



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



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ**  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

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

# **MODIFIKACE MATERIÁLŮ PRO Kladné ELEKTRODY LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ**

**MODIFICATION OF CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION ACCUMULATORS**

**ZKRÁCENÁ VERZE DOKTORSKÉ PRÁCE**  
SHORT VERSION OF DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

**Ing. TOMÁŠ KAZDA**

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
SUPERVISOR

**prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, Dr.Sc.**

BRNO 2015

### **Klíčová slova**

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

### **Key words**

Lithium-ion accumulators, cathode materials, solid state reaction, high voltage cathode materials,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , lithium

### **Název pracoviště**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie

## Obsah

1 ÚVOD.....	5
2 LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY.....	6
2.1 Inerkační proces, základní složení a funkce lithno-iontových akumulátorů.....	6
2.2 katodové materiály.....	7
2.2.1 Katodový materiál $\text{LiCoO}_2$ .....	7
2.2.2 Vysokonapěťový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .....	8
3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE.....	11
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	12
4.1 Vliv dopování $\text{LiCoO}_2$ pomocí draslíku na elektrochemické vlastnosti.....	12
4.2 Elektrochemická charakterizace materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .....	21
5 ZÁVĚR.....	24
6 POUŽITÁ LITERATURA.....	26



# 1 ÚVOD

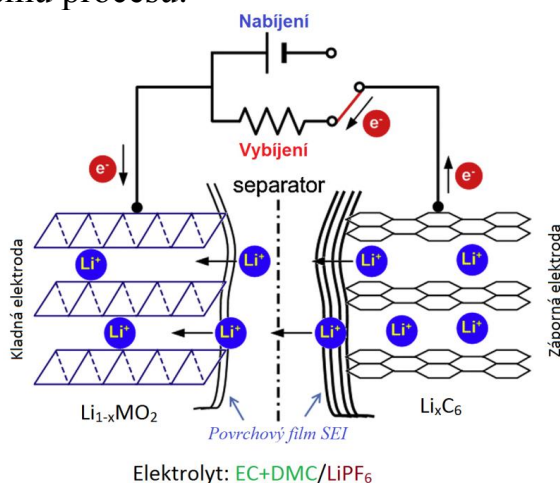
Ukládání elektrické energie je problematika, se kterou se v elektrotechnologii věda potýká od samého počátku a s ubíhajícím časem a rozvojem elektrických zařízení je tato problematika čím dál tím více důležitá. Od doby kdy byl sestaven první Voltův článek (1800), prošly akumulátory velkým vývojem přes olovené akumulátory (1859) k Ni-Cd akumulátorům (1899) a Ni-MH akumulátorům (1967) až po nové lithno-iontové akumulátory (1979), které se začali uplatňovat na počátku devadesátých let minulého století.[1] Spektrum využití lithno-iontových akumulátorů postupně roste s rostoucími nároky na množství dodávané energie a také díky postupnému zlepšování jejich vlastností, díky čemuž dochází k vytlačování další typů akumulátorů z trhu. [2] Podle dat z Japonského ministerstva Ministerstvo hospodářství, obchodu a průmyslu došlo k nárůstu výroby Li-Ion akumulátorů v Japonsku od roku 1995 do roku 2011 z 29,7 milionů kusů na 1,2 miliardy kusů akumulátorů.[3] Obdobně v roce 2011 bylo v Číně vyrobeno 2,97 miliardy kusů Li-Ion akumulátorů přičemž oproti roku předchozímu došlo k nárůstu produkce o 18,2 %.[4] Z těchto dat je patrné, že oblast vědy zabývající se výzkumem a vývojem lithno-iontových akumulátorů prochází v posledních letech prudkým rozvojem. Nejběžnější uplatnění v dnešní době nachází tento typ akumulátorů především v přenosných zařízeních, jako jsou holicí strojky, mobilní telefony, tablety a notebooky. Velký rozvoj také zažívají jako zdroje energie pro zdravotnictví a záložní zdroje energie. V posledních letech se staly také prakticky jediným typem akumulátorů používaných pro elektromobilitu, kdy se může využít plně jejich výhod v podobě nízké hmotnosti těchto akumulátorů v kombinaci s jejich vysokou kapacitou. V této oblasti se očekává v dalších letech velký rozvoj a předpokládá se, že velikost trhu s Li-Ion akumulátory pro automobilový průmysl se do roku 2018 vyrovná velikosti trhu s Li-Ion akumulátory pro přenosná.[5] Dále se predikuje, že do roku 2025 dojde k nárůstu prodeje elektrických a hybridních vozidel až na 35 % z celosvětového počtu prodaných automobilů, takže by se dalo říci, že lithium bude benzínem pro 21. století.[6] Krom automobilového průmyslu se předpokládá také nárůst nasazení těchto baterií v leteckém průmyslu. Spektrum využití je tedy dosti široké a obdobně široké je i množství požadavků jak výkonových tak dalších, které jsou na tyto akumulátory kladeny. Z těchto informací je jasné patrné, že tlak na rozvoj v této oblasti vědy neustále roste. Existuje několik možností jak tyto nároky uspokojit a jednou z nich je snaha o optimalizaci vlastností jako je stabilita při cyklování, při vyšším zatížení nebo teplotní stabilita u dnes používaných katodových materiálů. Další možností je náhrada současných materiálů novými, které budou současné materiály překonávat co do dosažitelné kapacity, pracovního napětí, gravimetrické a volumetrické hustoty energie nebo stability při cyklování. Oběma těmito možnostmi se bude zabývat tato práce v následujících kapitolách i v samotné praktické části.

## 2 LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

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

### 2.1 INERKALAČNÍ PROCES, ZÁKLADNÍ SLOŽENÍ A FUNKCE LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ

Lithno-iontové akumulátory jsou elektrochemické zdroje energie, pracující s využitím interkalačního procesu. Interkalační proces u lithno-iontových akumulátorů probíhá na základě reverzibilního včleňování a vyjímání iontů lithia mezi materiálem katody a anody. Stejně jako jiné druhy akumulátorů jsou i lithno-iontové akumulátory tvořeny třemi základními částmi a to katodou, anodou a elektrolytem, přičemž materiály anody a katody jsou interkalačními látkami. Materiál katody je tvořen obvykle oxidy kovů s rozličnou strukturou, ze které jsou deinterkalovány případně do ní interkalovány ionty lithia. Tyto ionty, následně pomocí elektrolytu, který v tomto druhu akumulátorů slouží pouze k přenosu iontů, putují k anodě, která je tvořena grafitem nebo jinými uhlíkovými materiály, do jejichž vrstvené struktury jsou následně interkalovány, případně z ní deinterkalovány v závislosti na probíhajícím nabíjecím/vybíjecím procesu. Nabíjení a vybíjení baterie je tedy zajištěno pouze přechodem iontů z jedné elektrody do druhé z tohoto důvodu jsou v anglické literatuře tyto akumulátory označovány jako „rocking chair battery“, což by se dalo přeložit jako baterie na principu houpacího křesla.[7][8] Základní princip funkce lithno-iontových akumulátorů je naznačen na Obr. 1, z tohoto obrázku je patrné, že v okamžiku kdy je akumulátor nabíjen dochází k deinterkalaci iontu lithia a elektrony prochází vnějším obvodem do anody, do níž se interkalují ionty lithia po průchodu elektrolytem. V případě vybíjení akumulátoru dochází k přesně opačnému procesu.



Obr. 1: Princip činnosti lithno-iontového akumulátoru.[7]

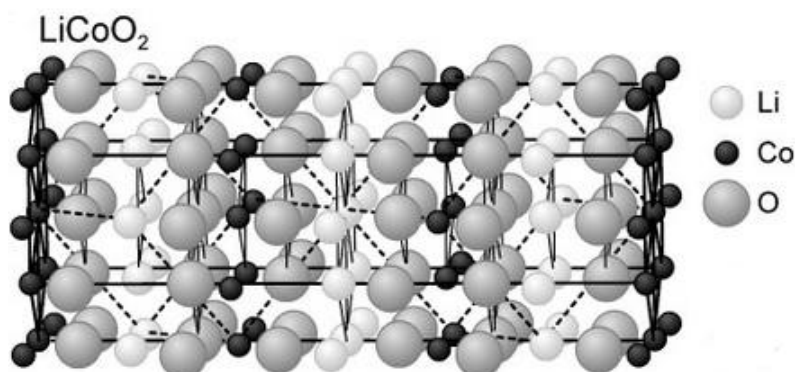
## 2.2 KATODOVÉ MATERIÁLY

V této kapitole budou podrobněji popsány záhlavní charakteristiky dvou typů katodových materiálů, na které je zacílen výzkum v praktické části této práce.

