



# 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

## VYUŽITÍ RENTGENOVÉ DIFRAKČNÍ ANALÝZY PŘI OPTIMALIZACI SYNTÉZ KATODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO LI-ION AKUMULÁTORY

USE OF X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS IN THE OPTIMIZATION OF CATHODE MATERIAL SYNTHESSES  
FOR LI-ION BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marek Kunz

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

BRNO 2023

# Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Marek Kunz

**ID:** 230489

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2022/23

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Využití rentgenové difrakční analýzy při optimalizaci syntéz katodových materiálů pro Li-ion akumulátory**

**POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Nastudujte a popište princip rentgenové difrakční analýzy. Nastudujte aspekty limitující využití rentgenové difrakční analýzy a prostudujte možnosti syntéz katodových materiálů. Proměřte vybrané elektrodové materiály a pomocí Rietveldovy difrakční analýzy získajte informace o jejich vlastnostech. Z proměřených sérií vzorků identifikujte perspektivní směry v oblasti prováděných syntéz a popište naměřené trendy materiálových změn.

**DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2023

**Termín odevzdání:** 1.6.2023

**Vedoucí práce:** Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

**doc. Ing. Pavel Šteffan, 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**

Tato práce se zabývá zkoumáním změn elektrodových materiálů připravených pomocí spray-dry syntézy při různých teplotách kalcinace pomocí rentgenové difrakční analýzy. V teoretické části se práce zabývá principem rentgenové difrakční analýzy, parametry, které ovlivňují výsledný difraktogram, a Rietveldovou analýzou. Dále se zabývá syntézami katodových materiálů, kalcinací a možnými způsoby degradace baterií. Experimentální část se zaměřuje na zkoumání ideální teploty a doby kalcinace připravených vzorků katodových materiálů.

## **Klíčová slova**

XRD, degradace, spray-dry syntéza, kalcinace, Li-ion, NMC, Rietveldova analýza, Rigaku

## **Abstract**

This thesis deals with study of structural changes in electrode materials prepared by spray-dry synthesis at different calcination temperatures using X-ray diffraction analysis. In the theoretical part, the work deals with the principle of XRD, parameters that influence the resulting diffractogram and Rietveld analysis. The part further deals with possible syntheses of cathode materials, calcination, and possible ways of battery degradation. The experimental part focuses on investigating the ideal calcination temperature and time of prepared cathode material samples.

## **Keywords**

XRD, degradation, spray-dry synthesis, calcination, Li-ion, NMC, Rietveld analysis, Rigaku

## **Bibliografická citace**

KUNZ, Marek. Využití rentgenové difrakční analýzy při optimalizaci syntéz katodových materiálů pro Li-ion akumulátory. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/152432>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ladislav Chladil.

# Prohlášení autora o původnosti díla

<b>Jméno a příjmení studenta:</b>	Marek Kunz
<b>VUT ID studenta:</b>	230 489
<b>Typ práce:</b>	Bakalářská práce
<b>Akademický rok:</b>	2022/23
<b>Téma závěrečné práce:</b>	Využití rentgenové difrakční analýzy při optimalizaci syntéz katodových materiálů pro Li-ion akumulátory

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: 2. června 2023

-----  
podpis autora

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ladislavovi Chladilovi, Ph.D. za to, že si ve svém velmi nabitém harmonogramu našel čas, když jsem potřeboval odbornou pomoc, a za další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Bc. Haně Hálové za vytvoření snímků na elektronovém mikroskopu a syntézu použitých vzorků.

V Brně dne: 2.6.2023

-----  
podpis autora

# Obsah

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>1. DRUH MĚŘENÍ</b> .....	<b>11</b>
1.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	11
1.2 PRINCIP RENTGENOVÉ LAMPY .....	11
1.3 PRINCIP RENTGENOVÉ DIFRAKCE .....	13
1.4 RIETVELDOVA ANALÝZA.....	14
<b>2. PRÁŠKOVÁ METODA RENTGENOVÉ DIFRAKCE</b> .....	<b>15</b>
2.1 BRAGG-BRENTANOVA GEOMETRIE .....	15
2.2 PŘÍPRAVA VZORKU.....	16
2.3 NANÁŠENÍ MATERIÁLU NA DRŽÁK .....	17
<b>3. URČENÍ INFORMACÍ Z DIFRAKTOGRAMU:</b> .....	<b>19</b>
3.1 CO LZE URČIT Z DIFRAKTOGRAMU [14]:.....	19
3.1.1 <i>Pozice difrakčního maxima, které ovlivňují:</i> .....	19
3.1.2 <i>Intenzita (výška) difrakčního maxima, kterou ovlivňují:</i> .....	19
3.1.3 <i>Tvar difrakčního maxima, který ovlivňují:</i> .....	19
3.2 ROZLIŠENÍ MEZI VELIKOSTÍ KRYSTALITU A NAMÁHÁNÍM.....	28
<b>4. AKUMULÁTORY</b> .....	<b>30</b>
4.1 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY.....	30
4.1.1 <i>Složení a princip činnosti</i> .....	30
4.1.2 <i>Životnost a degradace</i> .....	30
4.2 LI-ION AKUMULÁTORY.....	31
4.2.1 <i>Složení a princip činnosti</i> .....	31
4.2.2 <i>Životnost a degradace</i> .....	32
<b>5. SYNTÉZA ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ</b> .....	<b>33</b>
5.1 SOLID-STATE SYNTÉZA.....	33
5.2 PRECIPITAČNÍ SYNTÉZA.....	33
5.3 SPRAY-DRY SYNTÉZA.....	33
5.3.1 <i>Spray-dry metoda roztoku</i> .....	33
5.4 KALCINACE.....	35
<b>6. ÚVODNÍ REALIZOVANÁ MĚŘENÍ</b> .....	<b>37</b>
<b>7. KOMPENZACE VÝPOČTU VELIKOSTI KRYSTALITŮ</b> .....	<b>41</b>
<b>8. VLIV TEPLoty NA VLASTNOSTI VZORKU</b> .....	<b>42</b>
8.1 PŘÍPRAVA MATERIÁLU .....	42
8.2 POSTUP MĚŘENÍ.....	42
8.2.1 <i>Úvodní měření připraveného vzorku</i> .....	42
8.2.2 <i>Měření vzorku po určitých teplotních krocích kalcinace</i> .....	44
8.3 ZKOUMÁNÍ VELIKOSTI KRYSTALITŮ PRO DALŠÍ MĚŘENÍ .....	51
<b>9. VLIV DOBY KALCINACE NA VLASTNOSTI VZORKU</b> .....	<b>53</b>

9.1 MĚŘENÍ VZORKŮ.....	53
<b>10. ZÁVĚR.....</b>	<b>57</b>
<b>11. ZDROJE.....</b>	<b>59</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>64</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>66</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>67</b>

# ÚVOD

V moderní společnosti panuje snaha o snížení závislosti na fosilních palivech, takže se do popředí dostává elektřina a přístroje jí poháněné. V dnešní době většina přístrojů, které se používají, funguje na elektřinu. Ne všechna elektronika však může být stále připojena do sítě ať už kvůli mobilním aplikacím (automobily), nebo v dnešní době i ergonomii (vrtačky). Z tohoto důvodu se využívají elektrické akumulátory neboli lidově baterky. První akumulátory byly olověné a v dnešní době se stále používají, ale stále významnější část aktuálně vyráběných elektrochemických článků tvoří akumulátory na bázi lithia, a to díky své velké kapacitě, energetické hustotě a velkému výkonu při malém objemu (hmotnosti). Akumulátory na bázi lithia díky svému výkonu a nízké ceně dosáhly široké škály využití.

S větší škálou využití, a to zejména v oblasti elektromobility roste i tlak na velikost jejich kapacity, výkonu a možnosti je opakovaně nabíjet bez ztráty kapacity. Kvůli procesům uvnitř akumulátorů však při cyklování (opakované nabíjení a vybíjení) dochází k degračním procesům, které zmenšují jejich použitelnou kapacitu a velikost dodávaného výkonu. Velikost degradace lze snížit různými způsoby, například pomocí dopování stabilizačními materiály (dopování LNMO chromem [1]), které mohou zvýšit životnost, a tedy snížit množství nevratných změn uvnitř akumulátorů.

Jak výše uvedené elektrochemické vlastnosti, tak stabilita, a tedy životnost Li-ion akumulátorů je odvozena hlavně od vnitřní struktury použitých elektrodových hmot, které musí mít vhodné parametry jak z pohledu krystalografické struktury, čistoty, homogenity, tak z pohledu krystalinity. V procesu výroby elektrodových hmot je zásadní kontrola a optimalizace prováděných syntéz, které jsou zpravidla několikastupňové a každý krok může zásadně ovlivnit výsledné vlastnosti akumulátoru.

Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD) se zakládá na tom, že při vysílání monochromatického záření s podobnou vlnovou délkou jako jsou velikosti mřížkových parametrů měřeného objektu na daný objekt, pod určitým úhlem dopadu dochází ke konstruktivní interferenci odraženého záření. Při postupné změně úhlu dochází k vytvoření spektra (difraktogramu), ze kterého lze vyčíst mnohé informace z měřeného vzorku. Mimo jiné lze z toho vyčíst velikost krystalitu, možné namáhání, deformace, přednostní orientaci a další. Je zřejmé, že právě difrakční analýza je základní technikou, která může být použita pro ověřování správné struktury syntézovaných hmot, stejně jako při analýze degračních mechanismů v rámci tzv. post-mortem analýz (analýz degradovaných elektrodových hmot po skončení jejich životnosti).

Tato práce se nejprve zabývá principy, na kterých rentgenová difrakční spektroskopie (XRD) pracuje, rentgenovým zářením (X-ray), jeho odražením od krystalické mřížky (Diffraction), a Rietveldovou analýzou (Rietveld Analysis), která pomáhá při určování výsledků. Dále se práce zaměřuje na použitou práškovou metodou XRD, geometrii (uspořádání součástí přístroje), která se používá, přípravu vzorku a možnými chybami,

kterých se lze dopustit při přípravě a nanášení vzorku na držák. Následně se práce zaměřuje na to, jaké jevy a jak ovlivňují výsledný difraktogram. V následující části se práce zaměřuje na dva druhy akumulátorů, které se používají, a možné způsoby jejich degradace. Úvodní měření se zaměřuje na měření katodových materiálů na bázi lithia pomocí XRD metody.

Experimentální část se zaměřuje na zkoumání teploty a doby kalcinace katodových materiálů NMC ( $\text{LiNiMnCoO}$ ). Přesněji se v první části jedná o materiál NMC s pořadovým označením A, který byl vyroben pomocí spray-dry syntézy v laboratoři VUT jako součást diplomové práce Bc. Hany Hálové. Druhá část experimentální části se zaměřuje na zkoumání vlivu doby kalcinace na zkoumané materiály NMC při teplotě kalcinace zvolené podle výsledku z první části.



# 1. DRUH MĚŘENÍ

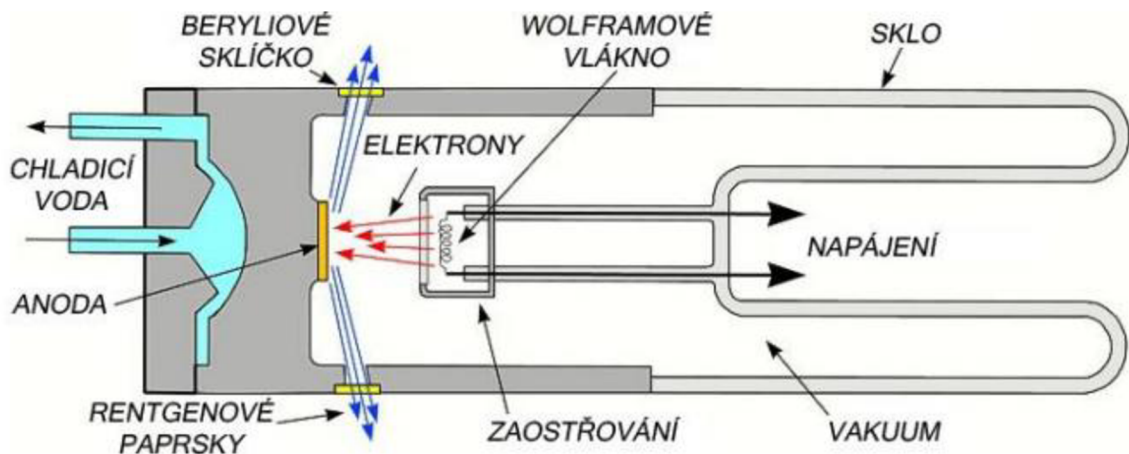
Tato kapitola se zabývá obecně rentgenovým zářením a Rietveldovou analýzou. Součástí této kapitoly je matematická metoda, která je nejvíce rozšířená v oblasti charakterizace látek a stručný popis jevů, díky kterým metoda rentgenové difrakce je vůbec možná (generace fotonů, monochromatizace, difrakce).

## 1.1 Rentgenová difrakce

Metoda rentgenové difrakce (X-Ray Diffraction analysis) se používá nejčastěji k pozorování krystalografické soustavy pozorovaného materiálu. Primárně se používá k identifikaci fází krystalických materiálů a rozměrů elementárních buněk [2].

## 1.2 Princip rentgenové lampy

Rentgenové záření objevil německý fyzik Wilhelm Röntgen, který je nazval paprsky X. Jedná se o elektromagnetické záření o vlnové délce  $10^{-12}$  až  $10^{-8}$  m. Jako zdroj rentgenového záření využívaný při zkoumání rentgenové difrakce se nejčastěji používá uzavřená skleněná rentgenka (viz obrázek 1.1).



Obrázek 1 Princip činnosti rentgenky [3]

Jako katoda je používán většinou wolframový drátek, ze kterého se uvolňují rychle letící elektrony. Urychlovací napětí mezi katodou a anodou bývá v řádu 10 až 400 kV. Elektrony jsou vysokým napětím urychlovány a usměřovány směrem k anodě, která je tvořena mědí. Je to velmi neefektivní proces, kinetická energie elektronů dopadajících na anodu se mění na teplo (přes 99 %). Jen malá část se mění na energii fotonů rentgenového záření vystupujícího z anody. Protože se anoda dopadem elektronů silně zahřívá, musí se chladit. Mezi chladicí metody patří chlazení vodou, vzduchem nebo

otáčení anody, kde se neustále mění místo dopadu svazku elektronů, a jiné [4]. Pro dosažení monochromatického rentgenového záření se jako filtr používá třeba beryliové sklíčko [2].

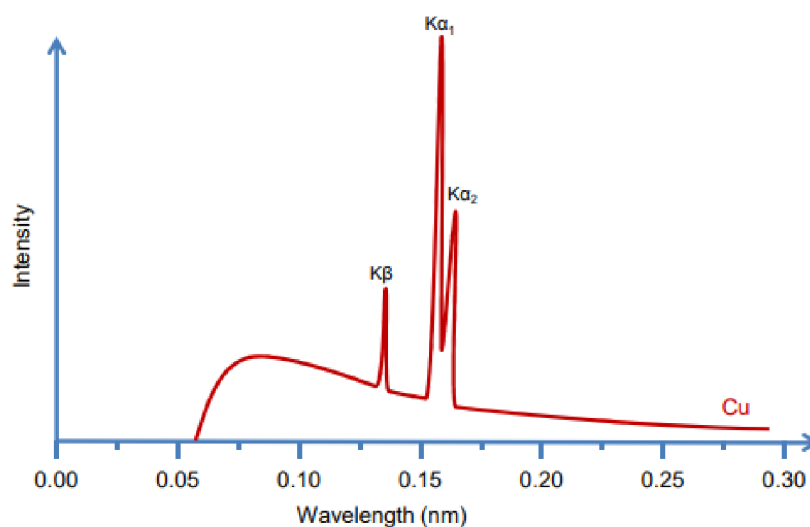
Rentgenové paprsky se odráží všemi směry, ale optimální úhel pro sledování rentgenového záření je  $6^\circ$  [5]. Pronikavost záření se reguluje pomocí změny velikosti urychlovacího napětí. Čím je větší urychlovací napětí, tím je vyšší frekvence záření a tím je záření pronikavější. Z anody vystupují dva typy rentgenového záření: brzdné a charakteristické [4].

Brzdné rentgenové záření je charakteristické spojitým spektrem. Když se primární elektron pohybující se od katody dostane blízko atomového jádra materiálu anody, zakřivuje se jeho dráha a prudce se mění jeho rychlost z důvodu působících kolumbovských sil. Část kinetické energie se vyzáří ve formě fotonů. Každý dopadající elektron ztrácí jiné množství energie, tedy výsledné vyzářené fotony mají různé vlnové délky. Výsledné spektrum je spojitě a nezávislé na materiálu anody [6].

Charakteristické rentgenové záření má čárové spektrum. Elektron, který dopadá na anodu, může vyrazit elektron z vnitřních elektronových hladin (nejčastěji se jedná o hladiny K nebo L) atomu materiálu anody do vyšších hladin nebo úplně pryč z atomu. Tím vznikne neobsazené místo, které způsobí nestabilitu, a které se okamžitě zaplní elektronem z vyšší elektronové hladiny a tím atom zpátky získá stabilitu. Znovu zaplnění hladiny je doprovázeno vyzářením fotonu rentgenového záření, jehož energie je rovná rozdílu energie mezi elektronovými hladinami [4].

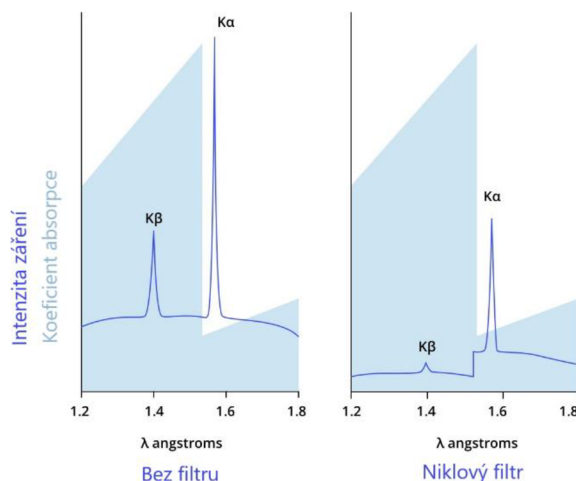
Toto záření je závislé na druhu anody, proto se nejčastěji používají materiály jako chrom, měď, molybden, stříbro, kobalt a železo [7].

Například Cu anoda má intenzity charakteristického záření vyzářené z hladiny K ve vlnových délkách dopadajícího záření  $\lambda = 0,1392$  nm pro  $K\beta$  a  $\lambda = 0,1542$  nm pro  $K\alpha$  [8].



Obrázek 2 Záření z měděné anody [9]

V rentgenové difrakci je ale záření  $K\beta$  nežádoucí, proto se používají tzv. beta filtry, které nepropouštějí (snižují intenzitu) záření určitých vlnových délek. Pro měď se tak používá filtr z niklové fólie patřičné tloušťky, protože nikl má absorpční hranu ve vlnové délce 0,1488 nm, a tak zmenšuje intenzitu  $K\beta$  [8].



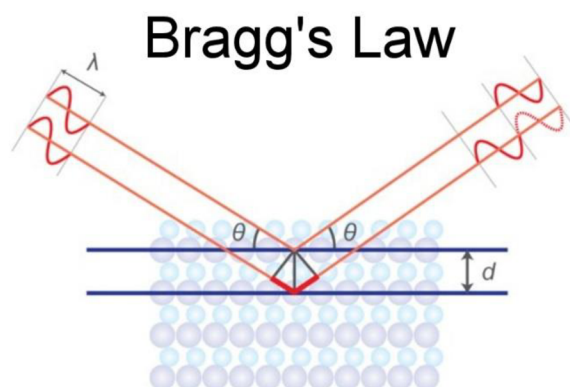
Obrázek 3 Použití niklového filtru na záření z měděné anody [10]

### 1.3 Princip rentgenové difrakce

V roce 1912 Max von Laue zjistil, že krystalické látky působí jako trojrozměrné difrakční mřížky pro rentgenové paprsky s vlnovými délkami podobnými jako vzdálenosti krystalových rovin [2]. Rentgenová difrakce je založena na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření odraženého od krystalické struktury vzorku. Když monochromatické rentgenové záření narazí na atom, energie záření je pohlcena elektrony atomu krystalické mřížky, ty začnou vibrovat stejnou frekvencí jako záření. Jelikož energie není dostatečně silná pro odtržení elektronu, je tato energie zpátky vyzářena všemi směry [11]. Podle toho jak daleko od sebe a jak jsou atomy rozmístěné v krystalické mřížce může dojít buď k destruktivní, nebo konstruktivní interferenci. Konstruktivní interference vznikne, pokud platí Braggův zákon [2]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.1)$$

Kde  $n$  je celé číslo,  $\lambda$  je vlnová délka rentgenového záření,  $d$  je vzdálenost mezi dvěma meziatomovými rovinami a  $\theta$  je úhel dopadu záření. Braggův zákon říká, že pokud máme paralelní monochromatické záření dopadající pod úhlem  $\theta$  na roviny od sebe vzdálené  $d$ , konstruktivní interference vznikne ve směrech, kde je dráhový rozdíl sousedních paprsků ( $2d \sin\theta$ ) roven celočíselnému násobku vlnové délky záření [11].

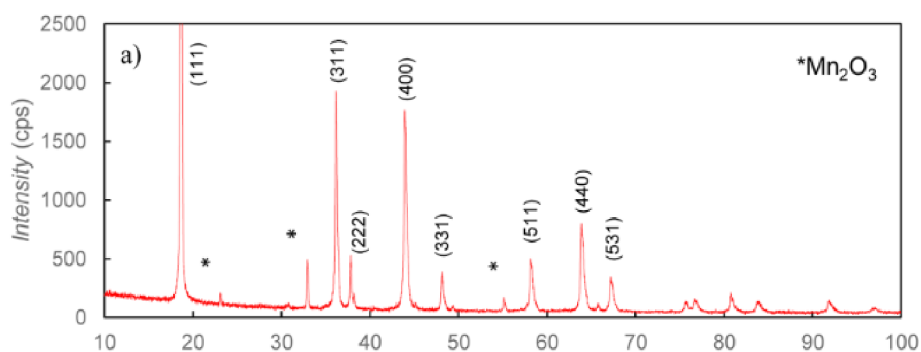


Obrázek 4 Braggův zákon [12]

## 1.4 Rietveldova analýza

V roce 1967 Hugo Rietveld publikoval matematicky postup charakterizace krystalických látek. Rietveldova metoda se zakládá na porovnávání vypočítaných parametrů s experimentálními, tedy slouží k upřesnění, a ne k určení struktury dané látky. Tato metoda výrazně pomohla v oblasti práškových XRD.

Bez předchozích znalostí o krystalické látce nejde přiřadit jednotlivé výsledky, pro aproximaci se používá metoda nejmenších čtverců [13].



Obrázek 5 Difraktogram katodového materiálu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  s nečistotami  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [1]

## 2. PRÁŠKOVÁ METODA RENTGENOVÉ DIFRAKCE

Cílem každého měření je získávání dat, které můžeme interpretovat a analyzovat. Díky práškové analýze můžeme zjistit mnoho informací o struktuře krystalu, například z polohy Braggových maxim můžeme vyčíst souřadnice atomů v mřížce, dále můžeme vyčíst krystalickou fázi, velikost krystalitů, namáhání krystalitů atd.

Difraktometry jsou postaveny na principu Braggova zákona, uspořádání stavebních prvků mohou mít jiné, ale základní části jsou ty samé – zdroj záření, držák vzorku a detektor paprsků. Kvalita difrakčního obrazce je obvykle závislá na energii dostupného záření, rozlišení přístroje a fyzikálních a chemických vlastnostech vzorku. Jelikož jde mnoho vzorků připravit pouze v polykrystalické formě, prášková difrakce je tedy dobrou možností měření krystalografických struktur těchto materiálů. Data práškové difrakce jsou obvykle zaznamenávána ve tvaru intenzity rozptýleného záření jako funkce Braggova úhlu (jediné nezávislé proměnné) [14] [15].

