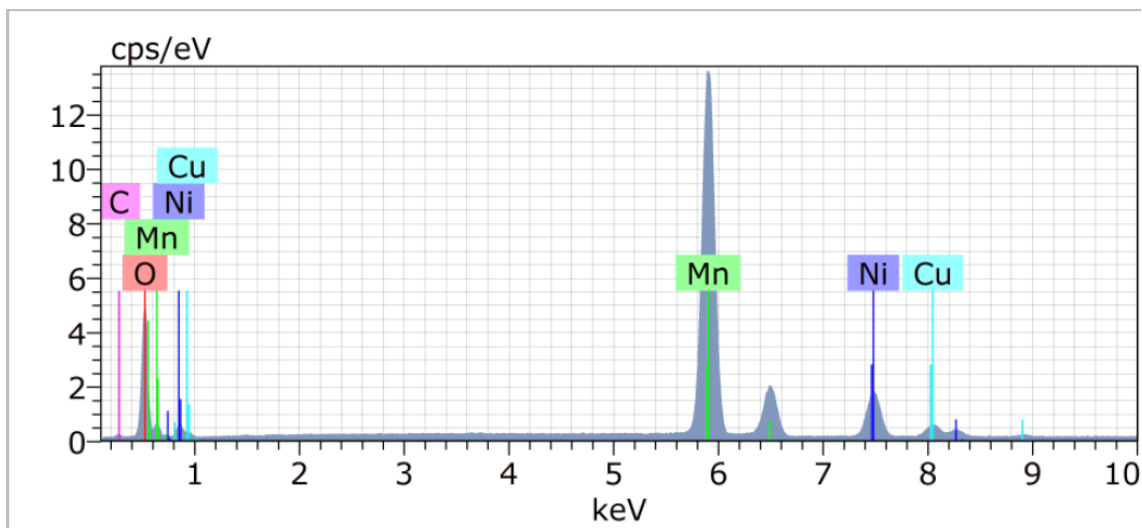


Obrázek 20: Prvková analýza pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

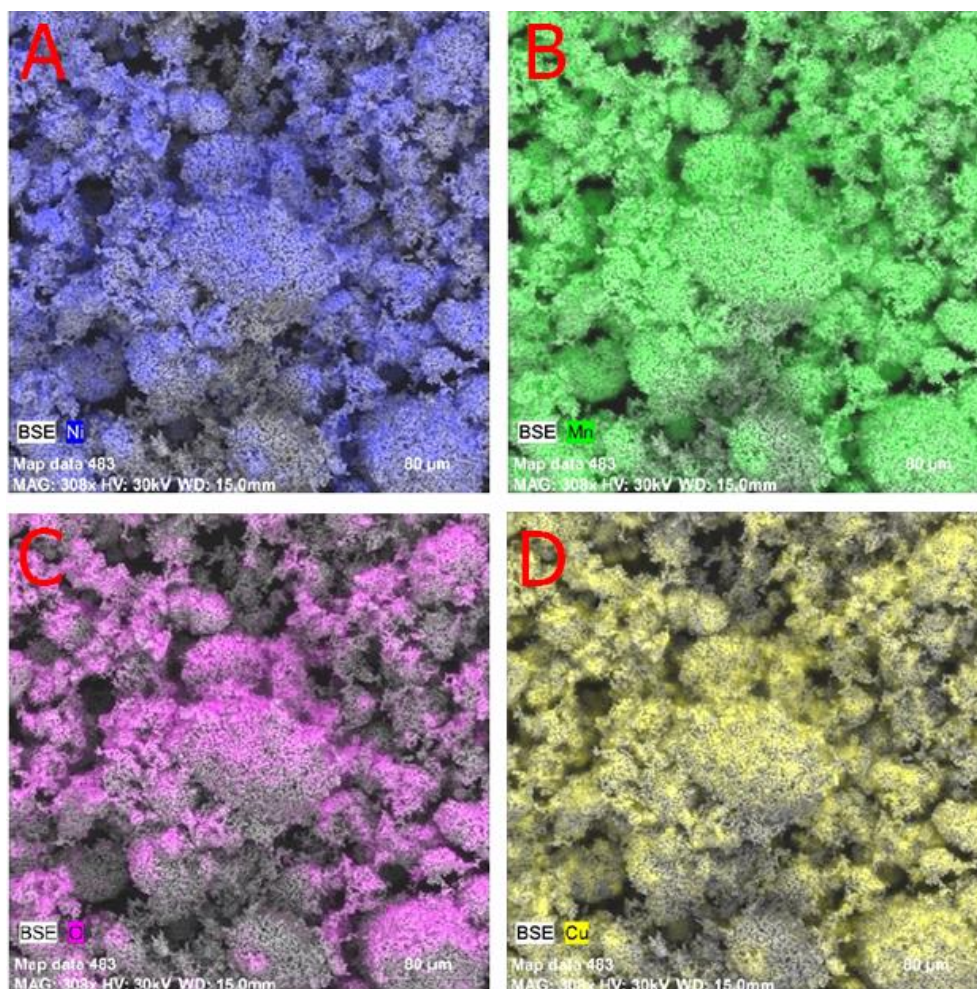


Obrázek 21: Rozmístění prvků v materiálu $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyhodnoceno pomocí EDS Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O D) rozmístění Cr

Na obrázku 22 lze pak vidět získané spektrum pomocí EDS analýzy pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, který je dopován pomocí mědi. Ze spektra lze učit, že nejdominantnější atomární zastoupení ve vzorku má kyslík s 52,5 % následuje mangan s 29,6 % následně nikl s 5,9 % a nejnižší atomární zastoupení má měď s 2,3 %. Následně na obrázku 23 pak lze vidět rozložení jednotlivých prvků. Z té je možné vidět, že rozložení prvků je rovnoměrné. U některých prvků se zde však tvoří místa, kde není vidět žádný prvek. To je dáno mezerami v materiálu, jelikož prvková analýza je možná provést jen na povrchu analyzovaného materiálu.

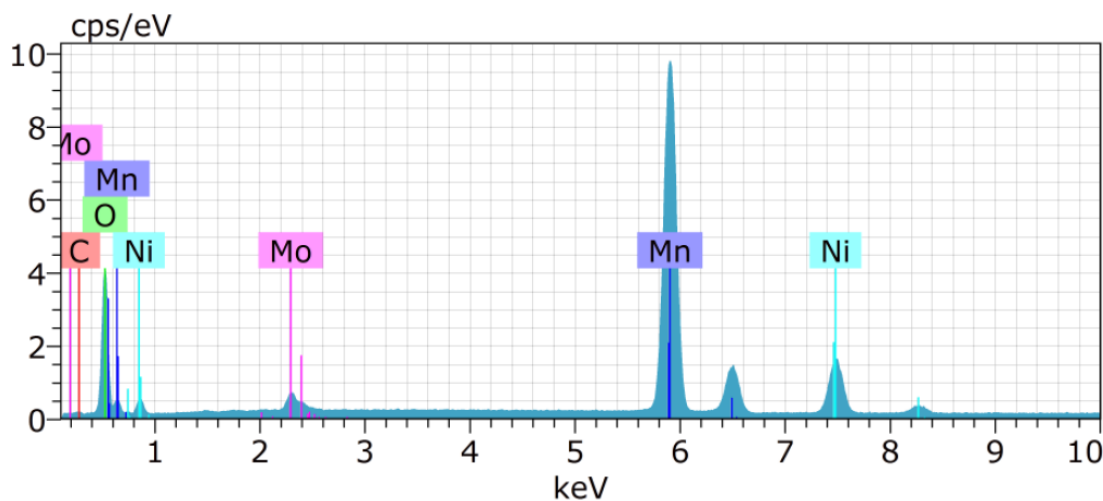


Obrázek 22: Prvková analýza pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

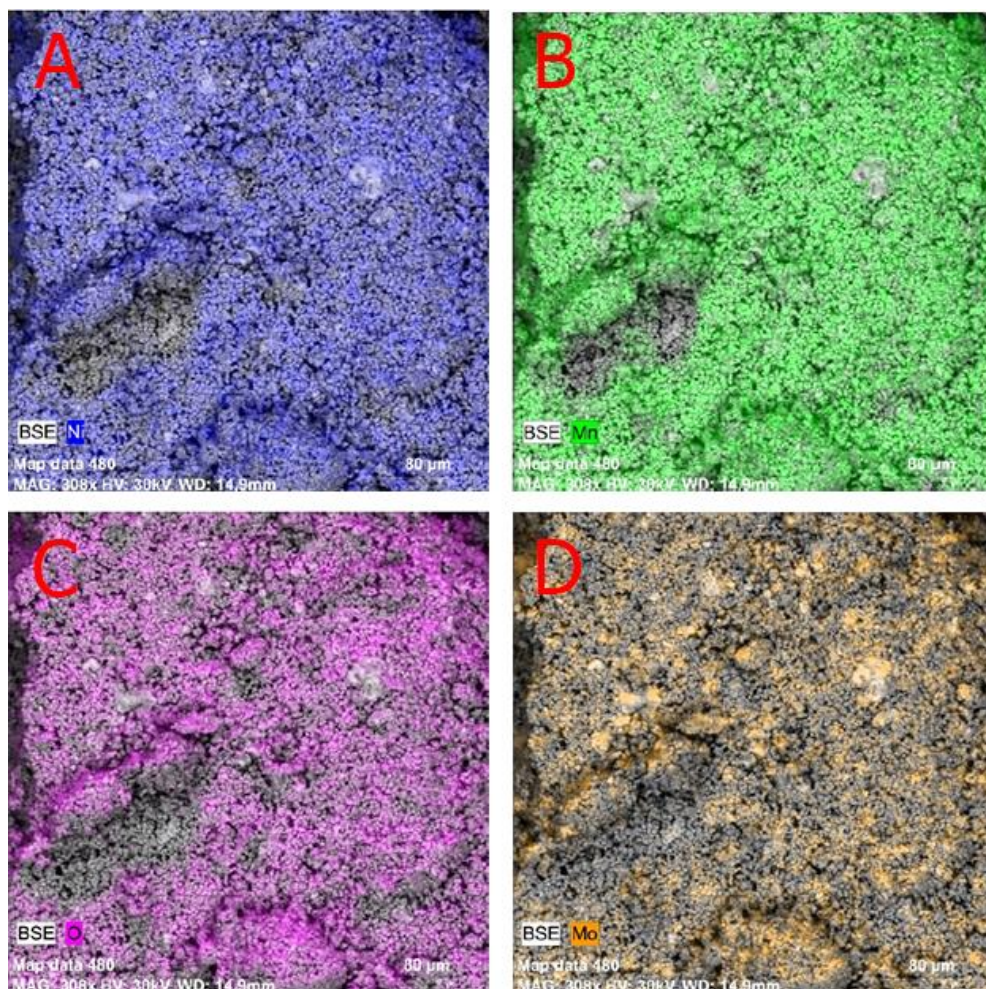


Obrázek 23: Rozmístění prvků v materiálu $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyhodnoceno pomocí EDS Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O D) rozmístění Cu

Obrázek 24 nám pak zobrazuje získané spektrum prvkové analýzy EDS pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Nejdominantnější atomární zastoupení má kyslík s 60,44 % následuje mangan s 26,71 % dále nikl s 5,21 % a molybden s 0,63 %. Na obrázku 25 pak lze vidět rozložení prvků v materiálu. Zde je patrné, že molybden (snímek D), je zde značně málo viditelný. To zde potvrzuje, že prvku je v materiálu velmi malé množství. Ostatní prvky jsou rovnoměrně rozloženy.

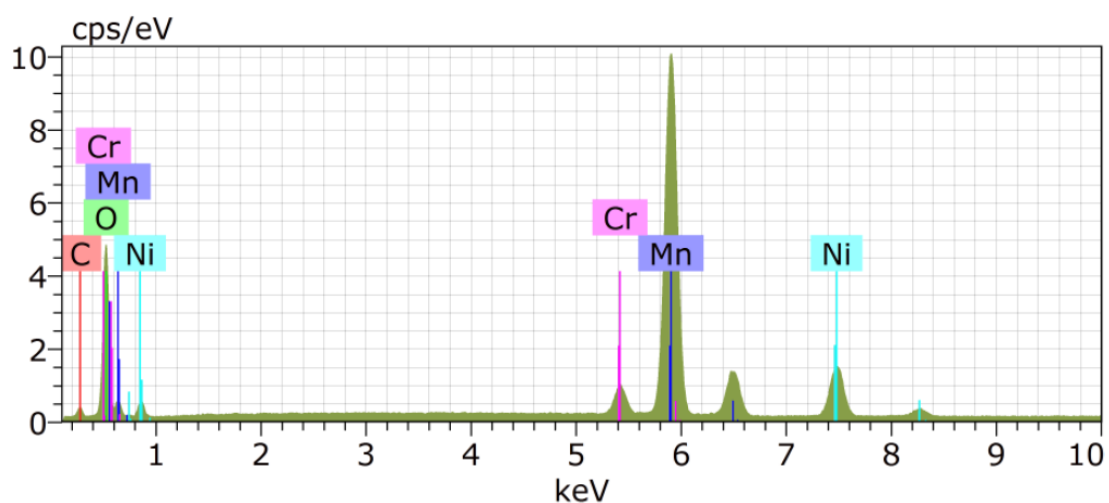


Obrázek 24: Prvková analýza pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

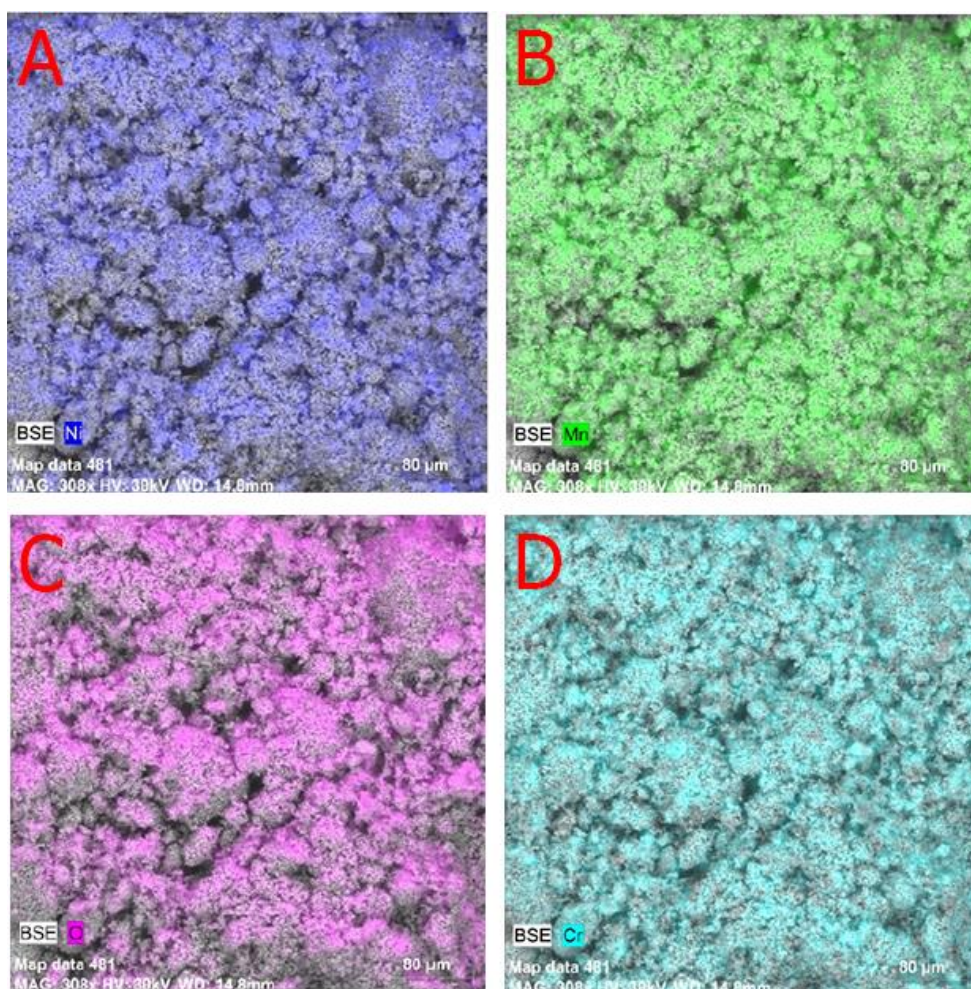


Obrázek 25: Rozmístění prvků v materiálu $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyhodnoceno pomocí EDS
 Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O D) rozmístění Mo

Na obrázku 26 lze vidět získané spektrum prvkovou analýzou EDS pro materiál dopovaný chromem $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Nejdominantnější atomární zastoupení má kyslík s 54,6 % následně mangan s 23 % dále nikl s 4,1 % a dopovaný materiál chrom s 1,8 %. Z rozložení prvků, které je možné pozorovat na obrázku 27, že rozložení prvků je zde zcela rovnoměrné.