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

Tento materiál byl objeven v roce 1980 a jedná se o první komerčně využitý katodový materiál, jenž byl poprvé použit v roce 1991 firmou Sony.[1][8] Byť je tento materiál na trhu již dlouhou dobu, je stále jedním z nejvíce používaných katodových materiálů při sériové výrobě lithno-iontových akumulátorů. [9]. Katodový materiál  $\text{LiCoO}_2$  se vyznačuje vrstvenou strukturou. Atomy kobaltu jsou obsaženy v kyslíkatých mezirovinách a atomy lithia jsou v prostoru mezi vrstvami kyslíku viz Obr. 2.[8][10] Díky této struktuře dochází k snadnému uvolňování lithných iontů během cyklování. Tento materiál se vyznačuje napětím 3,88V proti Li a dosažitelnou kapacitou  $\sim 140 \text{ mAh/g}$  v závislosti na použitém maximálním nabíjecím napětí a dále jednoduchou výrobou. Gravimetrická hustota energie se pohybuje u tohoto materiálu okolo  $550 \text{ Wh/kg}$ . Jeho nevýhodou je použití kobaltu, který je poměrně drahým materiálem, což prodražuje cenu tohoto katodového materiálu a z tohoto důvodu je především používán v menších bateriích do telefonů a notebooku. Teoretická kapacita tohoto materiálu je  $274 \text{ mAh/g}$ . Rozdíl mezi teoretickou a dosažitelnou kapacitou je způsobený nevýhodou, která se váže na vrstvenou strukturu tohoto materiálu. Jelikož jde o vrstvený materiál celá jedna vrstva je tvořena atomy lithia a v případě že dojde k deinterkalaci většího než 50 % zastoupení lithia z materiálu, struktura se začne hroutit, což vede ke ztrátě stability a poklesu kapacity. Z tohoto důvodu je nastaven většinou maximální horní potenciál nabíjení na 4,2 V, což je potenciál, při kterém je stav lithia ve struktuře materiálu okolo 0,5 Li/Co. Díky tomuto omezení se zaručí stabilita kapacity při cyklování, ale i tak jen po omezenou dobu jelikož při dlouhodobé interkalaci a deinterkalaci lithia i tak dochází k pozvolnému poškozování struktury tohoto materiálu.[9][8][11][12] Dalším problémem tohoto materiálu je teplotní nestabilita, při vyšších teplotách přesahujících  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází k uvolňování kyslíku ze struktury. Toto uvolňování v reakci s organickými rozpouštědly obsaženými v elektrolytu vede k vytváření tepla, které následně urychluje rozklad elektrolytů a poškození SEI a k vzplanutí akumulátoru. Tento negativní jev, který souvisí s bezpečností lithno-iontových akumulátorů, kdy jeden materiál při svém poškození generuje teplo, které rozkládá další část materiálů obsažených v akumulátoru a ohřev se tak stává neřízeným a nezastavitelným je v anglické literatuře označován jako “Thermal runaway” a je důvodem nezbytnosti kontroly teploty velkých bateriových bloků.[8][13] Jednou z možností jak zvýšit stabilitu materiálu  $\text{LiCoO}_2$  je potahování povrchu tohoto materiálu pomocí oxidů kovů ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), čímž dojde ke zvýšení kapacity na hodnotu okolo  $170 \text{ mAh/g}$ , to je možné díky použití vyšších napětí  $\sim 4,5 \text{ V}$  při nabíjení, kterým potažený materiál lépe odolává, bez toho, aby došlo k jeho rozpadu.[11][14][15][16] Za účelem odstranění

nedostatků vážících se na tento materiál, byla také vytvořena celá řada dalších materiálů ve snaze o náhradu  $\text{LiCoO}_2$ . [8][11]



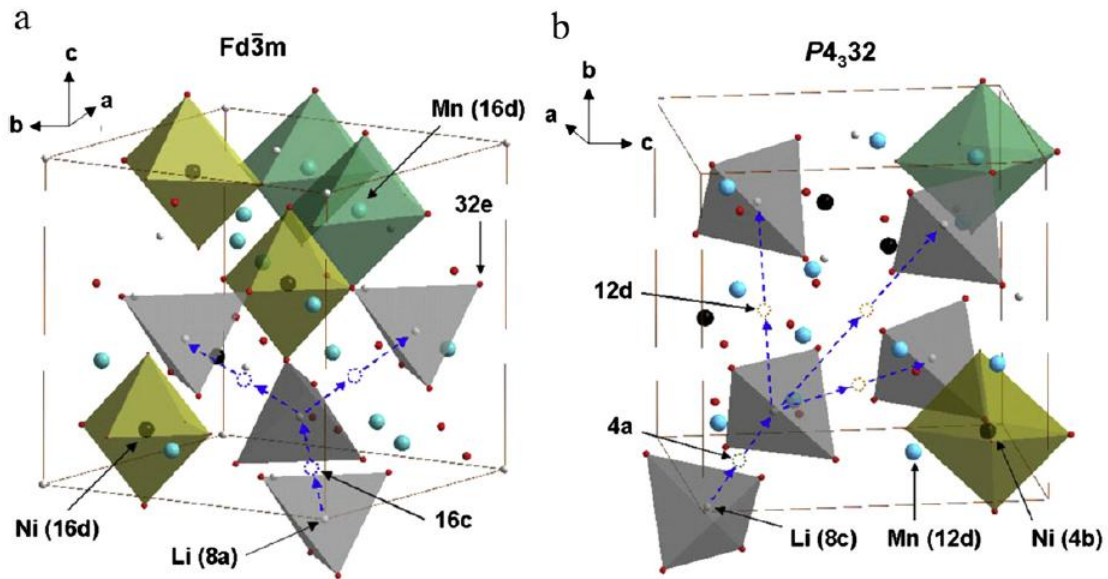
Obr. 2: Vrstvená struktura materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . [10]

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

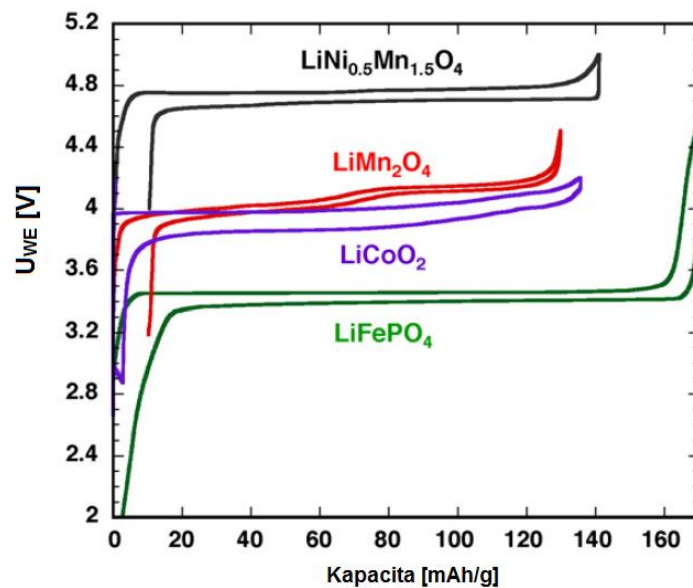
V důsledku hledání nových typů katodových materiálů, které by nahradili v současnosti používané katodové materiály a umožnili řešení problémů spojené s požadavky na čím dál vyšší potřebu akumulované elektrické energie, především v oblasti elektromobility směřoval výzkum některých vědeckých pracovišť směrem k úpravám současných katodových materiálů za účelem zlepšení jejich parametrů. Výsledkem jednoho z takových snažení bylo objevení katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , který poprvé zmiňuje v článku Dahn. [17] Tento materiál vychází z katodového materiálu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  u kterého došlo k částečnému nahrazení manganu niklem, díky čemuž je možné tento materiál nabíjet do 5 V. Stejně jako  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  je i  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  spinel. V závislosti na postupu syntézy se u tohoto materiálu vyskytují dvě krystalické struktury: kubická plošně centrovaná ( $Fd\bar{3}m$ ) označovaná v literatuře jako neuspořádaná a kubická prostá ( $P4_332$ ) v literatuře označovaná jako uspořádaná. V případě katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s kubickou plošně centrovanou strukturou ( $Fd\bar{3}m$ ) jsou lithné ionty umístěny v místě 8a struktury, ionty manganu a niklu jsou náhodně rozmístěny v místě 16d a kyslíkové ionty okupují pozici 32e. Katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s kubickou prostou strukturou ( $P4_332$ ) má ionty niklu na pozici 4a a ionty manganu na pozici 12d, ionty kyslíku jsou pak rozmístěny na pozici 24e. Ionty lithia a jsou pak umístěny na pozici 8c. V tomto uspořádání jsou ionty niklu a manganu uspořádány rovnoměrně. Převod neuspořádané formy na uspořádanou se provádí převážně pomocí opětovného žíhání při 700 °C. Oba dva typy struktury jsou zobrazeny na Obr. 3. Nevýhodou tohoto materiálu je, že během syntézy dochází často ke vzniku nečistot, jež představují oxidy niklu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . Předpokládá se, že vznikají při vyšších teplotách, při nichž může dojít ke ztrátě kyslíku ze struktury katodového materiálu a stejně jako v případě materiálu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dochází i u tohoto materiálu k rozpouštění manganu do elektrolytu během cyklování při vyšších teplotách, což vede ke vzniku defektů ve struktuře a poklesu kapacity. [18] Rozdílné strukturální uspořádání způsobuje drobné odlišnosti při porovnání vybíjecích charakteristik tohoto materiálu, což bude podrobně rozebráno později, ale základní parametry jako



kapacita, potenciál vůči lithiu a princip funkce zůstávají stejné. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 148 mAh/g a potenciál vůči lithiu se pohybuje okolo 4,7 V, což je přibližně o 1 – 1,5 V a více než u dnes běžně používaných katodových materiálů což je dobře patrné na Obr. 4.[7][16]