### 2.1 Bragg-Brentanova geometrie

Nejstarší difraktometry s plochými vzorky měly slabá a široká maxima kvůli nedostatku zaostřování. V dnešní době se používá geometrie, kde se divergující a odražené paprsky zaostřují v dané vzdálenosti od vzorku, říká se jí Bragg-Brentanova geometrie.

V její nejjednodušší formě se kolem vzorku v dané vzdálenosti, kde se paprsky zaostřují, pohybují po kružnici zdroj a detektor paprsků. Striktně řečeno by se jednalo o kružnici, pokud by držák vzorku byl zaoblený, ale díky tomu, že stopa záření na držáku vzorku je o dost menší, než je poloměr zaostřovací kružnice, může se to aproximovat na kružnici (monochromátory mají svou vlastní kružnici a mohou být zaoblené) [16].

Kvůli tomu, že se anoda zahřívá, musí se chladit. Proto se používá geometrie  $\theta/2\theta$ , kde zdroj je statický, držák vzorku vůči zdroji se naklání pod úhlem  $\theta$ , a detektor se natáčí pod úhlem  $\theta$  vůči vzorku (výsledný úhel mezi zdrojem a detektorem je  $2\theta$ ).

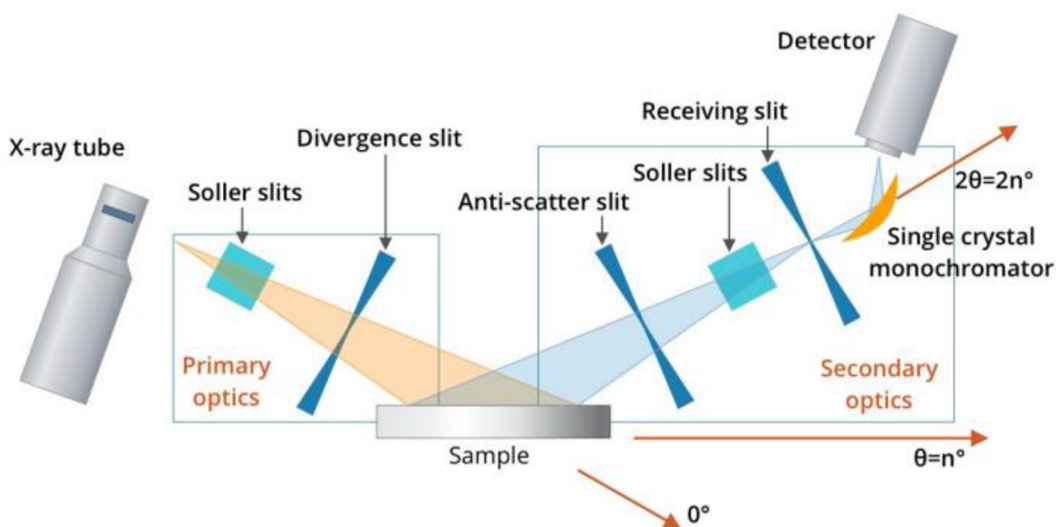
Paprsky rentgenového záření vyzářené z anody (většinou pod úhlem  $6^\circ$ ) mohou divergovat (vybočovat) do stran, proto se používá jedna nebo víc divergenčních štěrbin (Divergence slits), které pomáhají zaostřovat paprsek. Čím je divergenční úhel větší, tím větší je intenzita paprsku, ale zato nižší rozlišení při menších úhlech [14].

Další typ štěrbin, který se může používat pro zaostřování paprsků kromě divergenčních štěrbin, jsou tzv. Sollerovy štěrbin. Oproti divergenčním štěrbinám, které se umísťují přímo před anodou, Sollerovy štěrbin se skládají z paralelně uložených fólií a mohou se používat pro kontrolu vybočení záření jak ze zdroje, tak i záření odražených. To napomáhá ve vytváření difraktogramu, přesněji díky těmto štěrbinám se budou vytvářet méně asymetrické a užší maxima, hlavně při nižších úhlech  $2\theta$  [16].

Následný typ štěrbin se dává přímo před detektor dopadajícího záření. Jedná se o přijímací štěrbinu (receiving slits), které jsou umístěny ve stejné vzdálenosti od vzorku jako je zdroj záření. Jejich práce je úprava šířky maxim a úprava rozlišení [9].

Jelikož šířku maxim určuje mezi jinými i rozsah vlnových délek, pro zaostření se používá buď monochromátor, který se umísťuje před detektor, nebo beta filtr, který se umísťuje hned za zdroj.

Filtry využívají tzv. absorpční hranu, tedy záření s kratší vlnovou délkou je absorbováno více než záření s vlnovou délkou těsně za hranou (viz obrázek 3). Výběr materiálu filtru záleží na materiálu anody [8].

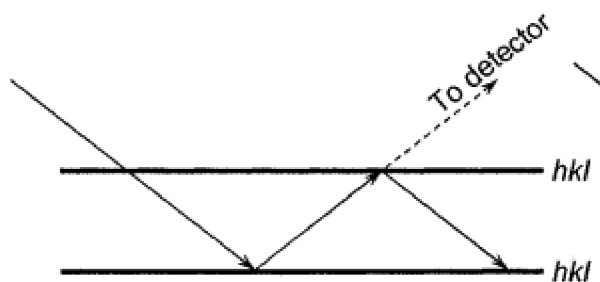


Obrázek 6 Uspořádání štěrbin v geometrii Bragg-Brentano [10]

## 2.2 Příprava vzorku

Základním předpokladem pro získání správných a reprodukovatelných záznamů je příprava vzorku. Technika a čas přípravy vzorku závisí na vlastnostech materiálu vzorku. Povrch vzorku a jeho objem má zásadní vliv na kvalitu výsledného měření, ideálně by měl být zcela rovný a homogenní. Každá nerovnost a nepravidelnost povrchu, včetně např. nehomogenního rozložení krystalů, může způsobit posun difrakčních maxim nebo jejich rozšiřování. Mezi nehomogenity, které můžeme zaznamenat, patří špatné promíchání, separace fází, různé velikosti částic, rozdílná hustota mezi středem a kraji vzorku. Pro přípravu práškového vzorku stačí několik gramů vzorku. Musí se jednat o co nejvíce reprezentativní vzorek, proto by se vzorek měl podrobit hrubému mletí a následnému jemnému domletí a nanesení. Výsledné difraktogramy vzorků se od sebe mohou lišit. Je tedy na k posouzení člověku, zda se jedná o dostatečně reprezentativní výsledek měření, nebo nikoliv. Hrubé mletí se zpravidla dělá v mlýnech nebo drtičích, po kterém je velikost částic (zrna) materiálu do 500  $\mu\text{m}$ . Pod pojmem jemné mletí se označuje závěrečné mletí vzorku (množství zpravidla nepřesahuje 5 g materiálu), které má hlavní význam při získávání přesných intenzit během měření. [14] [15]

Z hlediska velikosti částic existují tři hlavní jevy ovlivňující intenzity Braggových maxim. Jedná se o: primární extinkce (snížení naměřené rozptýlené intenzity záření způsobené zpětným odrazem do krystalu naznačeno na obrázku 7), statické fluktuace intenzit (způsobené různým počtem krystalitů různých složek vzorku) a mikroabsorbce (způsobuje systematické změny v intenzitách). Jediným způsobem, jak potlačit mikroabsorbci, je redukce velikosti částic. Průměrná velikost částic je kolem 10  $\mu\text{m}$ , ale v některých případech je nutná redukce částic až na 1  $\mu\text{m}$ . U jednotlivých mlecích zařízení nesmí dojít ke kontaminaci vzorku, dále je nutné znát správnou dobu mletí na požadovanou velikost částic. Při překročení této doby může dojít k velkému množství částic pod 1  $\mu\text{m}$ , což má za následek rozšíření difrakčních profilů. Mletí se může provádět ve vzduchu nebo v roztoku. Pokud je realizováno mletí v roztoku, kapalina musí být inertní (nereagující) vůči mletému materiálu a měla by mít nízký bod varu kvůli odstraňování zbytku kapaliny bez degradace vzorku. Důležité je taky používat velice čistou tekutinu. Například při použití vody je třeba používat čistou destilovanou vodu, jelikož při použití kohoutkové vody může dojít ke kontaminaci vzorku chlórem nebo vápníkem. [14] [15].



Obrázek 7 Primární extinkce [14]

### 2.3 Nanášení materiálu na držák

Jak už bylo řečeno výše, důležitý parametr pro XRD je nekonečno možných natočení krystalitů neboli úplně náhodné natočení. Zmenšení velikosti částic je důležité, ale ne dostatečné na dosažení tohoto cíle. Úplné náhodnosti v realitě nejde dosáhnout, pokud se nejedná o velké množství částic, které mají izotropní (téměř kulatý) tvar.

V mnoha případech výsledné částice, které vyšly z mlecího zařízení, nejsou izotropní, proto se musí při jejich nanášení postupovat jinak. Jeden z nejhorších případů nenahodilého uspořádání může nastat při měření částic, které mají tvar jehel nebo broků (válečků), kde se částice orientují většinou paralelně vůči jedné ose a může tak nastat přednostní orientace.

V závislosti na geometrii difrakce se mohou lišit techniky přípravy vzorku. Například při nejpoužívanější metodě s Bragg-Brentanovou geometrií se používají ploché vzorky na skleněných, kovových nebo plastových držácích.

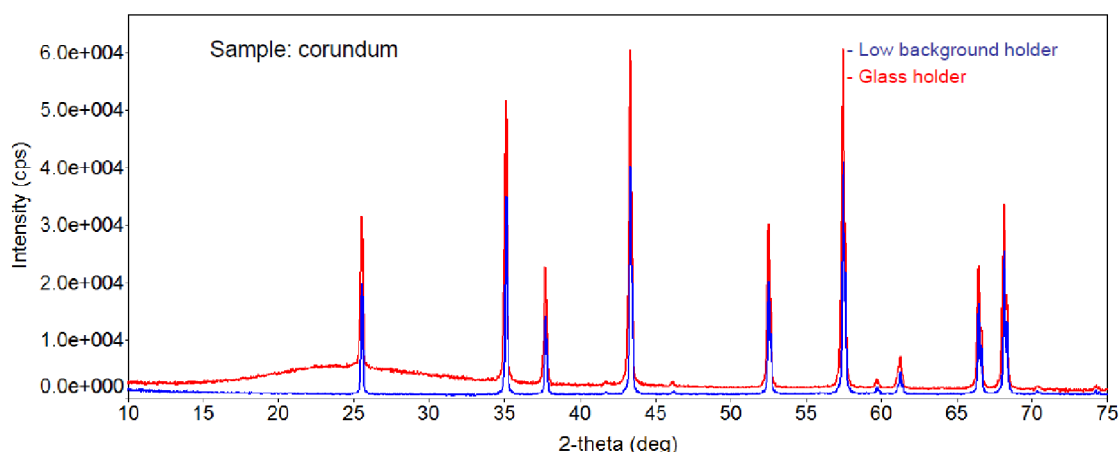


Pro XRD se připraví víc materiálu, než se vejde do díry (prohloubení) v držáku. Následně se přebytek materiálu setře žiletkou nebo hranou skla, a to nejlépe jedním pohybem. V běžných případech by se nemělo vzorek stlačovat doprostřed zahloubení (dutiny) držáku vzorku (např. plochou stranou skla), protože při stlačení může dojít k silné přednostní orientaci. Stlačování je přípustné pouze tehdy, kdy jsou částice téměř kulaté, kdy je možno stlačovat pomocí drsného povrchu.

Pro udržení krystalitů v dané poloze a tím i potlačení přednostní orientace, laboratoře Rigaku používají sprej na vlasy a nanášení sypaním na držák.

I když je tato metoda nejkvalitnější, pro přípravu vzorku je třeba zkušeností, obzvláště při měření lehkých nadýchaných prášků. Proto se využívá možnosti vytvoření suspenze prášku a inertní tekutiny s nízkým bodem varu. Suspenze se potom vlije do držáku, přebytek se žiletkou odstraní a zbývající tekutina se odpaří před vložením do difraktometru [14].

Bohužel rentgenové paprsky nedopadají pouze na vzorek, ale dopadají i na držák, proto je třeba počítat s šumem nebo amorfni částí na pozadí, vytvořené právě tím držákem. Paprsky záření je třeba vhodně usměrnit pomocí vhodně zvolených clon.



Obrázek 8 Difraktogramy korundové keramiky na různých držácích [17]

Pro další zamezení vlivu držáku na měřený vzorek se může použít speciální křemíkový držák, který je navrhnut tak, aby se na výsledném difraktogramu co nejméně projevoval vliv pozadí. Obecně se takovým držákům říká Low background holder (LBH). Na obrázku 17 lze vidět vliv držáků na výsledné difraktogramy. Zatímco skleněný držák (Glass holder) vykazuje amorfni složku, Low background nikoliv.



### 3. URČENÍ INFORMACÍ Z DIFRAKTOGRAMU:

Ve dvou minulých kapitolách byly popsány principy (postupy), bez kterých by XRD analýza nešla provést. Přesněji se jednalo o vznik záření, způsob vyhodnocení výsledků, princip používané geometrie, způsob přípravy a osazování vzorku. Tato kapitola se přesněji zabývá, jakými parametry vzorku a jak je výsledný difraktogram ovlivněn.

#### Atomární parametry

Atomárními parametry se myslí souřadnice atomů v krystalické mřížce elementární buňky. Souřadnicové osy se popisují pomocí písmen X, Y, Z, nazývá se to krystalografický souřadnicový systém. Tyto osy se překrývají s vektory (mřížkovými parametry) a, b, c. Souřadnice bodu v elementární buňce se mohou pohybovat v rozmezí od 0 po 1 (počátek je vždy 0, 0, 0,). Vyjadřují se ve zlomcích celkové délky hran buňky a popisují se malými písmeny x, y, z [14].

#### 3.1 Co lze určit z difraktogramu [14]:

##### 3.1.1 Pozice difrakčního maxima, které ovlivňují:

- a) Mřížkové parametry
- b) Vlnová délka záření
- c) Pozice vzorku vzhledem ke zdroji záření
- d) Absorpce záření vzorku

##### 3.1.2 Intenzita (výška) difrakčního maxima, kterou ovlivňují:

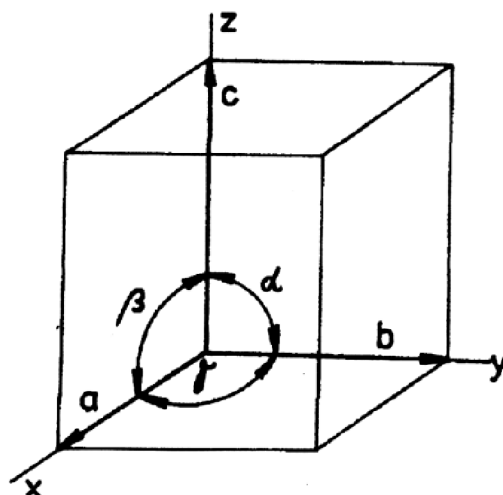
- a) Pórovitost vzorku
- b) Přednostní orientace

##### 3.1.3 Tvar difrakčního maxima, který ovlivňují:

- a) Krystalinita materiálu
- b) Narušení (defekty) krystalické mřížky
- c) Namáhání krystalické mřížky
- d) Velikost krystalitu – Scherrerova rovnice

#### 1.a) Mřížkové parametry

Krystal se skládá z krystalické mřížky, která se skládá ze elementárních buněk. Pokud v celém krystalu je natočení všech elementárních buněk stejné, hovoříme o monokrystalu, a pokud jsou natočení různé, hovoříme o polykrystalu. Krystalické mřížky lze popsat pomocí mřížkových parametrů a meziosních úhlů (Obrázek 1.4). Mřížkový parametr je nejmenší vzdálenost dvou uzlových bodů mřížky ve směru souřadných os neboli za mřížkové parametry lze považovat hrany elementární buňky. V různých směrech mohou být velikosti mřížkových parametrů různé [18].



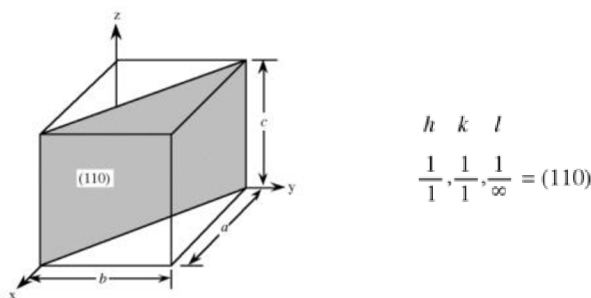
Obrázek 9 Mřížkové parametry a meziosní úhly [18]

V roce 1848 popsal francouzský přírodovědec Auguste Bravais 14 základních uspořádání atomů v krystalických mřížkách (Obrázek 1.5). Jeho teorie se zakládala na myšlence, že krystaly tvoří struktury oddělené prázdnotou, což v té době bylo něco revolučního [19].

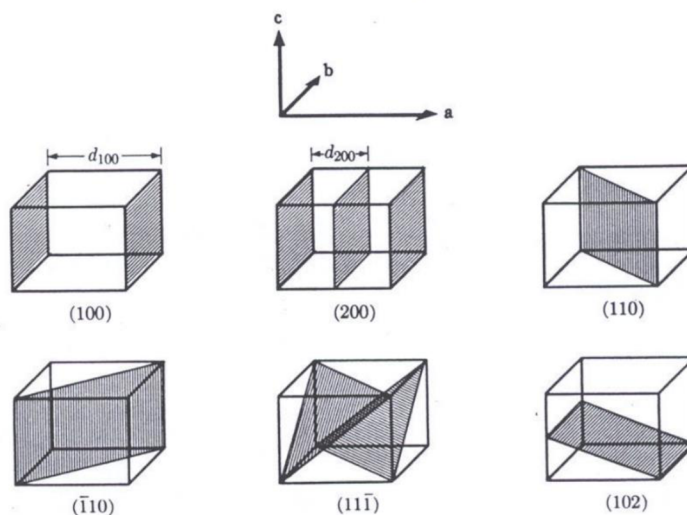
Bravaisovy mřížky	Mřížka prostá simple	Mřížka bazálně středěná base centered	Mřížka prostorově středěná body centered	Mřížka plošně středěná face centered
<b>kubická</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ cubic				
<b>tetragonální</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ tetragonal				
<b>ortorombická</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ orthorhombic				
<b>trigonální</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ trigonal (rhombohedral)				
<b>monoklinická</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ monoclinic				
<b>triklinická</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ triclinic				
<b>hexagonální</b> $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 120^\circ; \gamma = 90^\circ$ hexagonal				

Obrázek 10 Základní Bravaisovy mřížky [20]

Krystalografické (meziatomové) roviny jsou definovány jakožto skupina (rodina) rovin, které protínají všechny mřížkové body (atomy v mřížce). Všechny roviny ve skupině jsou si paralelní a jsou si ekvidistanční. Vzdálenost mezi těmito rovinami se označuje jako mezi rovinová vzdálenost nebo  $d$  (viz. Braggův zákon). Skupina krystalografických rovin se označuje písmeny  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , a říká se jim Millerovy indexy. Při popisování roviny se Millerovy indexy píšou v kulatých závorkách  $(hkl)$ , označují, že roviny náležící do rodiny  $(hkl)$  protínají mřížkové parametry  $a$ ,  $b$ , a  $c$  (v hexagonální i  $d$ ) na rovnoměrné části  $h$ ,  $k$ , a  $l$  v daném pořadí. Když je rovina rovnoběžná s krystalografickou osou (mřížkovým parametrem), hodnota Millerova indexu je 0, a když je hodnota záporná, nepíše se před indexy znaménko mínus (-), ale píše se nad nimi čárka [14]. Millerovy indexy jsou zapisovány jako nejmenší možná celá čísla bez společného dělitele. Jedná se o převrácenou hodnotu bodů, ve kterých se rovina protíná s mřížkovými parametry



Obrázek 11 Nej hustěji obsazená rovina prostorově centrované mřížky [21]



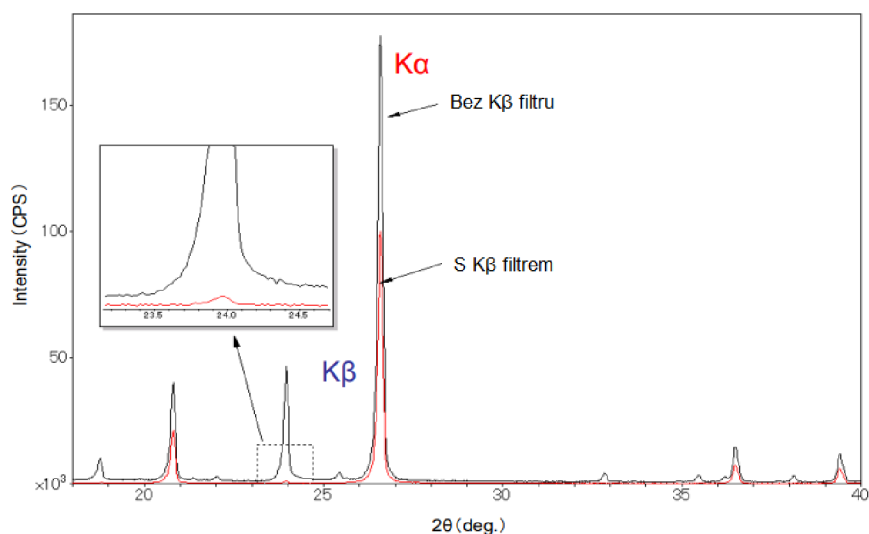
Obrázek 12 Roviny a jejich odsazení s Millerovými indexy [22]

Mezirovinové vzdálenosti  $d$  mají poměrně těžký výpočet, ale pro krystaly s vyšší symetrií se výrazně zjednodušují [17]. Například pro kubickou elementární buňku je to:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (1.2)$$

### 1.b) Vlnová délka záření

Obecně platí, že při různých vlnových délkách rentgenového záření budou v difraktogramu difrakční maxima v rozdílných polohách (Braggově úhlu), jak vyplývá z Braggova zákona (rovnice 1.1). Rentgenové záření má v sobě dvě složky (jak už bylo zmíněno v kapitole 1.1.): brzdné a jmenovité záření. Jmenovité záření má čárové spektrum, pro každý materiál jiné, a jak už bylo řečeno výše, záření na stejné anodě může mít více vlnových délek, Kdyby se v XRD nepoužily tzv. Beta filtry nebo monochromátory, docházelo by na detektoru k snímání záznamů dvou záření s velikými rozdíly ve vlnových délkách a při sečtení těchto záznamů by docházelo k rozšíření maxim. Obecně platí, že čím užší (rozsah vlnových délek) je paprsek záření, tím je užší výsledná intenzita na difraktogramu.