Obrázek 26: Prvková analýza pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

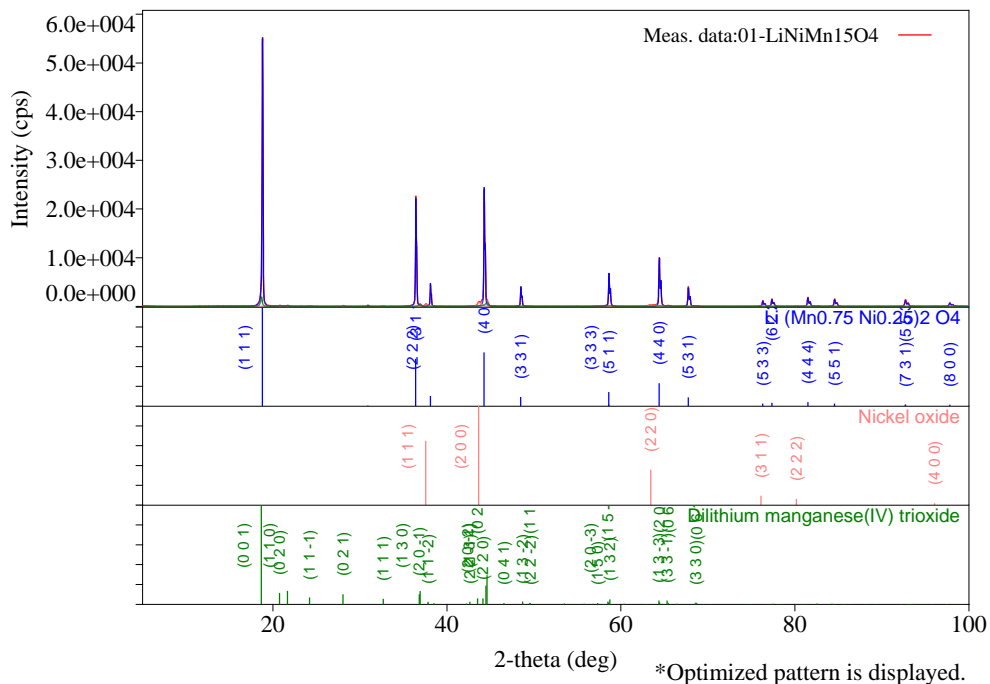


Obrázek 27: Rozmístění prvků v materiálu $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyhodnoceno pomocí EDS na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O D) rozmístění Cr

5.4 XRD

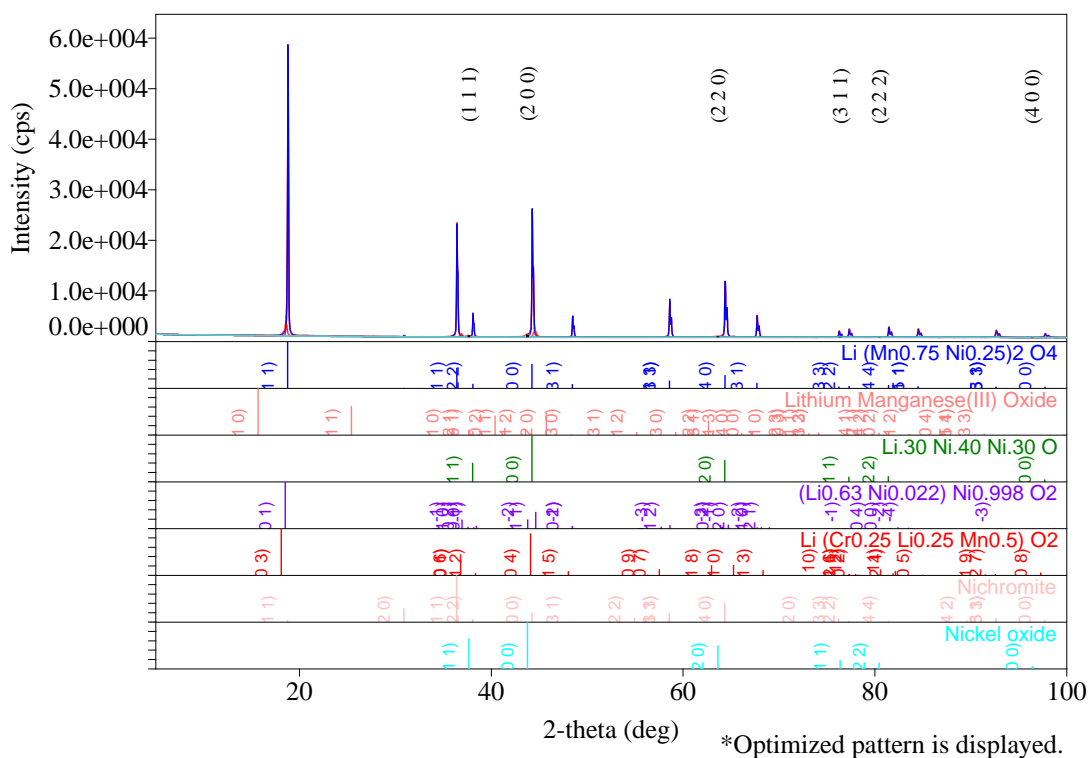
Pro každý materiál byla vyhodnocena rentgenová krystalografie, která nám přesně ukáže sloučeniny, které byly vytvořeny při žihání. Například jestli se při žihání vytvořili jiné sloučeniny a v jakém zastoupení. Tímto jsme tedy schopni říci kolik procent tvoří námi požadovaná sloučenina a kolik procent tvoří nečistoty.

Jako první byla vyhodnocena rentgenová krystalografie pro nedopovaný materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Ta lze vidět na obrázku 28. Námi chtěná sloučenina, zde tvoří 85,2 % celkového zastoupení. Takže i zde lze říci, že syntéza se neobešla bez nečistot. Vytvořili se dvě sloučeniny. První je Li_2MnO_2 (tvoří 9,8 % celkového zastoupení) a druhý oxid nikelnatý NiO (tvoří 5 % celkového zastoupení). Tyhle sloučeniny se vytvořili špatnou syntézou, jelikož lze vidět, že sloučenině Li_2MnO_2 chybí nikl. Li_2MnO_2 je vidět, že má přebytek lithia. To je zde způsobeno, že lithia bylo přidáno o 10 % více, následně chybí mangan.



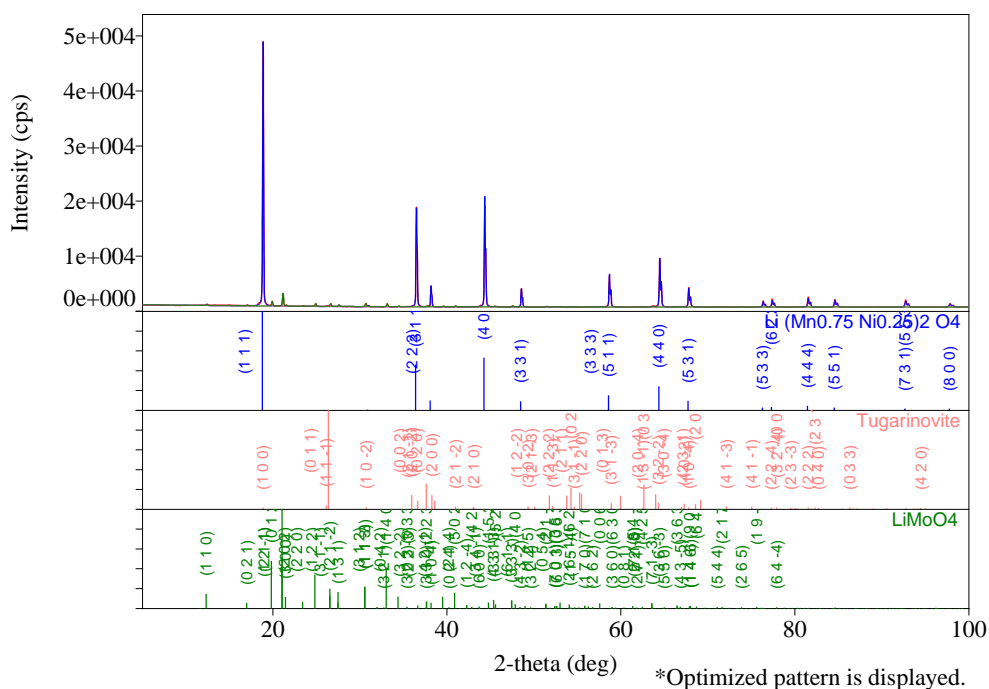
Obrázek 28: Výsledné spektrum vyhodnocené pomocí rentgenové krystalografie pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Jako druhá byla rentgenová krystalografie vyhodnocena pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, kterou je možno vidět na obrázku 29. Jak lze vidět materiál nebyl čistý a vytvořil spoustu sloučenin. Naše hlavní sloučenina tvoří 80,33 % celkového množství materiálu. Vytvořili se zde další sloučeniny například Lithium mangan-oxid s 5,4 % celkového množství, ta zde vznikla, díky absenci niklu. Následně se zde vytvořil oxid nikelnatý v množstevním zastoupením 2,02 %.



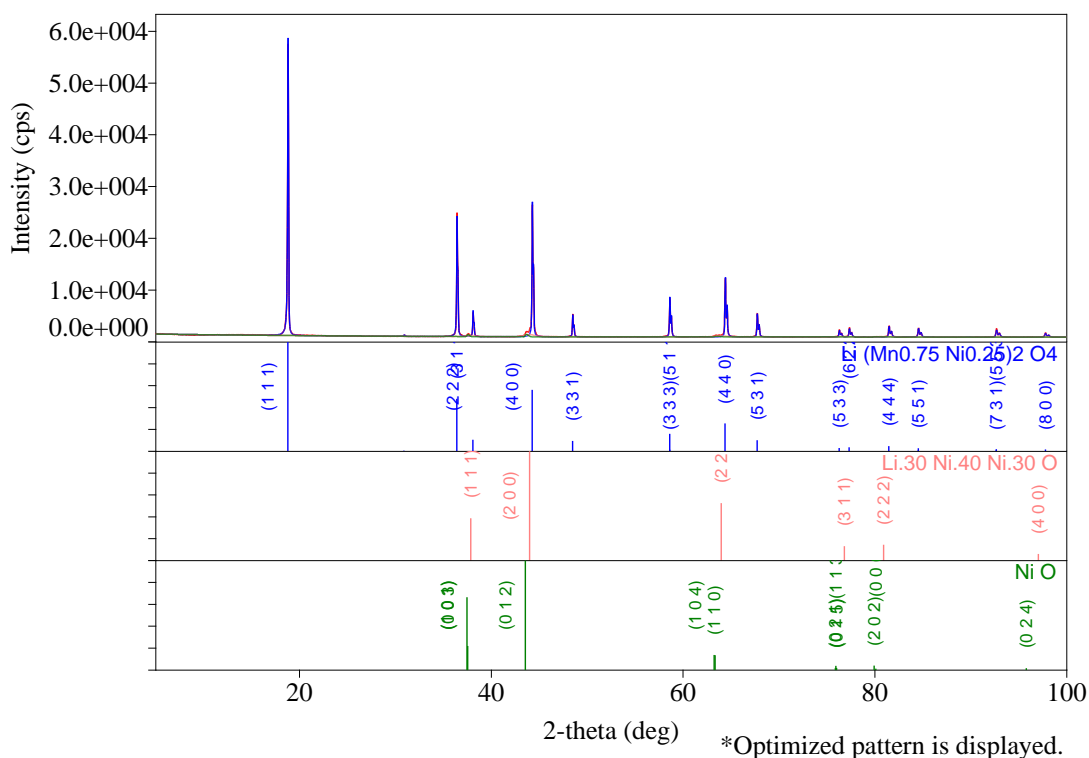
Obrázek 29: Výsledné spektrum vyhodnocené pomocí rentgenové krystalografie pro $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Jako třetí byl vyhodnocena rentgenová krystalografie pro materiál dopovaný molybdenem $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Ta lze vidět na obrázku 30. Chtěná sloučenina zde tvoří 94,55 % celkového zastoupení, takže lze říci, že materiál obsahuje nečistoty. Jedna z nechtěných sloučenin je LiMoO_4 , ta zde zastupuje 5,19 % celkového zastoupení. Sloučenina vznikla špatnou syntézou molybdeny. Jako poslední je zde vzácná sloučenina jménem oxid molybdeničitý, té zde však tvoří jen 0,26 % celkového zastoupení.



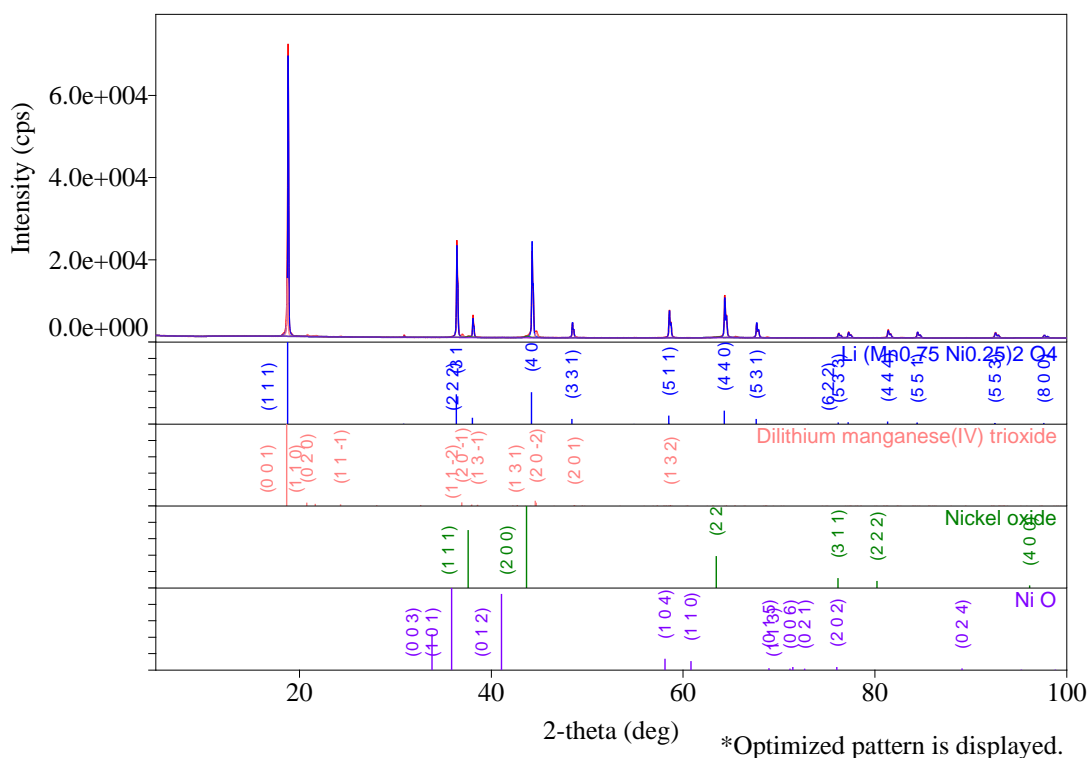
Obrázek 30: Výsledné spektrum vyhodnocené pomocí rentgenové krystalografie pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Jako čtvrtá bylo vyhodnocena rentgenová krystalografie pro materiál dopovaný chromem $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Ta lze vidět na obrázku 31. Námi chtěná sloučenina tvoří 90,6 % celkového zastoupení. Materiál tedy obsahuje nečistoty. Jedena z nechtěných sloučenin je $\text{Li}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$ v celkovém zastoupení 7,9 %. Jako další zde figuruje oxid nikelnatý NiO, ten zde zastupuje 1,5 % celkového množství. Vznik těchto dvou sloučenin je dán nadbytkem niklu a lithia. Přebytek niklu zde byl dán nesnížením o dopovaný materiál, jelikož správně by zde mělo být 0,4 niklu místo 0,5, skrz to že je zde přidán chrom o 0,1. Díky přebytku se neměl nikl možnost navázat k našemu požadovanému materiálu a jelikož se přidává o 10 % lithia více, tak ho byl zde nadbytek a vytvořil sním sloučeninu $\text{Li}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{O}$.



Obrázek 31: Výsledné spektrum vyhodnocené pomocí rentgenové krystalografie pro materiál $\text{LiCr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Jako poslední byla vyhodnocena rentgenová krystalografie pro materiál dopovaný mědí $\text{LiCu}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Ta lze vidět na obrázku 32. Námí chtěná sloučenina zde tvoří pouhých 63,42 % celkového zastoupení. Lze tedy říci, že tahle sloučenina je značně znečištěna nechtěnými sloučeninami. Mezi hlavní nechtěnou sloučeninu patří Li_2MnO_3 o 34,3 % celkového množství dále zde figurují dva oxidy niklu, a to o množství 2,85 % celkového množství a 3,06 % celkového množství. Tenhle materiál byl značně znečištěn, díky přebytku lithia a následně kvůli větší absenci manganu.

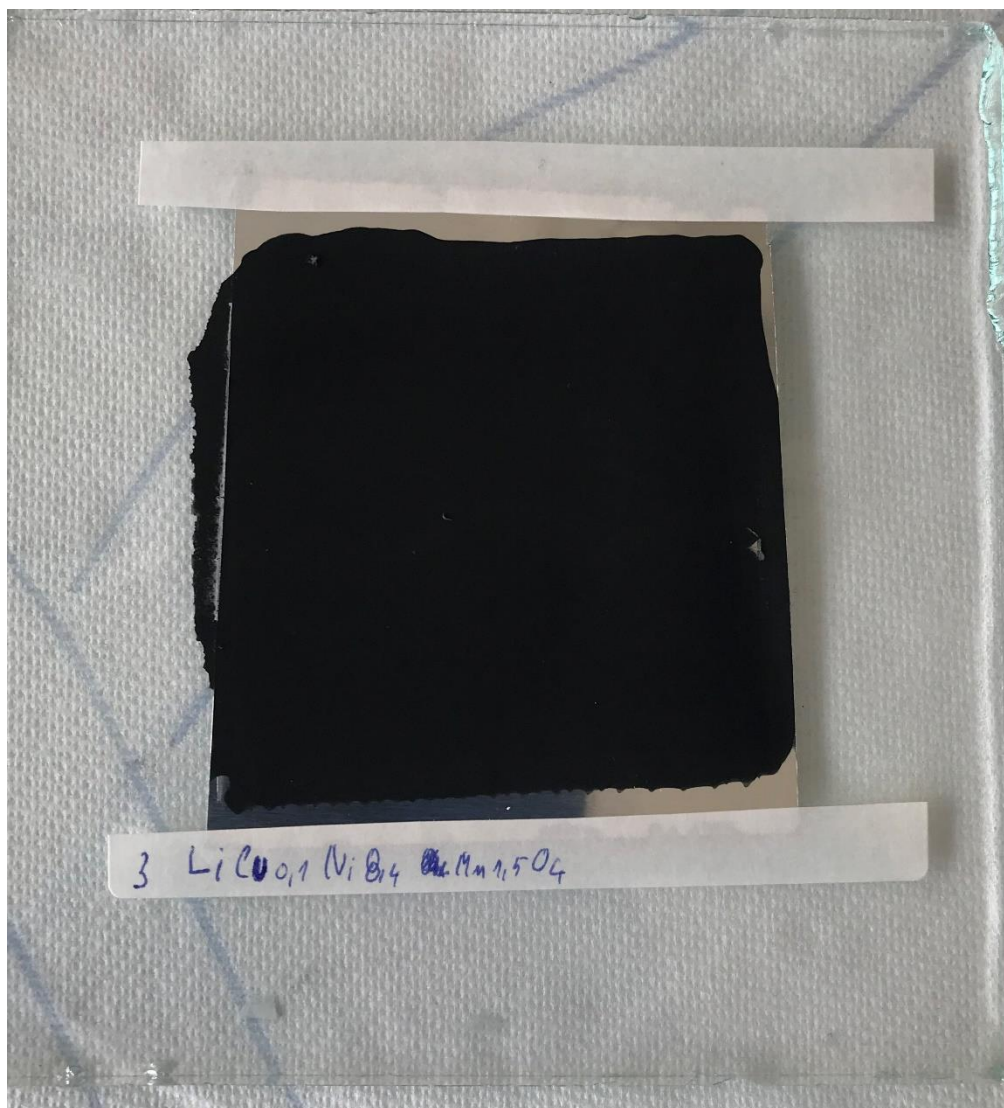


Obrázek 32: Výsledné vyhodnocené spektrum pomocí rentgenové krystalografie pro materiál $\text{LiCu}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

5.5 Příprava a nanášení pasty

Nejdříve bylo potřeba vytvořit pastu s aktivním materiálem. Ta byla vytvořena ve vialce, kde 80 % tvořila aktivní materiál, 10 % zde tvořil super P (uhlík) pro zvodivění pasty a 10 % tvořilo pojivo PVDF (polyvinylidenfluorid). Jako rozpoštědlo bylo použito 2 mL NMP (1-methyl-2-pyrrolidon). Směs byla následně míchána přibližně po dobu 24 hodin pomocí magnetické míchačky.

Výsledné pasty byly naneseny na hliníkovou folii pomocí protahovací tyče. Nanesenou pastu na hliníkové folii lze vidět na obrázku 33. Po nanesení pasty byly hliníkové folie umístěny do sušárny po dobu 24 hodin při teplotě 60 °C. Následně byly z takto připravené vrstvy pomocí výsečnicku vyseknuté elektrody o průměru 18 mm. Takto připravené elektrody byly pak zalisovány tlakem 325 kg/cm². Po zalisování byly elektrody vloženy do vakuové sušičky při teplotě 105 °C po dobu asi 12 hodin a následně do rukavicového boxu.