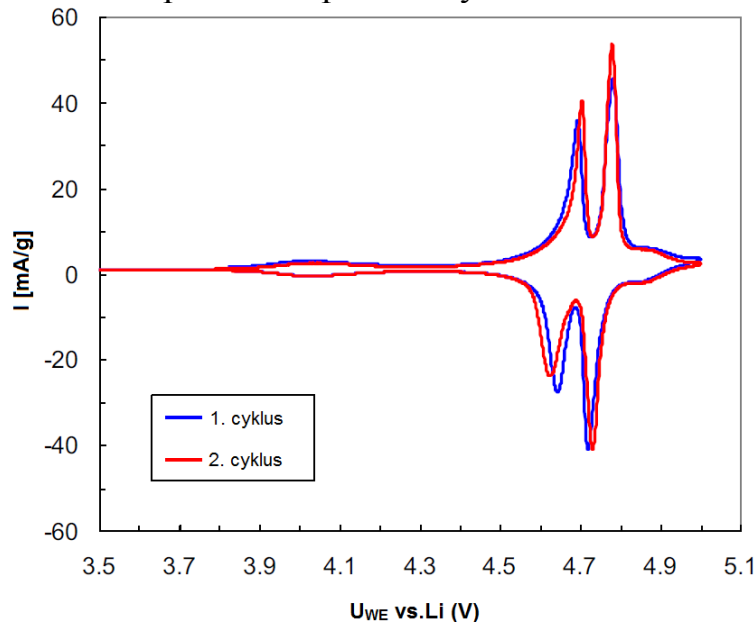
Obr. 3:  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a) struktura kubickou plošně centrovaná (neuspořádaná), b) kubická prostá struktura (uspořádaná).[10]



Obr. 4: Porovnání vybíjecích/nabíjecích charakteristik vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  s  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . [10]

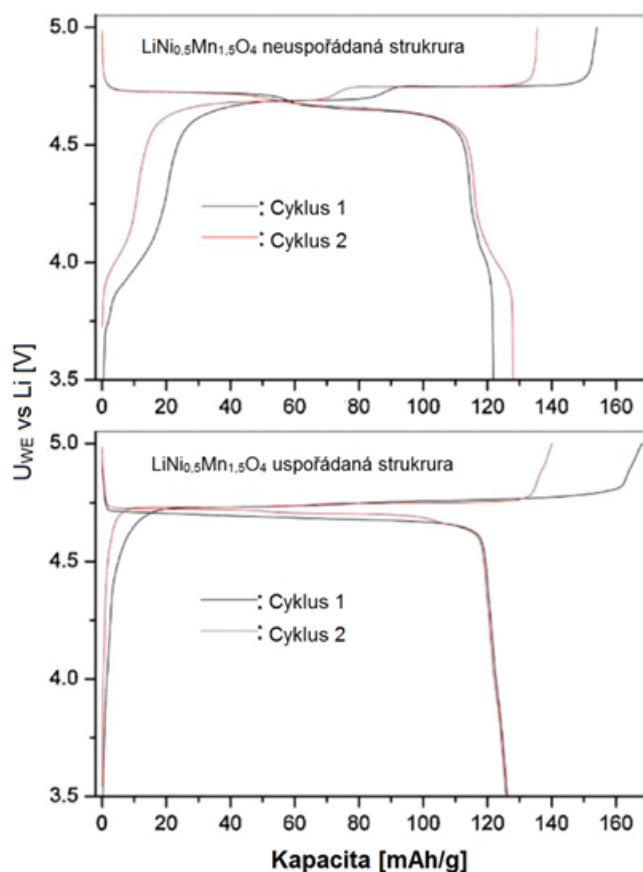
Vezmeme-li v potaz vysokou teoretickou kapacitu tohoto materiálu a jeho vysoký potenciál vůči lithiu, dostaneme gravimetrickou hustotu energie blížíci se 700 Wh/kg, což je přibližně o 20 % vyšší hodnota než u  $\text{LiCoO}_2$  a o 30 % vyšší než u  $\text{LiFePO}_4$ . [19] Díky spinelové struktuře je tento materiál dlouhodobě stabilní při cyklování a dobře zvládá zatížení vyššími proudy. Tyto vlastnosti činí tento materiál zajímavý, například pro využití v automobilovém průmyslu. Tento katodový

materiál dosahuje tohoto vysokého napětí pomocí několika stupňové oxidace, při které u něj dochází k přeměně  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Při 4 V vs Li oxiduje  $\text{Mn}^{3+}$  na  $\text{Mn}^{4+}$  a následně při napětí v rozmezí 4,7-4,8 V vs Li dochází k oxidaci  $\text{Ni}^{2+}$  na  $\text{Ni}^{3+}$  a následně  $\text{Ni}^{4+}$ . Právě pozvolná změna valence niklu je zodpovědná za vznik stabilního vysokonapěťového vybíjecího plata.[16][18] Tento proces je možno dobře pozorovat pomocí cyklické voltametrie viz Obr. 5.



Obr. 5: Průběh cyklické voltametrie vysokonapěťového katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , scan rate 0,01 mV/s.[20]

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu elektrochemické vlastnosti  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  se dle typu jeho formy lehce odlišují. Tato odlišnost vyplývá z faktu, že při syntéze katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho uspořádané formě dochází k snížení množství manganu  $\text{Mn}^{3+}$  a dojde k jeho změně na  $\text{Mn}^{4+}$ , tato změna vede k tomu, že během nabíjení a vybíjení je v katodovém materiálu menší množství  $\text{Mn}^{3+}$  iontů následkem čehož se jich i méně převede během nabíjení na  $\text{Mn}^{4+}$  a následně zpět během vybíjení z čehož vyplývá, že dojde k zmenšení píku v oblasti 4 V u cyklické voltametrie a také k zmenšení 4 V plata při nabíjení a vybíjení. Avšak horní plato zůstává zachováno a dohází u něj k přiblížení píků, patrných na cyklické voltametrii, vzniklých změnou valence niklu, což vede ke vzniku velmi stabilního vybíjecího plata na rozdíl od neuspořádané formy katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  u nějž je patrný mírný schod, díky většímu rozestupu těchto píků způsobených změnou valence niklu z  $\text{Ni}^{2+}$  na  $\text{Ni}^{3+}$  a následně  $\text{Ni}^{4+}$ . [16] Tyto rozdíly jsou dobře patrné v porovnání nabíjecích/vybíjecích charakteristik obou typů struktur  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  na Obr. 6.



Obr. 6: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  v jeho uspořádané a neuspořádané formě. [21]

### 3 CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

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

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

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

- Optimalizace výroby čistého katodového materiálu na bázi  $\text{LiCoO}_2$  za účelem dosažení co nejlepších výsledků pro jeho další modifikaci.
- Dopování katodového materiálu na bázi  $\text{LiCoO}_2$  pomocí vybraných chemických prvků za účelem zlepšení jeho vlastností.
- Zjištění elektrochemických vlastností čistého i upravovaných materiálů pomocí elektrochemické měřicí cely.

- Fyzikální charakterizace vytvořených materiálů pomocí dostupných metod jako jsou XRD (rentgenová difrakční analýza), TGA (termogravimetrická analýza), SEM (rastrovací elektronové mikroskopie), AFM (mikroskopie atomárních sil), EDS (energieově disperzní spektroskopie).

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

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

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

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato kapitola se věnuje souhrnu experimentů a výsledků dosažených při studiu materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a jejich diskuzi. V druhé polovině této kapitoly je uveden souhrn experimentů a výsledků dosažených při studiu materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  a jejich diskuzi.

### 4.1 VLIV DOPOVÁNÍ $\text{LiCoO}_2$ POMOCÍ DRASLÍKU NA ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI

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

Jako základní materiály pro výrobu všech sad vzorků byly použity jako prekurzory  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (uhličitan lithný),  $\text{CoCO}_3$  (uhličitan kobaltnatý) a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (uhličitan draselný). Tyto tři materiály byly pro výrobu první sady  $\text{Li}_{x-1}\text{K}_x\text{CoO}_2$  smíchány ve stechiometrickém poměru, přičemž docházelo k substituci lithia draslíkem a množství Co zůstávalo stále stejné. Lithium bylo nahrazováno draslíkem v množstvích 1 %, 2,5 %, 5 % a 10 %. Pro proměření a vyhodnocení výsledků byly následovně pro ověření vlastností v okolí zastoupení s nejlepším výsledkem opět

syntetizovány vzorky s procentuálním zastoupením draslíku 2 a 3 %. Pro výrobu druhé sady materiálu  $\text{LiCoO}_{2+x}\% \text{K}$  byly použity totožné prekurzory, ale tentokrát docházelo k přidávání množství draslíku a množství Co a Li zůstávalo stále stejné. Draslík byl přidáván v množstvích 1 %, 2,5 %, 5 %, a 10 %. Po vyhodnocení výsledků byly opětovně syntetizovány vzorky se zastoupením draslíku v okolí vzorku s nejlepším výsledkem a to s přídatkem 4 a 6 % draslíku. Další postup výroby byl totožný jako u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ .