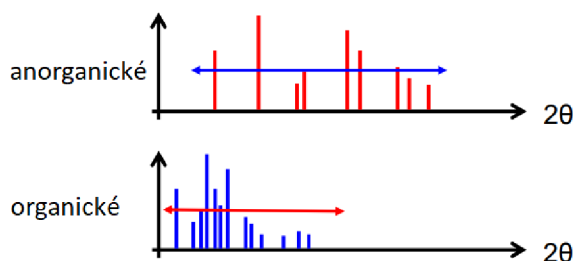


Obrázek 13 Pozice maxim s a bez použití K $\beta$  filtru [17]

### 1.c) Pozice vzorku vzhledem ke zdroji záření

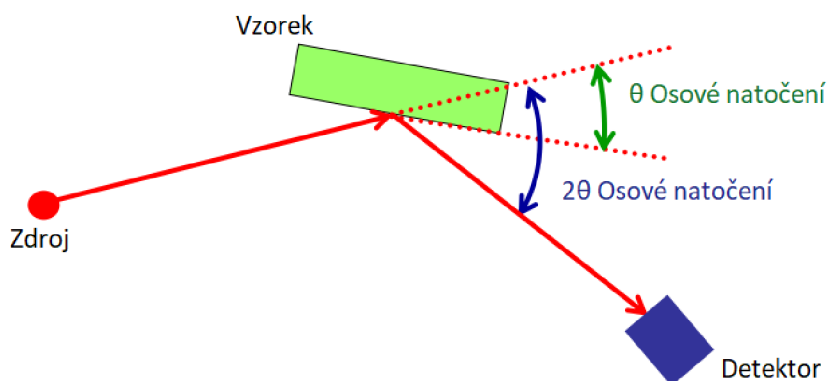
Při práškové difrakci se využívá interference vln rentgenového záření. Zdroj záření a detektor se postupně pohybují po ose v úhlu  $\theta$  (výsledný úhel na difraktogramu je tedy  $2\theta$ ) s přesností a rychlostí podle toho, jak velké kroky vzorkování měření se zvolí, výsledek se postupně zapisuje do difraktogramu. Doporučené rozsahy měření jsou pro materiály:

**Anorganické:** 5-90°,  
**Organické:** 3-60°,  
**Kovy:** 20-120° [17].



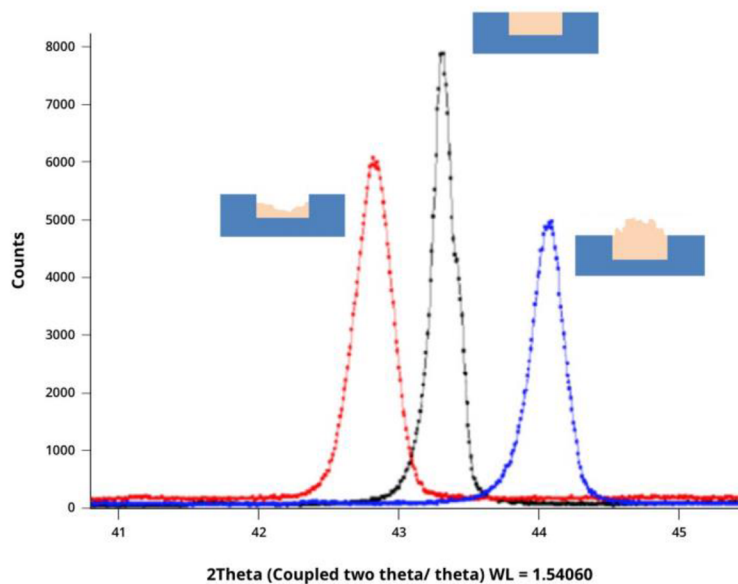
Obrázek 14 Doporučené rozsahy měření [17]

Za použití Bragg-Brentano geometrie, zdroj záření je na pevno, protože se musí chladiť (přes 99 % elektronů dopadajících na anodu se mění na teplo), držák vzorku rotuje vůči dopadajícímu záření pod úhlem  $\theta$  a detektor se vůči držáku taky pohybuje pod úhlem  $\theta$ , takže výsledný úhel mezi zdrojem a detektorem záření je  $2\theta$ .



Obrázek 15 Princip funkce geometrie  $\theta/2\theta$ , které používá MiniFlex [17]

V práškové XRD je důležité, aby měl vzorek (prášek) správnou výšku v držáku při přeplnění nebo naopak nedoplňení se může stát, že se maxima posunou, a dokonce se mohou i zmenšit až o polovinu [10].

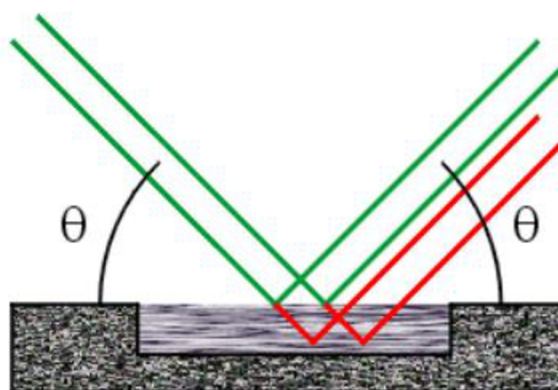


Obrázek 16 Plnění vzorku do držáku [10]

#### 1.d) Absorpce záření vzorku

Rentgenová difrakce funguje na principu pohlcení a vyzáření rentgenových paprsků elektrony v atomovém obalu. Když na atomy měřeného prvku dopadne záření, jeho energie pohltí elektrony atomů, jak už bylo řečeno v kapitole 1.2. Pokud ale energie dopadného záření je příliš velká, může se stát, že se elektron odtrhne z atomového obalu ve formě fotoelektronu (fotoelektrický jev) namísto vyzáření energie zpátky.

Další typ absorpce je absorpce do hloubky, která je viděná hlavně při nižších úhlech, protože dráha záření ve vzorku je delší. Tento typ je závislý na tloušťce (hloubce) vzorku, na velikosti částic a průhlednosti částic vůči rentgenovému záření. Při dopadu rentgenového záření, část se odrazí od povrchu a část záření pokračuje do vzorku, kde se odrazí později. I když jsou úhly obou odražených záření stejné, detektor detekuje záření odražené později jako záření odražené na nižším úhlu [23]. Z tohoto důvodu je třeba dát do Rietveldovy analýzy správné koeficienty pro potlačení tohoto chování.



Obrázek 17 Detektor detekuje červené dráhy záření jako odraz na nižším úhlu [23]

Průhlednost částic může být taky problém pro organické látky, látky s nízkou hustotou, nebo které obsahují lehké atomy: uhlík, vodík, dusík, nebo kyslík, proto musí být dána minimální tloušťka vzorku, která se může vypočítat takto:

$$t \cong \frac{3,45}{\mu_{ef}} \sin \theta_{max} \quad (1.2.1)$$

Kde  $t$  je minimální tloušťka vzorku,  $\mu_{ef}$  je efektivní lineární absorpční koeficient, který je pro každý vzorek specifický (započítává se do něho i pórovitost) a  $\theta_{max}$  je maximální Braggův úhel při daném měření [14].

### 2.a) Pórovitost materiálu

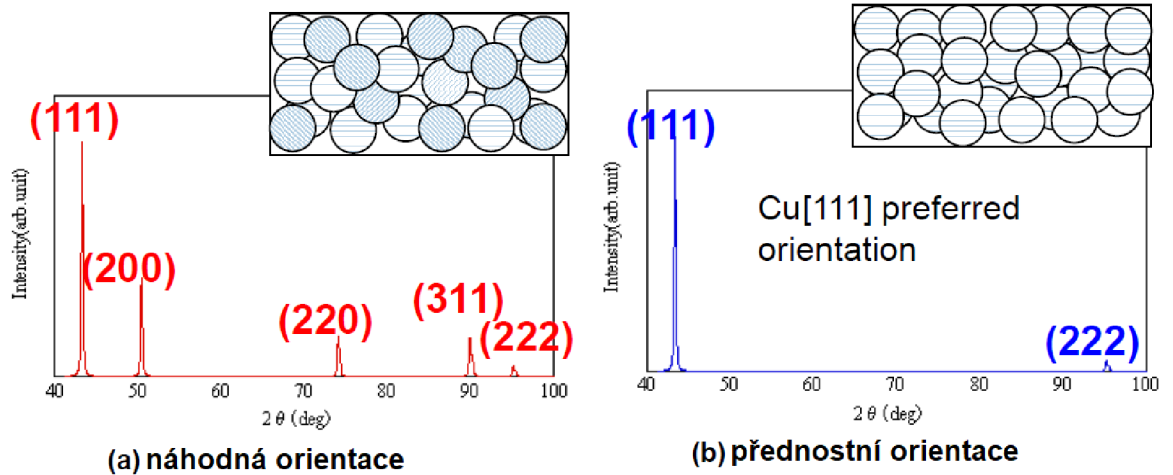
Vzorek materiálu může mít velké krystality, takže mezi nimi se objevují prázdné části – póry. Pórovitost může být vnitřní nebo povrchová, při čemž vnitřní pórovitost se objevuje hlavně kvůli velikosti krystalitů a vnější se může objevit jak kvůli velikosti krystalitů, tak kvůli nesprávné přípravě vzorku (špatná rovinnost, špatné přitlačení). Krystality nejsou v jedné rovině, některé jsou níže ve vzorku, to může mít za následek blokování odražených paprsků, a tedy snížení výsledných maxim.

### 2.b) Přednostní orientace

Polykrystalický materiál se skládá z velkého množství krystalitů, co mají různou orientaci, přičemž prášek připravený do XRD má právě různou orientaci. Může se stát, že větší část polykrystalu má stejnou orientaci, tomu se říká přednostní orientace.

Teorie ideální (nedosažitelné) práškové difrakce počítá s náhodnou orientací nekonečného množství krystalitů, to znamená, že stejná část objemu vzorku by měla být odražená ve všech Braggových úhlech. V reálném světě je nemožné dosáhnout náhodné orientace, protože i kdyby bylo možno dosáhnout nekonečného množství krystalitů, jejich orientace by nebyla náhodná a nějaká preferovaná orientace by se stejně prokázala [14].

Je tudíž na člověku, který chce získat výsledek, aby posoudil, zda výsledný difraktogram je dostatečně reprezentativní a zda přednostní orientace příliš neovlivňuje výsledek.



Obrázek 18 difraktogramy polykrystalu mědi [17]

Množství stejně orientovaných krystalitů se určuje z integrálu intenzity. Každá složka kompozitu totiž vytváří svůj vlastní obraz. Tato informace může být použita pro identifikaci a kvantifikaci fází [17].

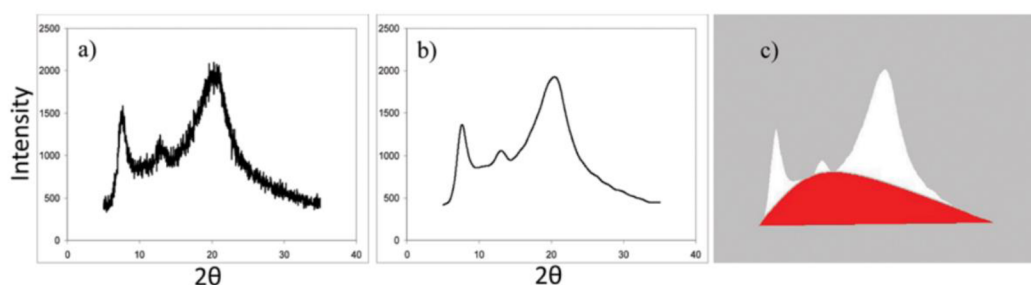
### 3.a) Krystalinita materiálů

Semikrystalická látka může se brát jako dvoufázový systém, který je krystalický a amorfní. Krystalické látky mají ostré intenzity, zatímco amorfní nikoliv. Krystalinita materiálu je brána jako poměr mezi plochou krystalických intenzit k celé ploše intenzit [24]:

$$X_{cr} = 100 \cdot \frac{I_c}{I_c + I_a} [\%] \quad (1.3)$$

Kde  $X_{cr}$  je relativní krystalinita,  $I_c$  je integrál krystalických intenzit a  $I_a$  je integrovaná intenzita amorfní fáze.

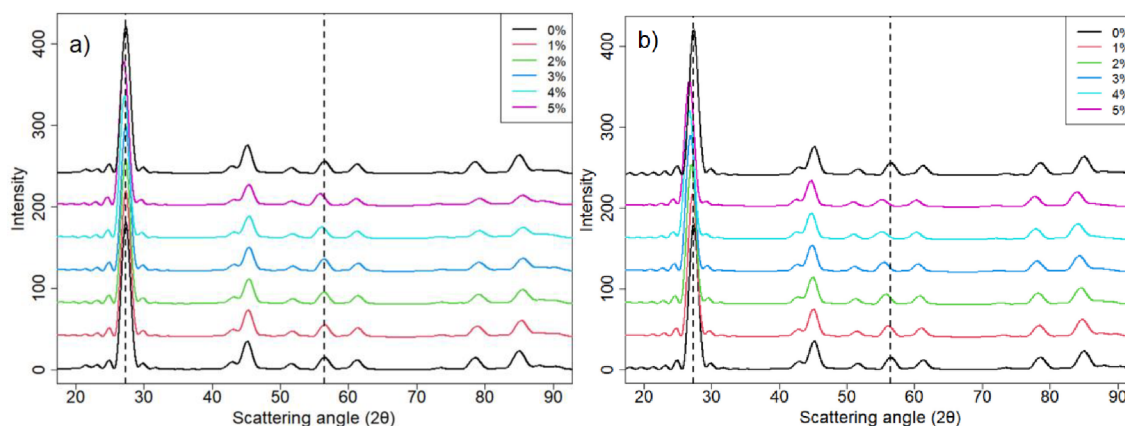




Obrázek 19 a) originální XRD difraktogram, b) vyhlazený pomocí Savitzky-Golayova algoritmu, c) červená část – amorfní složka, bílá část – krystalická složka [24]

### 3.b) Narušení (defekty) krystalické mřížky

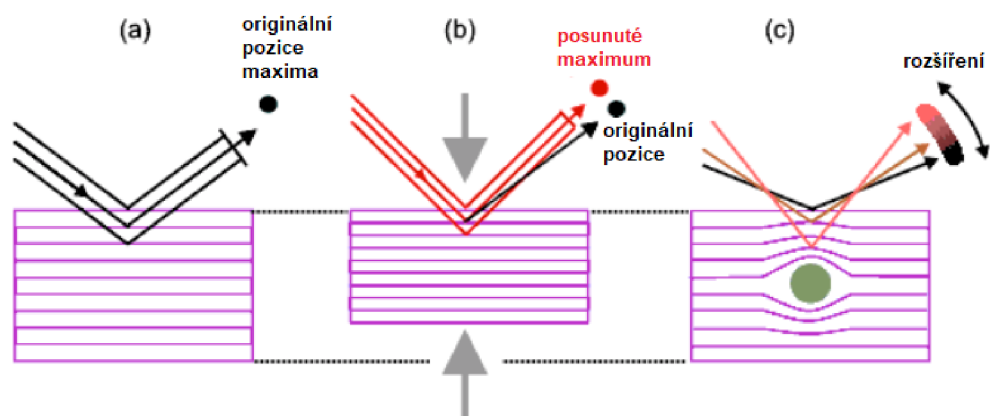
Poruchy struktury mohou být bodové, čárové plošné, nebo objemové. Mezi bodové poruchy patří například vakance, tedy neobsazená místa v krystalické mřížce a intersticiální atomy neboli atomy, které jsou umístěné mimo uzly mřížky, a které ji značně deformují. Mezi další bodové poruchy patří taky záměna atomu mřížky za větší (případně menší) cizí atom. Mezi čárové poruchy patří například hranová dislokace nebo šroubová dislokace [21]. Podle výzkumu z roku 2021 [25], vakance a intersticiály v grafitu mají na výsledný difraktogram jiné vlivy. Zatímco změna množství vakancí mění velikost výsledné intenzity, změna množství intersticiálů výsledné intenzity posouvá (viz obrázek 20).



Obrázek 20 difraktogramy grafitu s různým množstvím a) vakancí, b) intersticiálů [25]

### 3.c) Namáhání krystalické mřížky

Namáhání krystalické mřížky jde ruku v ruce s defekty v ní. Existují dva typy namáhání: homogenní a nehomogenní. Homogenní namáhání stejně jako intersticiál má za následek posunutí maxim a nehomogenní, stejně jako změna velikosti krystalitu nebo vakance, má za následek rozšíření maxim [26].



Obrázek 21 a) nenamáhaný krystalit, b) homogenně namáhaný (stlačovaný) krystalit, c) nehomogenně namáhaný krystalit [26]

### 3.d) Velikost krystalitu – Scherrerova rovnice

Velikost krystalitu lze vypočítat pomocí Scherrerovy rovnice, která pomáhá vypočítat velikosti až do  $0,6 \mu\text{m}$ , přičemž pokud by se použily úhly odrazů záření  $2\theta > 60^\circ$ , tato rovnice je použitelná až do velikosti krystalitů  $1 \mu\text{m}$  [27]. Scherrerova rovnice se vypočítá takto:

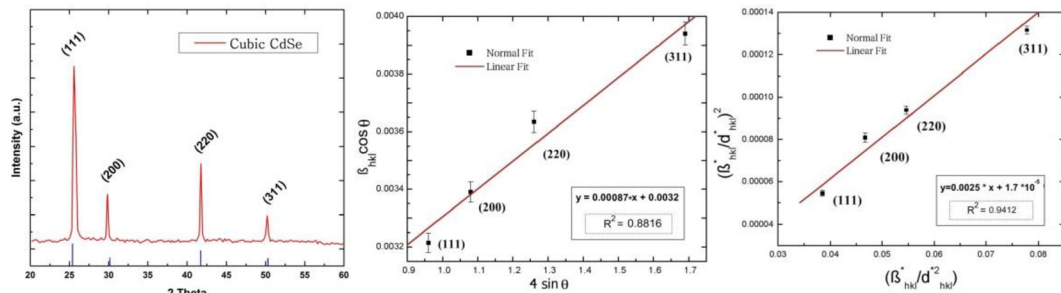
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (1.4)$$

Kde  $D$  je velikost krystalitů,  $\lambda$  je vlnová délka záření, FWHM (full width at half-maximum) je šířka maxima změřená v polovině jeho výšky v radiánech (nepřímě úměrná velikosti krystalitů),  $\theta$  je Braggův úhel a  $K$  je Scherrerova konstanta (konstanta proporcionality), která je v rozmezí  $0,68$  až  $2,08$ , přičemž nejčastěji se používá  $0,9$  (konstanta pro sférické krystaly s kubickou symetrií). Jak už z rovnice vyplývá, při nekonečně velkém krystalitu je dané difrakční maximum nekonečně vysoké a nekonečně úzké.

## 3.2 Rozlišení mezi velikostí krystalitu a namáháním

Na tvar (šířku) maxima mají vliv jak velikost krystalitů, tak i vnitřní namáhání. Může se stát, že při výpočtu velikosti krystalitu pomocí Scherrerovy rovnice dojde k nesprávnému výsledku právě z důvodu vnitřního namáhání nebo protože jsou dvě maxima blízko sebe a přístroj je zaznamená jako jedno maximum. Existují proto metody, které se snaží tyto vlivy od sebe rozlišit. Mezi jedny z nejpoužívanějších metod patří například Halder-Wagnerova nebo Hallova metoda.

Jedná se o metody, které stanovují velikost krystalitů a namáhání (microstrains) z šířky maxim FWHM ( $\beta$ ), vyhodnocených po Rietveldově analýze. Zatímco rozšiřování maxim způsobených velikostí krystalitu má závislost  $1/\cos\theta$ , rozšiřování maxim způsobených namáháním má závislost  $\tan\theta$ . Díky této odlišnosti je možno tyto dva jevy rozlišit na širokém rozsahu  $2\theta$ . Hallova metoda využívá v grafu závislosti  $\beta\cos\theta$  na  $\sin\theta$ . Z každého maxima se tak vypočítá a následně umístí na správné místo v grafu, výsledný shluk bodů se proloží lineární čarou  $y = ax + \frac{k\lambda}{D}$ , kde  $k$  je Scherrerova konstanta,  $\lambda$  je vlnová délka záření, a  $D$  je velikost krystalitu. Nachýlení této čáry udává namáhání a její průsečík s osou  $y$  ( $x=0$ ) udává velikost krystalitů. Halder-Wagnerova metoda využívá závislosti  $(\beta/\tan\theta)^2$  na  $\beta/(\tan\theta \sin\theta)$ . Stejně jak u Hallovy metody se i v Halder-Wagnerově metodě vypočítá a vloží výsledky do grafu. Na rozdíl od Hallovy metody se ale ze sklonu lineární čáry, kterou byly proloženy výsledné body, určuje velikost krystalitu a z průsečíku s osou  $y$  se určuje namáhání. [28] [29]



Obrázek 22 Zleva difraktogram nanočástic CdSe, grafy Hallovy metody a Halder-Wagnerovy metody s proloženými lineárními čarami [28]

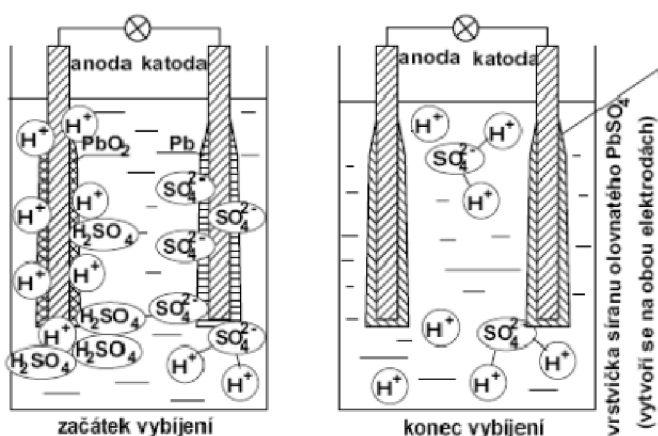
## 4. AKUMULÁTORY

V této kapitole jsou popsány dva druhy akumulátorů a jejich možné způsoby degradace. Olověný akumulátor byl zvolen, protože se jedná o nejstarší typ elektrochemického akumulátoru a Li-ion akumulátor byl zvolen, protože se v dnešní době stává stále více rozšířený.

### 4.1 Olověné akumulátory

#### 4.1.1 Složení a princip činnosti

Při ponoření dvou olověných destiček do zředěné kyseliny sírové (destilovanou vodou), dochází k disociaci kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na anionty:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  a kationty  $\text{H}^+$ . Z olověných destiček se začnou uvolňovat kationty olova ( $\text{Pb}^{2+}$ ), čímž destičky získávají záporný náboj. V blízkosti destiček se sloučí  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  v  $\text{PbSO}_4$ , jehož vrstva se objeví na obou destičkách. Elektrické napětí tohoto článku je nulové, pro nabití je třeba připojit zdroj stejnosměrného napětí, který rozpohybuje kationty k destičce záporné polarity (katodě) a anionty ke kladné (anodě). Při běžném provozu nedochází ke ztrátě kyseliny sírové, nanejvýš je třeba přilévat destilovanou vodu. Výsledný náboj je 2 až 2,2V, proto se většinou tyto akumulátory zapojují do série nebo paralelně [28].



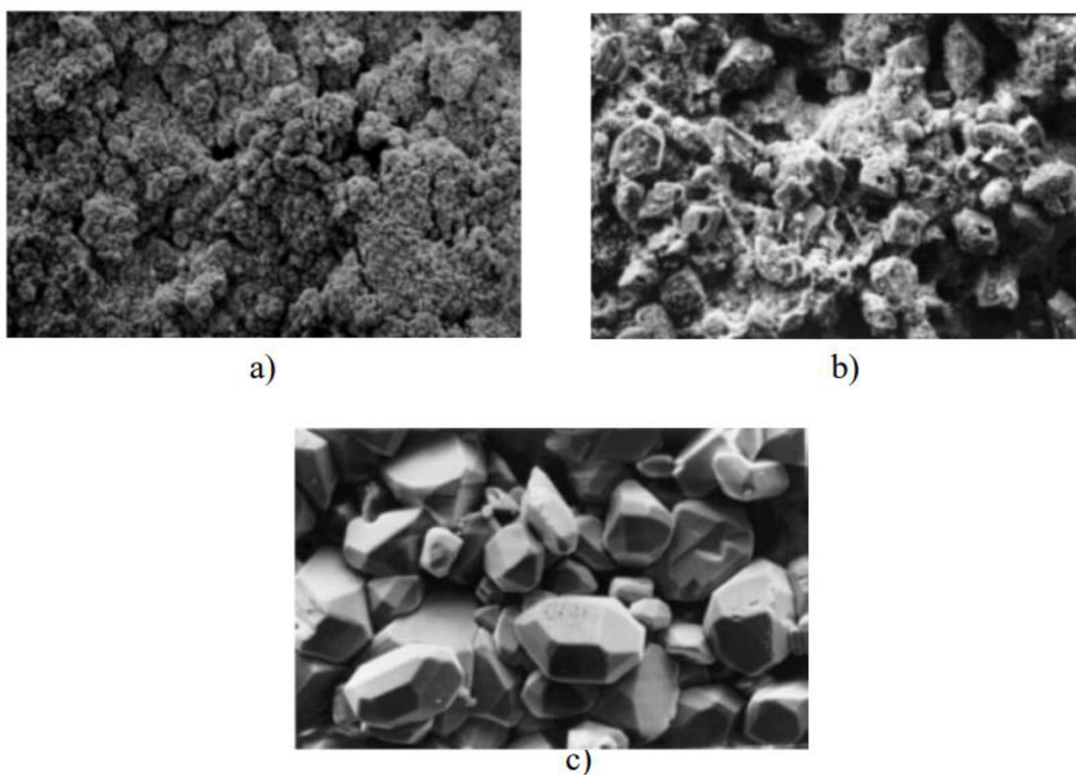
Obrázek 23 Jevy v olověném akumulátoru [29]

#### 4.1.2 Životnost a degradace

Životnost akumulátorů je dána konstrukcí a provozními podmínkami (teplota, způsob nabíjení, provoz atd.) Mechanismy degradace mohou být mezi sebou provázané. Dle způsobu využití akumulátorů dochází k převážení určitého druhu degradace. U startovacích akumulátorů často dochází k rozpadu nosné mřížky, zatímco u bezúdržbových akumulátorů dochází k sulfataci záporné elektrody. Kapacita kladné elektrody dosahuje maxima své kapacity v 1/3 až 1/2 životnosti, potom už pozvolně klesá. Jako konec životnosti se myslí pokles kapacity pod 80% maximální kapacity.