Obrázek 33: Nanesená pasta na hliníkové folii pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

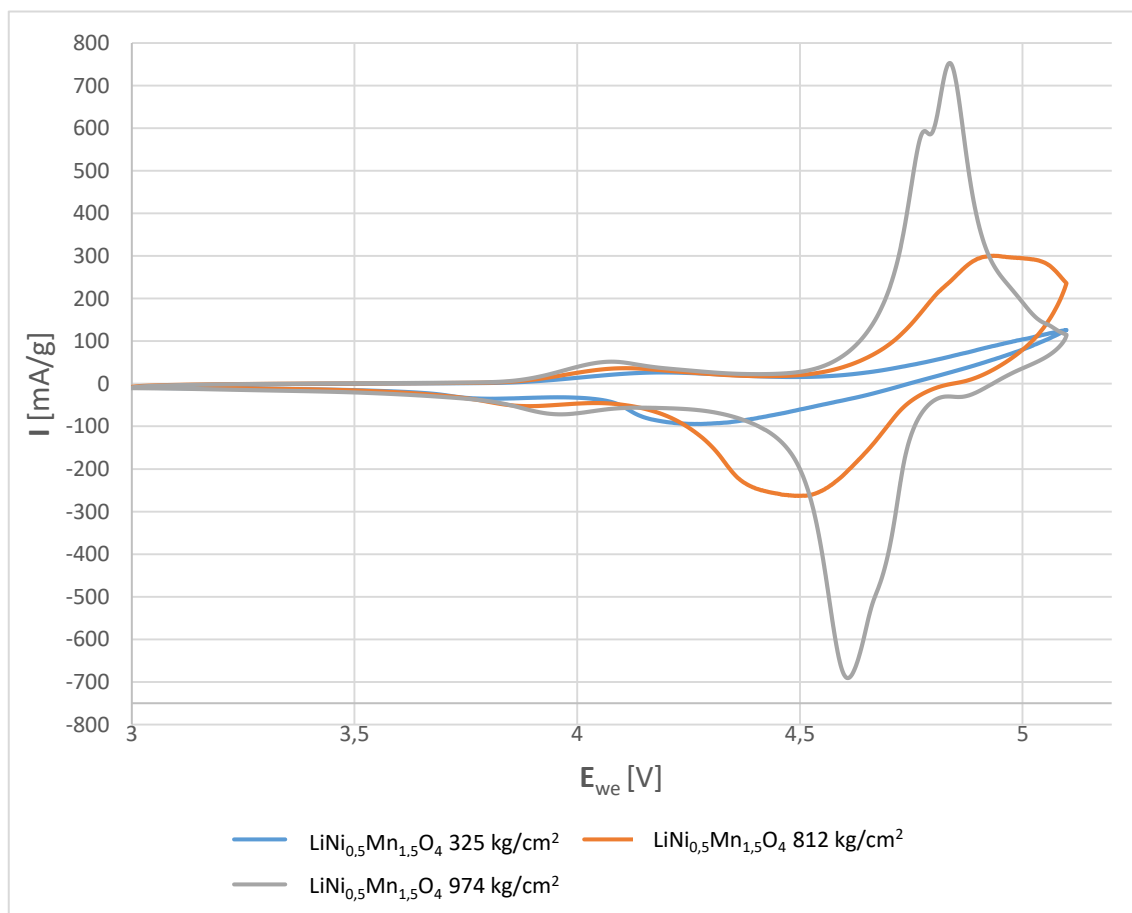
5.6 Sestavení měřící cely

Do rukavicového boxu byly vloženy vytvořené elektrody od všech připravených vzorků. Pro testování elektrochemických charakteristik těchto elektrodoých materiálů byly využity elektrochemické testovací cely EICell. Jako protielektroda bylo použito kovové lithium a jako elektrolyt 1,5M LiPF_6 EC: DMC 1:2 napuštěný v separátoru ze skelného vlákna. Takto připravené testovací cely byly následně vytaženy z rukavicového boxu a připojeny k potenciostatu Biologic.

5.7 Vliv lisovací tlaku na charakteristiku kladné elektrody

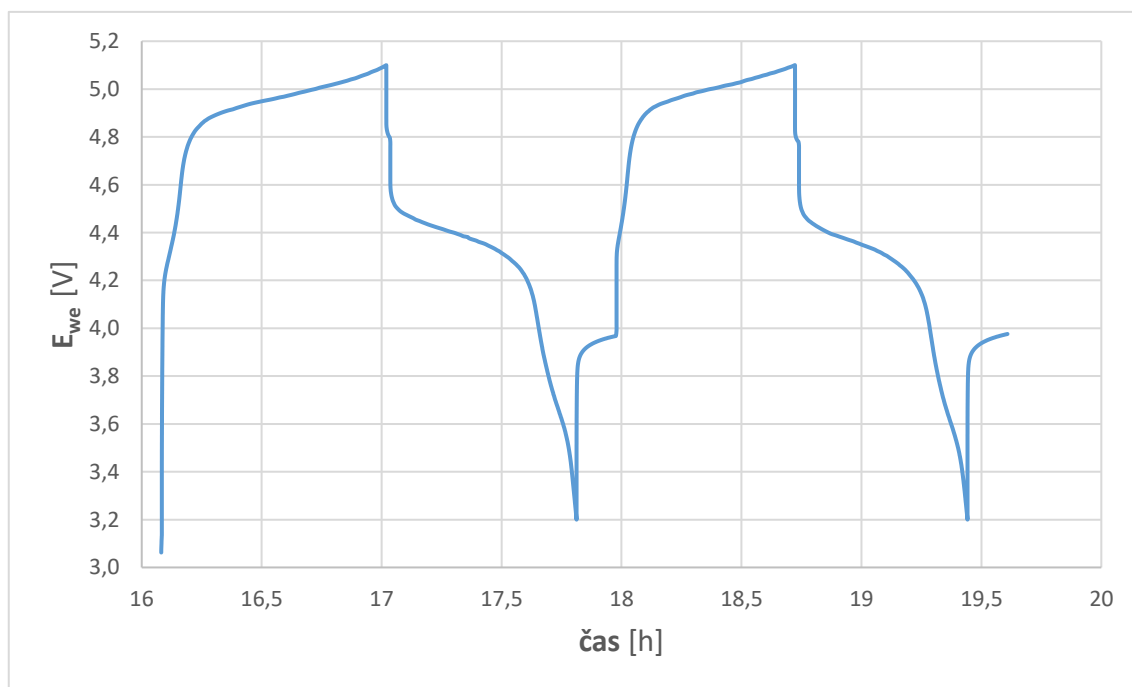
Jak již bylo výše popsáno, tak jednotlivé katodové materiály byly zalisované tlakem 325 kg/cm². Po sestavení první cely s katodovým materiálem LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ bylo zjištěno, že měření neodpovídá očekávaným výsledkům. Proto byly katodové materiály přelisovány na 812 kg/cm² a 974 kg/cm².

Na obrázku 34 jsou vidět CV charakteristiky při lisovacím tlaku 325, 812, 974 kg/cm² při náběhové rychlosti skenu 0,5 mV/s. Jak je na první pohled patrné, tak u CV charakteristiky, elektrody lisované tlakem 325 kg/cm², není vidět zde žádný výrazný anodický či katodický pík. To je způsobeno tím, že náběhová rychlost je vůči vnitřnímu odporu elektrody vysoká. U charakteristiky, při které byla elektroda lisována na 812 kg/cm² je vidět značné zlepšení. Charakteristika je symetričtější a lze vidět tvorbu anodického píku, který se zde tvoří okolo 4,9 V, lze také vidět tvorbu katodického píku při 4,53 V. U třetí charakteristiky, u níž byla elektroda zalisována na 974 kg/cm², je nejvíce podobná teoretické. Tvoří se zde dva anodické píky při vyšším potenciálu 4,76 V, druhý při potenciálu 4,84 V a jeden anodický pík při nižším potenciálu 4,08 V. Následně je vidět jemný přechod mezi dvěma katodickými píky při potenciálu vyšším potenciálu 4,68 V a 4,61 V, pak je zde třetí pík při nižším potenciálu při napětí 3,96 V. Charakteristika je taky značně symetrická, jen jak lze vidět proud zde dosahuje menších hodnot než u teoretické charakteristiky.

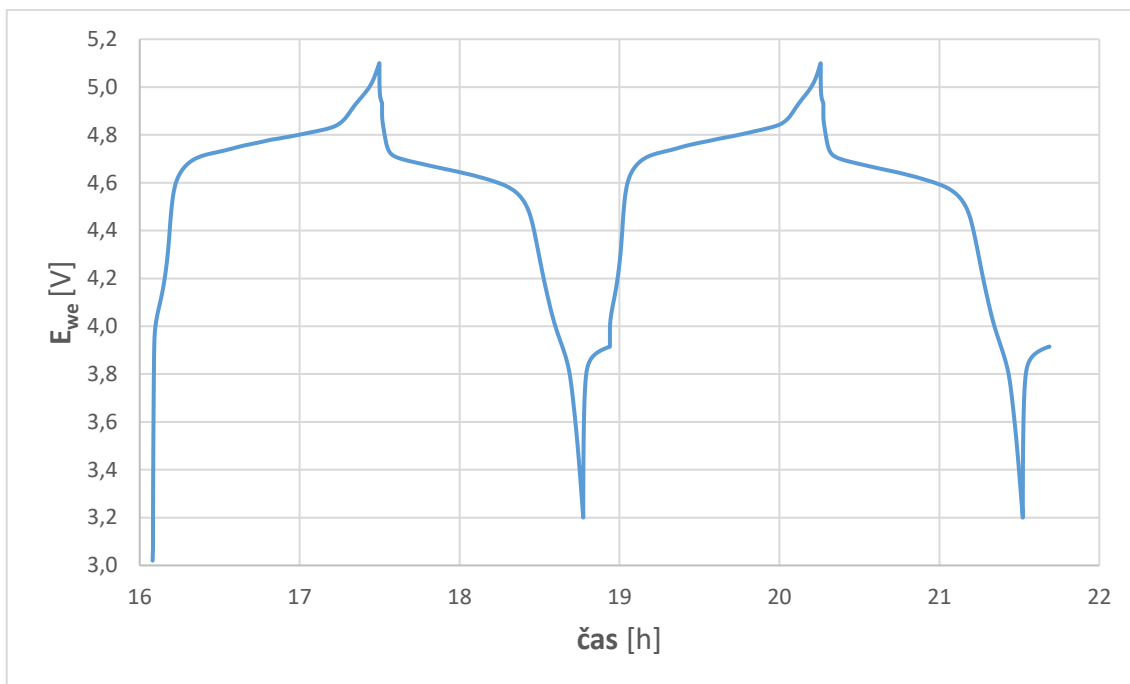


Obrázek 34: CV charakteristika pro materiál LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ při náběhové rychlosti skenu 0,5 mV/s, kde modrá je pro lisovací tlak 325 kg/cm², oranžová pro lisovací tlak 812 kg/cm² a modrá pro lisovací tlak 974 kg/cm²

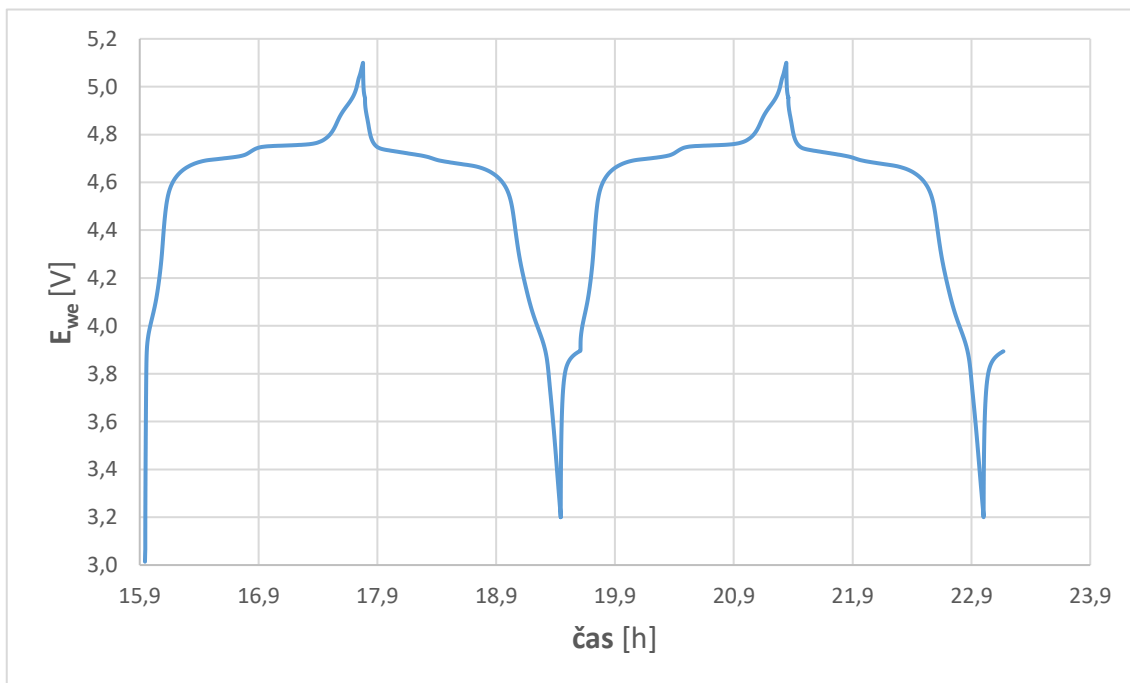
Nabíjecí a vybíjecí charakteristika je značně zkreslená, jak je možné vidět na obrázku 35. Nejdříve lze pozorovat nabíjení, které by mělo probíhat při napětí nabíjecího plata 4,75 V, zde je však posunuto až do hranice 5 V. Po dosažení 5,1 V začíná probíhat vybíjení, u toho lze vidět že napětí vybíjecího plata na 4,4 V, což je nežádoucí. Charakteristika by měla být symetrická jak na straně nabíjení, tak i vybíjení a pracovní napětí by zde mělo být 4,75 V. Proto byla elektroda přelisována tlakem 812 kg/cm², nabíjecí a vybíjecí charakteristika, takto zalisované elektrody je zobrazen na obrázku 36. U níž je vidět značné zlepšení v oblasti pracovního napětí vybíjecího plata na 4,6 V, avšak charakteristika není stále symetrická, jelikož pracovní napětí nabíjecího plata je 4,8 V. Následně byla další vybraná elektroda zalisována ještě vyšším lisovacím tlakem a to 974 kg/cm². Výsledné charakteristiky takto zalisované elektrody získané při nabíjení a vybíjení jsou zobrazeny na obrázku 37. Elektroda LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ zalisovaná tímto tlakem dosahovala nejlepších výsledků. Vybíjecí charakteristika je zde velmi podobná nabíjecí a napětí vybíjecího plata se v tomto případě pohybuje okolo 4,7 V, což odpovídá teorii.



Obrázek 35: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ při lisovacím tlaku 325 kg/cm²

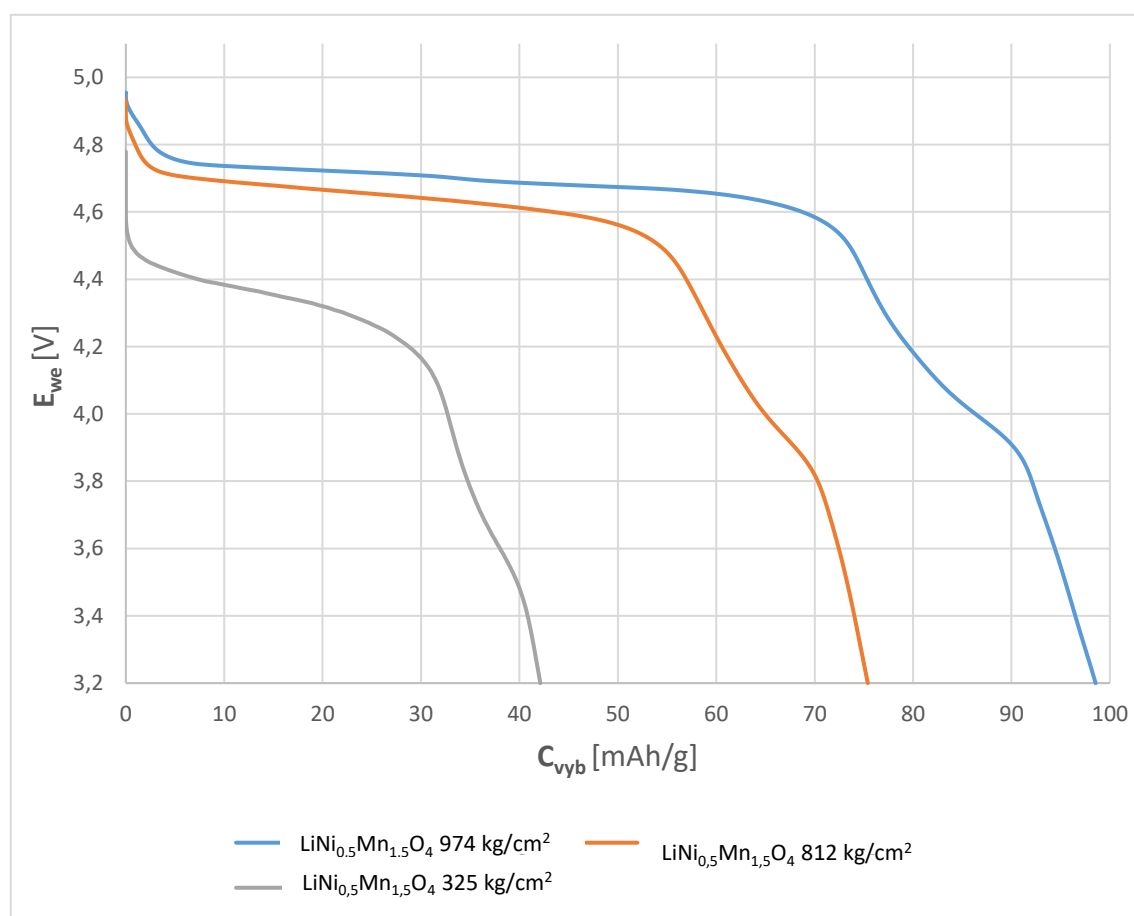


Obrázek 36: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při lisovacím tlaku 812 kg/cm^2



Obrázek 37: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při lisovacím tlaku 974 kg/cm^2

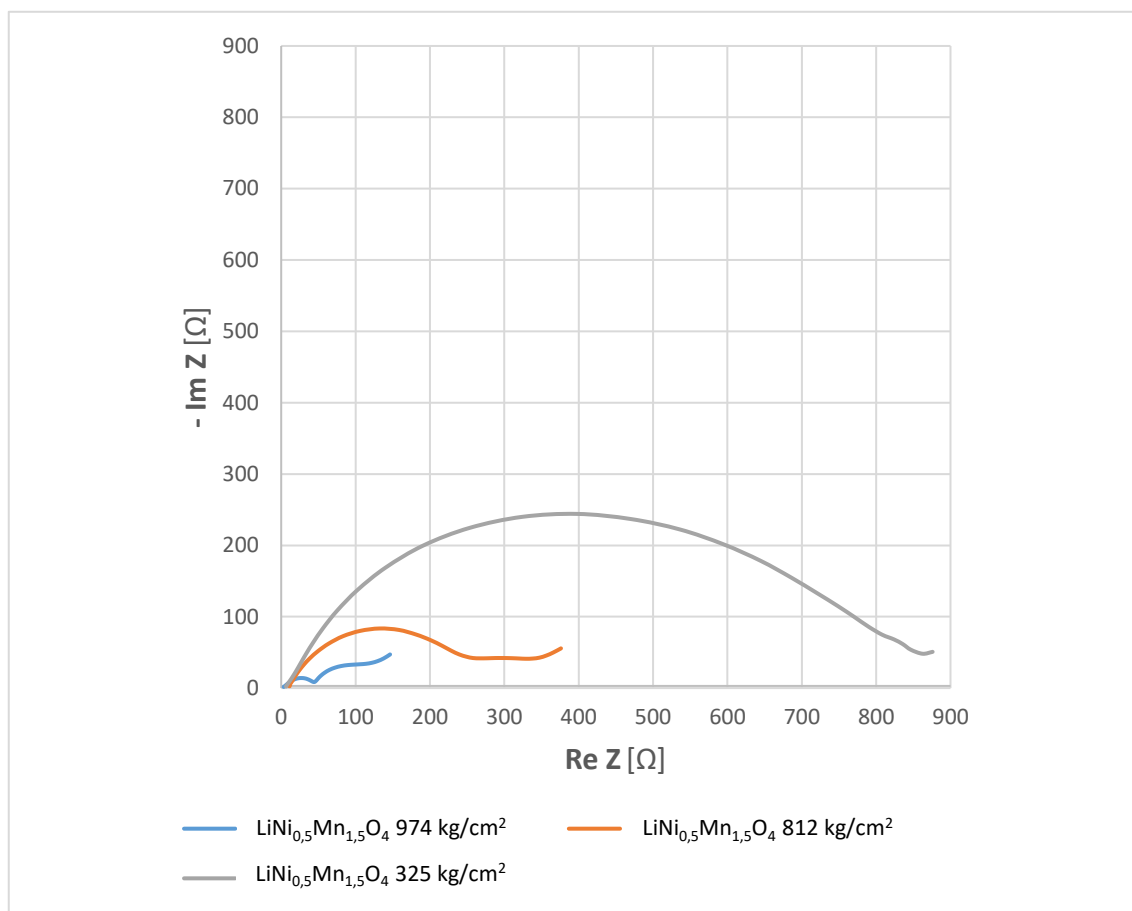
Mezi ovlivněné aspekty lze zařadit i kapacitu. Při přelísování tlakem 325 kg/cm^2 , byla kapacita katody $42,12 \text{ mAh/g}$, což je značně méně než teoretická kapacita, která je 148 mAh/g . Při přelísování 812 kg/cm^2 , bylo změřeno, že hodnota kapacity se zvýšila na $75,4 \text{ mAh/g}$. U přelísování tlakem 974 kg/cm^2 byl výsledek nejlepší a to $98,5 \text{ mAh/g}$. Potenciál vybíjecího plata se zde drží okolo hodnoty $4,7 \text{ V}$ až do vyšších hodnot kapacit. Ten začne rapidně klesat při vybíjecí kapacitě 70 mAh/g . I když hodnota u přelísování 974 kg/cm^2 má hodnotu kapacity nejlepší, stále je od teoretické kapacity značně vzdálená. Průběh vybíjení pro jednotlivé tlaky, ze kterého byly odečteny kapacity můžeme pozorovat na obrázku 38. Z grafu, lze i vidět jednotlivá pracovní napětí, která byla popsána výše.