#### Postup výroby $\text{LiCoO}_2$ :

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

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

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

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

**Tab. 2: Kapacity vzorků  $\text{LiCoO}_2 + x\% \text{K}$  v prvních dvou cyklech vybíjení.[95]**

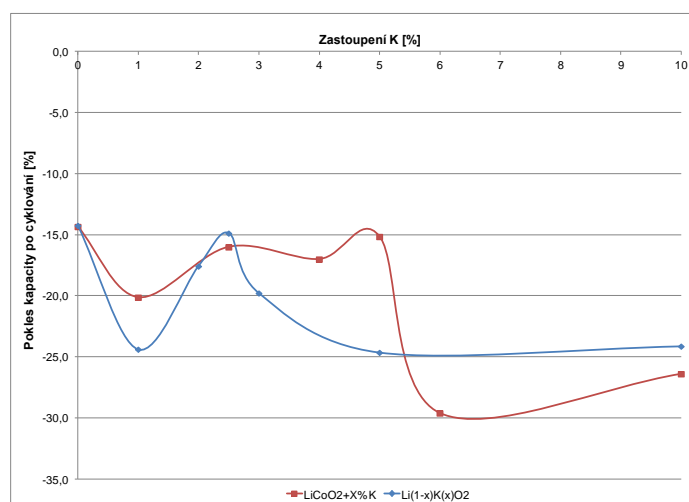
Označení vzorku	Kapacita 1. cyklus [mAh/g]	Kapacita 2. cyklus [mAh/g]
$\text{LiCoO}_2 + 1\% \text{K}$	124,0	117,2
$\text{LiCoO}_2 + 1\% \text{K}$ č.II	116,0	111,4
$\text{LiCoO}_2 + 2,5\% \text{K}$	131,5	127,1
$\text{LiCoO}_2 + 2,5\% \text{K}$ č.II	134,7	129,8
$\text{LiCoO}_2 + 4\% \text{K}$	126,7	124,2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

V následující tabulce Tab. 3 jsou srovnány procentní poměry zastoupení K s nejlepšími výsledky při cyklování proudem 0,5 C z obou dvou sad v porovnání s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ . Z výsledků je patrné, že nejnižší pokles kapacity dosahoval v sadě, kde bylo lithium nahrazováno draslíkem vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Procentuální pokles kapacity u tohoto vzorku je srovnatelný s poklesy kapacity u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , avšak dosažené kapacity jsou nepatrně nižší. V sadě kde bylo množství lithia zachováno a draslík byl přidáván navíc, dosahoval nejnižších poklesů kapacity vzorek s 5 % přídavkem draslíku  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$ . Pokles kapacity je v průměru obou měření nepatrně nižší, než

v případě vzorku u kterého byl draslík přidáván jako náhrada lithia. Co se týká kapacity, která byla dosažená u tohoto vzorku je srovnatelná s kapacitou čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , což odpovídá i výsledkům dosaženým v prvních dvou cyklech pro určení kapacity. Porovnáme li tyto výsledky uvedené v Tab. 1 a Tab. 2 vidíme, že kapacity u vzorků u kterých byl draslík přidáván a množství lithia zůstalo zachováno, jsou srovnatelné s kapacitou čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , na rozdíl od vzorků u kterých bylo množství lithia sníženo na úkor draslíku. Tento pokles kapacity je nejspíše dán právě snížením množství lithia. Avšak i u všech procentuálních zastoupení vzorků s přidavkem draslíku krom 5 % zastoupení, byl pokles kapacity v následovném cyklování podstatně vyšší než v případě čistého materiálu. Pokles kapacity pro jednotlivé procentuální zastoupení vzorků s přidavkem draslíku na úkor lithia i vzorků s přidavkem draslíku a zachováním množství lithia je zobrazen na Obr. 7.

Tab. 3: Kapacity vzorků  $\text{LiCoO}_2 + x\% \text{K}$  v prvních dvou cyklech vybíjení.[95]

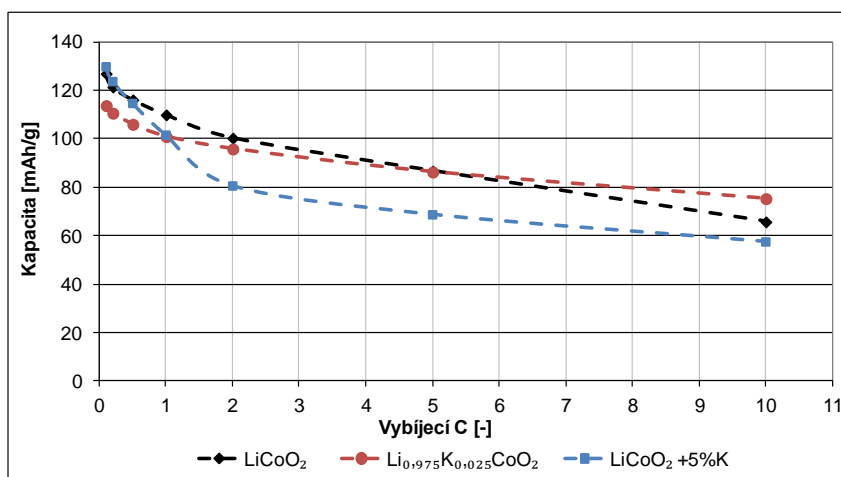
Označení vzorku	Kapacita 1. cyklus [mAh/g]	Kapacita 10. cyklus [mAh/g]	Pokles kapacity [%]
<i>LiCoO<sub>2</sub> I</i>	124,0	117,2	-15,9
<i>LiCoO<sub>2</sub> II</i>	116,0	111,4	-11,0
<i>LiCoO<sub>2</sub> III</i>	131,5	127,1	-16,1
<i>Li<sub>0,975</sub>K<sub>0,025</sub>CoO<sub>2</sub></i>	114,9	95,8	-16,6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



Obr. 7: Pokles kapacity v závislosti na zastoupení draslíku u materiálů  $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + x\% \text{K}$  po cyklování.

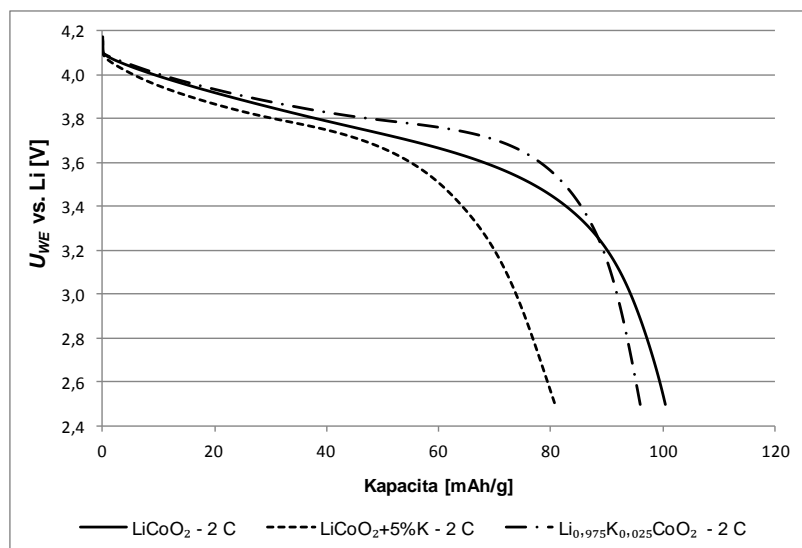
Na základě těchto výsledků byly vzorky  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  vyhodnoceny jako nejlepší z jednotlivých sad vzorků a byl u nich

proveden Rate capability test. Nastavení testu bylo totožné jako v případě testu u čistého katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Porovnání dosažených výsledků obou vzorků s čistým  $\text{LiCoO}_2$  je zobrazeno na Obr. 8. Z výsledku je jasně patrné, že při nižších zatíženích dosahuje nejvyšších kapacit vzorek  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$  s rostoucím zatížením se jeho kapacita blíží kapacitě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$  a při zatížení proudem  $0,5 \text{ C}$  dosahuje srovnatelné kapacity. Tyto výsledky tedy odpovídají výsledkům zjištěným během předchozího cyklování. S rostoucím zatížením však u tohoto vzorku dochází k razantnímu poklesu kapacity a při vyšším zatížení dosahuje vyšších kapacit vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Vzorek  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , který při nižším zatížení dosahuje nižších kapacit, nežli čistý materiál si s rostoucím zatížením uchovává vyšší kapacitu a již při zatížení  $2 \text{ C}$ , je jeho kapacita srovnatelná s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$  a značně vyšší, než v případě vzorku  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$ . při bližším srovnání vybíjecích charakteristik, které vidíme na Obr. 9 je dále patrné, že vybíjecí plato vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  je při tomto zatížení vyšší a stabilnější nežli v případě čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ , který dosahuje nepatrně vyšší kapacity. Z tohoto porovnání vyplývá, že materiál  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  snáší lépe vyšší zatížení a dokáže si zachovat vyšší potenciál, což je z hlediska praktického využití velmi výhodné, protože při stejném zatížení dokáže dodat vyšší výkon. Porovnáme-li vybíjecí charakteristiky při nejvyšším zatížení  $10 \text{ C}$ , je tento rozdíl ještě patrnější viz Obr. 10. Vidíme, že dosažená kapacita vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  je nejvyšší, což bylo již patrné z výsledků na Obr. 8 a současně vidíme, že vybíjecí plato je nejvyšší a nejstabilnější.