Životnost může být zkrácena: přebíjením a hlubokým vybíjením, použitím velkých proudů pro nabíjení, vysokou provozní teplotou, poklesem hladiny anebo velkou hustotou elektrolytu [28].

Za normálních podmínek dochází při vybíjení k vratné sulfataci (tvorba síranu olovnatého  $PbSO_4$  na elektrodách), to znamená, že vzniklé krystaly síranu olovnatého se při nabíjení rozkládají na původní aktivní materiály elektrod a kyseliny sírové. Při chybách (zkracujících životnost popsaných o odstavci výše) může dojít k nevratné sulfataci, tedy že (přednostně) na již vzniklých krystalech narostou další krystaly síranu, což má za následek ucpávání pórů elektrod (snižuje aktivní plochu elektrod – snížení kapacity) a zároveň zvyšuje vnitřní odpor.



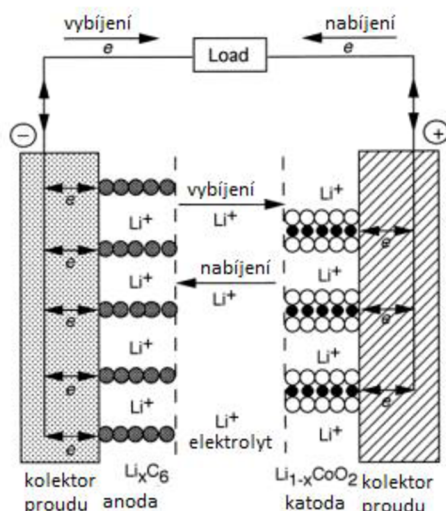
Obrázek 24 Povrch aktivních hmot na elektrodě, zvětšeno 550x: a) bez sulfatace, b) se začínající sulfatací c) s masívní sulfatací [30].

## 4.2 Li-ion akumulátory

### 4.2.1 Složení a princip činnosti

Li-ion článek je složen ze separátoru, elektrolytu a dvou elektrod, jejichž složení udává charakteristické vlastnosti akumulátoru. Jako katodový materiál se nejčastěji používají  $LiCoO_2$ , případně  $LiFePO_4$  nebo  $LiMn_2O_4$ , zatímco jako anodový materiál se nejčastěji používá grafit ( $Li_xC_6$ ) nebo Lithium titan oxid [31]. Kdysi se zamýšlelo, že anodový

materiál bude tvořený z lithia (kovu), ale to mělo problémy (koroze Li elektrolytem, vytváření dendritů způsobovalo zkraty, vysoká reaktivnost se vzduchem a vlhkostí), proto se jako anody využívají látky na bázi uhlíku, takže lithium se v akumulátorech nachází ve formě iontů. Elektrolyt musí být dobrý izolátor, ale dobře vodit ionty, v tekutých elektrolytech se používají různé druhy lithných solí společně s rozpouštědly [32].



Obrázek 25 Vybíjecí proces Li-ion článku [32]

Při nabíjení a vybíjení Li-ion akumulátorů probíhají tzv. interkalační procesy, tedy ionty  $\text{Li}^+$  putují mezi katodou a anodou, aniž by se změnila jejich struktura (ať už makroskopická nebo mikroskopická), při nabíjení putují ionty z katody do anody a při vybíjení naopak. Při obou dějích by měly být vlastnosti elektrolytu nezměněny [31].

#### 4.2.2 Životnost a degradace

Degradace baterií může být pozorována ve formě ztráty kapacity nebo ve formě ztráty výkonu. Mezi hlavní příčiny degradace patří: depozice Li, rozložení elektrolytu, rozpuštění aktivní složky, změna fází v materiálu elektrod, nebo pasivní vrstva vytvořená na elektrodách [32]. Ztráta aktivní složky se může projevovat jak na katodě, tak i na anodě, což má za následek nižší množství materiálu použitelného pro elektrochemickou reakci. Zvýšení odporu může způsobovat zpomalení přesunu nosičů, což může být způsobeno degradací vodivých cest v článku, například koroze kolektoru proudu, nebo kvůli tomu, že elektrody nereagují s ionty jako na začátku životnosti. To může být způsobeno blokáci pórů pasivní vrstvou. Pasivní vrstva může vzniknout tak, že elektrolyt dojde do kontaktu s elektrovedivou vrstvou elektrody, tím dojde k rozložení elektrolytu (což vede ke ztrátě elektrolytu) a růstu jeho částí na elektrodách (při prvním cyklování se kvůli tomu sníží kapacita článku o 10 %, a postupně narůstá proporcionálně k odmocnině času) [33].



## **5. SYNTÉZA ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ**

Účinnost elektrodových materiálů se odvíjí ne jenom od chemického složení elektrod, ale i od jejich mikrostruktury. Proto je volba správné syntézy důležitým krokem výroby. Mezi nejčastější druhy syntéz patří například solid-state, precipitační nebo spray-dry syntéza. [34]

### **5.1 Solid-state syntéza**

Neboli taky nazývána metoda pevné fáze, je metoda, kde se prekurzory promísí a případně pomelou v kulovém mlýnu. Časy mísení mohou být až desítky hodin a mohou se lišit podle tvrdosti nebo zrnitosti prekurzorů. Případně se mletí prekurzorů může provést za použití rozpouštědel, které se následně odpaří. Nevýhodou je špatná kontrola růstu částic, nehomogenita materiálu a potřeba vysokých teplot při sintrování. [35]

### **5.2 Precipitační syntéza**

Metoda precipitační syntézy využívá chemické reakce při sloučení roztoků prekurzoru. Prekurzory se sloučí za určité teploty a pomocí míchání se zaručí co největší nárůst sloučenin nerozpustitelných v rozpouštědlech. Tato suspenze se míchá po danou dobu. Následně se výsledná suspenze vyfiltruje a pevné látky se nechají vysušit. [36]

### **5.3 Spray-dry syntéza**

Mikrostruktura elektrody ovlivňuje elektrochemické vlastnosti baterií. Určuje také specifický povrch, který je v kontaktu s elektrolytem s účinky na kinetiku a stabilitu cyklu. Mikrostruktura má vliv na účinnost balení a tím i na hustotu energie (poměr energie k objemu) baterie. Spray-dry syntéza je vhodná ať už z hlediska opakovatelnosti nebo hlediska zvětšování množství (z laboratorního gramového množství na velkovýrobu). [34]

#### **5.3.1 Spray-dry metoda roztoku**

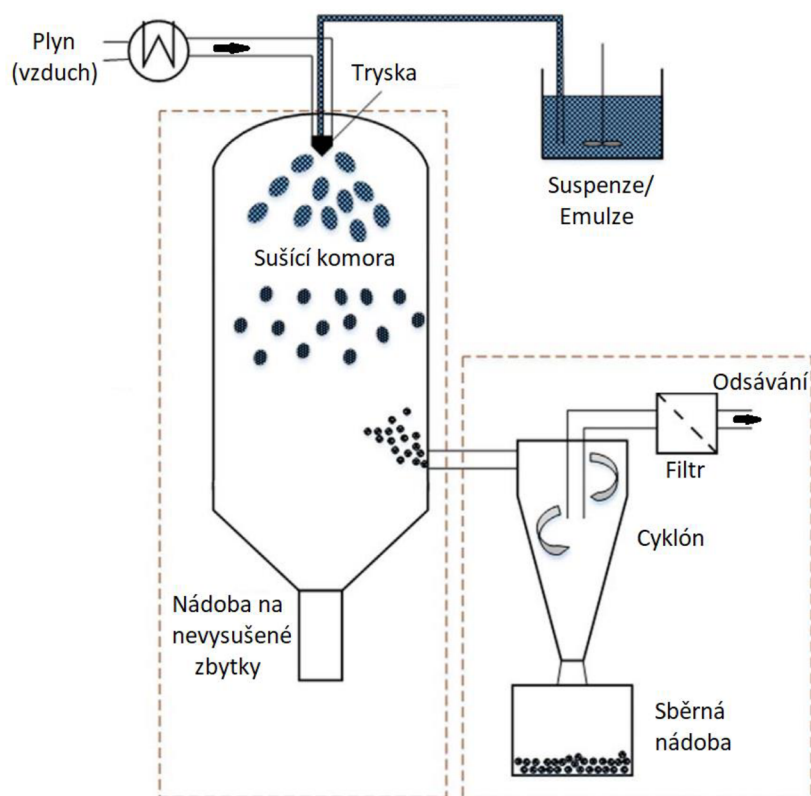
Do přístroje na spray-drying se tryskou rozprašuje roztok nebo suspenze a pomocí horkého vzduchu se tekutina (rozpuštědlo) odpaří, vytvářejíc tím suchý prášek. Výsledek je závislý nejenom na složení, ale i na teplotě při sušení a koncentraci roztoku. Pro získávání většího množství stačí rozprašovat větší množství po delší dobu.

Nejpoužívanějším rozpouštědlem (tekutým médiem) je voda (je levná a netoxická), případně alkohol čistý anebo rozředěný vodou. Při výběru média se hlavně hledí na kritéria odpaření jako jsou například: teplota, rozpustnost reaktantů a recyklovatelnost. Dalším důležitým bodem k zamyšlení je při připravování roztoku to, že všechny látky kromě odpařitelných zůstanou ve výsledném prášku.

S ohledem na to lze vodné roztoky připravit přidáním solí rozpustných ve vodě nebo přidáním levnějších, ale méně rozpustných prekurzorů (sloučenin, které se podílí na chemické reakci, které vytváří jinou sloučeninu). V prvním případě se pro kationty používají nejčastěji dusičnany nebo octany a pro anionty zásadité soli, hlavně kvůli jejich nízkým teplotám rozkladu. V druhém případě se nejčastěji užívá tekutých kyselin.

V případě kyselin pevných skupenství se může stát, že pH klesne příliš nízkou, takže může poškodit zařízení, proto se často využívá rozpuštění v mírnějších kyselinách jako kyselina citrónová nebo octová, případně se může použít zásada bez volných kationtů (roztok amoniaku).

Při vytváření roztoku je nutné brát zřetel na to, že není nejlepší mít koncentraci roztoku co nejvyšší, naopak se může stát, že se z roztoku stane gel, který ucpe trysku. Kromě toho koncentrace ovlivňuje i morfologii výsledného prášku (větší kapičky, které po usušení mohou zůstat veliké, nebo popřípadě prasknout). [34]



Obrázek 26 Vzhled často používaného zařízení pro spray-dry syntézu [37]



## 5.4 Kalcinace

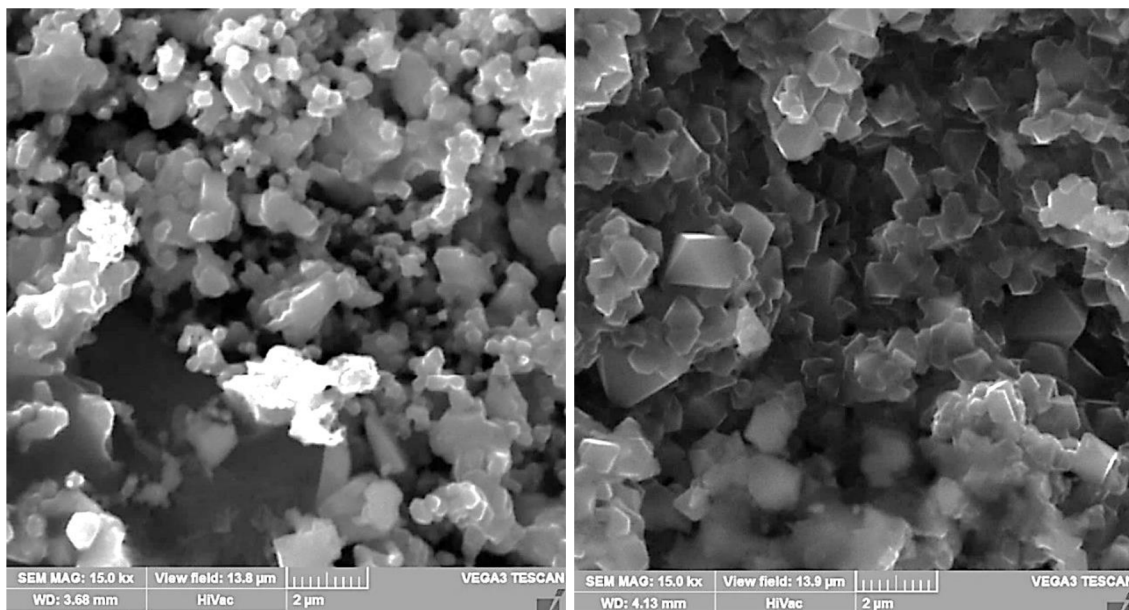
Kalcinace je proces zahřívání pevných látek na vysokou teplotu za účelem odstranění těkavých látek, oxidace části hmoty nebo změny drobnosti. Typickým příkladem je výroba vápna z vápence, kde vápenec je přiveden na vysokou teplotu, aby vyprchal oxid uhličitý, čímž vznikne vápno ve velmi drobném stavu. [38]

Vlastnosti (elektrochemické) katodových materiálů se odvíjí od několika faktorů, mezi ně třeba patří: velikost částic, možná kontaminace, morfologie částic, mikrostruktura a další. Mikrostruktura katody se může pozměnit pomocí vhodného výběru základních materiálů nebo vhodnou přípravou prášku (např.: spray-dry). Lithiový kovový oxid (např.:  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) je smíšený krystal tvořený oxidem lithia a oxidy jiných kovů. Tyto smíšené krystaly se vytvářejí za vysokých teplot (typicky 800 až 1000 °C). Tepelným zpracováním základních materiálů při teplotách 600 až 800 °C se z nich uvolňuje voda a oxid uhličitý. Zbytek oxidů následně podléhá fyzikálním a chemickým změnám.

Tyto změny zpravidla probíhají ve dvou krocích: v prvním kroku se extrahují různé oxidy ze základních materiálů, což může být rychlý proces, stačí se dostat na požadovanou teplotu, a ve druhém kroku se z těchto oxidů vyrobí smíšený krystal. Tento krok může trvat delší dobu, než spolu jednotlivé oxidy difundují. [39]

V tomto kroku se ukazuje výhoda spray-dry syntézy proti například solid-state syntéze. Spray-dry syntéza zaručuje v podstatě dobré promíchání oxidů v hmotě, čímž se značně zkracuje doba potřebná k difuzi oxidů a vytvoření homogenní více prvkové sloučeniny oproti solid-state syntéze, kde se přímo smíchají a pomelou jednotlivé oxidy a každá částice má tak jiné složení.

Článek [40] z roku 2006 používal spray-dry syntézu pro NMC, pro sušení použili 400 °C a pro kalcinaci 750 až 950 °C po dobu 20 hodin. Článek [41] z roku 2018 říká, že ideální teplota pro kalcinaci NMC ( $\text{LiNi}_{0,76}\text{Mn}_{0,14}\text{Co}_{0,10}\text{O}_2$ ) je mezi 750 a 775 °C, kde velikost primárních krystalů se pohybuje mezi 100 a 300 nm. Po překročení této hodnoty se začnou zvětšovat primární krystaly, což má za následek pokles měrné kapacity a začne se zvyšovat velikost namáhání krystalické mřížky. Doba kalcinace byla i u tohoto procesu uvedena 20 hodin.



a)

b)

Obrázek 27 Porovnání velikosti krystalů při teplotách kalcinace a) 600 °C, b) 900 °C

## 6. ÚVODNÍ REALIZOVANÁ MĚŘENÍ

Pro úvodní měření byly zvoleny následující vzorky:

Práškový vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (LNMO) vytvořený v létě 2021 pro vědecký článek [1]

Katodová elektroda s neznámým složením, s největší pravděpodobností obsahující lithium a kyslík (Li, O) a některé z materiálů Mn, Ni, Co, Fe, P

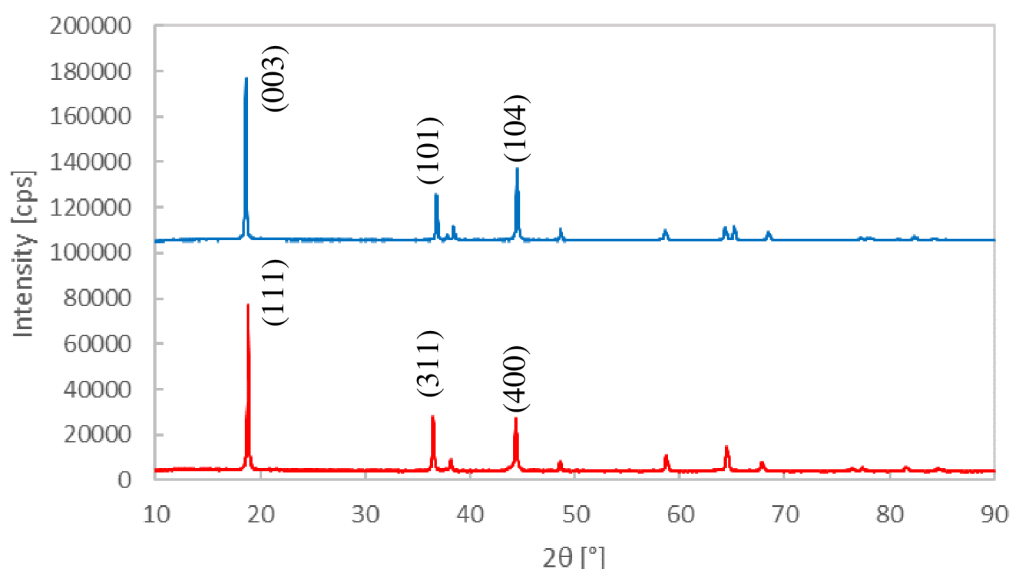
Pro měření pomocí XRD byl zvolen přístroj s měděnou anodou jako zdroj záření.

Tabulka 1 Použité součásti a parametry při měření vzorků

Součást/Parametr	Druh/Hodnota
Anoda	Měděná
Divergenční štěrbin	DS0625 (0,625° horizontálně)
Filtr $k\beta$	Niklový kB030 (0,03 mm)
Rozsah měření	5°-90°
Rychlost měření	5°/min
Krok	0,02°
Výsledná doba měření	cca 18 minut

Analýza spekter naměřených pomocí XRD proběhla v programu PDXL2. Jako první krok se nahrála data a v nich byla označena jednotlivá maxima. Následně se pozice maxim porovnává s hodnotami v databázi, čímž se po vybrání nejbližší shody přiřadí jednotlivá maxima k daným fázím. Na výběr jsou dvě databáze: COD, která je volně dostupná a placená ICDD. Po přiřazení se může případně stáhnout soubor .CIF z internetu (COD databáze) pro ruční přidání nebo odebrání atomů, o kterých jsme si jistí, že materiál obsahuje (neobsahuje). Po přiřazení fází k maximům je další krok Rietveldova analýza pomocí metody WPPF. Výstupem z toho jsou velikosti mřížkových konstant, velikosti krystalitů, hustota, namáhání anebo zastoupení jednotlivých fází (Rietveldova analýza se snaží pomocí matematických vzorců co nejvíc přiblížit námi naměřenému grafu, tedy mít co nejmenší odchylku).

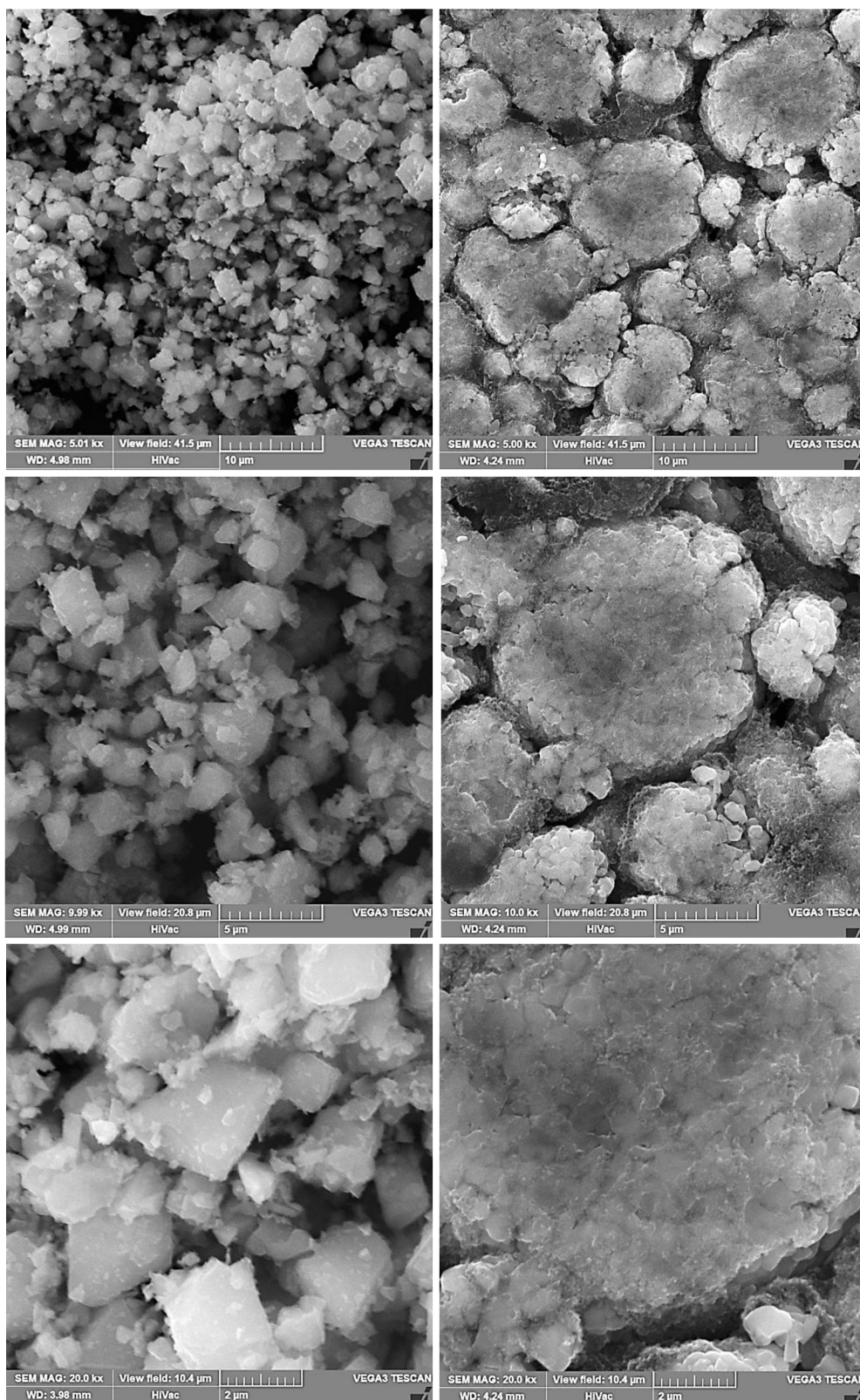
Pro první měření byl zvolen práškový vzorek  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (LNMO), pro druhé měření byl zvolen katodový materiál, který neměl přesně známé složení a oproti prvnímu vzorku již byl na katodě nanesený. I když výsledné difraktogramy vypadaly podobně, přiřazené Millerovy indexy (jednotlivým maximům/fázím) se lišily z důvodů například odlišných Bravaisových mřížek (přiřazených z databáze k výsledkům).