Obrázek 38: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, kde lisovací modrá značí lisovací tlak 974 kg/cm^2 , oranžová 812 kg/cm^2 a šedá 325 kg/cm^2

V rámci další analýzy byla vyhodnocena i EIS neboli elektrochemická spektroskopie, pomocí níž byl vyhodnocen odpor přenosu náboje. Obecně chceme, aby byla co největší vodivost, tím pádem co nejmenší odpor přenosu náboje. Na obrázku 39 jsou zobrazeny spektra jednotlivých elektrod lisovaných různým tlakem v takzvaném Nyquistově diagramu. Ze získaných výsledků je jasně patrné, že značně nevyšší odpor přenosu náboje má elektroda zalísovaná na nejnižší tlak a to 325 kilogramů . Hodnota odporu přenosu

náboje byla na 855 Ω . U Zalisování elektrody na 812 kilogramů ukazuje značné zmenšení odporu přenosu náboje, a to na hodnotu 256 Ω . Následně elektrody zalisované tlakem na 974 kilogramů je vidět nejnižší odpor přenosu náboje ze všech, a to o hodnotě 41 Ω . Lze tedy říci, že lisovací tlak na danou elektrodu snižuje odpor přenosu náboje. To je dáno kvůli tomu, že při vyšším lisovacím tlaku se částice k sobě více vtěsňují, zároveň pasta s aktivní hmotou více přilne s hliníkovou folií, což má tak vliv na zvětšení vodivosti.



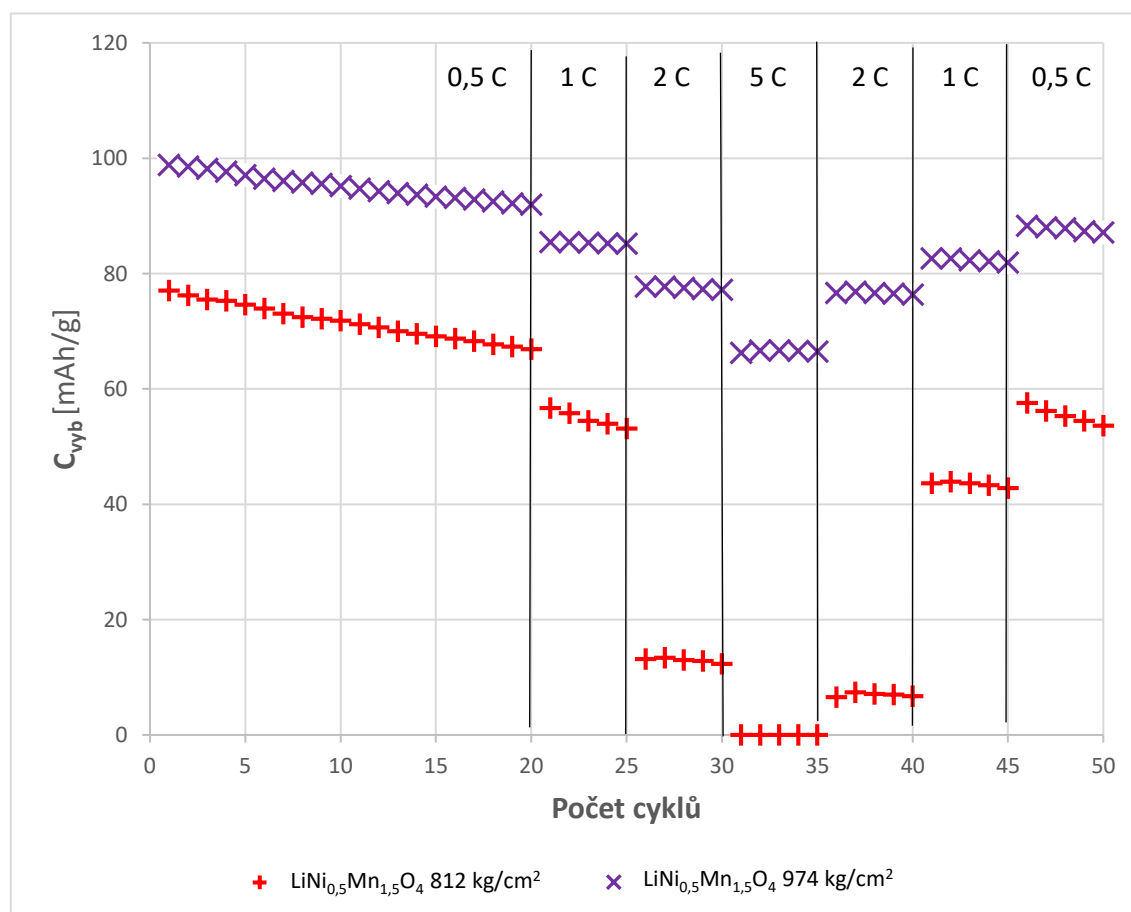
Obrázek 39: EIS analýza pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, kde lisovací modrá značí lisovací tlak 974 kg/cm^2 , oranžová 812 kg/cm^2 a šedá 325 kg/cm^2

V neposlední řadě v rámci vlivu lisovacího tlaku, bylo porovnáno galvanostatické cyklování při tlaku 812 kg/cm^2 a 974 kg/cm^2 . Porovnání zde není provedeno pro lisovací tlak 325 kg/cm^2 , kvůli jeho špatným vlastnostem, které by nedovolili jeho změření. Galvanostatické cyklování můžeme pro jednotlivé tlaky pozorovat na obrázku 40. U lisovacího tlaku 812 kg/cm^2 můžeme vidět, že počáteční kapacita při cyklování po dobu 20 cyklů proudem 0,5 C činila 77 mAh/g . V posledním z těchto dvaceti cyklů kapacita poklesla na hodnotu 66,8 mAh/g , což odpovídá poklesu o 13,3 %. Všechny následující cyklování probíhaly již po 5 cyklech. Jako další byla nastavena zátěž 1 C, při které hodnota kapacity klesla na hodnotu 53,1 mAh/g , což znamená pokles oproti hodnotě na začátku cyklování o 31 %. Následovalo zatížení 2 C, které rapidně snížilo kapacitu, a to

na hodnotu 12,3 mAh/g, což je pokles o 84 % oproti původní kapacitě. Zatížení 5 C bylo příliš vysoké a proto kapacita, zde klesla na 0. Materiál na konci měření vykazoval kapacitu 53,6 mAh/g, což je celkový pokles o 30,4 %.

U galvanického cyklování pro lisovací tlak 974 kg/cm², lze vidět značné zlepšení oproti předchozímu měření. Kapacita na počátku cyklování činila 98,8 mAh/g. Na konci 20 cyklů při zatížení 0,5 C kapacita klesla na 91,9 mAh/g, což je pokles o 7 %. Následující měření probíhala vždy po 5 cyklech. Při zatížení 1 C klesla kapacita na 85,1 mAh/g, což je pokles oproti původní hodnotě o 13,9 %. Následovalo zatížení při 2 C při čemž nám vyšla kapacita na konci 77,2 mAh/g, což je pokles tedy o 21,8 %. Zátěž 5 C se nám zde podařila změřit a kapacita zde klesla na hodnotu 66,4 mAh/g, zde byl teda zaznamenán největší pokles a to o 32,8 % oproti původní kapacitě. Z toho lze říci, že materiál po 50 cyklech klesnul na kapacitu 87,1 mAh/g. Celková ztráta kapacity, zde tedy činila 11,9 %

Jak lze tedy podle měření vydedukovat katodový materiál jež byl zalisován 974 kg/cm², má značné lepší vlastnosti. Kapacita této elektrody během celého vyklování klesla o 12 % oproti 30,4 % u elektrody lisované 812 kg/cm². U vyššího lisovací tlaku bylo možné změřit i kapacitu při zátěži 5 C, která nemohla být u menšího lisovacího tlaku změřena.



Obrázek 40: Galvanické cyklování pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ pro dva lisovací tlaky, kde červená je pro tlak 812 kg/cm² a fialová je pro tlak 974 kg/cm²

Z předchozích analýz, lze vydedukovat závěr že při vyšším lisovacím tlaku dochází k lepšímu propojení částic s uhlíkem což vede ke zvýšení vodivosti. Což má za následek zvýšení kapacity a zlepšení stability elektrody při dlouhodobém cyklování i při vyšším zatížení. Všechny další elektrody popsané v této práci tak byly lisovány tlakem 974 kg/cm².

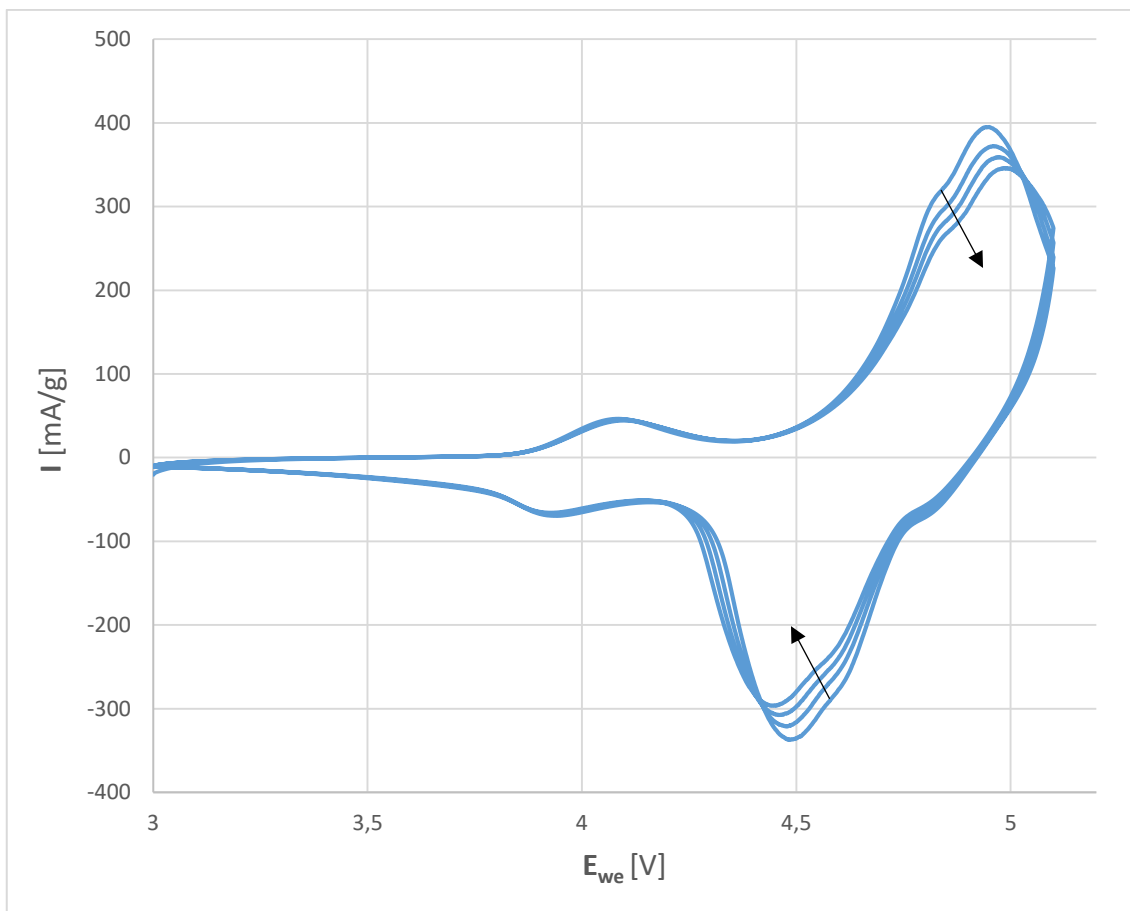
5.8 Vyhodnocení měření pro jednotlivé katodové materiály

5.8.1 LiNiMn_{1,5}O₄

LiNiMn_{1,5}O₄ je nedopovaný materiál, jehož analýzy byly již podrobně rozebrány v rámci vlivu lisovacího tlaku v kapitole 5.7. Podle výsledků jsme lze vidět, že se nám nepodařilo materiál správně nasyntetizovat, jelikož maximální kapacita byla 98,5 mAh/g, což je méně než teoretická kapacita, která je 148 mAh/g.

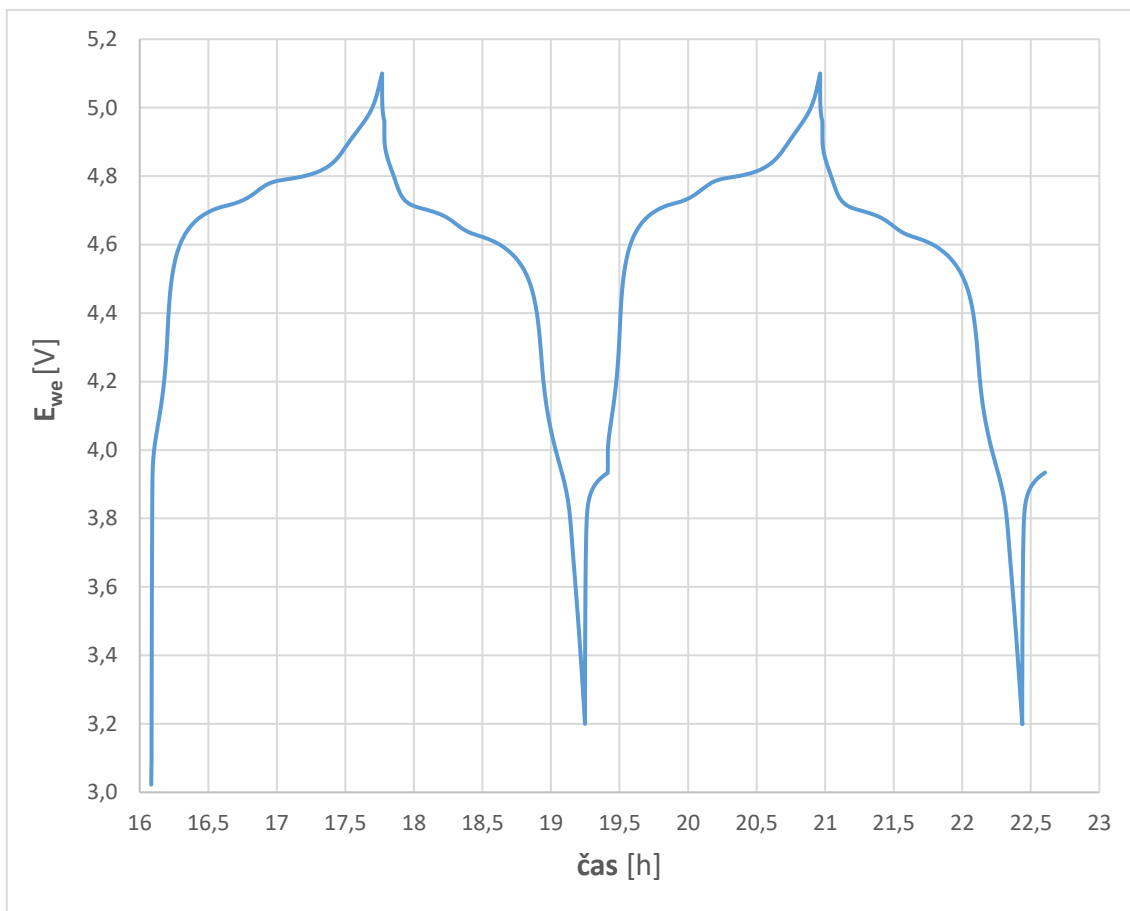
5.8.2 LiCr_{0,1}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄

Jako první na obrázku 41 můžeme pozorovat CV charakteristiku při náběhovou rychlosti skenu 0,5 mV/s po dobu čtyř cyklů. Jde vidět, že jednotlivé cykly se zcela nepřekrývají. První anodický pík se nachází na nízkém potenciálu 4,07 V, ten je pro všechny cykly stejný. Následující píky na vyšším potenciálu se již nepřekrývaly. Další pík se nacházel na potenciálu 4,8 V a třetí anodický pík je byl na potenciálu 4,92. Následně jsou vidět tři katodické při vyšší potenciálu, které jsou na potenciálu 4,81 V, 4,6 V a 4,48 V. Na nízkém potenciálu lze vidět jeden katodický pík na 3,93 V. Při dalších cyklech u anodických píků klesal potenciál u katodických se pak potenciál u píku zvyšoval, zároveň dochází s rostoucím počtem cyklů k poklesu hodnoty proudu (v obrázku naznačeno šipkami). Ze získaných průběhů vyplývá, že se elektroda s katodovým materiálem LiCr_{0,1}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ během testu chovala nestabilně elektrochemická aktivita tohoto materiálu klesala.