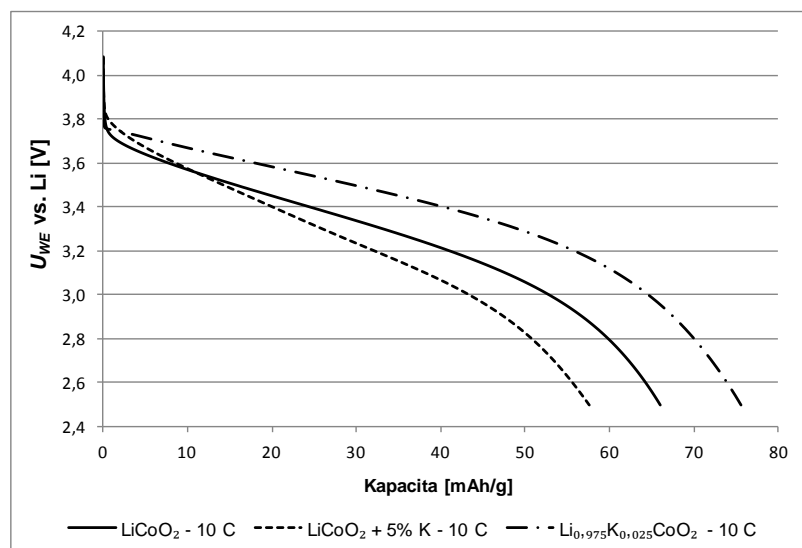


Obr. 8: Pokles kapacity v závislosti na zatížení u vzorků  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\%$ .





Obr. 9: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$  při vybíjení proudem 2 C během měření Rate capability.



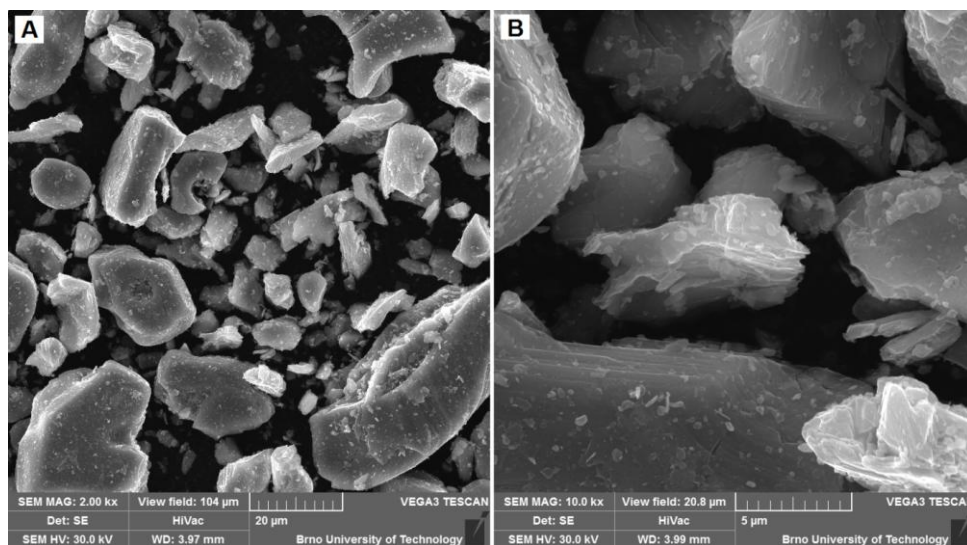
Obr. 10: Porovnání vybíjecích charakteristik materiálů  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$  při vybíjení proudem 10 C během měření Rate capability.

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

První provedenou analýzou bylo sledování struktury syntetizovaných katodových materiálů  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{ K}$  pomocí SEM mikroskopu. Dále pak ověření složení a rozložení prvků pomocí EDS a mapování.

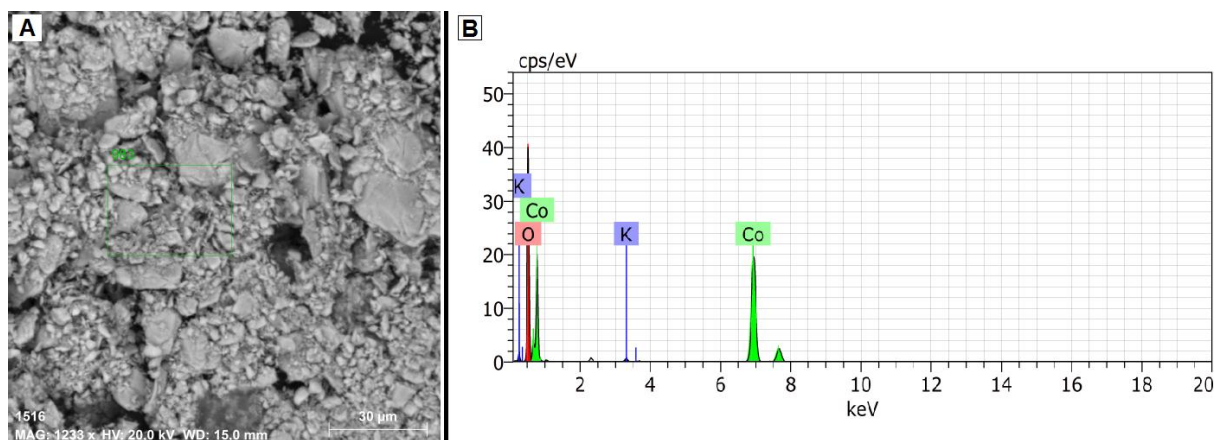
Na Obr. 11 – A) vidíme strukturu a velikost jednotlivých částic syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0.975}\text{K}_{0.025}\text{CoO}_2$ . Z obrázku je patrné, že velikost zachycených částic se pohybuje v rozmezí jednotek po desítky mikrometrů. Pozorování bylo provedeno v zorném poli 104  $\mu\text{m}$ . Na Obr. 11 – B) je pak zachycen detail několika z částic. Na tomto detailu, je možno pozorovat na hranách částic

vrstvenou strukturu, typickou pro materiál  $\text{LiCoO}_2$ . Pro toto pozorování bylo použito zorné pole o velikosti  $20,8 \mu\text{m}$ . U obou obrázků bylo pozorování provedeno pomocí sekundárních elektronů při použitím urychlovacím napětí  $30 \text{ kV}$ .



Obr. 11: **A)** Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , použité zorné pole  $104 \mu\text{m}$ ; **B)** Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  s patrnou vrstvenou strukturou na hranách částic, použité zorné pole  $20,8 \mu\text{m}$ .

Pomocí EDS bylo dále studováno složení syntetizovaného materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  viz Obr. 12. Na Obr. 12 – A) vidíme částice materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a místo, ze kterého byla provedena EDS analýza. Obrázek byl pořízen pomocí zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím  $20 \text{ kV}$ . Obr. 12 – B) zobrazuje EDS spektra získaná z analyzované oblasti. Ze spekter je jasně patrná přítomnost kyslíku, kobaltu a draslíku. Zastoupení jednotlivých prvků je vyčísleno v Tab. 4. Poměr atomových procent kobaltu a kyslíku není dle výsledků analýzy přesně 1:2, ale 1:2,5. Tato odchylka od předpokladu může být způsobena vyšší chybou měření v případě detekovaného kyslíku.