Obrázek 28 Difraktogramy materiálů LCNMO (modře) a LNMO (červeně)

Obrázek 28 zobrazuje ve spodní části počáteční spektrum práškového vzorku. Rietveldova analýza vzorku po přiřazení maxim k fázím v databázi vykazovala odchylku (parametr  $R_{WP}$ ) 5,37%, což je méně než 10%, takže je to dostačující. Elementární buňka se jevila kubická, takže mřížkové konstanty  $a$ ,  $b$ ,  $c$  jsou tedy stejné.

Po změření elektrodového vzorku na katodě přístroj vyhodnotil graf (modře) na obrázku 28. Pro zjištění, jaké materiály může tento vzorek obsahovat, bylo třeba porovnat výsledek s databází ICDD nebo COD. I když byl tento vzorek na hliníkové katodě, program nenašel žádné sloučeniny s hliníkem, které by měly podobné spektrum. Ze všech výsledků z databáze bylo nejvíce podobné spektrum  $\text{LiCo}_{0,333}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{O}_2$  (LCNMO) s monoklinickou elementární buňkou (mřížkové parametry  $a$ ,  $b$  jsou stejné,  $c$  má jinou hodnotu). Po vyhodnocení měření Rietveldovou analýzou vyšla hodnota  $R_{WP}$  (přesnost simulace) 2,67 %, což je větší shoda než u prvního měření.



Obrázek 29 Vlevo prášek LNMO a vpravo katodový materiál LCNMO pod elektronovým mikroskopem, zorné pole (FoV) shora 41,5 μm, 20,8 μm, 10,4 μm

Ze snímků z elektronového mikroskopu na obrázku 29 lze vidět, že velikosti částic práškového materiálu LNMO se pohybují mezi 0,5 a 5  $\mu\text{m}$ . Následná rentgenová spektroskopie v elektronovém mikroskopu potvrdila přibližný poměr částic niklu a manganu 1:3, což odpovídá označení vzorku. Ve vzorku se také našly stopy uhlíku, které ale v difraktogramu nebyly identifikovány, mohlo se tedy jednat o amorfní část, která se objevuje v grafu velice minimálně.

Z obrázku 28, ze snímků na pravé straně nelze s přesností určit velikost částic elektrody, velikost shluků částic naopak se pohybovala mezi 0,5 a 12  $\mu\text{m}$ . Částice byly natisknuty na elektrodu, kvůli tomu nemají na snímcích tvar podobající se elementárním buňkám jako v případě prášku LNMO, ale spíše tvar stlačených shluků. Rentgenová spektroskopie v elektronovém mikroskopu potvrdila přítomnost niklu, manganu a kobaltu, ale jejich poměr se lišil od výsledků v databázi COD. Zatímco v XRD (databázi COD) vykazoval poměr 1:1:1 nejlepší shodu, v spektrometrii vyšel poměr cca 8:1:1 s 8 pro nikl, navíc se opět našly stopy uhlíku.

Tabulka 2 Rozměry elementární buňky materiálu LNMO a LCNMO

Vzorek	Mřížková konstanta a [ $\text{\AA}$ ]	Mřížková konstanta b [ $\text{\AA}$ ]	Mřížková konstanta c [ $\text{\AA}$ ]	Velikost krystalitu [ $\text{\AA}$ ]
LNMO	8,1765	8,1765	8,1765	880,4
LNMO [1]	8,1708	8,1708	8,1708	545,7
LCNMO	2,8602	2,8602	14,2720	974,1

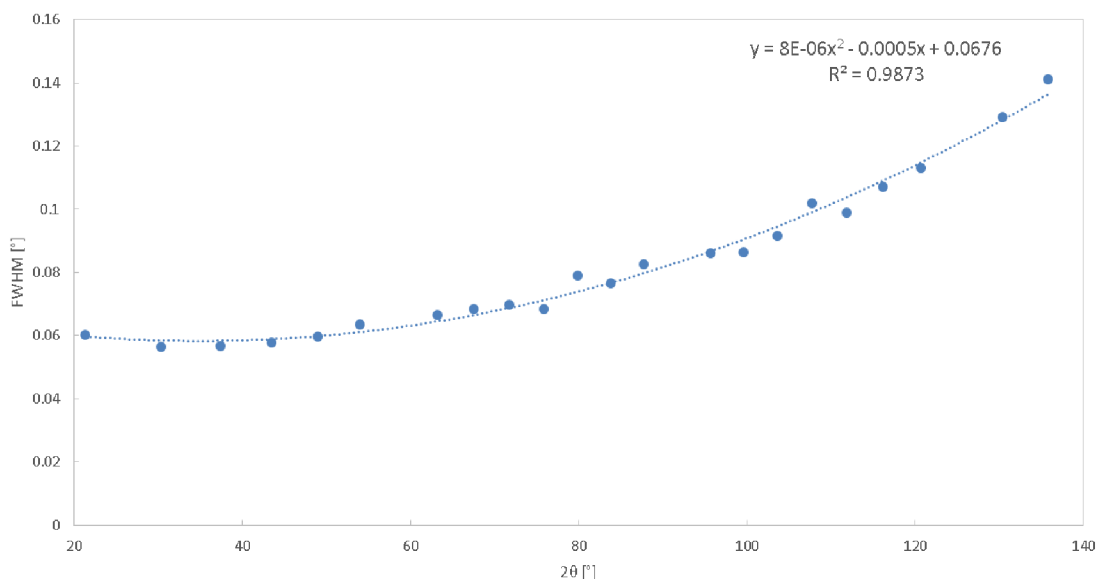
Jelikož program dělá výpočty z více maxim, je na člověku, aby vyfiltroval výsledky, které se odlišují ve velké míře od ostatních (které považuje za nereprezentativní). Může dojít ke špatnému výběru, takže vypočtena velikost krystalitu se může u různých jednotlivců lišit i když se jedná o stejný materiál (zde LNMO).

## 7. KOMPENZACE VÝPOČTU VELIKOSTI KRYSTALITŮ

Výpočty pro velikosti krystalitu pomocí Scherrerovy rovnice počítají s FWHM, pro měření velikosti krystalitu v experimentální části (kapitola 8 a 9) byla použita vertikálně usměřující štěrbinu DS0250. Štěrbiny (slits) ale mají za následek systémové rozšíření difraktogramu. Pro kompenzaci tohoto rozšíření se do programu nahrávají externí standardy, které program implementuje do výpočtů pomocí Halder-Wagnerovy a Hallovy metody. Pro výpočet velikosti pomocí Scherrerovy rovnice se musí zvolit jiný postup. Je třeba si otevřít daný standard a opsat FWHM jednotlivých maxim i s úhly, na kterých se nachází. Tyto hodnoty se následně vynese do grafu, jednotlivé body se následně proloží polynomicou spojnicí trendu (polynomicá byla vybrána z důvodu  $R^2$  bylo nejbližší 1). Pro kompenzaci rozšíření se od změřeného (NMC) FWHM zobrazeného v programu PDXL tato rovnice odečte.

Tabulka 3 Kompenzace rozšíření

Úhel $2\theta$ (x) [°]	FWHM [°]	Rozšíření (y) [°]	Výsledné FWHM [°]	V. FWHM [rad]
44,698	0,2950	0,0456	0,2494	0,0044



Obrázek 30 Graf se spojnicí trendu pro kompenzaci štěrbinu DS0250

## 8. VLIV TEPLoty NA VLASTNOSTI VZORKU

Experimentální část byla prováděna v laboratoři laserového mikroskopu, kde se nachází rentgenový difraktometr Rigaku miniflex 600HR. V této části bylo cílem realizovat komplexní materiálové analýzy vzorků kalcinovaných při různých teplotách a na jejich základě rozhodnout jaká teplota kalcinace je nejvhodnější pro přípravu elektrodoých materiálů NMC vytvořený pomocí spray-dry syntézy.

### 8.1 Příprava materiálu

Elektrodoé materiály NMC byly připraveny metodou spray-dry syntézy. Tyto materiály vytvořila Bc. Hana Hálková, tedy bližší informace o použitých prekurzorech a přípravě je uvedeno v diplomové práci [44].

### 8.2 Postup měření

Měření pomocí rentgenového difraktometru probíhalo u všech teplot při stejných podmínkách. Z důvodů malého množství vzorku, který byl připraven, se muselo použít clony pro zaostření záření dopadajícího na vzorek. Přesně se jednalo o 28,4 mg vzorku NMC se indexem A, přičemž hned po první kalcinaci hmotnost klesla na 11,1 mg. V následujících měřeních (kalcinacích) se rozdíl mezi hmotnostmi (před a po kalcinaci) snižovaly. Poslední měření (kalcinace při 900 °C) se ale realizovalo s hmotností vzorku 1,3 mg, takže šum už byl značně patrný a muselo se využít funkce vyhlazování grafu pro lepší viditelnost.

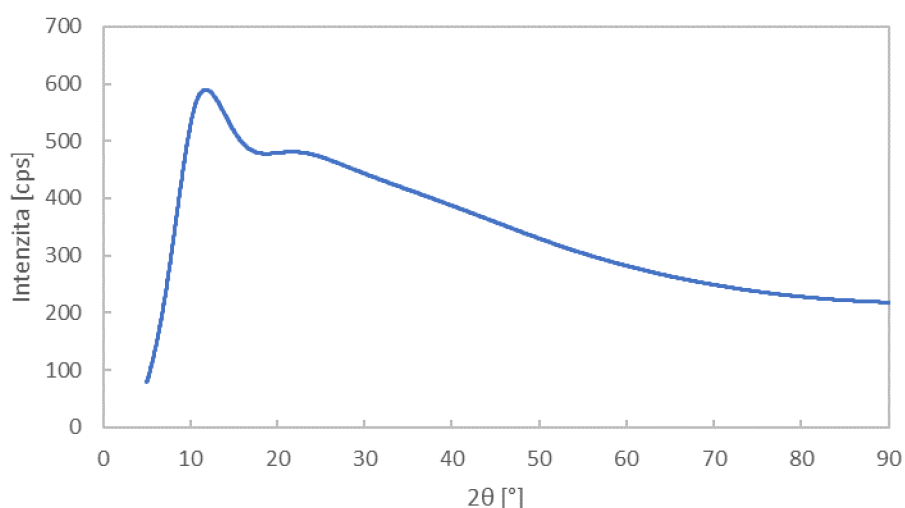
Pro omezení vertikálního rozptylu byla použita divergenční clona DS0250, pro omezení rozptylu záření v horizontálním směru byla použita IHS clona s šířkou 5 mm. Pro odfiltrování záření s nežádoucí vlnovou délkou  $K\beta$  byl použit niklový  $K\beta$  filtr s tloušťkou 0,03 mm.

Měření práškového elektrodoého materiálu bylo provedeno v rozsahu 5° až 100° s krokem 0,02 s rychlostí 1,6°/min. Celková doba měření vycházela na přibližně jednu hodinu.

#### 8.2.1 Úvodní měření připraveného vzorku

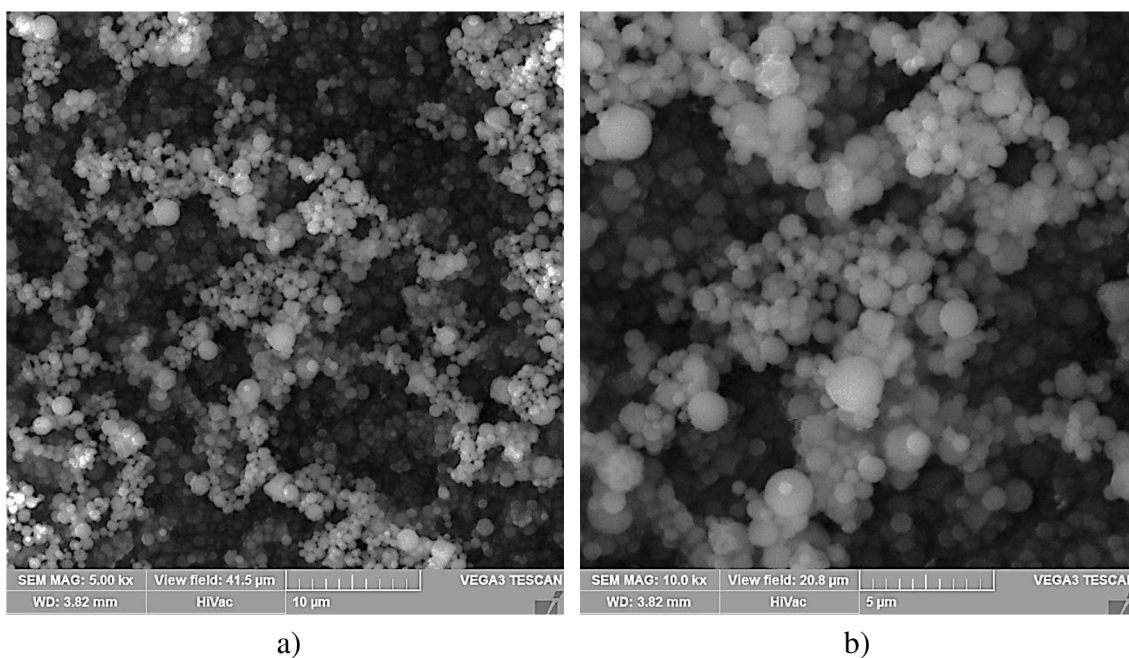
Úvodní měření bylo provedeno pro případnou kontrolu přítomnosti krystalických látek a pro zkoumání změn mezi kalcinovaným, a nekalcinovaným vzorkem. Jednalo se o vzorek NMC (LiMnCoO) s indexem A, který připravila Bc. Hana Hálková za pomoci spray-dry syntézy.





Obrázek 31 Difraktogram vzorku NMC A před kalcinací

Z difraktogramu lze vidět, že vzorek zatím nemá žádná ostrá maxima, znamená to, že je čistě amorfní a žádné krystaly se zatím nevytvořily. Pro růst krystalů se musí provést kalcinace.



Obrázek 32 Kuličky vzorku NMC A vytvořené pomocí spray-dry syntézy, zorné pole:  
a) 41,5  $\mu\text{m}$ , b) 20,8  $\mu\text{m}$

Z obrázku 31 lze vidět, že po rozprášení a vysušení kapiček roztoku připraveného pomocí spray-dry syntézy se velikost kuliček (částic) pohybuje mezi 0,3 a 2  $\mu\text{m}$ . Největší množství částic se pohybuje v rozmezí 0,4 až 0,6  $\mu\text{m}$ .

### 8.2.2 Měření vzorku po určitých teplotních krocích kalcinace

Výběr teplot, při kterých kalcinace probíhala, byl zvolen vedoucím na základě měření vzorku a článků popisujících kalcinaci. Vzorek, který byl použit pro výběr teplot, nebyl zvolen do bakalářské práce, protože jeho množství bylo v desetinách miligramů, a tedy výsledky difraktogramů obsahovaly příliš mnoho šumu. Tento vzorek ale ukázal, že je možno pominout teplotu kalcinace 450 °C. Další kroky mezi teplotami kalcinace se zvyšovaly 50 °C až do teploty 900 °C, což byla nejvyšší teplota kalcinace v článku [41].

Tabulka 4 Teploty kalcinace vzorku NMC A

Číslo měření	Teplota kalcinace [°C]	Doba kalcinace [h]
2	400	2
3	500	2
4	550	2
5	600	2*
6	650	2
7	700	2
8	750	2
9	800	2
10	850	2
11	900	2

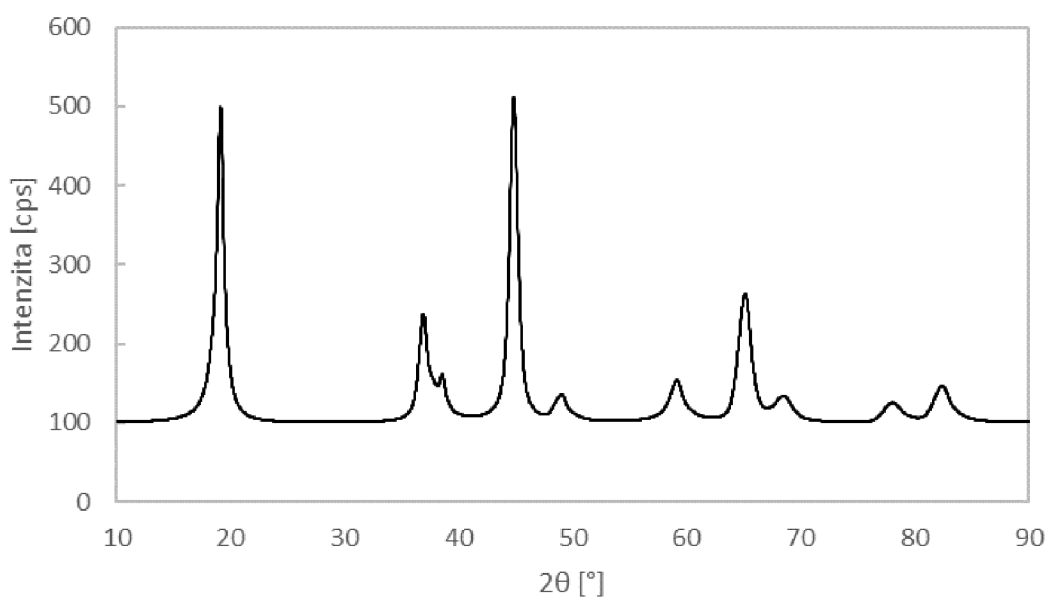
\*chlazení probíhalo přirozeně v peci přes noc

Po každém kroku kalcinace byl vzorek změřen pomocí difraktometru Rigaku miniflex 600 HR a zároveň byla část vzorku odložena na terčík pro optické zkoumání velikosti krystalů pro posouzení ideální teploty kalcinace. Při teplotě kalcinace 600 °C došlo k chybě, takže způsob chladnutí vzorku byl jiný. V ostatních případech byl po uplynutí dvou hodin kalcinace (s případnou nepřesností jednotek minut), vzorek hned vyjmut z pece pro XRD měření. V případě 600 °C byl vzorek (neúmyslně) ponechán v peci přes noc, a tedy chladnutí na pokojovou teplotu neproběhlo v rámci minut, ale v rámci několika hodin v uzavřené peci, která se po dokončení programu vypnula. Kvůli tomuto může nastat velký skok v množství krystalů viditelných na snímcích elektronového mikroskopu.

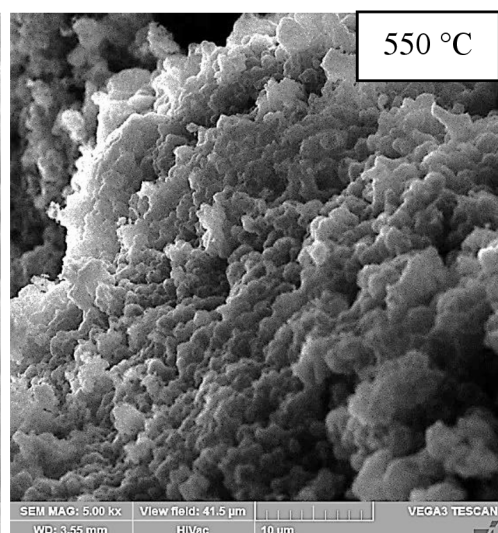
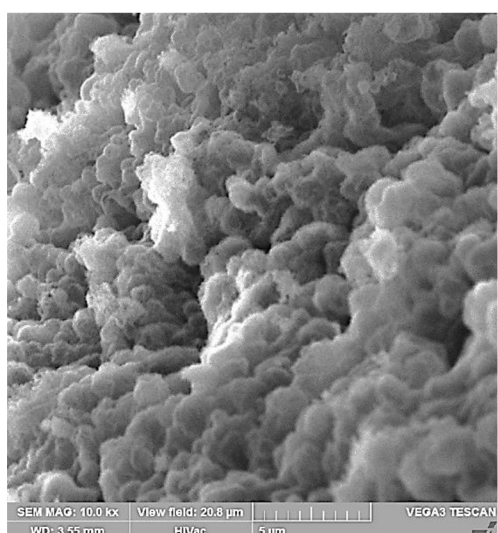
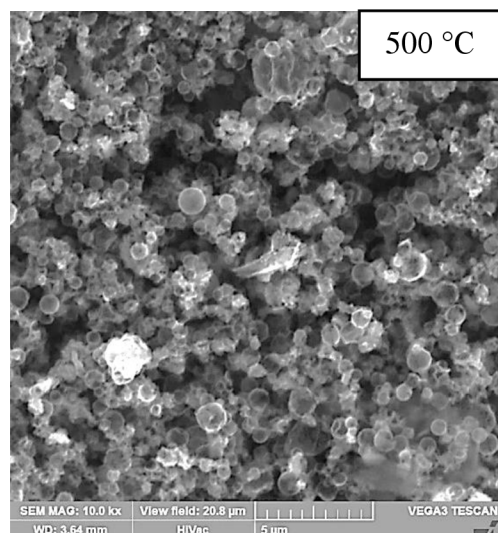
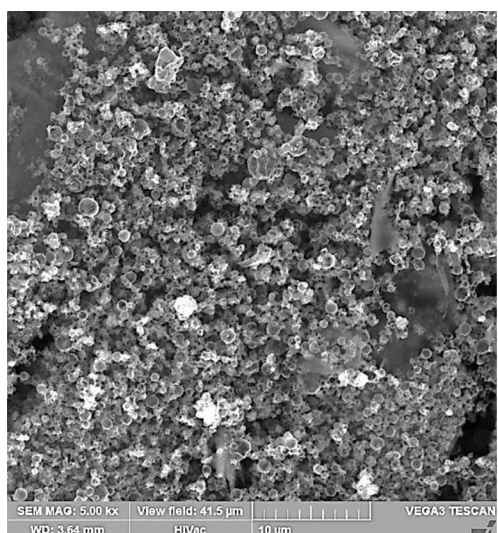
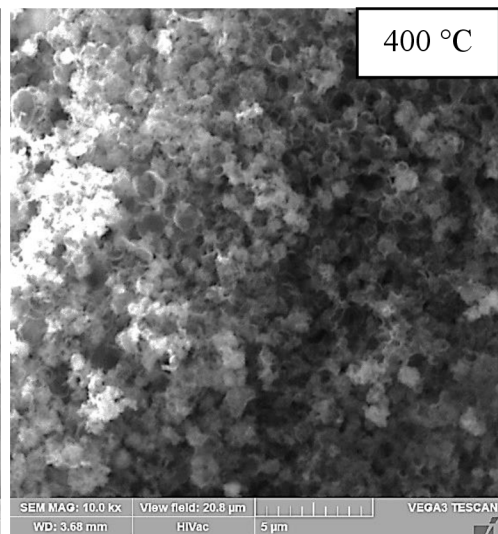
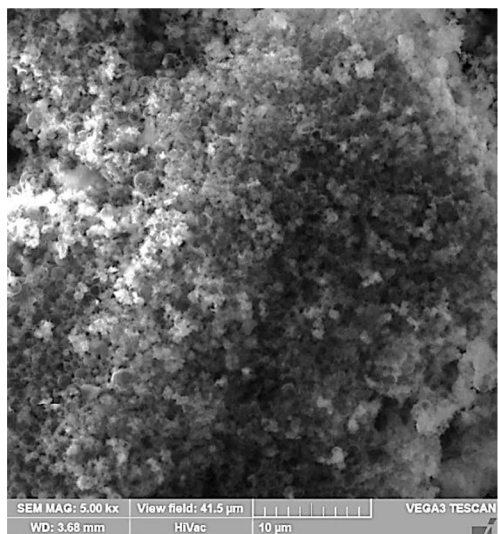
Při první kalcinaci na 400 °C došlo k největší změně hmotnosti, hmotnost se zmenšila o více než polovinu z 28,4 mg na 11,3 mg. Toto mohlo nastat z důvodu vypálení organických látek a odpaření případné vlhkosti. Už při této teplotě se na difraktogramu objevily první viditelná (nejvyšší) maxima. Tato maxima však oproti následujícím teplotám kalcinace byla nízká. Nejvyšší maxima při teplotě kalcinace se pohybovala v úhlech  $2\theta$ :