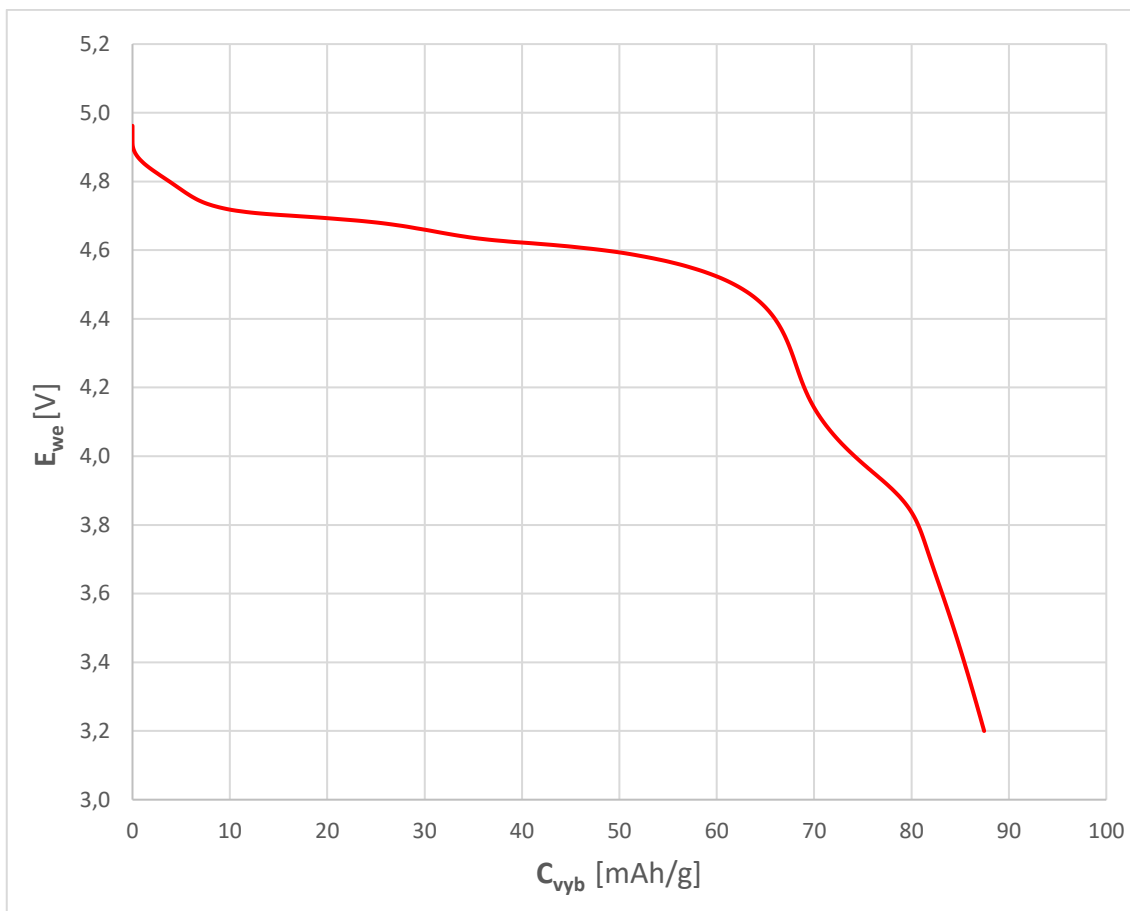
Obrázek 41: CV charakteristika pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974kg/cm^2 s náběhovou rychlostí skenu $0,5\text{ mV/s}$

Jako druhou změřenou analýzu můžeme vidět nabíjecí a vybíjecí charakteristiku na obrázku 42. Na níž je vidět není zcela symetrická. Pracovní napětí nabíjecího plata je $4,76\text{ V}$, což je o něco výše, než požadovaná hodnota $4,75\text{ V}$. Pracovní napětí vybíjecího plata je $4,65\text{ V}$, což je méně než teoretická hodnota. Nižší hodnota vybíjecího plata pak způsobuje nesymetrii nabíjení a vybíjecí charakteristiky



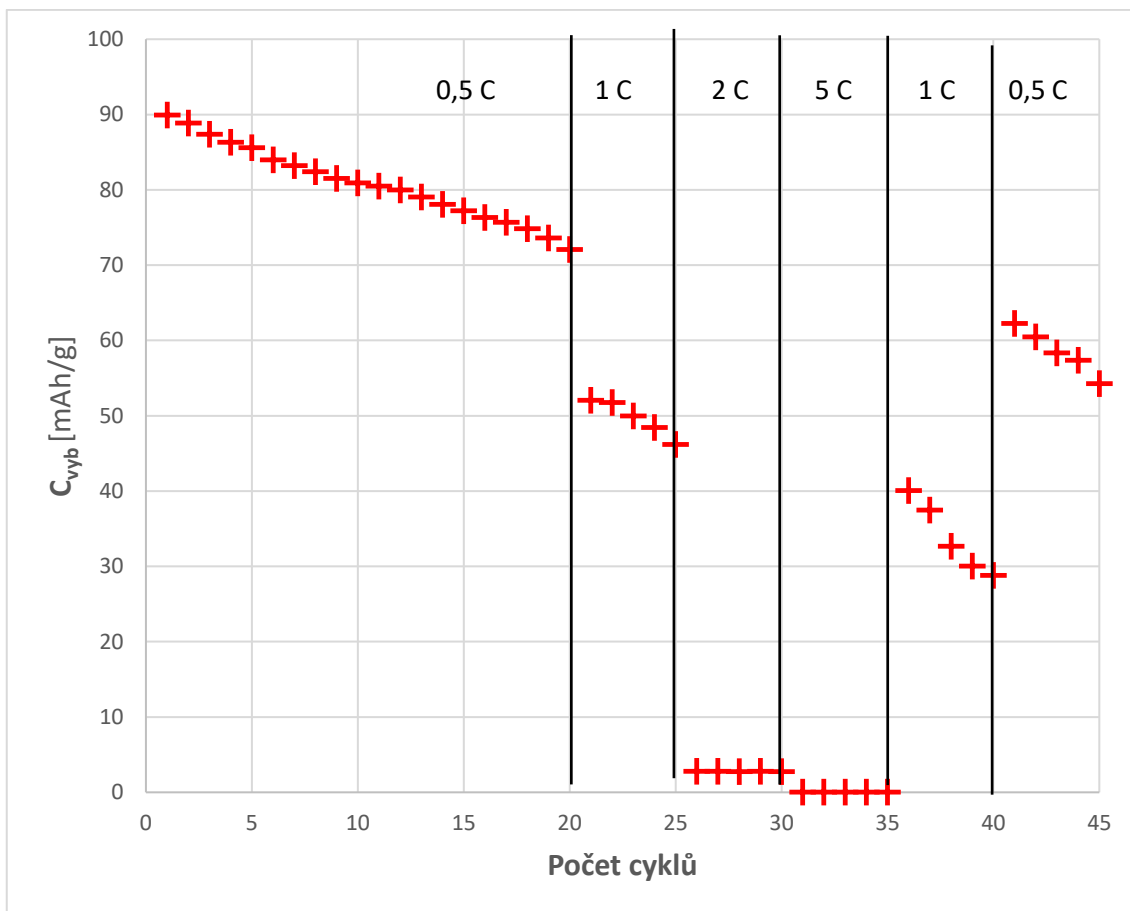
Obrázek 42: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974kg/cm^2

Jako třetí můžeme na obrázku 42 vidět charakteristiku vybíjecí kapacity v závislosti na napětí. Z níž můžeme určit celkovou kapacitu, která je zde $87,5\text{mAh/g}$. Dále lze vidět, že pracovní napětí vybíjecího plata je okolo $4,65\text{V}$, to se drží až do vybíjecí kapacity 62mAh/g , pak začne potenciál rapidně klesat. Okolo 4V se objevuje ještě jedno vybíjecí plato jehož kapacita mezi $4,2\text{V}$ a $3,8\text{V}$ je $15,7\text{mAh/g}$.



Obrázek 43: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2

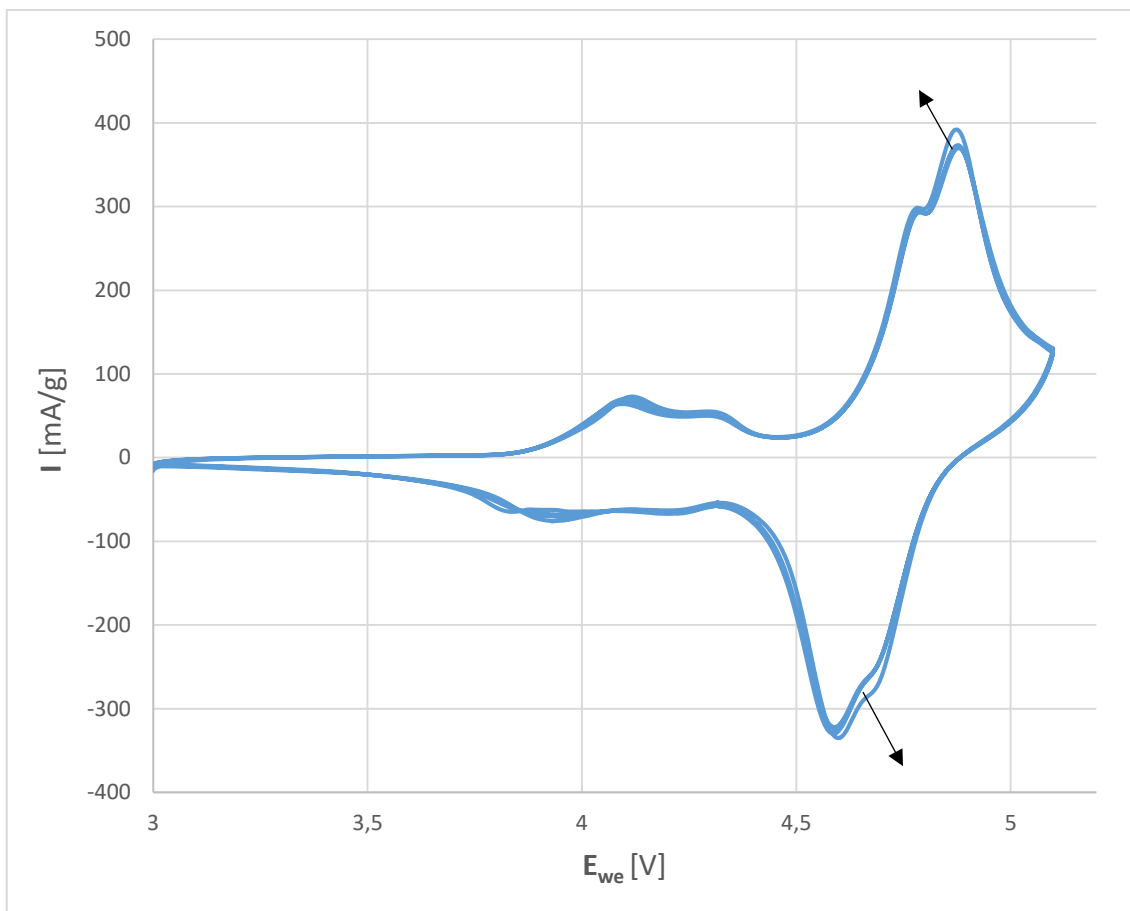
Jako poslední pro daný materiál bylo vyhodnoceno galvanostatické cyklování, které je možné vidět na obrázku 44. Počáteční hodnota kapacity byla $89,9 \text{ mAh/g}$. Nejprve byl daný materiál cyklován při zátěži $0,5 \text{ C}$ po dobu 20 cyklů. Při kterém klesla hodnota kapacity na $72,1 \text{ mAh/g}$. Po těchto cyklech 20 se kapacita snížena o $19,8 \%$. Následující měření probíhala vždy po 5 cyklech. Při zatížení 1 C hodnota kapacity klesla na hodnotu $46,2 \text{ mAh/g}$, což je oproti původní kapacitě snížení o $48,6 \%$. Při zatížení 2 C hodnota kapacity klesla drasticky, a to až na hodnotu $2,8 \text{ mAh/g}$, což je pokles oproti původní kapacitě o $96,9 \%$. Kapacita při nejvyšším zatížení 5 C klesla k 0 mAh/g . Na konci celého cyklování tedy po 45 cyklech byla dosažena kapacita $54,3 \text{ mAh/g}$ a došlo tedy k poklesu proti počáteční kapacitě o $39,6 \%$.



Obrázek 44: Galvanostatické cyklování pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisován tlakem 974 kg/cm^2

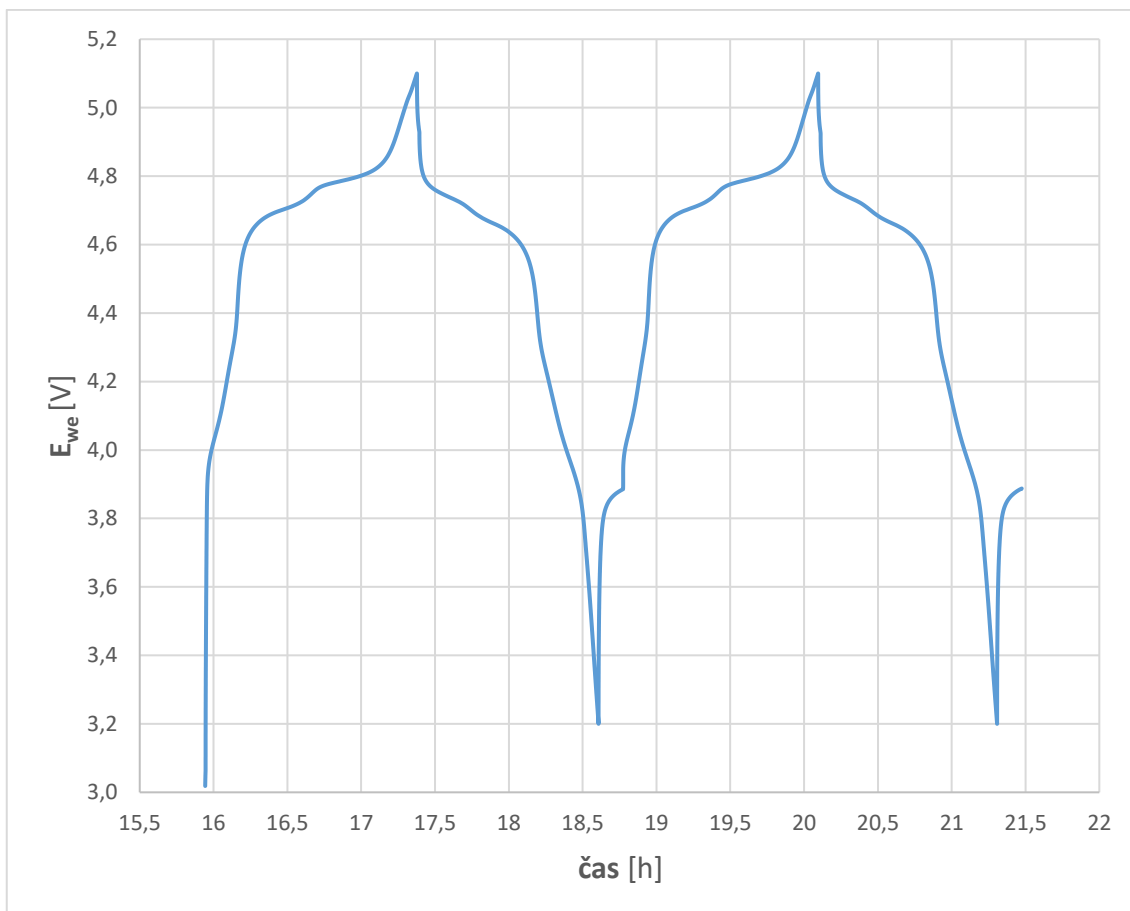
5.8.3 $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Na obrázku 45 je vidět CV charakteristika pro materiál dopovaný mědí. Byly provedeny čtyři cykly pro náběhovou rychlost skenu $0,5 \text{ mV/s}$. Z analýzy lze vidět, že cykly se zcela nepřekrývají, avšak jejich napěťový potenciál je skoro stejný. V anodické části se nám vyskytnuly píky dva na nižším potenciálu $4,11 \text{ V}$ a $4,32 \text{ V}$. Další dva anodické píky se vytvořili ve vyšším potenciálu a to $4,78 \text{ V}$ a $4,86 \text{ V}$. V katodické části lze vidět také 4 píky kde první dva píky jsou na vyšším potenciálu $4,68$ a $4,58 \text{ V}$. na nižším potenciálu se pak vytvořili při $4,2 \text{ V}$ a $3,92 \text{ V}$. Při dalších cyklech u anodických píků se potenciál lehce snižoval, u katodických píků se pak potenciál naopak mírně zvyšoval, zároveň docházelo s rostoucím počtem cyklů ke zvyšování hodnoty proudu (v obrázku naznačeno šipkami). Ze získaných průběhů vyplývá, že katodový materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ během testů si tzv usedal, jeho vlastnosti se s rostoucím počtem cyklů mírně zlepšovaly.



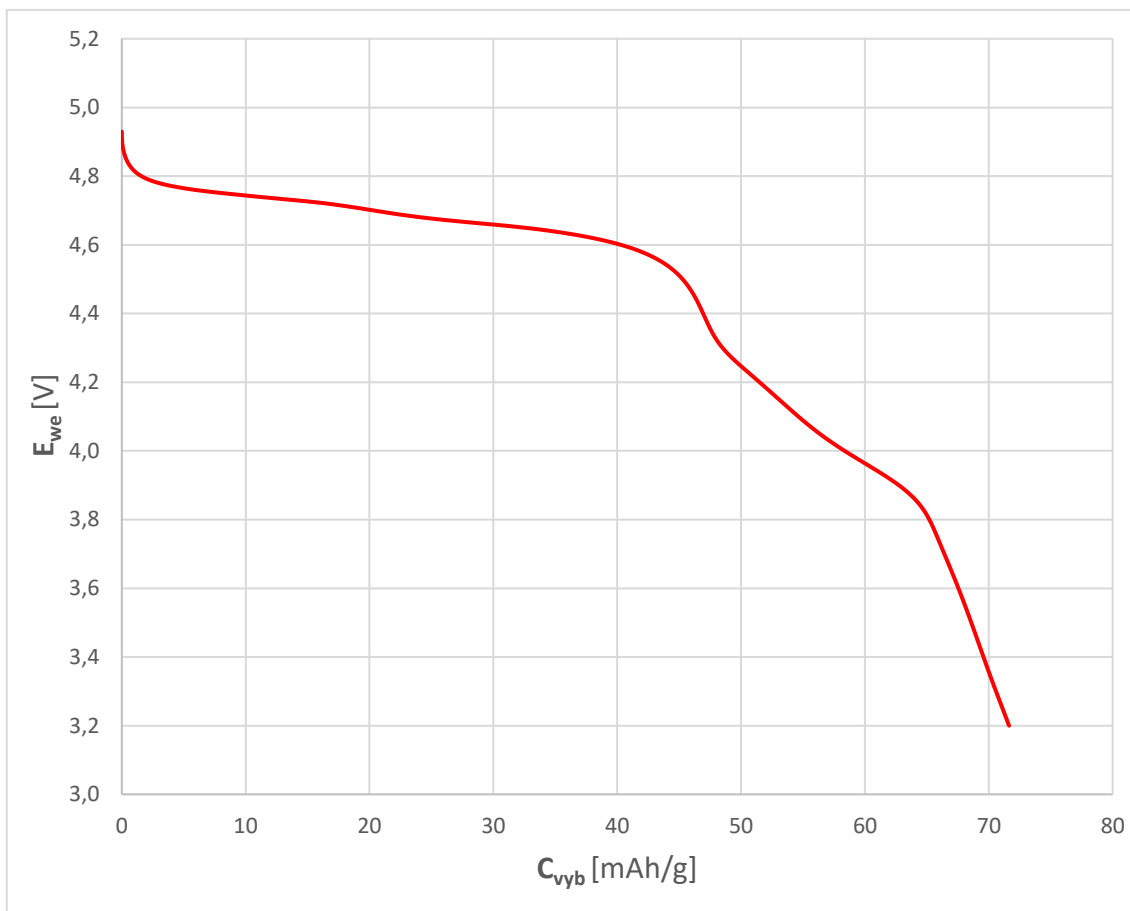
Obrázek 45: CV charakteristika pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovány tlakem 974 kg/cm^2

Na obrázku 46, lze vidět vybíjecí a nabíjecí charakteristiku pro $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Jak lze pozorovat nabíjení a vybíjení není symetrické. U nabíjení je pracovní napětí nabíjecího plata $4,75 \text{ V}$ což odpovídá teoretickému napětí. U vybíjení pak lze pozorovat, že pracovní napětí vybíjecího plata je $4,66 \text{ V}$, což je méně než teoretická hodnota.