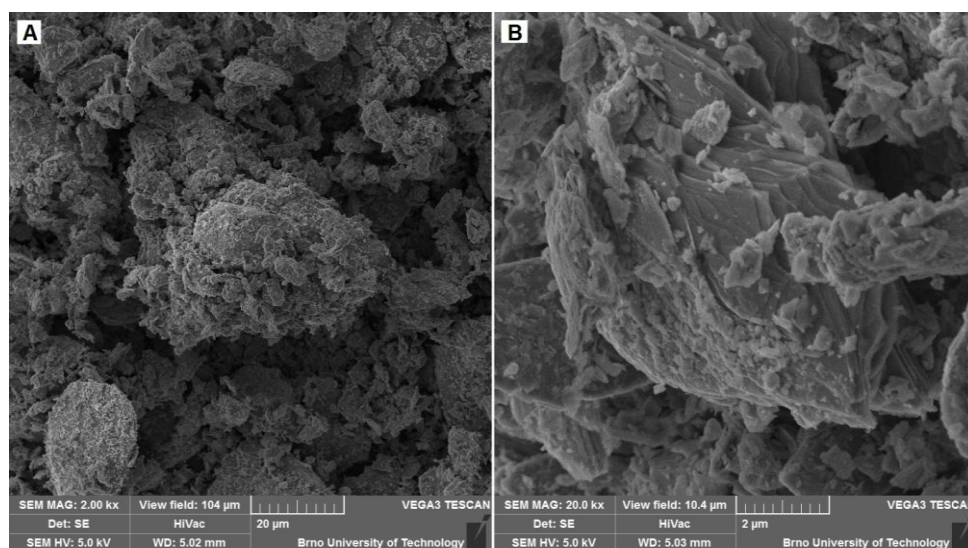


Obr. 12: **A)** Částice katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  obsažené v povrchu elektrody s vyznačenou oblastí určenou k EDS analýze; **B)** EDS spektra detekovaná z vybrané oblasti.

**Tab. 4: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  určené pomocí EDS analýzy.**

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

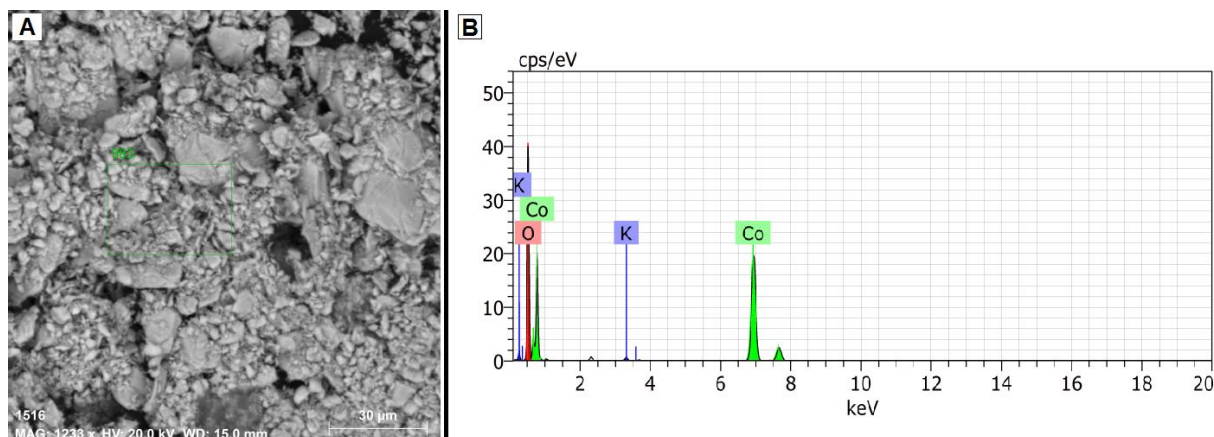
Na Obr. 13 – A) vidíme strukturu a velikost jednotlivých částic syntetizovaného katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2+5\%\text{K}$ . Z obrázku je patrné, že se jedná o shluky částic, přičemž největší z částic mají velikost přibližně okolo 20  $\mu\text{m}$ . Pozorování bylo provedeno v zorném poli 104  $\mu\text{m}$ . Na Obr. 13 – B) je zachycen detail částice, která se nachází přesně ve středu obrázku. Na tomto detailu, je možno pozorovat vrstvenou strukturu typickou pro materiál  $\text{LiCoO}_2$ , kdy jednotlivé vrstvy ze kterých je částice složena na sebe postupně navazují. Z tohoto pozorování vrstvené struktury lze usuzovat, že přidáním draslíku nedošlo k zásadní změně ve stavbě elektrodového materiálu v porovnání s čistým materiálem  $\text{LiCoO}_2$ . Pozorování bylo v tomto případě provedeno v zorném poli o velikosti 10,4  $\mu\text{m}$ . U obou obrázků bylo pozorování provedeno pomocí sekundárních elektronů při použitím urychlovacím napětí 5 kV.



**Obr. 13: A) Jednotlivé částice syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ , použité zorné pole 104  $\mu\text{m}$ ; B) Detailní pohled na částici syntetizovaného katodového materiálu  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  s patrnou vrstvenou strukturou na hranách částic, použité zorné pole 20,8  $\mu\text{m}$ .**

Složení syntetizovaného materiálu  $\text{LiCoO}_2+5\%\text{K}$  bylo ověřeno pomocí EDS viz Obr. 14. Na Obr. 14 – A) vidíme částice materiálu  $\text{LiCoO}_2+5\%\text{K}$  a místa ze kterých byla provedena EDS analýza. Tento obrázek byl zachycen pomocí zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím 20 kV. Obr. 14 – B) zobrazuje EDS spektra získaná z analyzovaných oblastí. Ze spekter je jasně patrna přítomnost

kyslíku, kobaltu a draslíku. Zastoupení jednotlivých prvků je vyčísleno v Tab. 5. Z tabulky je patrné že vzorek obsahuje kyslík a kobalt v atomovém poměru, který se blíží 2:1, což odpovídá teoretickým předpokladům. Přítomnost draslíku byla také potvrzena.



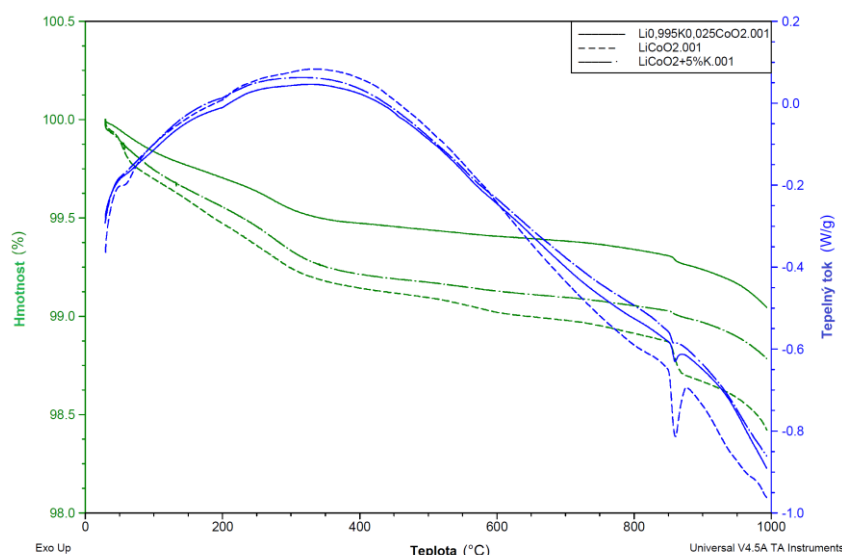
Obr. 14: A) Částice katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  s vyznačenými oblastmi určenými k EDS analýze; B) EDS spektra detekovaná z vybraných oblastí.

Tab. 5: Zastoupení jednotlivých prvků vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  určené pomocí EDS analýzy.

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

Další provedenou analýzou, pomocí které byly porovnávány vlastnosti materiálů  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2 + 5\% \text{K}$  s čistým katodovým materiálem  $\text{LiCoO}_2$  byla TGA a DSC analýza. Výsledky této analýzy jsou zobrazeny na Obr. 15. Analýza byla provedena v rozmezí teploty od pokojové teploty do  $1000^\circ\text{C}$ , rychlost ohřevu byla nastavena na  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ohřev probíhal v normální atmosféře. Obdržené průběhy jsou u všech tří vzorků velmi podobné. Ze získaných dat je patrné, že k nejvyššímu poklesu hmotnosti dochází u čistého materiálu  $\text{LiCoO}_2$ . Tento pokles je při teplotě nad  $800^\circ\text{C}$  ještě více markantní. Současně je patrné, že při teplotě okolo  $400^\circ\text{C}$  dochází u vzorku  $\text{LiCoO}_2$  k největší generaci tepla. Vzorek, u kterého docházelo k nejmenšímu poklesu hmotnosti, byl  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$ . Tento vzorek generoval také nejméně tepla při teplotě okolo  $400^\circ\text{C}$ . Z dosažených výsledků je tedy patrné, že přidavek draslíku vedl u obou vzorků ke zvýšení stability, přičemž náhrada draslíku za lithium u vzorku  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  vedla k nejvyššímu zvýšení stability struktury materiálu.





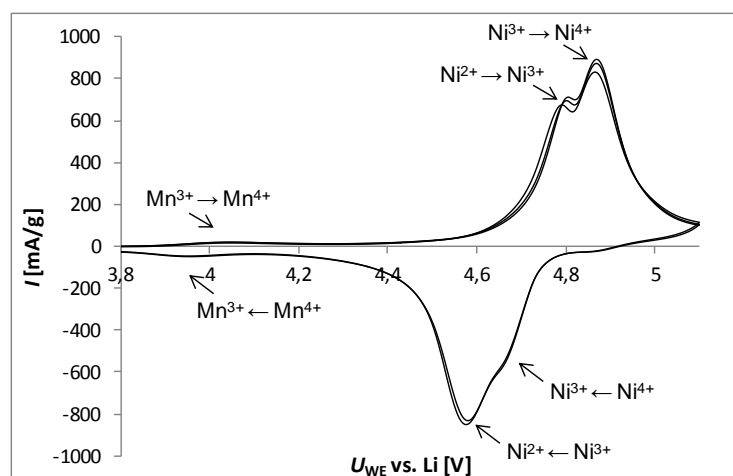
Obr. 15: TGA a DSC vzorků  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,975}\text{K}_{0,025}\text{CoO}_2$  a  $\text{LiCoO}_2+5\% \text{K}$ .