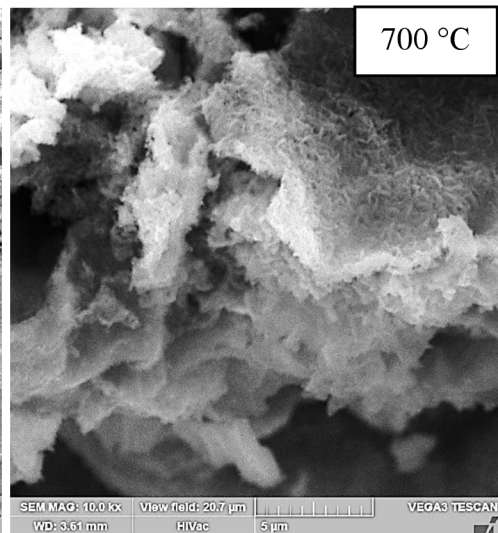
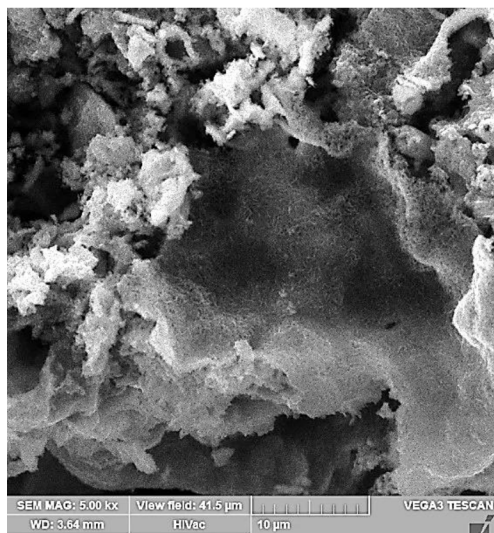
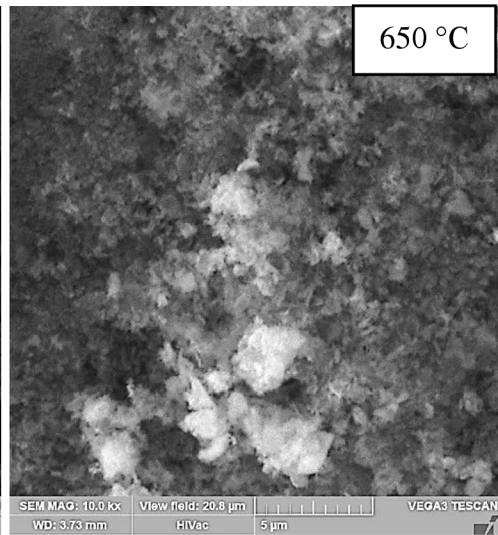
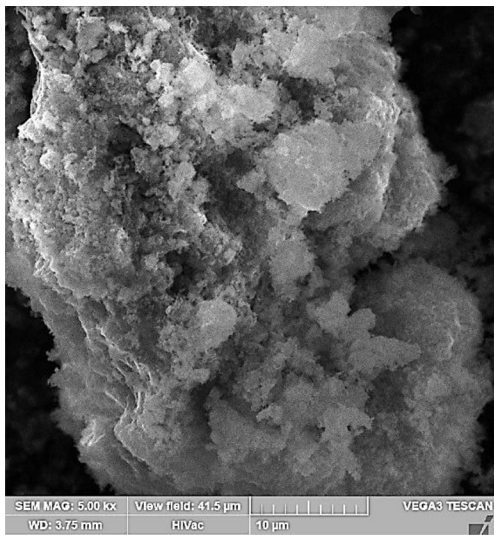
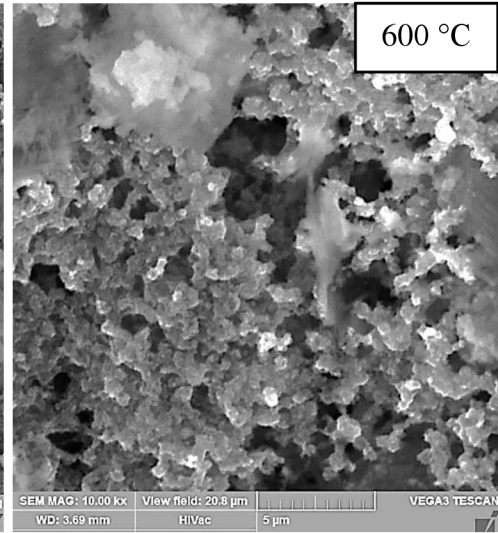
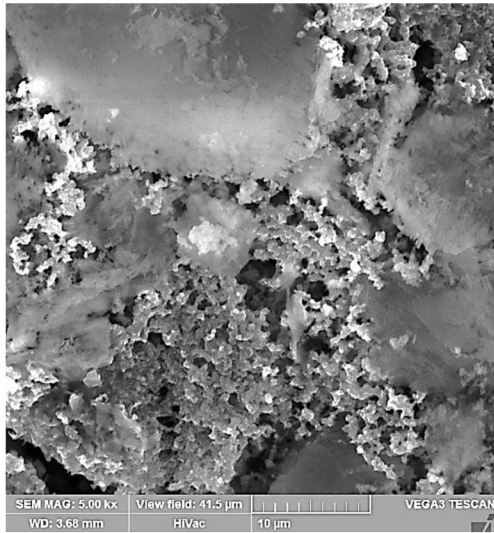
- 19,14°
- 36,92°
- 38,56°
- 44,84°
- 65,14°

Při počítání velikosti krystalitu se počítalo z maxima v úhlu 19,14°, protože jako u jediného maxima se v pozdějších měřeních nerozpadá na více maxim (fází), které jsou v grafu blízko sebe. Podle programu PDXL při použití Halder-Wagnerovy metody vyšlo, že velikost krystalitů je přibližně 57 Å, naopak ze Schererovy rovnice vyšlo, že velikost krystalů je přibližně 118 Å.

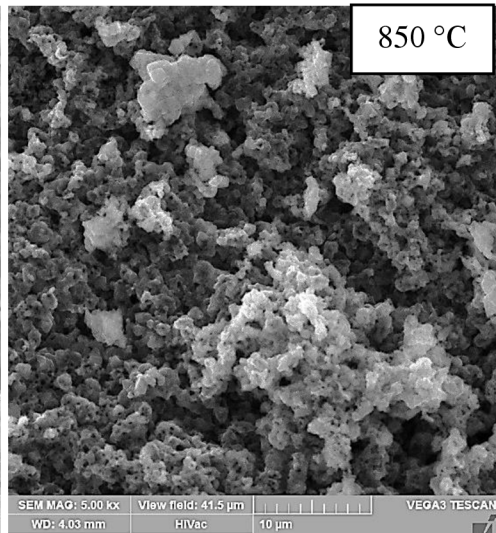
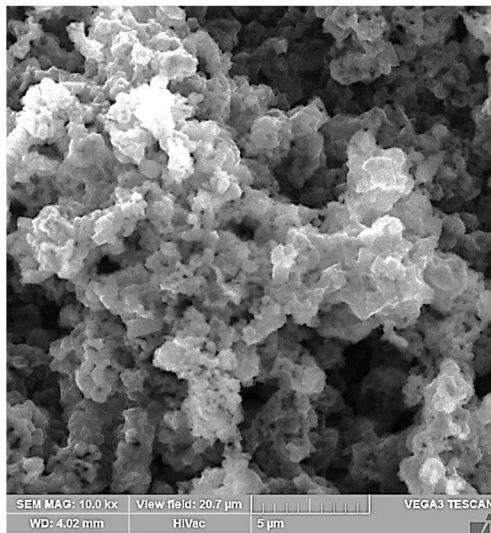
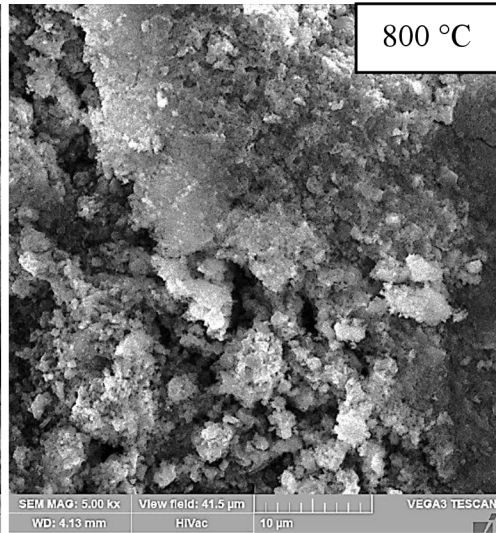
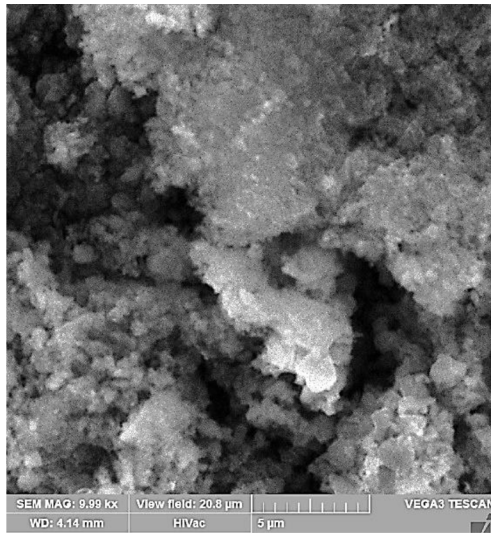
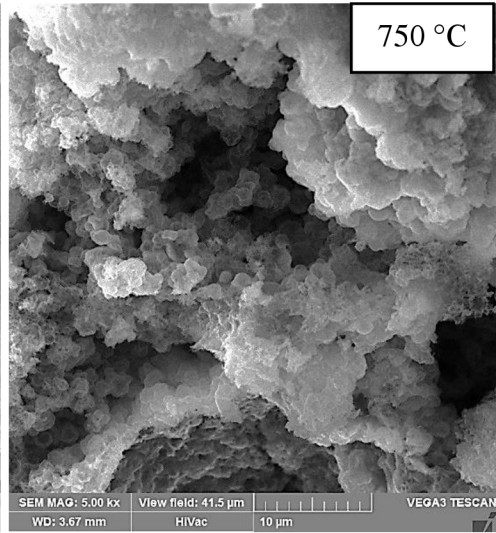
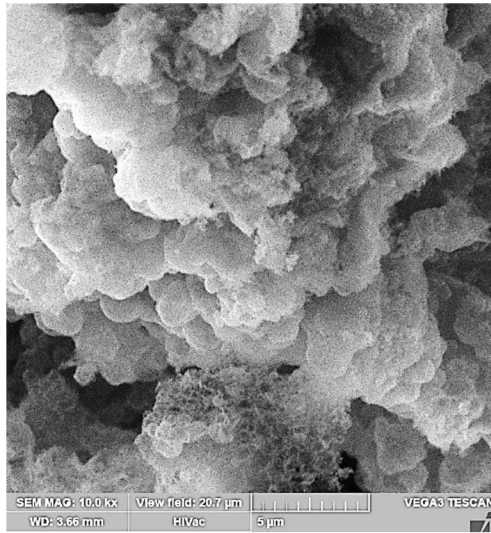


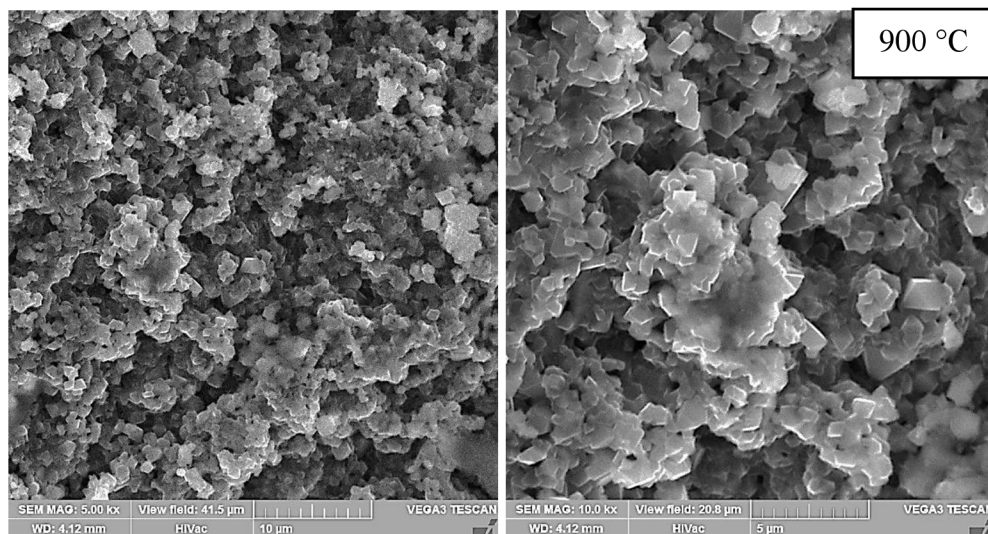
Obrázek 33 Difraktogram vzorku NMC A po dvouhodinové kalcinaci při teplotě 400 °C











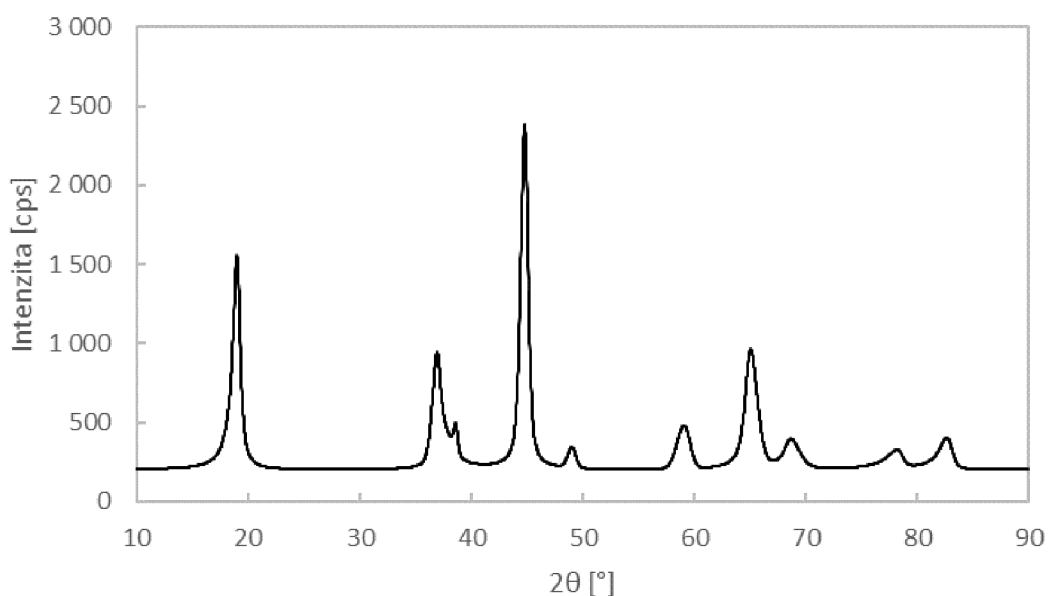
Obrázek 34 Vzorek NMC A po různých stupních kalcinace (udávaných v tabulce 4), od 400 do 900 °C vlevo zorné pole 41,5 µm, vpravo je zorné pole 20,8 µm

Z horního snímku (400 °C) lze vidět, že kalcinace ve 400 °C po dobu dvou hodin pro plné zkrystalování vzorku nestačí. Krystalinitu by šlo určit z difraktogramu z poměru amorfni a krystalické části. Amorfni část ale byla z výsledných difraktogramů odfiltrována, jelikož sledovat krystalické a amorfni části nebylo částí zadání. Na snímku z elektronového mikroskopu lze vidět jak kuličky, které byly výstupem spray-dry syntézy (viditelné na obrázku 32), tak i jiné útvary vykazující známky krystalizace, jejichž difraktogram je na obrázku 33.

Jelikož nebyly očekávány jakostní změny kalcinovaného vzorku, byla teplota 450 °C přeskočena a rovnou se pokračovalo teplotou kalcinace 500 °C.

Při této teplotě se už výrazně zvýšily velikosti jednotlivých intenzit (intenzit), což je nejspíš v důsledku větší krystalinity ve vzorku. Jednotlivá maxima se výrazně neposunula po ose x, mají podobný úhel  $2\theta$  jako po kalcinaci při 400 °C (důvody, proč se mohla jednotlivá maxima mírně lišit, jsou uvedeny v kapitole 3):

- 18,98°
- 36,92°
- 38,60°
- 44,80°
- 65,08°



Obrázek 35 Difraktogram vzorku NMC A po kalcinaci při 500 °C

Při kalcinaci vzorku při 600 °C došlo z mé strany k chybě, takže místo dvou hodin v peci zůstal vzorek v uzavřené pomalu chladnoucí peci přes noc. Připravený materiál měl tak více času se změnit z amorfního na krystalický stav. Rozdíl mezi materiály lze vidět při porovnání mezi snímky v třetí (550 °C) a čtvrté (600 °C) řadě na obrázku 34.

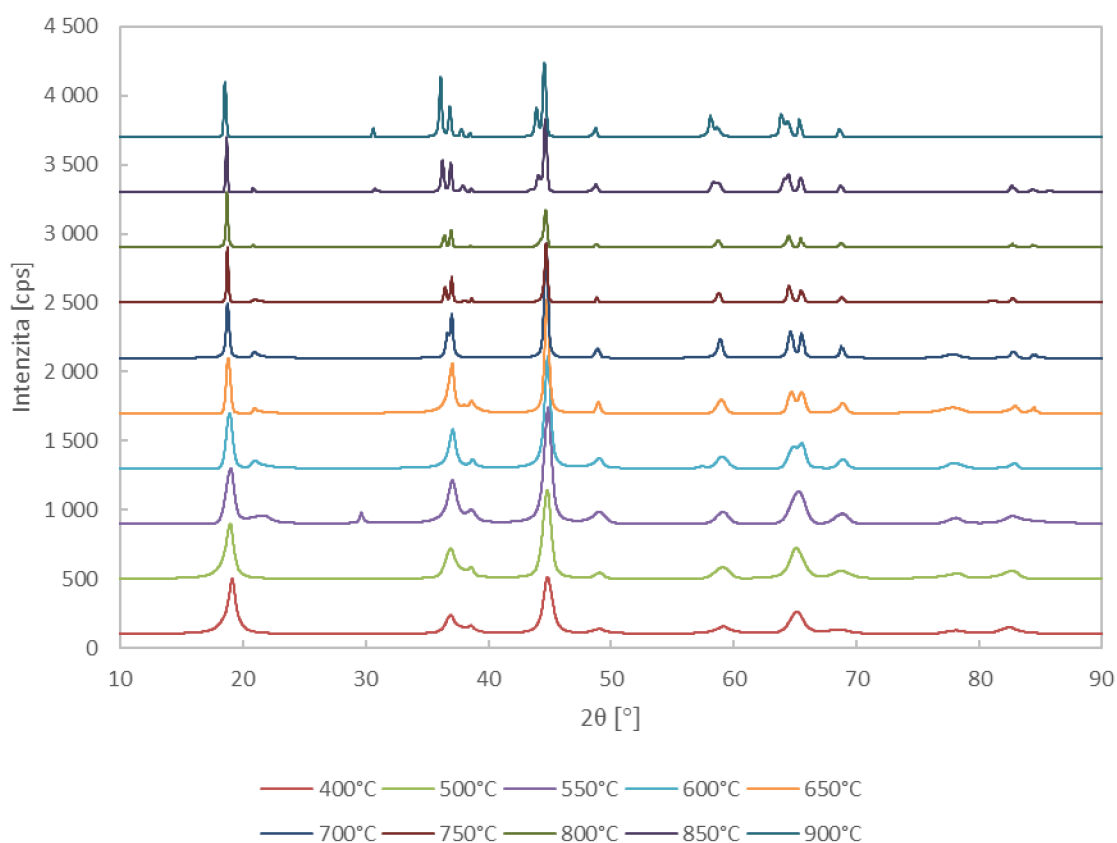
Při teplotě 600 °C už materiál NMC A začíná mít čistě krystalickou podobu pod mikroskopem. Ze snímků mikroskopu vychází, že průměrná velikost krystalů se začíná blížit jejich ideálním rozměrům 100 až 300 nm. Při této teplotě kalcinace se taky poprvé objevil náznak, že by se maximum okolo Braggova úhlu ( $2\theta$ ) 65,12° ve skutečnosti mohlo skládat z více fází blízko sebe (Obrázek 36), jelikož velikost krystalitů byla dostatečně velká pro difraktometr nato, aby program sousední maxima rozpoznal a nesloučil je dohromady.

Při teplotě kalcinace 900 °C vyšlo z Halder-Wagnerovy metody, že průměrná velikost krystalitů je přibližně 346 Å, a navíc se jedná o nejvyšší zkoumanou teplotu v článku [41]. Tedy bylo rozhodnuto, že se nebude pokračovat ve zvyšování teploty kalcinace.



### 8.3 Zkoumání velikosti krystalitů pro další měření

Zkoumání velikosti krystalitu pomocí Schererovy rovnice není v této úloze příliš přesné. Všechna maxima, která dosáhla postačující intenzity se v průběhu zvyšování teploty kalcinace rozpadla na dva nebo více maxim blízko sebe, až na jedno maximum, které se nacházelo v nižším Braggově úhlu  $2\theta$  (okolo úhlu  $19^\circ$ ). Zároveň byly grafy přibližně do úhlu  $30^\circ$  utlumené z důvodu malého množství vzorku, což mělo za následek nesprávné hodnoty pro výpočty.



Obrázek 36 Difraktogram NMC A při různých teplotách kalcinace

Po dosazení do Scherrerovy rovnice (rovnice 1.4) by se výsledky se zvyšující se teplotou měly také zvětšovat. Teoreticky při zvyšující se teplotě se jednotlivá maxima zužují, protože krystaly narůstají. Může se ale stát, že při změně teploty začne narůstat další fáze (maximum) blízko maxima vybraného pro výpočet, takže se ve výsledku viditelné maximum rozšiřuje.