Obrázek 46: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2

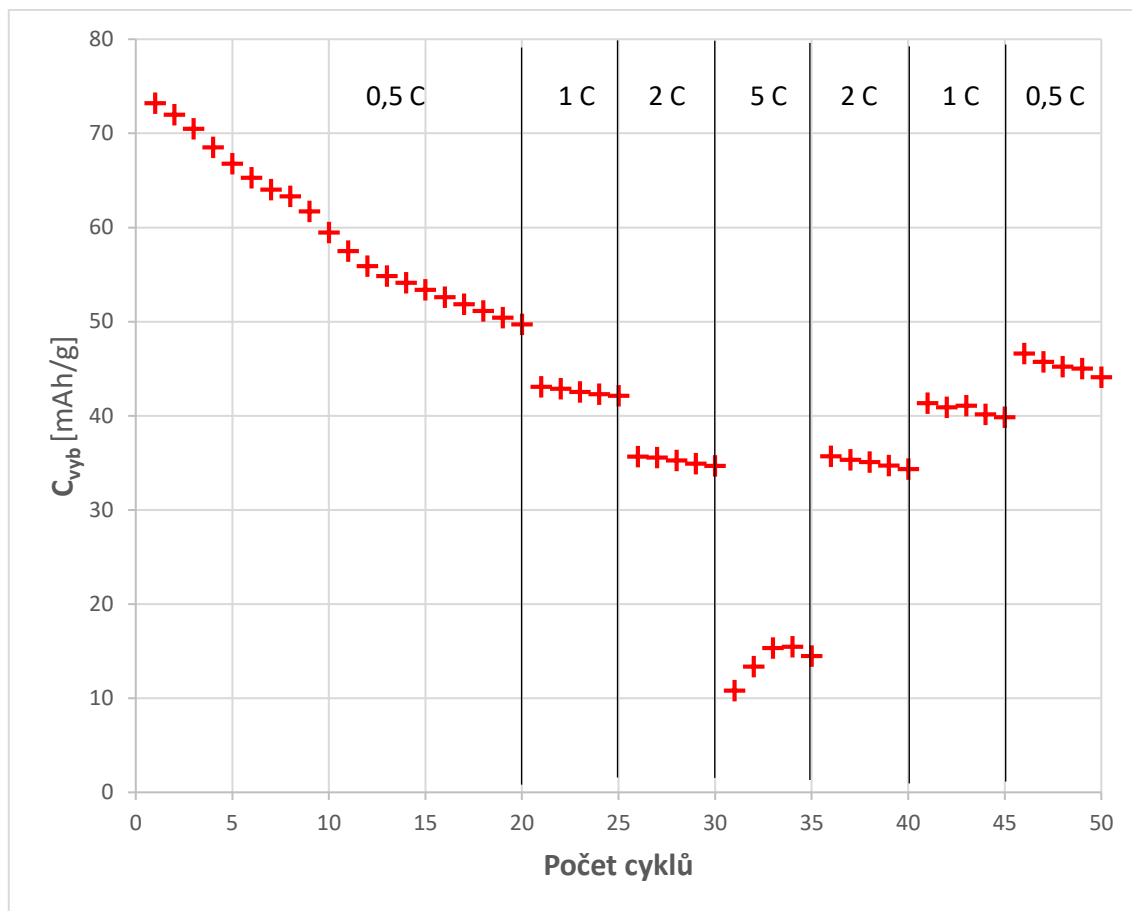
Jako další můžeme na obrázku 47 vidět charakteristiku vybíjecí kapacity na napětí. Z níž můžeme určit kapacitu, která zde byla odečtena na hodnotu $71,6 \text{ mAh/g}$. Zde lze i vidět pracovní napětí vybíjecího plata $4,66 \text{ V}$. Napětí však začne rapidně klesat po překročení vybíjecí kapacity 45 mAh/g . Došlo tedy ke zkrácení horního vybíjecí plata. Druhé spodní vybíjecí plato okolo $4,1 \text{ V}$ jehož kapacita je mezi $4,3 \text{ V}$ a $3,8 \text{ V}$ 15 mAh/g . Došlo zde tedy ke zkrácení horního vybíjecího plata a prodloužení spodního vybíjecího plata, díky přidání mědi. Toto prodloužení spodního vybíjecího plata pak také odpovídá vyšší aktivitě a zdvojení píků při menším napětí okolo 4 V , které bylo pozorováno pomocí cyklické voltametrie.



Obrázek 47 Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2

Jako poslední u materiálu dopovaného mědí bylo změřeno galvanické cyklování. To je možné vidět na obrázku 48. Počáteční kapacita je zde $73,2 \text{ mAh/g}$. Po prvních 20 cyklech při zatížení $0,5 \text{ C}$, byla kapacita klesla na hodnotu $49,7 \text{ mAh/g}$, což je pokles o 32% . Což je značné snížení kapacity. Všechny ostatní měření byla provedena po 5 cyklech. Při zatížení 1 C se kapacita snížila na $42,1 \text{ mAh/g}$, což je snížení o $42,5 \%$. Poté následovalo zatížení 2 C , při kterém kapacita klesla až na $34,7 \text{ mAh/g}$, to odpovídá poklesu oproti původní kapacitě o $52,6 \%$. U cyklování při zátěži 5 C je vidět, že po prvním cyklu má materiál nejnižší kapacitu $10,8 \text{ mAh/g}$. Po čtyřech následujících cyklech se kapacita zvýšila na $14,5 \text{ mAh/g}$. Kapacita na konci cyklování se zátěží 5 C klesla o $80,2 \%$ v porovnání s kapacitou na začátku cyklování. Na konci celého cyklování tedy po 50 cyklech byla dosažena kapacita $44,1 \text{ mAh/g}$. Celkově tak klesla kapacita po 50 cyklech o $39,8 \%$.

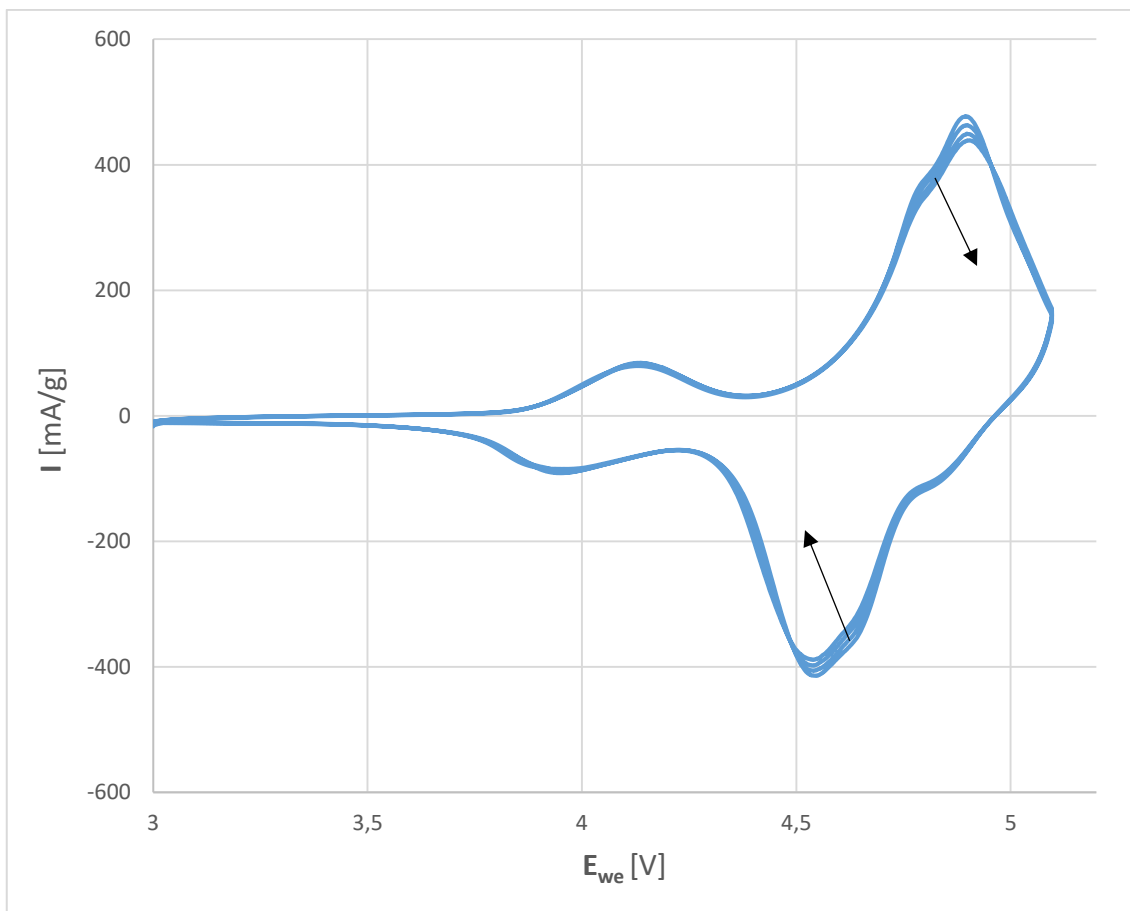
Jak je možno vidět ze začátku kapacita rapidně klesala, následně se však ustálila a klesala mnohem pomaleji. Materiál navíc neměl nulovou kapacitu, při zatížení 5 C jako předchozí materiál.



Obrázek 48: Galvanostatické cyklování pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisován tlakem 974 kg/cm^2

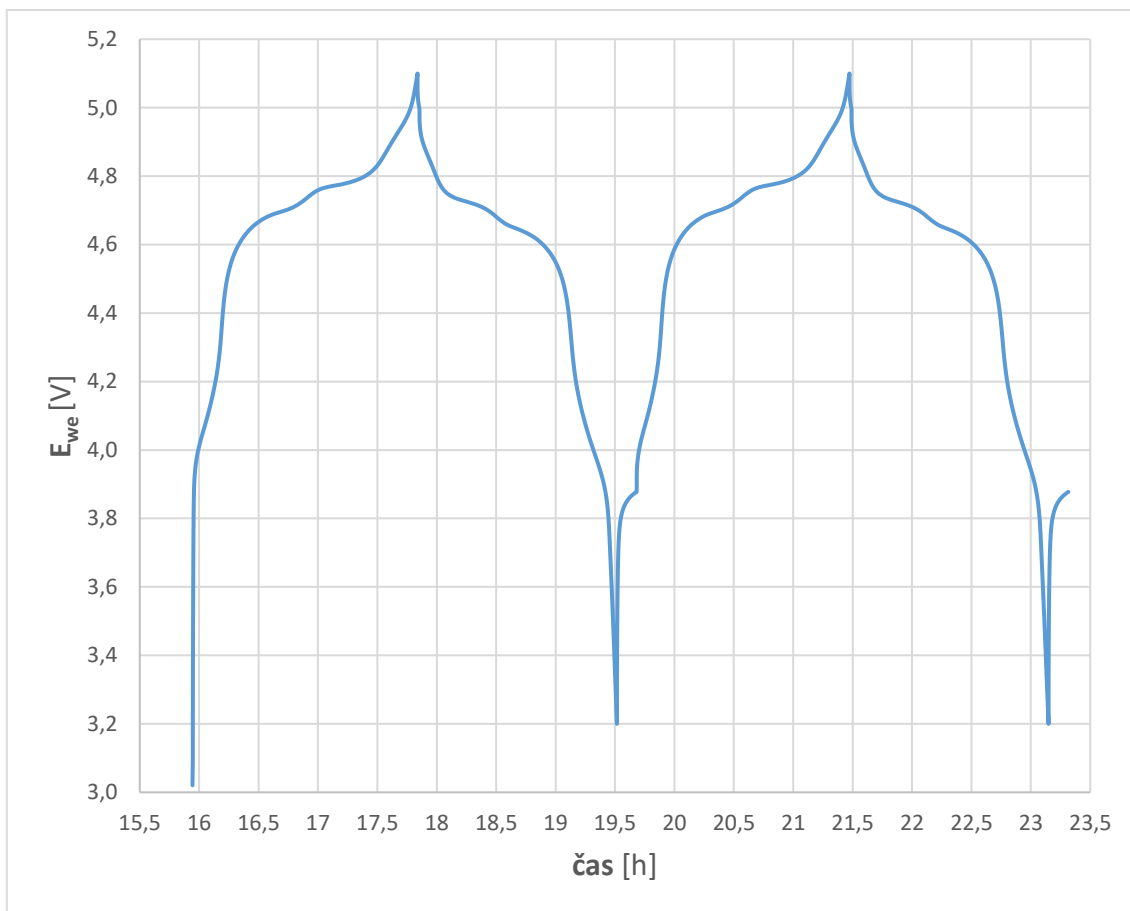
5.8.4 $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Jako první je zde vidět CV charakteristiku zobrazenou na obrázku 49. Proběhly 4 cykly při náběhové rychlosti skenu $0,5 \text{ mV/s}$. Jak lze vidět všechny cykly se zcela nepřekrývají. První anodický pík je na nižším potenciálu $4,12 \text{ V}$. Další dva anodické píky jsou na vyšších potenciálech a to $4,8 \text{ V}$ a $4,9 \text{ V}$. Následně je možné vidět tři katodické píky na vyšším potenciálu $4,84 \text{ V}$, $4,63 \text{ V}$ a $4,54 \text{ V}$. Poslední třetí pík je na nižším potenciálu $3,94 \text{ V}$. Při dalších cyklech se potenciál u anodických píků zvyšoval a u katodických píků se zmenšoval, zároveň docházelo s rostoucím počtem cyklů k poklesu proudu (v obrázku naznačeno šipkami).



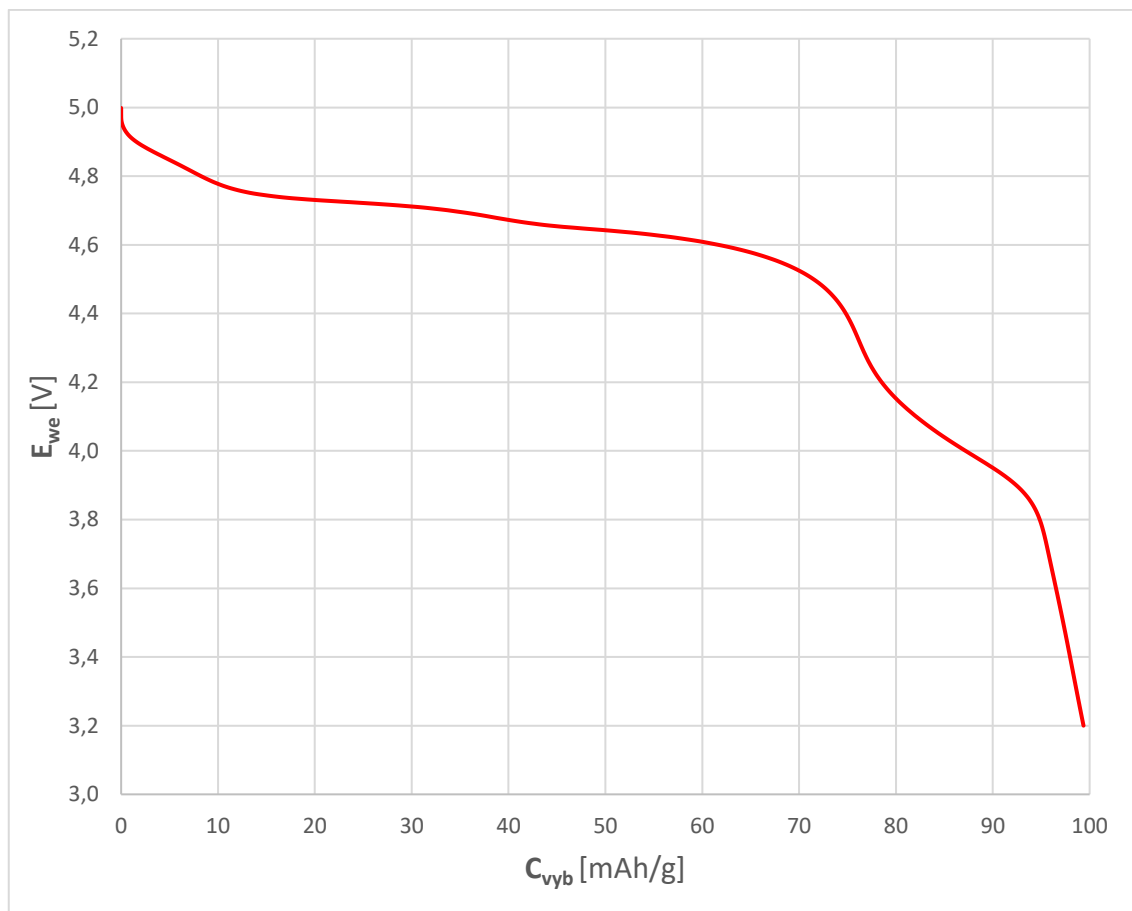
Obrázek 49: CV charakteristika pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovány tlakem 974 kg/cm^2

Jako druhou analýzu zde můžeme na obrázku 50 pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku. Jak lze zde vidět nabíjení a vybíjení, zde nemá zcela symetrické průběhy. Pracovní napětí nabíjecího plata je $4,76 \text{ V}$, což skoro odpovídá teoretickému napětí nabíjecího plata. U vybíjení je pracovní napětí na hodnotě $4,66 \text{ V}$, což je zase o něco méně než teoretické pracovní napětí.



