

Názov projektu:	Materiály pre vylepšenie bezpečnosti Li-ion batérií
Akronym:	ENSAMAT
TRL:	1-3
Kód:	09I04-03-V02-00028
Začiatok projektu:	1.1.2025
Doba trvania	20 mesiacov

Deliverable number	Deliverable	Work package code	Entity responsible for deliverable	Type	Access and dissemination	Method of verification	Delivery (project implementation month)
D1.4	Final report on the achievements of the project	WP1	CEMEA	Report	P	Summary of results	M20

Záverečná správa o výsledkoch projektu za obdobie 01/2025 – 08/2026 (M1 – M20)

Záverečná správa o výsledkoch projektu za obdobie 01/2025 – 08/2026 (M1 – M20) obsahuje zhrnutie výsledkov dosiahnutých počas trvania projektu.

Úvod

Celkovým cieľom projektu ENSAMAT je vyvinúť materiály, ktoré pasívnym spôsobom zvyšujú bezpečnosť prevádzky lítium-iónových batérií. Generácia 3 lítium-iónových batérií sa skladá z kremíkovo-grafitovej anódy, vrstevnatej oxidovej katódy (NMC, LFP) a separátora ponoreného v kvapalnom elektrolyte. Každá z týchto zložiek môže prispieť k zvýšeniu bezpečnosti prevádzky batérií. Počas projektov máme v úmysle vyvinúť anódu a katódu so zvýšeným výkonom a vlastnosťami spomaľujúcimi horenie. Očakávame, že povrchová modifikácia anódového materiálu (kremík) povlakom zvýši stabilitu medzifázovej vrstvy tuhého elektrolytu (SEI), čím sa zlepši tepelný výkon a bezpečná prevádzka anódy. Vývoj povlakov katód bohatých na nikel a polyanióny, ako aj kremíkovo-uhlíkových anód, posunie spoľahlivosť a bezpečnosť lítium-iónových batérií Generácie 3 na vyššiu úroveň. Okrem toho bude navrhnutý nový typ separátora, aby sa zabránilo mechanickému a tepelnému namáhaniu počas prevádzky. Nakoniec budú hodnotené elektrochemické vlastnosti a výkon štandardných a batériových batérií zložených zo zvýšených bezpečnostných materiálov za podmienok blízkeho tepelnému úniku.

Na dosiahnutie cieľa projektu boli stanovené nasledujúce špecifické ciele s príslušnými ukazovateľmi výkonnosti a zámermi:

- Vývoj nových chránených anód na báze kremíka
- Spojivá spomaľujúce horenie pre anódy na báze kremíka
- Vývoj katódy s povlakom ALD
- Mechanicky robustné a tepelne stabilné separátory
- Bezpečný lítium-iónový článok so zlepšeným bezpečnostným výkonom

Tieto konkrétne ciele boli rozpracované v štyroch pracovných balíkoch projektu. Ciele pre jednotlivé pracovné balíky boli stanovené v rámci príslušných pracovných balíkov. Výsledky projektu boli dosiahnuté v rámci týchto pracovných balíkov. V tejto správe budeme informovať o výsledkoch dosiahnutých v rámci pracovných balíkov projektu ENSAMAT.

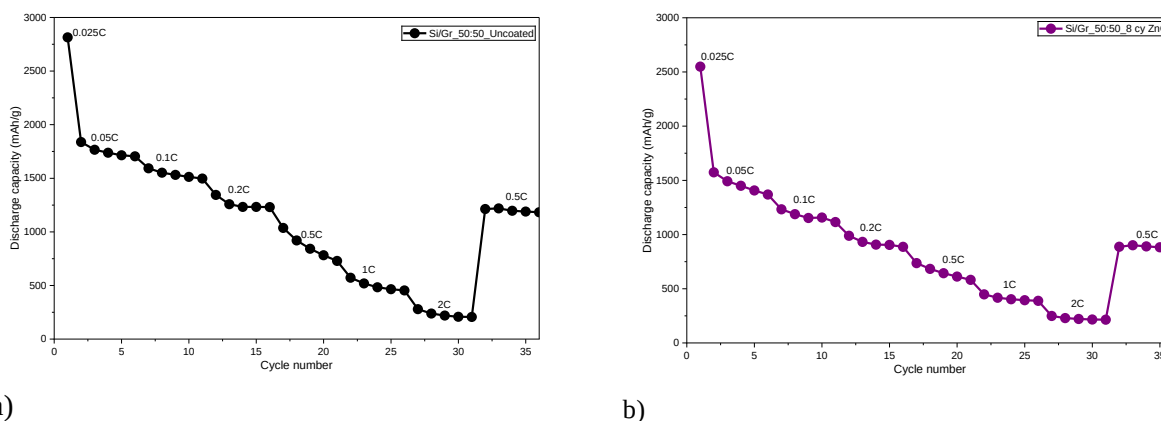
Pracovný balík 1 (WP1) Anóda a katóda (M1-M20)

Pracovný balík 1 má nasledujúce ciele:

- Vývoj výkonnej a spoľahlivej kremíkovo-grafitovej anódy s kapacitou 1,5 Ah/g.
- Výber vhodného katódového materiálu.
- Demonštrácia výkonu batérie vyrobenej zo zvýšených bezpečnostných materiálov.