Tabulka 5 Velikost krystalitů vzorku NMC A

Teplota kalcinace [°C]	Scherrerova rovnice [Å]	Halder-Wagnerova metoda [Å]
400	118	57
500	105	58
550	107	75
600	137	93
650	212	108
700	317	123
750	696	189
800	594	291
850	578	246
900	469	347

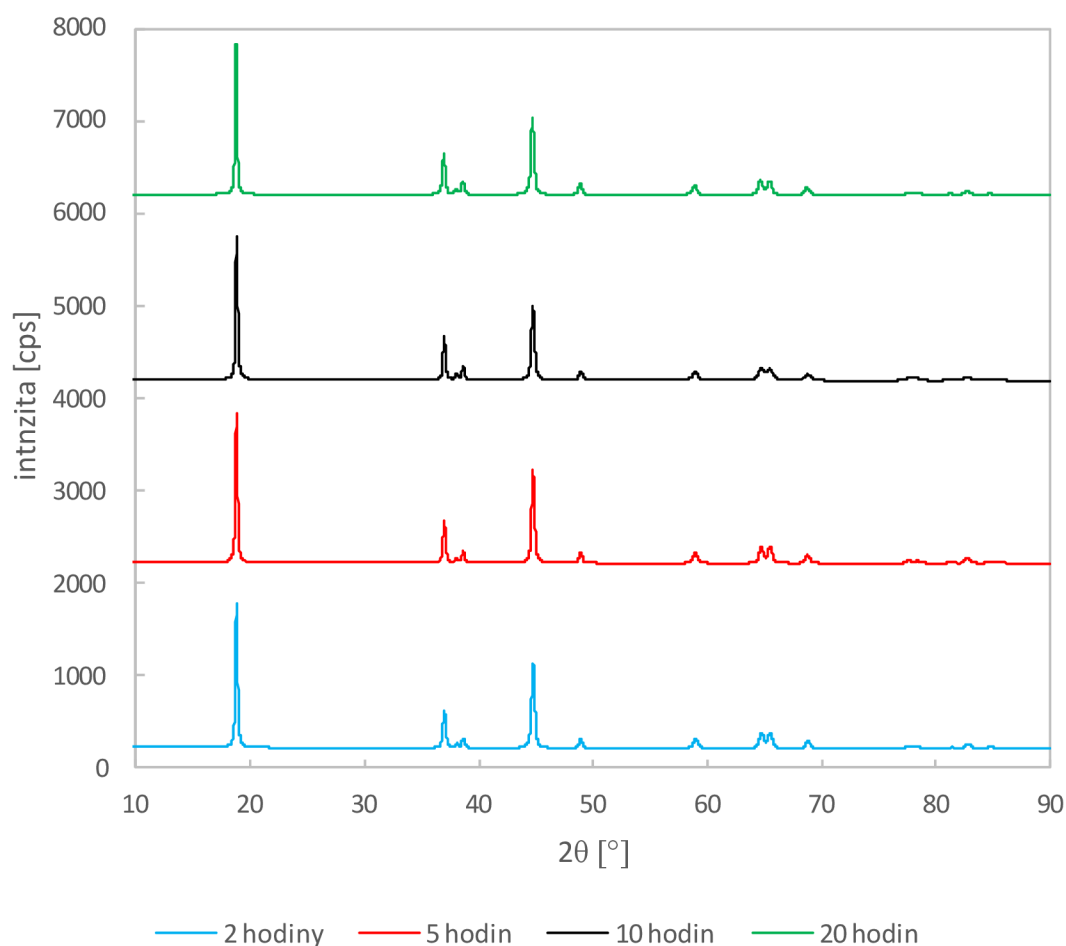
Z tabulky 5 lze vidět, že se rozměry vypočtené a změřené liší. Scherrerova metoda vychází z měření pouze jedné fáze. Oproti tomu Halder-Wagnerova metoda vypočítává velikosti krystalitů z více fází a zároveň odděluje vliv namáhání. Proto se výsledek H-W metody postupně zvětšuje (až na teplotu 800 °C, kde je skok až příliš velký a následující zvětšení je záporné) stejně jako u teoretických předpokladů. Velikost krystalitů vypočtených pomocí Scherrerovy rovnice se zvyšuje až do teploty 750 °C, kde po dosažení této teploty velikost údajně začíná klesat. Z teoretického hlediska není možné, aby se velikost krystalitů začala zmenšovat, takže to je s největší pravděpodobností zapříčiněno růstem další fáze v blízkosti maxima a zvětšování tím FWHM. Po porovnání nejlepších shod se došlo k závěru, že se s největší pravděpodobností jedná o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Podle článku [41] se jedná o spinel s kubickou elementární buňkou, která má horší kapacitní vlastnosti než NMC. Další možností je, že se jedná o  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ , který se používá pro stabilizaci katodového materiálu.

## 9. VLIV DOBY KALCINACE NA VLASTNOSTI VZORKU

Pro správnou přípravu vzorku je nutná ne jenom vhodná syntéza, ale i vhodná teplota a čas kalcinace. V minulé kapitole byla probrána část výběru vhodné teploty kalcinace, zatímco tato kapitola se zaměřuje na posouzení změn materiálu v průběhu různé doby kalcinace.

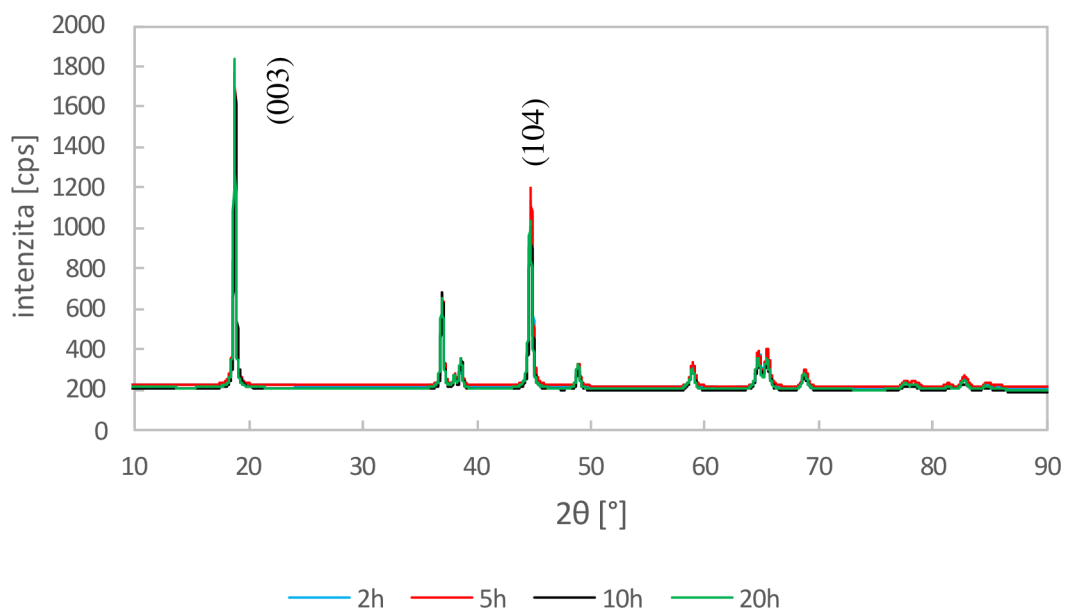
### 9.1 Měření vzorků

Pro měření vlivu doby kalcinace na výsledné parametry vzorku byla z minulé kapitoly vybrána teplota 750 °C. Pro každou kalcinaci při různých teplotách byl zvolen jiný vzorek, a to z důvodů zjištění dalších informací jako je například úbytek hmotnosti. Bližší informace ohledně vzorků a jejich hmotnostních úbytků jsou uvedené v diplomové práci Bc. Hany Hálové.



Obrázek 37 difraktogramy pro vzorky s různou dobou kalcinace

Na první pohled se na difraktogramu při změně doby kalcinace nemění množství maxim (fází). Pro lepší viditelnost byly všechny difraktogramy dány do jednoho grafu. Z obrázku níže lze vidět, že se intenzita maxim od sebe taky značně nemění.

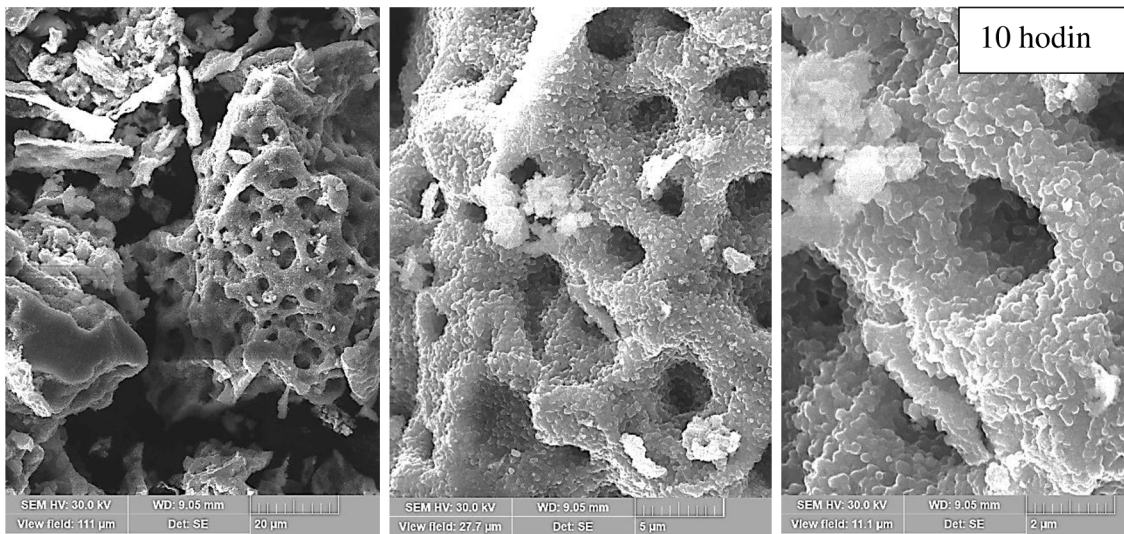
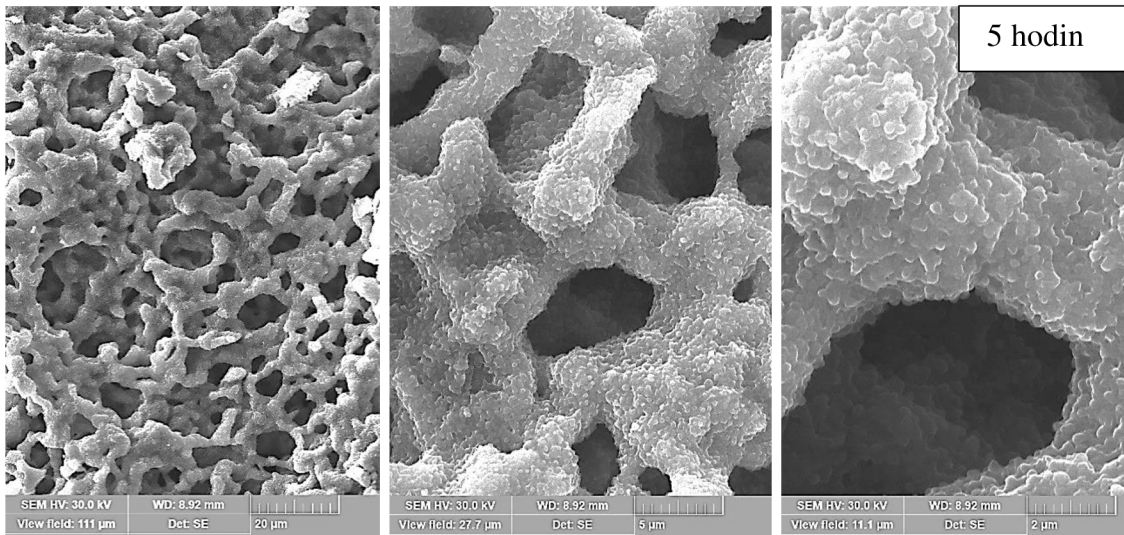
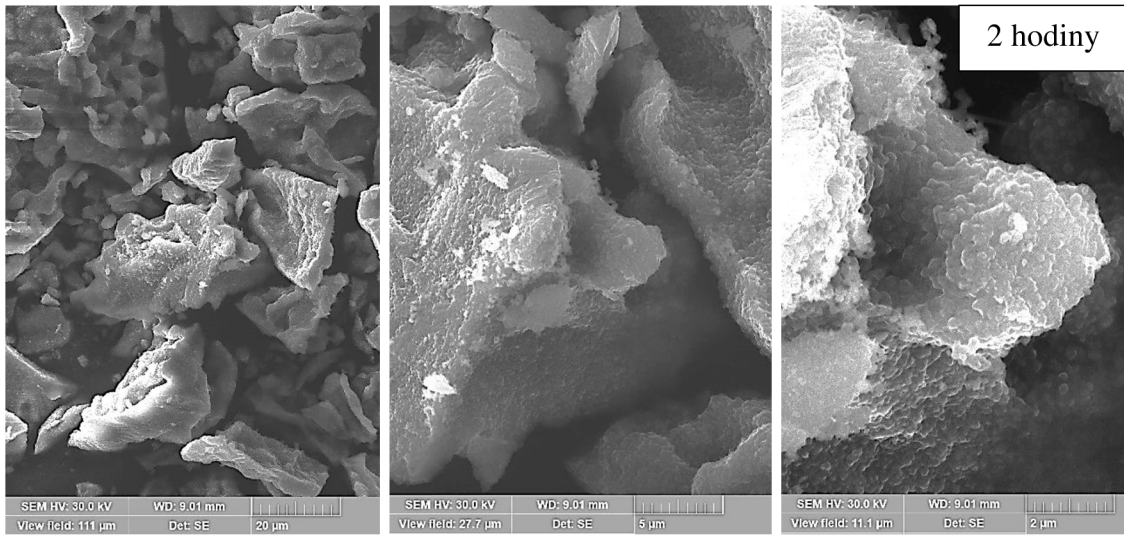


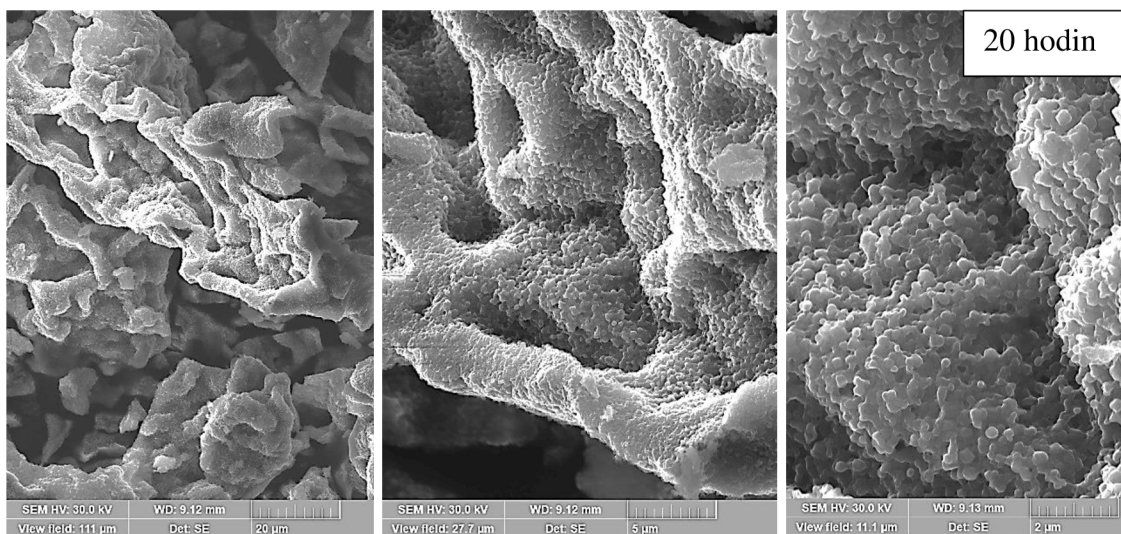
Obrázek 38 Difraktogramy různých časů kalcinace dané přes sebe

Z databáze byly k maximům měřených vzorků přiřazené jednotlivé fáze  $\text{LiCo}_{0,333}\text{Ni}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{O}_2$  (LCNMO) s monoklinickou elementární buňkou, bohužel ale nebylo možno získat přesnější poměry obsazení jednotlivých členů v buňce pomocí elektronové spektroskopie. Rietveldova analýza následně ukázala, že se zvyšující se dobou kalcinace, rostou mřížkové parametry měřených vzorků.

Tabulka 6 Mřížkové parametry vzorků

čas	Mřížkový parametr a [Å]	Mřížkový parametr b [Å]	Mřížkový parametr c [Å]	Parametr $R_{WP}$ [%]
2 hodiny	2,850	2,850	14,183	5,20
5 hodin	2,851	2,851	14,194	5,17
10 hodin	2,853	2,853	14,202	5,32
20 hodin	2,853	2,853	14,206	5,19





Obrázek 39 snímky měřených vzorků s různou dobou kalcinace pod mikroskopem, zorné pole (FoV, vertikálně) zleva 111 µm, 27,7 µm, 11,1 µm

Z tvrzení potvrzeného Rietveldovou analýzou by mělo vyplývat, že velikost krystalitu se taky zvyšuje. Pro výpočet velikosti krystalitu pomocí Scherrerovy rovnice byla použita fáze (104), což odpovídá úhlu přibližně  $44,6^\circ$ . Oproti postupnému růstu mřížkových parametrů ale velikost krystalitů byla větší při pětihodinové kalcinaci než u desetihodinové kalcinaci. Toto bylo potvrzeno u všech metod výpočtu velikosti krystalitů ukázaných v tabulce níže (i přes rozdíly v hodnotách).

Tabulka 7 Velikost krystalitu získána pomocí různých metod

Doba kalcinace [h]	Scherrerova rovnice [Å]	Halder-Wagnerova metoda [Å]	Hallova metoda [Å]
2	442,80	316	472
5	463,38	494	758
10	462,59	434	513
20	480,14	472	456

## 10. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo jednak seznámení se s práškovým difraktometrem Rigaku Miniflex 600HR a vyhodnocení naměřených spekter katodových materiálů za použití Rietveldovy analýzy a následně charakterizace vzorků, které byly syntetizovány při různých podmínkách a získat tak informace o vlivu jednotlivých parametrů syntéz (kalcinací). Teoretická část práce se zaměřuje na rentgenovou difrakci obecně.

Druhá část práce obsahuje popis principu funkce a degradace elektrodoých akumulátorů, a přináší základní přehled o používaných metodách syntéz elektrodoých materiálů, a bylo provedeno měření dvou katodových materiálů. Ukázalo se, že rentgenová spektroskopie (XRD) je vhodná pro měření materiálů, u kterých je už známé jejich prvkové složení. V případě, že prvkové složení je neznámé, může se stát, že jednotlivá maxima difraktogramu jsou podobná fázím s jiným prvkovým složením. Při známém složení je spektrální analýza (XRD) dobrý způsob, jak sledovat změny materiálu jako je například namáhání, deformace krystalické mřížky anebo vytváření pasivační vrstvy na povrchu, což je často hlavní příčinou degradace baterií.

Při realizaci prvních měření byly získány informace o rozměrech a typu elementárních buněk získaných vzorků. Dále bylo zjištěno prvkové složení jednotlivých vzorků, ale jejich poměr musel být přesněji zjištěn až analýzou na elektronovém mikroskopu (příloha A).

V navazující části, tj. v kapitole 8 a 9 byly zkoumány vlivy teploty a doby kalcinace na vzorky, které připravila Bc. Hana Hálová. Z důvodů velmi malého množství charakterizovaného vzorku (řádově jednotky mg) bylo obtížné získat kvalitní spektra, která by bylo možné podrobit Rietveldově analýze. Při menších úhlech záření docházelo vlivem větší zasažené plochy držáku vzorků, na které nebyl umístěn vzorek k silnému útlumu, takže výsledné difraktogramy (naměřená spektra) často vykazovaly postupný nárůst intenzit při úhlech do cca 30°. I přes malé množství zkoumaného vzorku se dospělo k závěru, že s rostoucí teplotou kalcinace roste i velikost krystalitů. Dále z výpočtu velikosti krystalitů pomocí Scherrerovy rovnice vychází, že od teploty přibližně 750 °C dochází k růstu další fáze (s největší pravděpodobností  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) při maximu v úhlu kolem 19°. Z porovnání s článkem [41], byla vedoucím práce vybrána teplota kalcinace 750 °C pro další kroky.

Při měření vzorků při různých teplotách došlo k objevení parazitní fáze, zatímco u zkoumání doby kalcinace ne. Tento rozdíl se projevil hlavně při vyšších teplotách kalcinace, kde šlo pozorovat jak se maximum (fáze) (104) rozpadlo na dvě dílčí fáze blízko sebe.

Poslední sada měření se zabývala vlivem doby kalcinace na parametry materiálu. Oproti předchozím charakterizacím, bylo v této části k dispozici materiálu výrazně více, takže nebylo nutné výsledné difraktogramy pro přehlednost upravovat (nebylo třeba

odstraňovat pozadí). V tomto měření už šlo použít Rietveldovu analýzu pro zjištění velikosti mřížkových parametrů. Se zvyšující se dobou kalcinace dochází ke zvětšování mřížkových parametrů. I přes postupné zvětšování mřížkových parametrů ale nedochází k postupnému zvětšování krystalitů, kde krystality při 5 hodinách kalcinace jsou větší než při kalcinaci při 10 hodinách, což ukazovaly všechny druhy měření velikosti krystalitu.



## 11. ZDROJE

- [1] CHLADIL, L., D. KUNICKÝ, T. KAZDA, P. VANÝSEK, O. ČECH a P. BAČA. In-situ XRD study of a Chromium doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode for Li-ion battery. *Journal of Energy Storage* [online]. 2021, **41** [cit. 2022-11-05]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2021.102907
- [2] X-ray Powder Diffraction (XRD). In: *Nanotechnology in STEM* [online]. Montana State University: Barbara Dutrow, Christine Clark, 2022 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: //serc.carleton.edu/207663
- [3] Crystallography III. In: *X-ray Diffraction* [online]. University of Arizona, 2018 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: <https://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-11.htm>
- [4] VZNIK RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ. In: *FYZIKÁLNÍ PRINCIPY* [online]. Jaroslav Kusala, 2004 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/k21.htm>
- [5] Laboratory X-ray Sources. In: *Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web* [online]. London: Jeremy Karl Cockcroft, 2016 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/xtube.htm>
- [6] Rentgenové záření. In: *Radiobiologie* [online]. Praha: FBMI ČVUT, 2005 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: <http://fbmi.sirdik.org/1-kapitola/14/145.html>
- [7] Choice of X-ray Target. In: *Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web* [online]. London: Birkbeck College, 2016 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/anode.htm>
- [8] X-ray Filters. In: *Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web* [online]. London: Birkbeck College, 2016 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: [pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/filters.htm](http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/filters.htm)
- [9] DÖBELIN, Nicola. Lesson 2 Diffractometers & Phase Identification. In: *PROFEX, Open source XRD and Rietveld refinement* [online]. Bettlach, Švýcarsko: RMS Foundation, 2013 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: <https://profex.doebelin.org/wp-content/uploads/2014/02/Lesson-2-Diffractometers-and-Phase-Identification.pdf>
- [10] Xray Diffraction. In: *MYSCOPE microscopy training* [online]. Australia: MICROSCOPY AUSTRALIA, 2020 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: [https://myscope.training/images/XRD-module/figure\\_32.jpg](https://myscope.training/images/XRD-module/figure_32.jpg)
- [11] X-ray Diffraction Analysis Principle Instrument and Applications I ] Definition, Methods, XRD analysis, and 5 Advantages. In: *PHYSICS wawe*

- [online]. shabbusharma, 2020 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: <https://physicswave.com/x-ray-diffraction-analysis-principle-instrument-and-applications/>
- [12] DETERMINE THE THREE DIMENSIONAL STRUCTURE OF  
] MATTER. In: *Rigaku* [online]. Rigaku Corporation, 2022 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/techniques/x-ray-diffraction-xrd>
- [13] Rietveld refinement. In: *Wikipedia The Free encyclopedia* [online].  
] Wikipedia, 2022 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Rietveld\\_refinement#cite\\_note-5](https://en.wikipedia.org/wiki/Rietveld_refinement#cite_note-5)
- [14] PECHARSKY, Vitalij a Peter ZAVALIJ. *Fundamentals of powder  
] diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer, 2005. ISBN 03-872-4567-7.
- [15] Příprava preparátů pro měření. In: *Osobní webová stránka Václav Vávra*  
] [online]. Masarykova Univerzita: Václav Vávra, 2008 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: [https://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/RTG-difr/part5-vzorky\\_soubory/frame.htm](https://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/RTG-difr/part5-vzorky_soubory/frame.htm)
- [16] Instrument X-ray Optics I. Reflection Geometry. In: *Advanced Certificate  
] in Powder Diffraction on the Web* [online]. London: Birkbeck College, 2016 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics1.htm>
- [17] *Basic principles of X-ray diffraction*. Rigaku Corporation Tokyo, 2010.  
]
- [18] ODEHNALOVÁ, Daniela. Vnitřní stavba pevných látek. In: *Nauka o  
] materiálu I* [online]. Liberec: Technická universita v Liberci, Fakulta strojní, Katedra materiálu, 2010 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/kestaz/KMT\\_NMI\\_NM-P\\_PR01\\_CZE\\_Odehnalova\\_Vnitri%20stavba%20pevných%20latek.pdf](http://www.kmt.tul.cz/kestaz/KMT_NMI_NM-P_PR01_CZE_Odehnalova_Vnitri%20stavba%20pevných%20latek.pdf)
- [19] REYNAUD, Marie-Hélène, Dominique LUNEAU a Philippe  
] GUIONNEAU. Auguste Bravais, from Lapland to Mont Blanc. In: *History of crystallography* [online]. International Union of Crystallography, 2019 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: <https://www.iucr.org/news/newsletter/volume-27/number-1/auguste-bravais,-from-lapland-to-mont-blanc>
- [20] ČERNÝ, Miroslav. Struktura. In: *Miroslav Černý - personal homepage*  
] [online]. VUT Brno: FSI, 2019 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: [http://physics.fme.vutbr.cz/~mcerney/vyuka/1\\_Struktura.pdf](http://physics.fme.vutbr.cz/~mcerney/vyuka/1_Struktura.pdf)
- [21] LOSERTOVÁ, Monika. *Krystalová struktura látek, krystalografie*  
] [online]. Ostrava, 2007 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z:

<https://adoc.pub/krystalova-struktura-latek-krystalografie.html>. Výukový text. VŠB-TUO.