Obrázek 50: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2

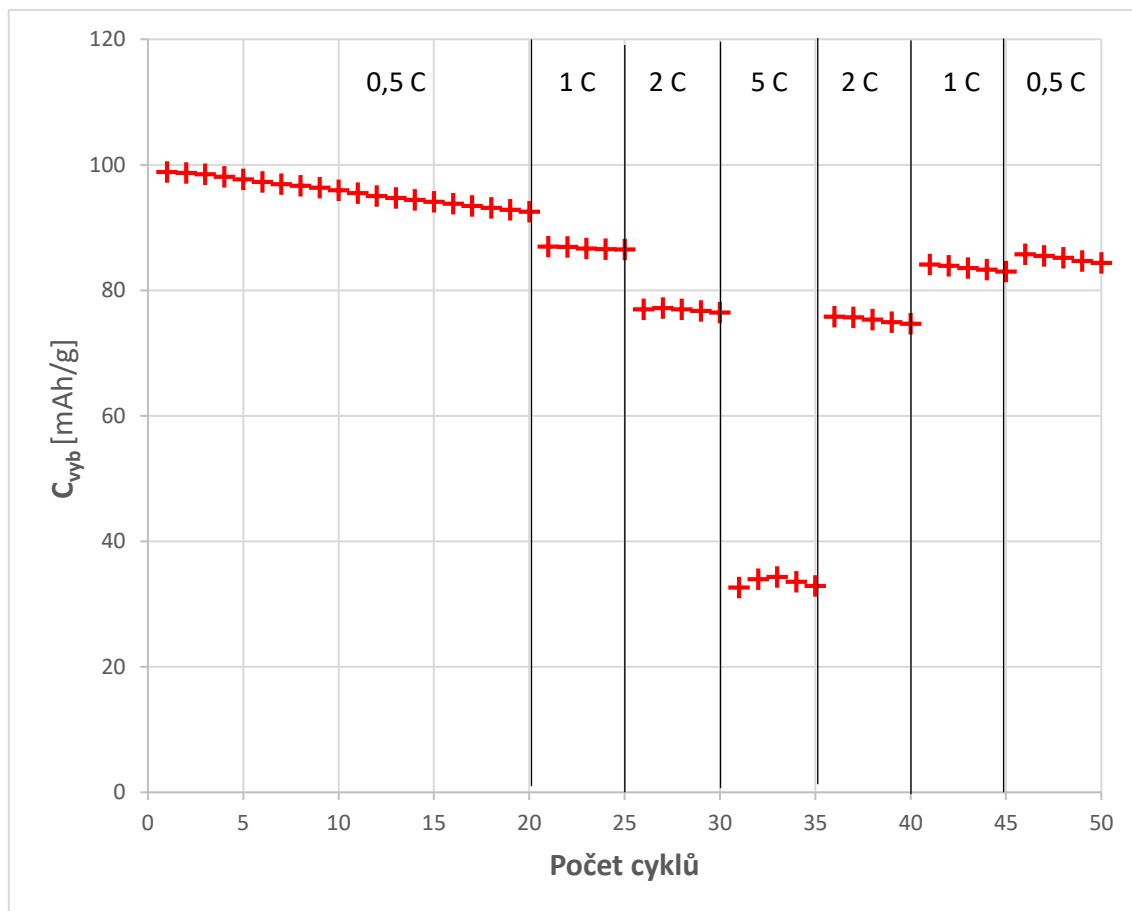
Dále na obrázku 51 můžeme pozorovat vybíjecí kapacitu závislou na napětí. Z té následně můžeme vidět kapacitu $99,4 \text{ mAh/g}$. Pracovní napětí vybíjecího plata se zde pohybuje okolo $4,66 \text{ V}$. Po překročení vybíjecí kapacity 73 mAh/g , začne napětí prudce klesat. U spodního vybíjecího plata se pracovní napětí pohybuje okolo $4,1 \text{ V}$, jehož kapacita mezi $4,2 \text{ V}$ a $3,9 \text{ V}$ je $14,7 \text{ mAh/g}$. Objevuje se zde taky vybíjecí plato okolo $4,9 \text{ V}$ jeho kapacita je mezi $4,95 \text{ V}$ a $4,85 \text{ V}$ je $10,3 \text{ mAh/g}$. Výskyt nového vybíjecího plata je zde díky přítomnosti chromu.



Obrázek 51: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2

Jako poslední bylo provedeno galvanostatické cyklování. To je možné vidět na obrázku 52. Jak lze vidět na začátku byla kapacita $98,8 \text{ mAh/g}$. Proběhlo následně 20 cyklů při zátěži $0,5 \text{ C}$ na konci 20 cyklů byla hodnota kapacity $92,5 \text{ mAh/g}$, což je pokles o $6,4 \%$. To je značně méně než u předchozích materiálů. Jako další byla nastavena zátěž na 1 C na 5 cyklů. Hodnota kapacity po cyklování zátěží 1 C klesla na $86,5 \text{ mAh/g}$. Snížení tedy oproti původní kapacitě o $12,5 \%$. Následující měření probíhaly po 5 cyklech. U zatížení 2 C se kapacita snížila o $22,6 \%$, tedy na kapacitu $76,4 \text{ mAh/g}$. Při zatížení 5 C kapacita klesla na $32,9 \text{ mAh/g}$, tedy oproti původní kapacitě klesla hodnota o $66,7 \%$. Po celkovém cyklování tedy po 50 cyklech klesla kapacita na $84,3 \text{ mAh/g}$, což je pokles kapacity o $14,7 \%$.

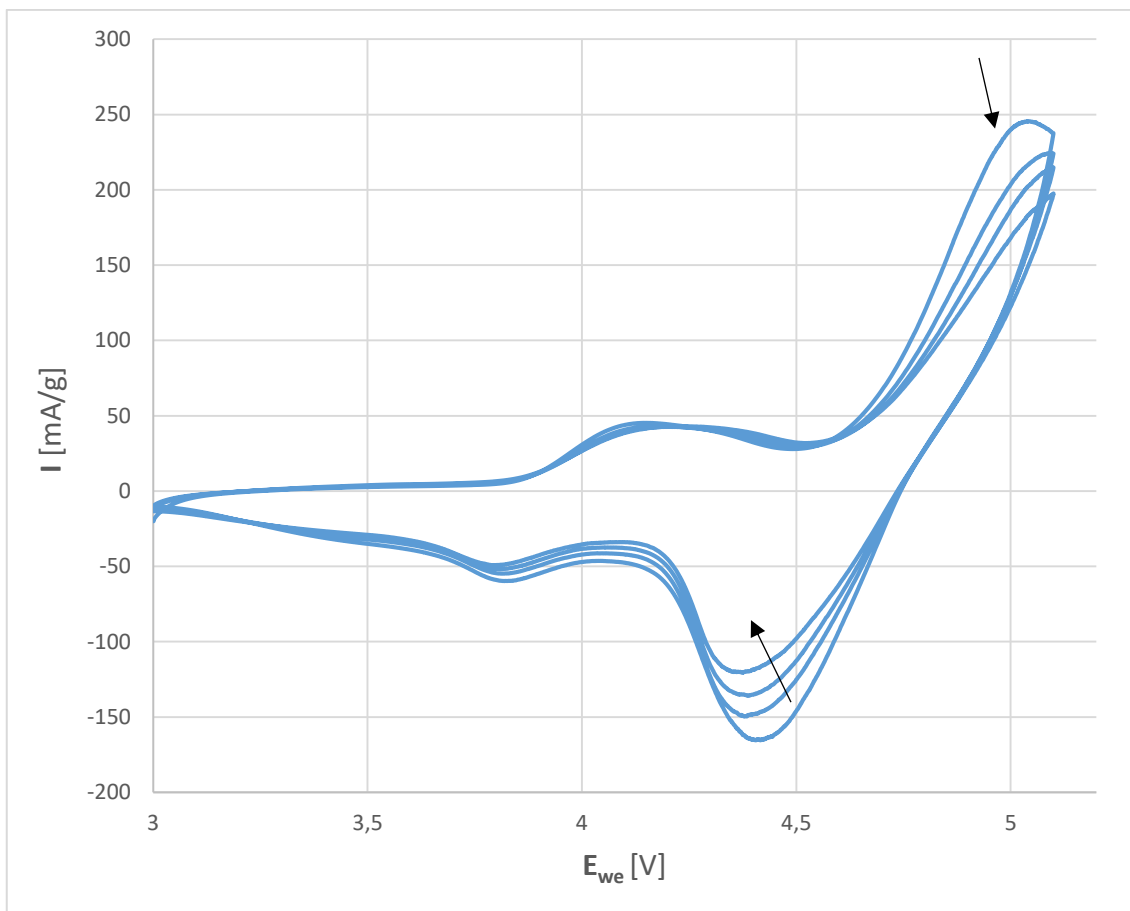
Materiál dopovaný chromem ztratil mnohem menší část své kapacity. Celkově materiál má lepší výsledky. Kapacita a celkové vlastnosti, zde mohly být vylepšeny větším lisovacím tlakem. Nabíjecí a vybíjecí charakteristika nebyla symetrická. V kapitole 5.7 je vidět, že při větším lisovacím tlaku, lze nabíjecí a vybíjecí charakteristiku udělat symetrickou.



Obrázek 52: Galvanostatické cyklování pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisován tlakem 974 kg/cm^2

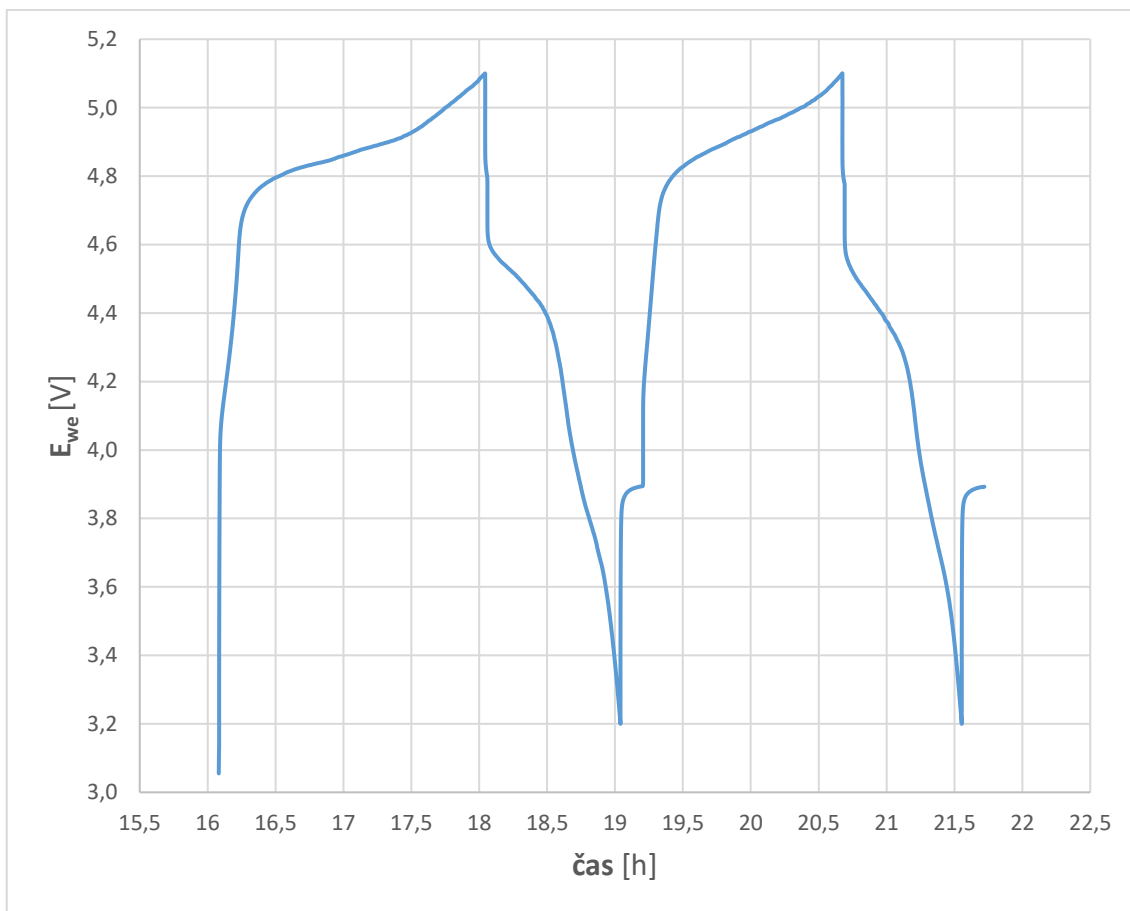
5.8.5 $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Jako první byla vyhodnocena CV analýza, kterou lze vidět na obrázku 53. U měření byly provedeny čtyři cykly s náběhovou rychlostí skenu $0,5 \text{ mV/s}$. Jak je však hned z obrázku patrné, že i tahle rychlost byla velká a charakteristika nemohla být přesně změřena, kvůli vysokému odporu přenosu náboje. Pro přesně změření by musela být náběhová rychlost skenu ještě menší. Můžeme zde vidět dva anodické píky první na nižším potenciálu $4,11 \text{ V}$ a druhý na 5 V . Druhý anodický pík, lze vidět jen u prvního cyklu. Dále je možné vidět dva katodické píky první na vyšším potenciálu $4,42 \text{ V}$. Druhý katodický byl na nižším potenciálu $3,83 \text{ V}$. Se zvyšujícím počtu cyklů se u anodických píků zvyšuje potenciál naopak o katodických píků potenciál klesá, zároveň se zvyšujícím počtem cyklů klesá hodnota proudu (v obrázku naznačeno šipkami). Ze získaných průběhů lze vidět, že elektroda s katodovým materiálem $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ se chovala nestále a elektrochemická aktivita materiálů rapidně klesala.



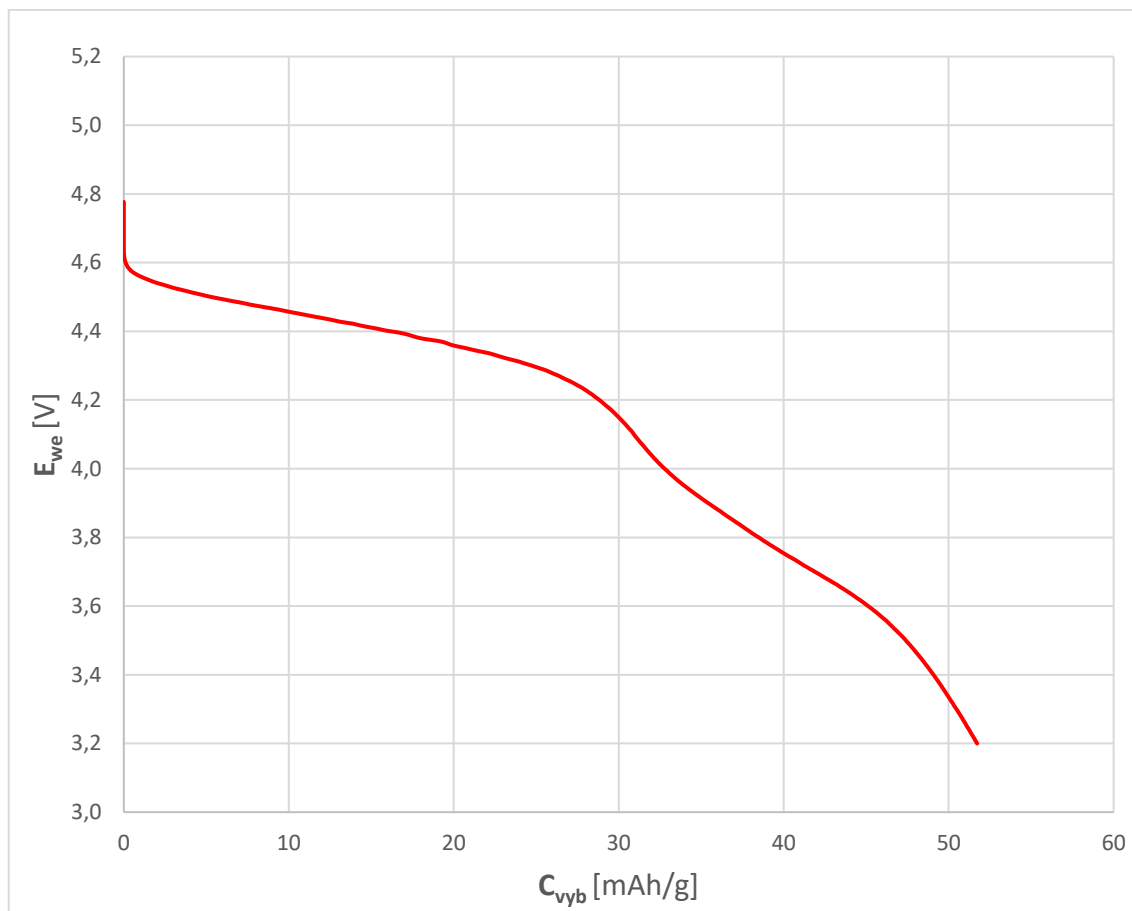
Obrázek 53: CV charakteristika pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovány tlakem 974 kg/cm^2

Jako druhou lze vidět na obrázku 54 nabíjecí a vybíjecí charakteristiku. Nabíjení a vybíjení je zde značně nesymetrické. Pracovní napětí nabíjecího plata je $4,87 \text{ V}$, což je více než oproti teoretickému pracovnímu napětí $4,75$. Vybíjecí část charakteristiky je značně zdeformována pracovní napětí vybíjecího plata téměř okamžitě kleslo na $4,5 \text{ V}$, jenž je o poznání méně oproti teoretickému pracovnímu napětí.



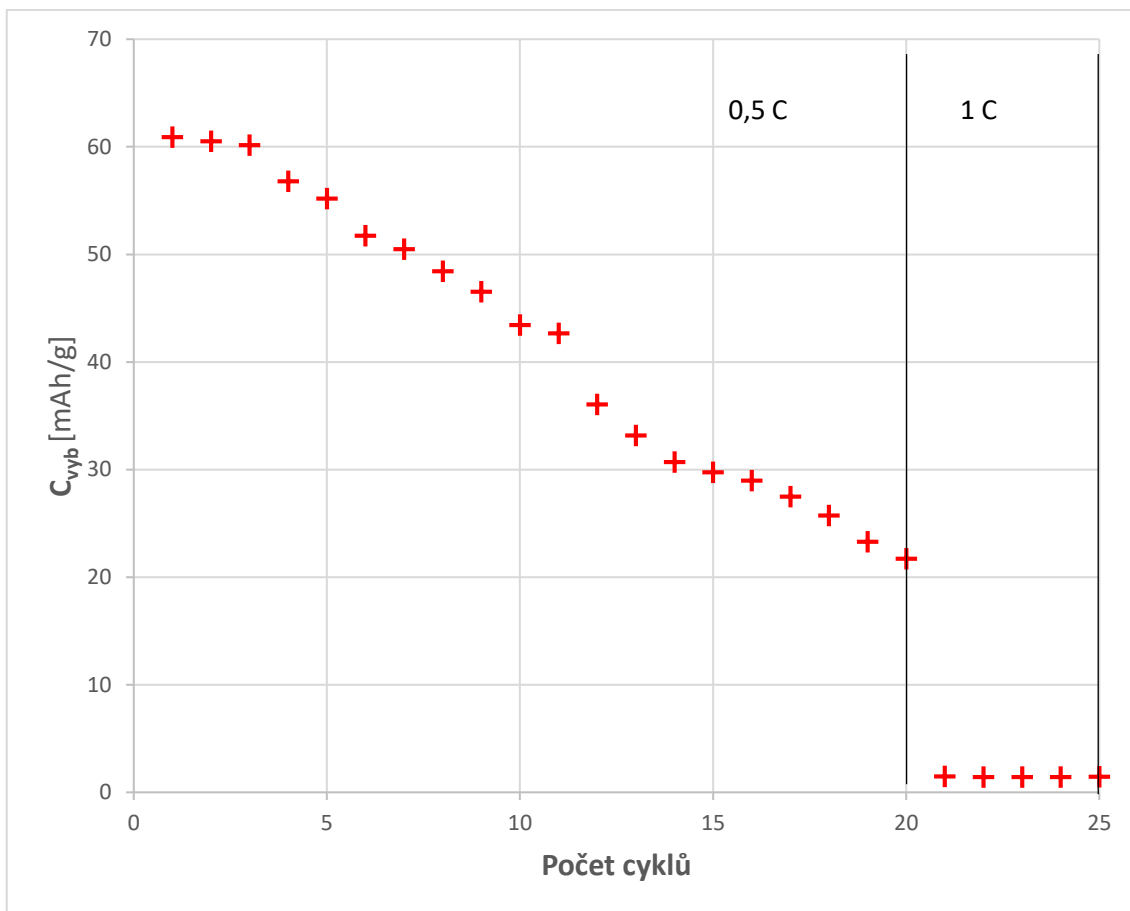
Obrázek 54: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2

Jako třetí zde byla vyhodnocena závislost napětí na vybíjecí kapacitě, kterou lze pozorovat na obrázku 55. Z níž byla odečtena kapacita, která zde činila $51,7 \text{ mAh/g}$. Pracovní napětí vybíjecího plata se zde pohybuje okolo $4,4 \text{ V}$. Napěťový potenciál značně rapidně klesat při pouhých 25 mAh/g . Je zde vidět i spodní vybíjecí plato při $3,8 \text{ V}$, jehož kapacita mezi $4,1$ a $3,6 \text{ V}$ je $14,35 \text{ mAh/g}$. Lze tedy říct, že molybden zvyšuje prodlužuje spodní nabíjecí plato.