Vývoj výkonnej a spoľahlivej kremíkovo-grafitovej anódy s kapacitou 1,5 Ah/g.

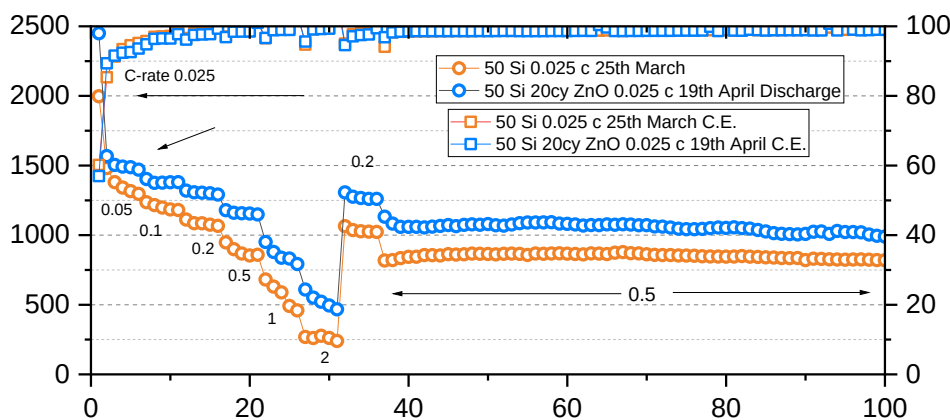
Kremíkovo-grafitová anóda bola pripravená guľovým mletím roztoku kremíkových a grafitových častíc s etanolom. Zloženie anódy bolo 20 % hmotn. kremíka / 80 % hmotn. grafitu a 50 % hmotn. kremíka / 50 % hmotn. grafitu. Anódy boli potiahnuté atómovou vrstvou (ALD) ZnO buď po výrobe anódy, alebo bol kremíkový prášok potiahnutý ALD pred výrobou anódy. Výkon anód s povlakom ALD bol porovnaný s nepotiahnutými elektródami. Obrázok 1 zobrazuje vybíjajúcu kapacitu ako funkciu cyklov pri rýchlostiach C od 0,025 C (tvorba) do 2 C pre nepotiahnutú a ALD potiahnutú Si/Gr anódu s 50 hmotnostnými % Si. V tomto prípade bol kremíkový prášok potiahnutý pomocou



a)

b)

Obrázok 1. Vybíjajúca kapacita v závislosti od cyklov nabíjania/vybíjania pri rôznych C-rýchlostiach pre a) anódu Si/Gr (50 hm. % Si) bez povlaku a b) anódu Si/Gr (50 hm. % Si) pripravenú z častíc Si potiahnutých vrstvou ZnO nanosenou pomocou 8 cyklov ALD.