## 4.2 ELEKTROCHEMICKÁ CHARAKTERIZACE MATERIÁLU $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

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

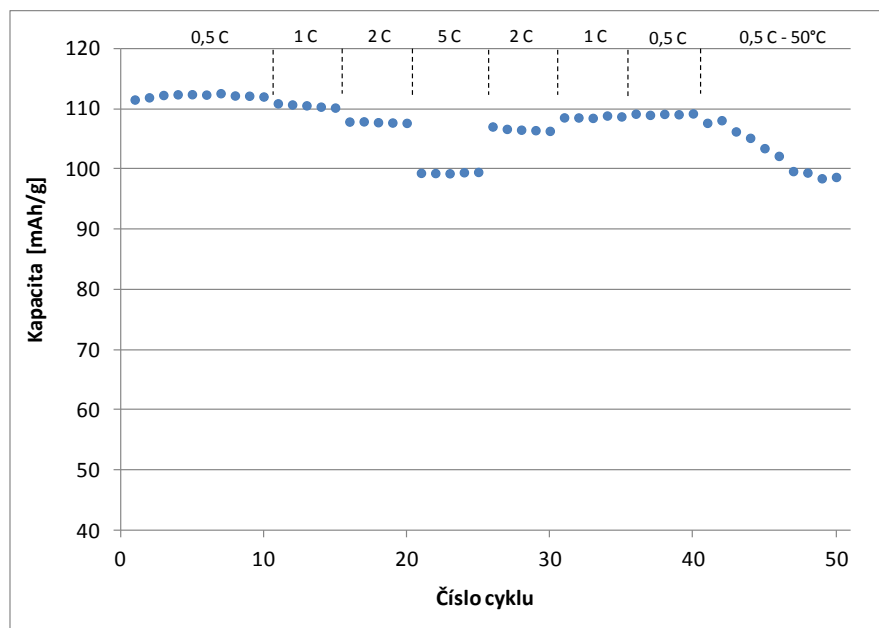
Jacomex. Jako anodový materiál (respektive materiál protielektrody) byl použit čistý lithiový disk a jako elektrolyt EC:DMC (1:2 hm.) ve kterém byl rozpuštěn 1,5 mol/l  $\text{LiPF}_6$ . Tento elektrolyt byl nasáknutý v separátoru ze skelné tkaniny.

Pro elektrochemickou charakterizaci byla použita cyklická voltametrie a galvanostatické cyklování. Cyklická voltametrie byla měřena v potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu a scan rate byl nastaven na 0,5 mV/s. Galvanostatické cyklování bylo provedeno ve stejném potenciálovém okně od 3 – 5,1 V proti lithiu. Byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti naneseného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5 C za předpokladu, že kapacita materiálu je 120 mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně podroben dlouhodobému cyklování. V prvním kroku, byl vzorek desetkrát cyklován proudem 0,5 C. Po tomto cyklování, následovalo cyklování proudem 1 C podobu pěti cyklů, pak pět cyklů proudem 2 C a pak naposledy pět cyklů proudem 5 C. Po tomto postupném navyšování proudu docházelo k jeho pozvolnému snižování. V prvním kroku byl proud snížen na 2 C po dobu pěti cyklů, následovně na 1C opět po dobu pěti cyklů. Po těchto cyklech byl vybíjecí a nabíjecí proud vrácen na původní hodnotu 0,5 C a bylo provedeno pět cyklů. Po tomto cyklování, byla cela vložena do sušárny vyhřáté na 50°C a po třiceti minutách temperování, bylo opětovně zahájeno cyklování proudem 0,5 C, po dobu deseti cyklů, při této vysoké teplotě.



Obr. 16: CV katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a změny valence probíhající během cyklování při scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V.

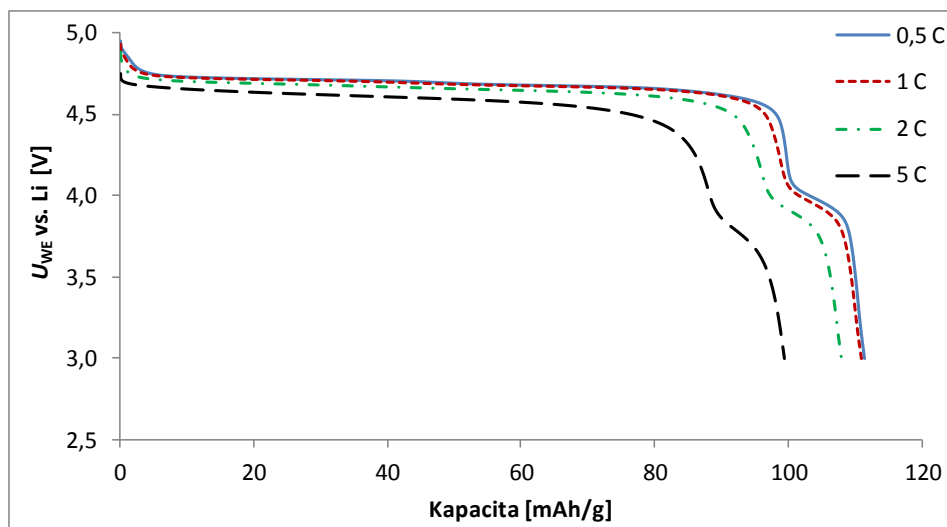
Voltamogram získaný během měření cyklické voltametrie při scan rate 0,5 mV/s je zobrazen na Obr. 16. Na tomto voltamogramu vidíme, že s rostoucím počtem cyklů docházelo k růstu aktivity katodového materiálu. Na obrázku jsou také zobrazeny změny valence, odpovídající jednotlivým píkům, ke kterým dochází během cyklování. Z této cyklické voltametrie jsou jasně patrné změny valence  $\text{Mn}^{3+}$  na  $\text{Mn}^{4+}$  okolo 4 V a také změny valence  $\text{Ni}^{2+}$  na  $\text{Ni}^{3+}$  a následně na  $\text{Ni}^{4+}$  a zpět, které probíhají při redukci okolo 4,7 V a 4,6 V vs. Li.



Obr. 17: CV katodového materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  klasik a změny valence probíhající během cyklování při scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V.

Na Obr. 17 je zobrazen celkový průběh dosažených vybíjecích kapacit během cyklování při různém zatížení a za zvýšené teploty u vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Měření bylo zahájeno cyklováním při 0,5 C po dobu deseti cyklů. Dosažená kapacita se pohybovala okolo 112 mAh/g a byla velmi stabilní po celou úvodních deseti cyklů cyklování. Následovalo cyklování proudem 1 C po dobu pěti cyklů. Z grafu je patrné, že kapacita vzorku  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  poklesla jen nepatrně a během těchto pěti cyklů se pohybovala mezi 110 a 111 mAh/g. Kapacita dosažená v posledním z těchto pěti cyklů odpovídá 98,8 % kapacity dosažené v prvním cyklu tohoto cyklování. Následně byl vybíjecí/nabíjecí proud zvýšen na 2 C po dobu pěti cyklů. Z grafu je opět patrné, že kapacita byla při tomto zatížení opět stabilní a blížila se 108 mAh/g. Kapacita při posledním z těchto cyklů byla pouze o 3,5% nižší než kapacita dosažená při prvním cyklu. V dalším kroku byl materiál vystaven nejvyššímu zatížení 5 C. Kapacita i při tomto vysokém zatížení byla stabilní a prakticky celou dosahovala hodnoty 99,4 mAh/g. Vzorek tedy dodával v posledním cyklu při zatížení 5 C takřka 89,6 % kapacity, která byla dosažena při prvním cyklu tohoto cyklování. Následovalo opětovné snižování zatížení vzorku po krocích 2 C, 1 C a 0,5 C, vždy bylo provedeno pět nabíjecích a vybíjecích cyklů. Vzorek se i při opětovném snižování zátěže choval velmi stabilně a nedocházelo k poklesu kapacity během cyklování při jednotlivých zatíženích. Při porovnání kapacit v posledních cyklech během opětovného snižování zátěže bylo zjištěno, že při opětovném cyklování proudem 2 C klesla kapacita oproti prvním cyklu o 4,7 % a při cyklování proudem 1 C o 2,5 %. Během posledního cyklu při pokojové teplotě a proudu 0,5 C byla dosažena kapacita 109,2 mAh/g. Z tohoto zjištění vyplývá, že po čtyřiceti cyklech při různém zatížení klesla kapacita vzorků pouze o 2,1 %. Posledním krokem tohoto měření bylo cyklování při vyšší teplotě. Cela byla vložena do komory vyhřáté na 50°C a následně cyklována po dobu deseti cyklů proudem

0,5 C. Během tohoto cyklování docházelo k prudšímu poklesu kapacity a k její následné stabilizaci na hodnotě okolo 99 mAh/g. Celkový pokles kapacity během cyklování při různém zatížení a různé teplotě byl 11,5 %.