Obrázek 55: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2

Jako poslední analýza pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (obrázek 56) byla galvanostatické cyklování na začátku měl materiál kapacitu $61,9 \text{ mAh/g}$. Po 20 cyklech klesla kapacita na $21,69 \text{ mAh/g}$, což je pokles o $64,4 \%$. Následovalo 5 cyklů při zátěži 1 C , po kterém kapacita klesla na $1,43 \text{ mAh/g}$, což je pokles oproti původní kapacitě o $97,7 \%$. Měření bylo ukončeno po 25 cyklech, jelikož kapacita materiálu klesla na tolik, že nemohla být provedena měření při dalších zátěžích.



Obrázek 56: Galvanostatické cyklování pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisován tlakem 974 kg/cm^2

6 ZÁVĚR

Tato práce se v první části zabývá teoretickým rozbohem akumulátorů. V následující části jsou popsány Li-ion akumulátory a jejich katodové materiály. Dále jsou popsány měřící metody a metody pro analyzování materiálů.

Praktická část se zabývá přípravou 5 katodových materiálů $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Ty jsou následně vyhodnoceny pomocí analýz a nakonec změřeny.

První analýza je vyhodnocena pomocí SEM pro jednotlivé katodové materiály a to při 3 různých šířkách zorného pole 104, 41,5 a 10,4 μm . Ze snímků jsme byli schopni určit velikost jednotlivých krystalků. Bylo zjištěno, že materiály $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ mají velikost krystalů do 1 μm . U dalších materiálů došlo k nárůstu velikosti, a to nejvíce u $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, a to až na 10 μm . V rámci SEM byla provedena i EDS analýza. Díky získaným spektrům bylo možné určit, že v materiálu se nevyskytovaly žádné nečistoty.

Jako další byla vyhodnocena XRD analýza, ve které bylo zjištěno, že všechny materiály jsou znečištěny. Ve všech materiálech bylo alespoň 80 % požadované sloučeniny, kromě materiálu $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, u kterého požadovaná sloučenina tvoří jen 63,42 %.

V následující části je popsána výroba pasty s aktivní hmotou a také sestavení cely pro měření.

Při prvním sestavení cely však byly zjištěny zcela neuspokojivé výsledky. U CV charakteristiky byl na nižším potenciálu vidět pouze jeden anodický a jeden katodický pík. Materiál také vykazoval velmi nízkou kapacitu, velmi vysoký odpor přenosu náboje a špatnou stabilitu elektrody při cyklování. Lisovací tlak 325 kg/cm^2 se ukázal jako nevyhovující, proto bylo přistoupeno na testování dvou vyšších lisovacích tlaků a to 812 kg/cm^2 a 974 kg/cm^2 . Při lisovacím tlaku 812 kg/cm^2 CV charakteristika, vykazovala značné zlepšení bylo možné vidět tvorbu dvou píků na vyšším potenciálu. Byla zvýšena také kapacita, zároveň byl snížen odpor přenosu náboje a zlepšila se i stabilita při elektrody při cyklování. Vlastnosti však stále nebyly uspokojivé, proto bylo přistoupeno na ještě vyšší lisovací tlak 974 kg/cm^2 . U kterého byly vidět dva katodické a dva anodické píky na vyšším potenciálu. Bylo také vidět horní a spodní vybíjecí plato, zvýšila se také kapacita, zároveň se snížil odpor přenosu náboje a byla zde lepší stabilita elektrody při cyklování, a to i při vyšších zátěžích. Bylo tedy zjištěno, že čím vyšší je lisovací tlak, tím jsou částice více propojeny s uhlíkem, což vede ke zvýšené vodivosti, zvětšení kapacity a lepší cyklovatelnosti i při vyšším zatížení. Díky tomuto poznatku byly všechny následující elektrody přelisovány na 974 kg/cm^2 .

Jako nejstabilnější materiál oproti základnímu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, se ukázal $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Měl největší kapacitu, ze všech dopovaných materiálů a nejmenší pokles kapacity po cyklování. Díky přidání chromu se na vyšším potenciálu vytvořilo vybíjecí plato. To se pak promítlo v podobě katodického píku na vyšším potenciálu u CV charakteristiky.

U materiálu $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ se díky přítomnosti mědi zvýšilo spodní vybíjecí plato a snížilo horní vybíjecí. To se projevilo i na CV charakteristice, na které je vidět přítomnost dvou katodických píků na nižším potenciálu.

Materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nebyl při měření zcela stabilní hodnota kapacity rychle klesala, to lze přisoudit neubráním 0,1 molu Niklu. V CV charakteristice se projevila přítomnost chromu, ve formě dalšího katodického píku na vyšším potenciálu.

Jako nejhorší se ukázal materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, která byl nestabilní natolik, že nebylo ani možné dokončit galvanické cyklování. To mohlo být z důvodu, že na nános byla využita pasta, která byla dvakrát míchaná.

Materiály se však nepohybovaly okolo teoretické kapacity 148 mAh/g. Jako jedna z možností, jak kapacitu vylepšit by bylo nechat materiály mikropomlet po delší dobu, což by mělo za následek zmenšení částic a lepšímu promíchání prekurzorů. Jako další se nabízí žihání při jiném teplotním profilu, či s větším přítokem kyslíku. V neposlední řadě by se celkové vlastnosti mohly zlepšit ještě větším lisovacím tlakem.

LITERATURA

- [1] Primary batteries. *Battery University* [online]. [cit. 2020-05-24]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/primary_batteries.
- [2] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-865-3403-0.
- [3] *Encyklopedie Energie* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: https://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=5.2.4
- [4] HAMMERBAUER, Jiří. *Olověné akumulátory* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <http://canov.jergym.cz/elektro/clanky2/olov.pdf>
- [5] *Průvodce světem olověných akumulátorů* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <http://www.extol.cz/media/documents/417302.pdf>
- [6] *Olověné akumulátory* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://nabaterie.cz/content/12-lead-acid-olovene-akumulatory>
- [7] *NiCd akumulátory* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/nicd-akumulatory/princip>
- [8] *Trocha historie* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/trocha-historie>
- [9] *Základní charakteristiky NiCd* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/nicd-akumulatory/zakladni-charakteristiky>
- [10] HAMMERBAUER, Jiří. *Akumulátory NiFe a NiCd* [online]. In: . [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: http://www.malavoda.cz/akum_nife_nicd.pdf
- [11] Nikl-železo baterie. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: https://cs.gwe.wiki/wiki/Nickel%E2%80%93iron_battery
- [12] *Nickel-based Batteries* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/nickel_based_batteries
- [13] OAKES, Elizabeth H. *A to Z of Sts Scientists*. 2003. ISBN 1438109253.
- [14] *Lead Acid Battery history* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20150929011427/http://lead-acid.com/lead-acid-battery-history.shtml>
- [15] Daniellův článek. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2019 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Daniell%C5%AFv_%C4%8DI%C3%A1nek
- [16] SHAFFER, Catherine. What is Electrochemical Impedance Spectroscopy. *News medical* [online]. 2019 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <https://www.news-medical.net/life-sciences/What-is-Electrochemical-Impedance-Spectroscopy.aspx>

- [17] *How do Lithium Batteries Work?* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/lithium_based_batteries
- [18] *Is Lithium-ion the Ideal Battery?* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/archive/is_lithium_ion_the_ideal_battery
- [19] *Používání Li-Ion akumulátorů v praxi* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/pouzivani-li-ion-akumulatoru-v-praxi>
- [20] *Lithium Ion Battery Advantages & Disadvantages* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://www.electronics-notes.com/articles/electronic_components/battery-technology/li-ion-lithium-ion-advantages-disadvantages.php
- [21] *Interkalakční sloučeniny* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html>
- [22] *Samsung Presents Groundbreaking All-Solid-State Battery Technology to 'Nature Energy'* [online]. 2020 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://news.samsung.com/global/samsung-presents-groundbreaking-all-solid-state-battery-technology-to-nature-energy>
- [23] GAO, Jian, Si-Qi SHI a Hong LI. Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries. *Chinese Physics B* [online]. 2016, **25**(1) [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1088/1674-1056/25/1/018210. ISSN 1674-1056. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1674-1056/25/1/018210>
- [24] *What is the Function of the Separator?* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_306_battery_separators
- [25] *Understanding Lithium-ion* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/archive/understanding_lithium_ion
- [26] *Rentgenová difrakce pomáhá poznávat materiály a struktury* [online]. 2012 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://jaderka.fifi.cvut.cz/uploaded/files/prtrtqkipl.pdf>
- [27] MEKONNEN, Yemeserach, Aditya SUNDARARAJAN a Arif I. SARWAT. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. *SoutheastCon 2016* [online]. IEEE, 2016, 2016, , 1-6 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1109/SECON.2016.7506639. ISBN 978-1-5090-2246-5. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7506639/>
- [28] *PULVERISETTE 0* [online]. [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/ball-mills/details/product/pulverisette-0/>
- [29] ZHANG, Min, Nuria GARCIA-ARAEZ a Andrew L. HECTOR. Understanding and development of olivine LiCoPO₄ cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2018, **6**(30), 14483-14517 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1039/C8TA04063J. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8TA04063J>
- [30] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118>

- [31] *Real graphene* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <https://www.realgrapheneusa.com/graphene>
- [32] ZHENG, Hao, Ting WANG, Rongfei ZHAO, Jinsong CHEN a Lin LI. LiMn₂O₄ microspheres as high-performance cathode materials for Li-ion batteries. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [online]. 2018, **108**(2) [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1088/1755-1315/108/2/022011. ISSN 1755-1307. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/108/2/022011>
- [33] *Nickel-based Batteries* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/nickel_based_batteries
- [34] *Nikl-metalhydridová akumulátorová baterie* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <http://www.battex.info/slovnicek-a-pojmy/nikl-metalhydridov%C3%A1+akumul%C3%A1torov%C3%A1+baterie>
- [35] XU, XiaoLong, SiXu DENG, Hao WANG, JingBing LIU a Hui YAN. Research Progress in Improving the Cycling Stability of High-Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode in Lithium-Ion Battery. *Nano-Micro Letters* [online]. 2017, **9**(2) [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1007/s40820-016-0123-3. ISSN 2311-6706. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40820-016-0123-3>
- [36] *What are the parts of a lithium-ion battery?* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <https://letstalkscience.ca/educational-resources/stem-in-context/how-does-a-lithium-ion-battery-work>
- [37] OGATA, A, Kan KOICHI, Norizawa KIMIHIRO a Kondoh. *Electron Beam Focusing by an Anisotropic Solid-State Plasma* [online]. 8/2013, , 4 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/261474978_Electron_Beam_Focusing_by_an_Anisotropic_Solid-State_Plasma
- [38] DANIEL, Claus, Debasish MOHANTY, Jianlin LI a David L. WOOD. *Cathode materials review* [online]. 2014, , 26-43 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1063/1.4878478. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4878478>
- [39] BASCH, Angelika, Liliana DE CAMPO, Jörg H. ALBERING a John W. WHITE. Chemical delithiation and exfoliation of Li_xCoO₂. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2014, **220**, 102-110 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.08.011. ISSN 00224596. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459614003594>
- [40] ZHANG, Tianran, Daixin LI, Zhanliang TAO a Jun CHEN. Understanding electrode materials of rechargeable lithium batteries via DFT calculations. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2013, **23**(3), 256-272 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1016/j.pnsc.2013.04.005. ISSN 10020071. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002007113000658>
- [41] LIU, G. Q., L. WEN a Y. M. LIU. Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. **14**(12), 2191-2202 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1007/s10008-010-1061-5. ISSN 1432-8488. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-010-1061-5>

- [42] MO, Mingyue, K.S. HUI, Xiaoting HONG, et al. Improved cycling and rate performance of Sm-doped LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials for 5V lithium ion batteries. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **290**, 412-418 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.094. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213021727>
- [43] NANAKOUDIS, Antonis. *What is SEM?* [online]. 2019 [cit. 2020-06-07]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>
- [44] *Cyclic Voltammetry* [online]. 2019 [cit. 2020-06-07]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry)
- [45] *Galvanostatic charge-discharge of a Li-ion battery with Autolab* [online]. 2014 [cit. 2020-06-07]. Dostupné z: https://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_BAT02.pdf
- [46] Energy-dispersive X-ray spectroscopy. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2020 [cit. 2020-06-07]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Kontrukce NiCd akumulátoru [7]	5
Obrázek 2 Struktura lithno iontového akumulátoru [7].....	9
Obrázek 3 Části tvořící Li-ion akumulátor	10
Obrázek 4 Interkalace lithných iontů při nabíjení a vybíjení.....	11
Obrázek 5 Struktura uhlíku [37]	12
Obrázek 6 Struktura materiálu LiFePO ₄ s interkalovanými lithnými ionty [38].....	13
Obrázek 7 Struktura materiálu LiCoO ₂ s interkalovanými lithnými [39].....	14
Obrázek 8 Krystalická struktura katodového materiálu LiMn ₂ O ₄ [40].....	15
Obrázek 9 Porovnání několika katodových materiálů [41]	16
Obrázek 10 Galvanické cyklování pro dopované prvky samariem [42]	17
Obrázek 11 Kulový mlýn.....	20
Obrázek 12 Rukavicový box značky Jacomex	21
Obrázek 13: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ Snímek A) šířka zorného pole 104 μm B) šířka zorného pole 41,5 μm C) šířka zorného pole 10,4 μm	23
Obrázek 14: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál LiCr _{0,1} Ni _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ Snímek A) šířka zorného pole 104 μm B) šířka zorného pole 41,5 μm C) šířka zorného pole 10,4 μm	24
Obrázek 15: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál LiCu _{0,1} Ni _{0,4} Mn _{1,5} O ₄ Snímek A) šířka zorného pole 104 μm B) šířka zorného pole 41,5 μm C) šířka zorného pole 10,4 μm	24
Obrázek 16: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál LiMo _{0,1} Ni _{0,4} Mn _{1,5} O ₄ Snímek A) šířka zorného pole 104 μm B) šířka zorného pole 41,5 μm C) šířka zorného pole 10,4 μm	25
Obrázek 17: Snímky pořízené pomocí SEM pro materiál LiCr _{0,1} Ni _{0,4} Mn _{1,5} O ₄ Snímek A) šířka zorného pole 104 μm B) šířka zorného pole 41,5 μm C) šířka zorného pole 10,4 μm	25
Obrázek 18: Prvková analýza pro materiál LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	26
Obrázek 19: Rozmístění prvků v materiálu LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ vyhodnoceno pomocí EDS Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O	27
Obrázek 20: Prvková analýza pro materiál LiCr _{0,1} Ni _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	27
Obrázek 21: Rozmístění prvků v materiálu LiCr _{0,1} Ni _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ vyhodnoceno pomocí EDS Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O D) rozmístění Cr.....	28
Obrázek 22: Prvková analýza pro materiál LiCu _{0,1} Ni _{0,4} Mn _{1,5} O ₄	29

Obrázek 23: Rozmístění prvků v materiálu $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyhodnoceno pomocí EDS Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O D) rozmístění Cu.....	29
Obrázek 24: Prvková analýza pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	30
Obrázek 25: Rozmístění prvků v materiálu $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyhodnoceno pomocí EDS Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O D) rozmístění Mo	31
Obrázek 26: Prvková analýza pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	32
Obrázek 27: Rozmístění prvků v materiálu $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyhodnoceno pomocí EDS Na snímcích A) rozmístění Ni B) rozmístění Mn C) rozmístění O D) rozmístění Cr.....	32
Obrázek 28: Výsledné spektrum vyhodnocené pomocí rentgenové krystalografie pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	33
Obrázek 29: Výsledné spektrum vyhodnocené pomocí rentgenové krystalografie pro $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	34
Obrázek 30: Výsledné spektrum vyhodnocené pomocí rentgenové krystalografie pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	35
Obrázek 31: Výsledné spektrum vyhodnocené pomocí rentgenové krystalografie pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	36
Obrázek 32: Výsledné vyhodnocené spektrum pomocí rentgenové krystalografie pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	37
Obrázek 33: Nanesená pasta na hliníkové folii pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	38
Obrázek 34: CV charakteristika pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při náběhové rychlosti skenu 0,5 mV/s, kde modrá je pro lisovací tlak 325 kg/cm ² , oranžová pro lisovací tlak 812 kg/cm ² a modrá pro lisovací tlak 974 kg/cm ²	39
Obrázek 35: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při lisovacím tlaku 325 kg/cm ²	40
Obrázek 36: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při lisovacím tlaku 812 kg/cm ²	41
Obrázek 37: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při lisovacím tlaku 974 kg/cm ²	41
Obrázek 38: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, kde lisovací modrá značí lisovací tlak 974 kg/cm ² , oranžová 812 kg/cm ² a šedá 325 kg/cm ²	42
Obrázek 39: EIS analýza pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, kde lisovací modrá značí lisovací tlak 974 kg/cm ² , oranžová 812 kg/cm ² a šedá 325 kg/cm ²	43
Obrázek 40: Galvanické cyklování pro materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ pro dva lisovací tlaky, kde červená je pro tlak 812 kg/cm ² a fialová je pro tlak 974 kg/cm ²	44
Obrázek 41: CV charakteristika pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974kg/cm ² s náběhovou rychlostí skenu 0,5 mV/s.....	46

Obrázek 42: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974kg/cm^2	47
Obrázek 43: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	48
Obrázek 44: Galvanostatické cyklování pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisován tlakem 974 kg/cm^2	49
Obrázek 45: CV charakteristika pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	50
Obrázek 46: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	51
Obrázek 47: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	52
Obrázek 48: Galvanostatické cyklování pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisován tlakem 974 kg/cm^2	53
Obrázek 49: CV charakteristika pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	54
Obrázek 50: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	55
Obrázek 51: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	56
Obrázek 52: Galvanostatické cyklování pro materiál $\text{LiCu}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisován tlakem 974 kg/cm^2	57
Obrázek 53: CV charakteristika pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	58
Obrázek 54: Nabíjecí a vybíjecí charakteristika pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	59
Obrázek 55: Závislost napětí na vybíjecí kapacitě pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisovaný tlakem 974 kg/cm^2	60
Obrázek 56: Galvanostatické cyklování pro materiál $\text{LiMo}_{0,1}\text{Ni}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ zalisován tlakem 974 kg/cm^2	61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Použité prekurzory pro výrobu katodových materiálů	22
---	----