- [22] MOECK, Peter. X-ray Diffraction (XRD). In: *Portland State UNIVERSITY* [online]. Portland: Nano-Crystallography Group, 2004 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: <https://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>
- [23] Transparency. In: *Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web* [online]. London: Birkbeck College, 2016 [cit. 2022-11-08]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/transpar.htm>
- [24] ARIK KIBAR, E. a FERHUNDE US. Evaluation of Structural Properties of Cellulose Ether-Corn Starch Based Biodegradable Films. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* [online]. 2014, **63**(7), 342-351 [cit. 2022-11-05]. ISSN 0091-4037. Dostupné z: doi:10.1080/00914037.2013.845190
- [25] PHILLIPS, Rhiannon, Kenny JOLLEY, Ying ZHOU a Roger SMITH. Influence of temperature and point defects on the X-ray diffraction pattern of graphite. *Carbon Trends* [online]. 2021, **5** [cit. 2022-11-05]. ISSN 26670569. Dostupné z: doi:10.1016/j.cartre.2021.100124
- [26] Crystallite Size and Strain. In: *Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web* [online]. London: Birkbeck College, 2016 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/peaks/size.htm>
- [27] MUNIZ, Francisco, Marcus MIRANDA, Cássio MORILLA DOS SANTOS a José SASAKI. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* [online]. 2016, **72**(3), 385-390 [cit. 2022-11-05]. ISSN 2053-2733. Dostupné z: doi:10.1107/S205327331600365X
- [28] IZUMI, Fujio a Takuji IKEDA. Implementation of the Williamson-Hall and Halder-Wagner Methods into RIETAN-FP. *Annual report Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute of Technology* [online]. 2015, **3**(04), 33-38 [cit. 2023-05-21]. ISSN 21876738. Dostupné z: <http://id.nii.ac.jp/1476/00002383/>
- [29] NATH, Debojyoti, Fouran SINGH a Ratan DAS. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2020, **239**(239), 9 [cit. 2023-05-21]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122021
- [30] HÁLOVÁ, Hana. *SLEDOVÁNÍ ZMĚN ZÁPORNÉ HMOTY OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU POMOCÍ KONFOKÁLNÍHO MIKROSKOPU V PRŮBĚHU CYKLOVÁNÍ* [online]. In: . Brno: Vysoké učení technické,

- 2021 [cit. 2022-11-30]. Dostupné z:  
[https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=228489](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=228489)
- [31] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-865-3403-0.
- [32] MARCONI. Skoro vše o akumulátorech a nabíjení. In: : *aneb letem světem startovacích olověných akumulátorů* [online]. 2008 [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: [https://www.skola-auto.cz/wp-content/uploads/2019/06/Lux\\_Akumulatory.pdf](https://www.skola-auto.cz/wp-content/uploads/2019/06/Lux_Akumulatory.pdf)
- [33] KARMAZÍNOVÁ, Kateřina. *Možnosti recyklace Li-Ion akumulátorů* [online]. In: . Brno: Vysoké učení technické, 2018 [cit. 2022-11-30]. Dostupné z:  
[https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=176206](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=176206)
- [34] ERIKSSON, Tom. *LiMn2O4 as a Li-Ion Battery Cathod: From Bulk to Electrolyte Interface* [online]. In: . Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2001 [cit. 2022-11-30]. Dostupné z: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:160906/FULLTEXT01.pdf>
- [35] EDGE, Jacqueline, Simon O'KANE, Ryan PROSSER et al. Lithium ion battery degradation: what you need to know. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2021, **23**(14), 8200-8221 [cit. 2022-12-02]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/D1CP00359C
- [36] VERTRUYEN, Benedicte, Nicolas ESHRAGHI, Caroline PIFFET, Jerome BODART, Abdelfattah MAHMOUD a Frederic BOSCHINI. Spray-Drying of Electrode Materials for Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *Materials* [online]. 2018, **11**(7), 51 [cit. 2023-05-07]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma11071076
- [37] ČECH, Ondřej. *Elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory* [online]. Brno, 2015 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z:  
<http://hdl.handle.net/11012/51756>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Marie Sedlaříková.
- [38] CRISTIANI, Cinzia, Giovanni DOTELLI, Mario MARIANI, Alessandro DONAZZI a Isabella NATALI SORA. Co-precipitation synthesis of SOFC electrode materials. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2013, **38**(1), 480-491 [cit. 2023-05-07]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.063

- [39] STUNDA-ZUJEVA, Agnese, Zilgma IRBE a Liga BERZINA-CIMDINA.  
] Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(15), 11543-11551 [cit. 2023-05-07]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2017.05.023
- [40] THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Calcination. In:  
] *Britannica* [online]. Encyclopaedia Britannica, 2021 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/calcination>
- [41] Calcination of Cathode Active Material (CAM) for Lithium Ion Batteries.  
] In: *ONEJOON* [online]. Bovenden: ONEJOON GmbH, 2023 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://www.onejoon.de/en/processes-technology/calcination-cam-lib/>
- [42] SUN, Yucheng, Yonggao XIA, Yuki SHIOSAKI a Hideyuki NOGUCHI.  
] Preparation and electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub>–LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>–Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> solid solutions with high Mn contents. *Electrochimica Acta* [online]. 2006, **51**(26), 5581-5586 [cit. 2023-05-07]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2006.02.041
- [43] ZHENG, Jianming, Pengfei YAN, Luis ESTEVEZ, Chongmin WANG a  
] Ji-Guang ZHANG. Effect of calcination temperature on the electrochemical properties of nickel-rich LiNi<sub>0.76</sub>Mn<sub>0.14</sub>Co<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> cathodes for lithium-ion batteries. *Nano Energy* [online]. 2018, **49**(49), 538-548 [cit. 2023-05-07]. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2018.04.077
- [44] HÁLOVÁ, Hana. *Syntéza perspektivních materiálů pro katody Li-ion akumulátorů s nízkým obsahem kobaltu* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/152429>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ladislav Chladil.

# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Princip činnosti rentgenky [3] .....	11
Obrázek 2 Záření z měděné anody [9] .....	12
Obrázek 3 Použití niklového filtru na záření z měděné anody [10] .....	13
Obrázek 4 Braggův zákon [12] .....	14
Obrázek 5 Difraktogram katodového materiálu $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ s nečistotami $\text{Mn}_2\text{O}_3$ [1] .....	14
Obrázek 6 Uspořádání štěrbin v geometrii Bragg-Brentano [10] .....	16
Obrázek 7 Primární extinkce [14] .....	17
Obrázek 8 Difraktogramy korundové keramiky na různých držácích [17] .....	18
Obrázek 9 Mřížkové parametry a meziúhly [18] .....	20
Obrázek 10 Základní Bravaisovy mřížky [20] .....	20
Obrázek 11 Nej hustěji obsazená rovina prostorově centrované mřížky [21] .....	21
Obrázek 12 Roviny a jejich odsazení s Millerovými indexy [22] .....	21
Obrázek 13 Pozice maxim s a bez použití $K\beta$ filtru [17] .....	22
Obrázek 14 Doporučené rozsahy měření [17] .....	23
Obrázek 15 Princip funkce geometrie $\theta/2\theta$ , které používá MiniFlex [17] .....	23
Obrázek 16 Plnění vzorku do držáku [10] .....	24
Obrázek 17 Detektor detekuje červené dráhy záření jako odraz na nižším úhlu [23] .....	25
Obrázek 18 difraktogramy polykrystalu mědi [17] .....	26
Obrázek 19 a) originální XRD difraktogram, b) vyhlazený pomocí Savitzky-Golayova algoritmu, c) červená část – amorfni složka, bílá část – krystalická složka [24] .....	27
Obrázek 20 difraktogramy grafitu s různým množstvím a) vakancí, b) intersticiálů [25] .....	27
Obrázek 21 a) nenamáhaný krystalit, b) homogenně namáhaný (stlačovaný) krystalit, c) nehomogenně namáhaný krystalit [26] .....	28
Obrázek 22 Zleva difraktogram nanočástic CdSe, grafy Hallovy metody a Halder-Wagnerovy metody s proloženými lineárními čarami [28] .....	29
Obrázek 23 Jevy v olověném akumulátoru [29] .....	30
Obrázek 24 Povrch aktivních hmot na elektrodě, zvětšeno 550x: a) bez sulfatace, b) se začínající sulfatací c) s masivní sulfatací [30]. .....	31
Obrázek 25 Vybíjecí proces Li-ion článku [32] .....	32
Obrázek 26 Vzhled často používaného zařízení pro spray-dry syntézu [37] .....	34
Obrázek 27 Porovnání velikosti krystalů při teplotách kalcinace a) 600 °C, b) 900 °C .....	36
Obrázek 28 Difraktogramy materiálů LCNMO (modře) a LNMO (červeně) .....	38
Obrázek 29 Vlevo prášek LNMO a vpravo katodový materiál LCNMO pod elektronovým mikroskopem, zorné pole (FoV) shora 41,5 $\mu\text{m}$ , 20,8 $\mu\text{m}$ , 10,4 $\mu\text{m}$ .....	39
Obrázek 39 Graf se spojnicí trendu pro kompenzaci štěrbin DS0250 .....	41
Obrázek 30 Difraktogram vzorku NMC A před kalcinací .....	43
Obrázek 31 Kuličky vzorku NMC A vytvořené pomocí spray-dry syntézy, zorné pole: a) 41,5 $\mu\text{m}$ , b) 20,8 $\mu\text{m}$ .....	43
Obrázek 32 Difraktogram vzorku NMC A po dvouhodinové kalcinaci při teplotě 400 °C .....	45
Obrázek 33 Vzorek NMC A po různých stupních kalcinace (udávaných v tabulce 4), od 400 do 900 °C vlevo zorné pole 41,5 $\mu\text{m}$ , vpravo je zorné pole 20,8 $\mu\text{m}$ .....	49
Obrázek 34 Difraktogram vzorku NMC A po kalcinaci při 500 °C .....	50
Obrázek 35 Difraktogram NMC A při různých teplotách kalcinace .....	51
Obrázek 36 difraktogramy pro vzorky s různou dobou kalcinace .....	53
Obrázek 37 Difraktogramy různých časů kalcinace dané přes sebe .....	54

Obrázek 38 snímky měřených vzorků s různou dobou kalcinace pod mikroskopem, zorné pole (FoV, vertikálně) zleva 111  $\mu\text{m}$ , 27,7  $\mu\text{m}$ , 11,1  $\mu\text{m}$ .....56

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Použité součásti a parametry při měření vzorků .....	37
Tabulka 2 Rozměry elementární buňky materiálu LNMO a LCNMO .....	40
Tabulka 3 Kompenzace rozšíření.....	41
Tabulka 4 Teploty kalcinace vzorku NMC A .....	44
Tabulka 5 Velikost krystalitů vzorku NMC A .....	52
Tabulka 6 Mřížkové parametry vzorků.....	54
Tabulka 7 Velikost krystalitu získána pomocí různých metod .....	56

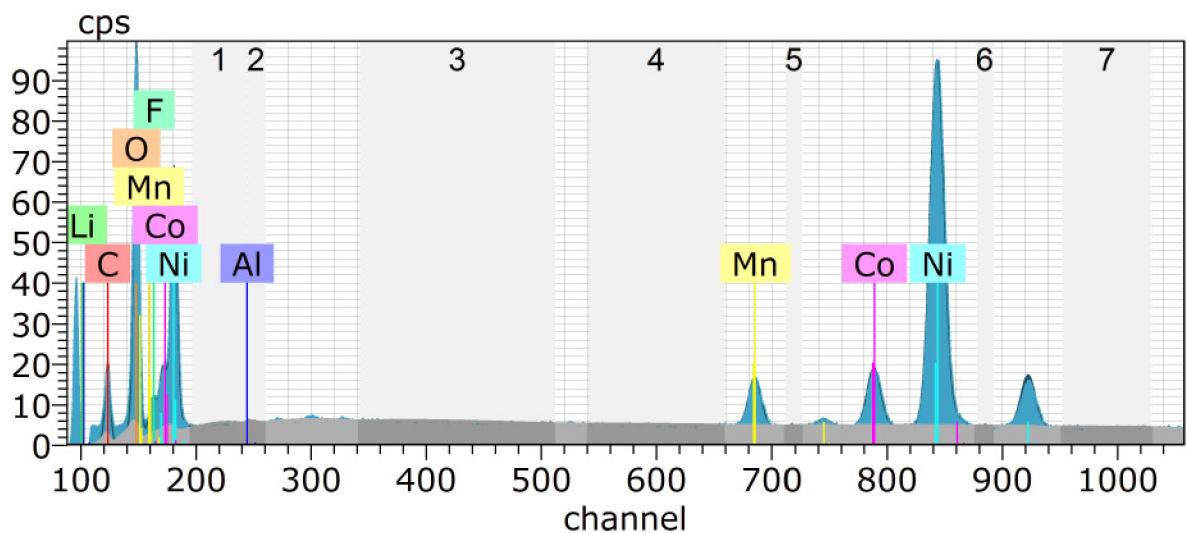
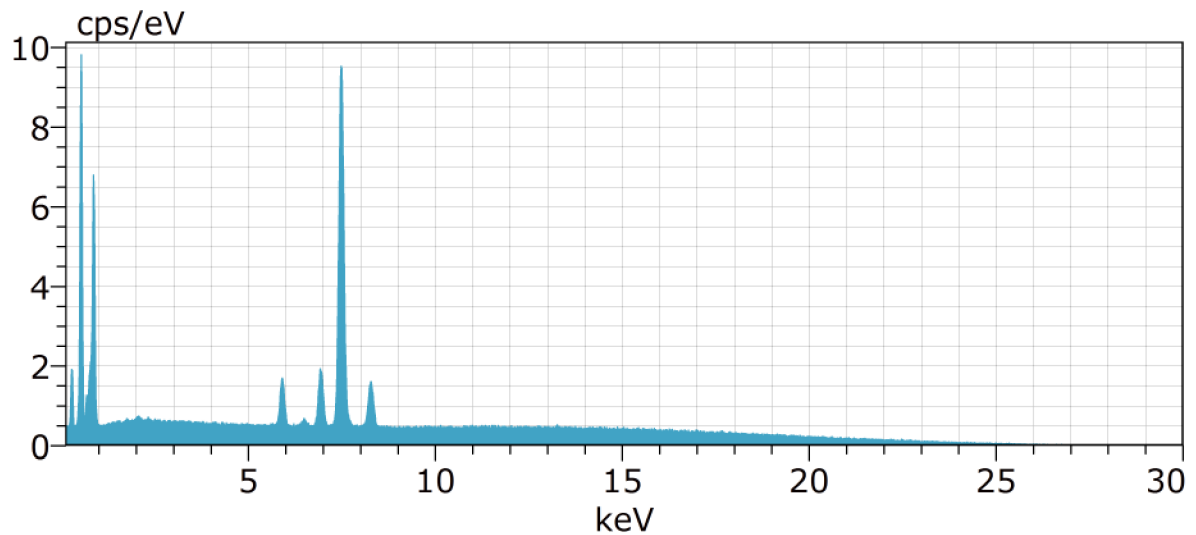
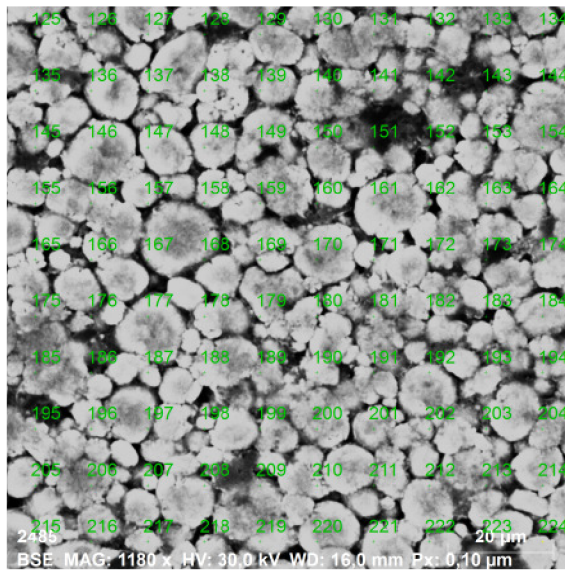


## **SEZNAM PŘÍLOH**

<b>PŘÍLOHA A - VÝSLEDKY SLOŽENÍ MĚŘENÝCH MATERIÁLŮ.....</b>	<b>68</b>
---	-----------

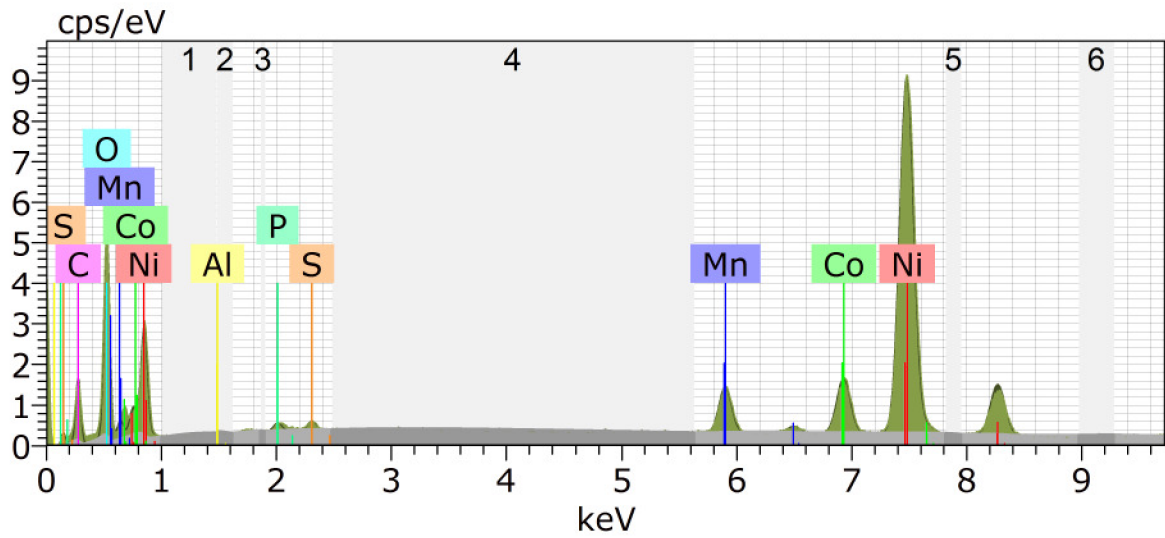
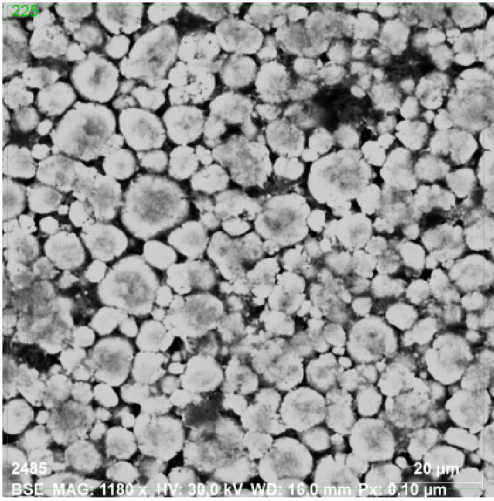
## **Příloha A - Výsledky složení měřených materiálů**

Katodová hmota z Li-ion baterie pravděpodobně s materiálem LiCoNiMnO



Spectrum: 224

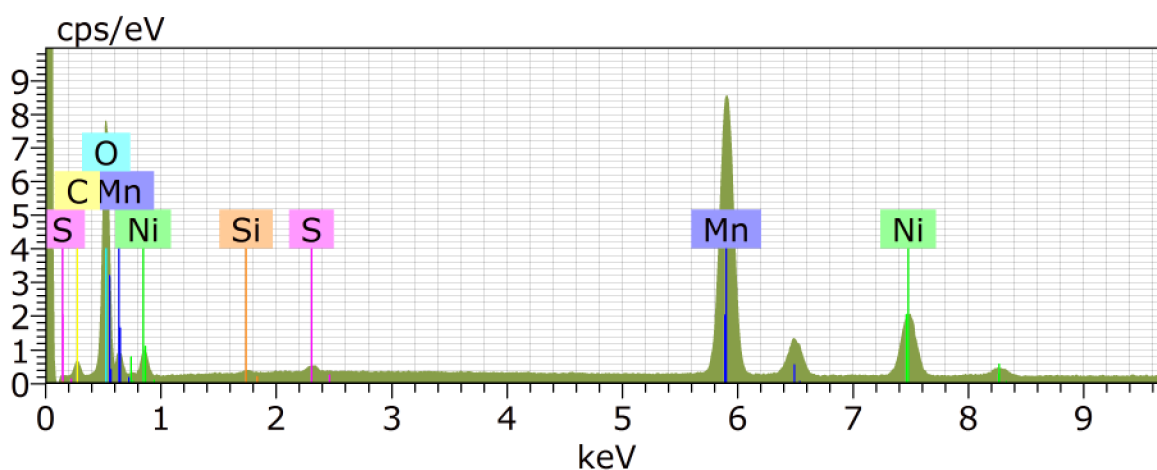
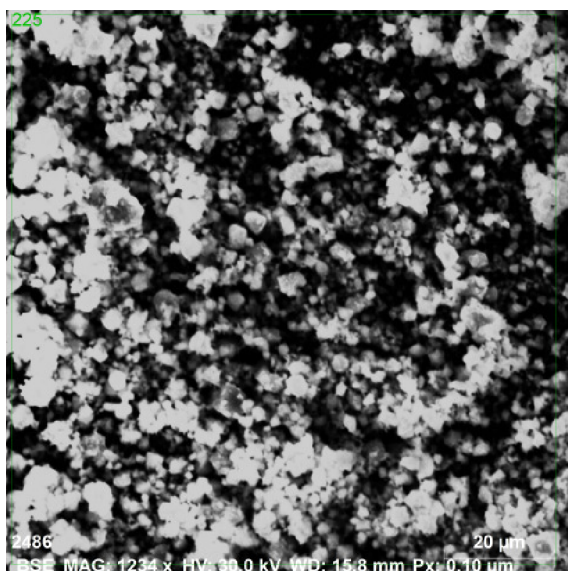
Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	17,51	29,63	2,55
Aluminium	13	K-series	0,11	0,08	0,09
Nickel	28	K-series	28,86	10,00	0,77
Cobalt	27	K-series	4,53	1,56	0,19
Manganese	25	K-series	2,94	1,09	0,15
Oxygen	8	K-series	41,78	53,08	4,89
Fluorine	9	K-series	4,26	4,56	0,80
Total:			100,00	100,00	



Spectrum: 225

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	20,67	37,38	3,73
Oxygen	8	K-series	33,20	45,08	5,17
Aluminium	13	K-series	0,10	0,08	0,09
Phosphorus	15	K-series	0,54	0,38	0,11
Sulfur	16	K-series	0,56	0,38	0,11
Manganese	25	K-series	3,42	1,35	0,19
Cobalt	27	K-series	5,38	1,98	0,25
Nickel	28	K-series	36,13	13,37	1,21
Total:			100,00	100,00	

Eelektrodová hmota s označením Li Ni<sub>0.5</sub> Mn<sub>1.5</sub> O<sub>4</sub>



Spectrum: 225

Element	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Nickel	28	K-series	9,26	3,48	0,38
Manganese	25	K-series	33,34	13,36	1,19
Oxygen	8	K-series	46,33	63,76	7,03
Sulfur	16	K-series	0,49	0,34	0,10
Carbon	6	K-series	10,26	18,82	2,18
Silicon	14	K-series	0,31	0,25	0,10
Total:			100,00	100,00	