Obr. 18: Porovnání vybíjecích křivek materiálu  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  při různém zatížení.

Na Obr. 18 je zobrazeno porovnání prvních vybíjecích cyklů při jednotlivých zatíženích. Je patrné, že při všech zatíženích si materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  zachovává velmi stabilní plato okolo 4,7 V, až při zatížení proudem 5 C dochází k poklesu plata na 4,6 V vs. lithium. Pro všechna zatížení, je rovněž patrné vybíjecí plato na úrovni 4 V, což je pro plošně centrovanou spinelovou strukturu typické (neuspořádaná forma). Tento průběh vybíjecích charakteristik koresponduje s daty získanými pomocí CV, kdy pík, který se objevuje okolo 4 V, odpovídá vybíjecímu platu na 4 V a dva píky, které jsou na CV pozorovány při redukci, odpovídají vybíjecímu platu při 4,7 V a na jehož průběhu při zatížení proudem 0,5 C, je možné pozorovat menší schod, odpovídající přechodu, z jednoho píku na druhý. Porovnáme-li průběhy při zatížení 0,5 a 1 C vidíme, že jsou prakticky totožné a i u zbylých dvou průběhů při 2 C a 5 C také nedochází k rapidnímu poklesu kapacity a změně tvaru těchto průběhů. Tento katodový materiál  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  tedy dobře reaguje na změnu zatížení a zachovává si při různých úrovních zatížení dobrou stabilitu.

## 5 ZÁVĚR

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



Pomocí TGA, byl prokázán pozitivní vliv dopování i na strukturální stabilitu katodového materiálu  $\text{LiCoO}_2$ .

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

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

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2011, **15**(7-8): 1623-1630. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-011-1386-8>
- [2] TAYLOR, Donald R a Ryan I YOUNG. *Lithium use in batteries: demand and supply considerations*. New York: Nova Science Publishers, c2012, ix, 80 p.
- [3] Battery Association of Japan Website. *Battery Association of Japan Website* [online]. 2015 [cit. 2015-05-17]. Dostupné z: <http://www.baj.or.jp/e/>
- [4] ZHANG, Xihua, Yongbing XIE, Xiao LIN, Haitao LI a Hongbin CAO. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2013, **15**(4): 420-430. DOI: 10.1007/s10163-013-0140-y. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10163-013-0140-y>
- [5] ADITYA, Jayam Prabhakar, Mehdi FERDOWSI a D. MACARTHUR. Comparison of NiMH and Li-ion batteries in automotive applications. *2008 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*. 2008, : 701-706. DOI: 10.1007/978-0-387-92675-9\_23.
- [6] ARCHER, G., Naomitsu MIZUI, Koichi NISHIO, Shinichiro KATSU a Shuji NAKAI. Low carbon vehicles. *2nd IEE Conference on Automotive Electronics*. 2006. DOI: 10.4271/920248.
- [7] YOO, Hyun Deog, Elena MARKEVICH, Gregory SALITRA, Daniel SHARON a Doron AURBACH. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today*. 2014, **17**(3): 110-121. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114000741>
- [8] BRODD, R. *Batteries for sustainability: selected entries from the Encyclopedia of sustainability science and technology*. New York: Springer-Verlag New York, 2013, vi, 513 pages.
- [9] PISTOIA, G. *Lithium-ion batteries: advances and applications*. First edition. Oxford: Newnes, 2013, xxi, 612 pages, [24] pages of color plates.
- [10] KISHIDA, K., N. WADA, H. ADACHI, K. TANAKA, H. INUI, C. YADA, Y. IRIYAMA a Z. OGUMI. Microstructure of the LiCoO<sub>2</sub> (cathode)/La<sub>2/3</sub>-xLi<sub>3x</sub>TiO<sub>3</sub> (electrolyte) interface and its influences on the electrochemical properties. *Acta Materialia*. 2007, **55**(14): 4713-4722. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.031.
- [11] WHITTINGHAM, M. Stanley, Shigeto OKADA\*, Jun-ichi YAMAKI, Delai YE, M. PASQUALI, S. PASSERINI, G. PISTOIA, M. S. ISLAM, B. AMMUNDSEN. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*. 2004, **104**(10): 4271-4302. DOI: 10.1021/cr020731c. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020731c>
- [12] REIMERS, Jan N. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. *Journal of The Electrochemical*

- Society*. 1992, **139**(8): 2091-. DOI: 10.1149/1.2221184. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2221184>
- [13] PENG, Peng, Yiqiong SUN a Fangming JIANG. Thermal analyses of LiCoO<sub>2</sub> lithium-ion battery during oven tests. *Heat and Mass Transfer*. 2014, **50**(10): 1405-1416. DOI: 10.1007/s00231-014-1353-x. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00231-014-1353-x>
- [14] SONG, Jie, Dong Wook SHIN, Yuhao LU, Charles D. AMOS, Arumugam MANTHIRAM a John B. GOODENOUGH Role of Oxygen Vacancies on the Performance of Li[Ni 0.5<sup>x</sup> Mn 1.5<sup>x</sup>]O<sub>4</sub> ( x = 0, 0.05, and 0.08) Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*. b.r., **24**(15): 3101-3109. DOI: 10.1021/cm301825h. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm301825h>
- [15] CHEN, Zhaohui a J.R. DAHN Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO<sub>2</sub> cycled to 4.5 V. *Electrochimica Acta*. 2004, **49**(7): 1079-1090. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.10.019. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468603008508>
- [16] XU, Bo, Danna QIAN, Ziyang WANG a Ying Shirley MENG. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2012, **73**(5-6): 51-65. DOI: 10.1016/j.mser.2012.05.003. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X12000186>
- [17] ZHONG, Qiming, Arman BONAKDARPOUR, Meijie ZHANG, Yuan GAO a J.R. DAHN Synthesis and Electrochemistry of LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997, **144**(1): 205-. DOI: 10.1149/1.1837386. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837386>
- [18] LINDEN, David a Thomas B REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002, 1 v. (various pagings).
- [19] PATOUX, Sébastien, Lise DANIEL, Carole BOURBON, Hélène LIGNIER, Carole PAGANO, Frédéric LE CRAS, Séverine JOUANNEAU a Sébastien MARTINET. High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application. *Journal of Power Sources*. 2009, **189**(1): 344-352. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.043. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530801611X>
- [20] XU, Wu, Xilin CHEN, Fei DING, Jie XIAO, Deyu WANG, Anqiang PAN, Jianming ZHENG, Xiaohong S. LI, Asanga B. PADMAPERUMA. Reinvestigation on the state-of-the-art nonaqueous carbonate electrolytes for 5 V Li-ion battery applications. *Journal of Power Sources*. 2012, **213**(17): 304-316. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.031. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312007628>
- [21] SHAJU, Kuthanapillil M. a Peter G. BRUCE Nano-LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel: a high power electrode for Li-ion batteries. *Dalton Transactions*. 2008, (40): 5471-. DOI: 10.1039/b806662k. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b806662k>

# ŽIVOTOPIS

## Osobní data

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

## Vzdělání:

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

## Zaměstnání:

Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně, od 2012

Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie od 2013

## Jazykové dovednosti:

Angličtina - B1

Němčina - A1

## Absolvované zahraniční stáže:

26.10.2012 – 21.12.2012 University of Padova, Department of Chemical Sciences, Padova – Italy, Výzkumná skupina Prof. Vito Di Nota

20.10.2012 – 20.11.2013 The Research Institute of Theoretical and Applied Physical Chemistry (INIFTA), La Plata - Argentina, Výzkumná skupina Ass.Prof. Arnalda Visintina

12.9.2014 – 12.10.2014 Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), Barcelona - Spain, Výzkumná skupina Prof. Pedra Gomeze-Romera

22.11.2014 – 6.12.2014 Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), La Plata - Argentina, Výzkumná skupina Ass.Prof. Arnalda Visintina

**Spoluřešení projektů:**

1.7.2014 – 31.12.2017

TA04010085      Flexibilní autonomní energetické systémy pro smart textilie

**Produkty:**

Funkční vzor      Nanostruktura ze směsi PAN a PANI polymerů s přídavkem elektrodového materiálu  $\text{LiFePO}_4$ ; *Nanostruktura ze směsi PAN a PANI polymerů s přídavkem elektrodového materiálu  $\text{LiFePO}_4$* . SPUR a.s.

**Členství v organizacích:**

Electrochemical Society

International Society of Electrochemistry

Mensa ČR

**Ostatní:**

Vítěz Grantu FEI a CSMS pro mladé vědce pro rok 2014

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

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

## Abstrakt

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