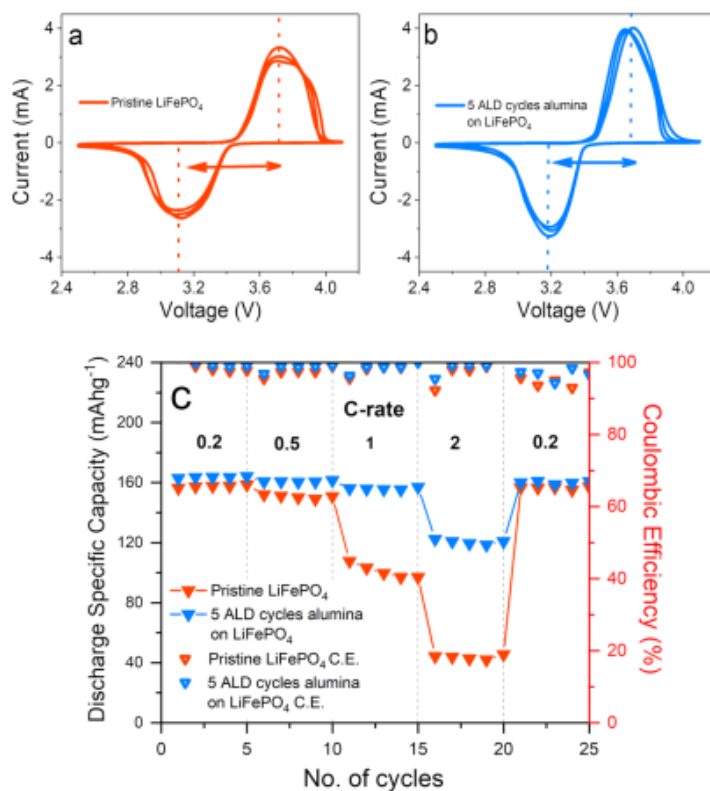


Obrázok 2. Vybíjajúca kapacita v závislosti od cyklov nabíjania a vybíjania pre anódu Si/Gr (50 hm. % Si) bez povlaku a s povlakom naneseným pomocou 20 cyklov ALD oxidu zinočnatého (ZnO) po príprave anódy.

8 cyklov ALD vrstvy ZnO pred výrobou anódy. Anódy vykazujú kapacitu 1,5 Ah/g pri nízkych C-rýchlostiach. Obrázok 2 znázorňuje vybíjajúcu kapacitu v závislosti od cyklov nabíjania a vybíjania pre anódy bez povlaku a anódy s povlakom vytvoreným pomocou 20 cyklov ALD ZnO. Proces ALD bol aplikovaný po výrobe anódy. Hrúbka anódy bola 5 μm . Anóda s povlakom ALD vykazuje kapacitu 1,5 Ah/g pri rýchlosti 0,05 C. Dosiahnuté výsledky naznačujú, že prvý cieľ pracovného balíka WP1 (kapacita 1,5 Ah/g) bol úspešne splnený.

Výber vhodného materiálu katódy

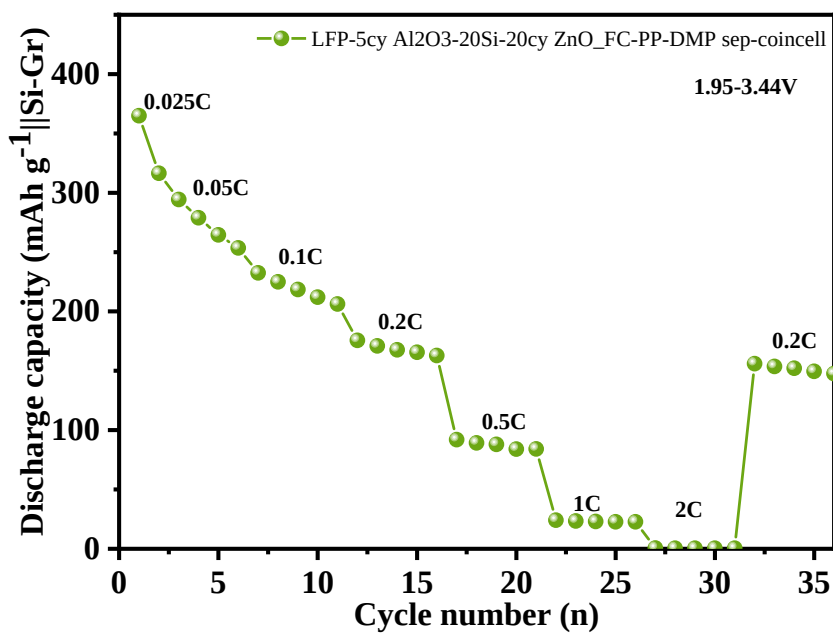
Ako vhodný materiál boli zvolené komerčné LFP katódy od spoločnosti NEI Corp., a to vzhľadom na ich prirodzene vyššiu stabilitu v porovnaní s materiálom LiNiMnCoO (NMC). Vybíjajúca kapacita katódy s povlakom Al_2O_3 naneseným metódou ALD (po 5 cykloch) vykazuje v konfigurácii polčlánku aj plného článku vynikajúce výsledky. Okrem toho dlhodobé cyklovanie v konfigurácii plného článku potvrdzuje vynikajúce vlastnosti LFP katódy s povlakom Al_2O_3 vytvoreným metódou ALD. Tieto elektrochemické merania potvrdzujú, že LFP katóda s tenkým povlakom Al_2O_3 naneseným metódou ALD predstavuje materiál so zvýšenou bezpečnosťou. Druhý cieľ pracovného balíka WP1 („Výber vhodného materiálu katódy“) bol týmto úspešne splnený.



Obrázok 3. Elektrochemické merania katódy LiFePO_4 – nepokrytej (v pôvodnom stave) a pokrytej vrstvou Al_2O_3 nanesenou pomocou 5 cyklov ALD – v usporiadaní s lítiovou anódou (konfigurácia polčlánku).

Ukážka výkonnosti batérie vyrobenej z materiálov so zvýšenou bezpečnosťou

Cieľom tejto časti projektu je zostavenie a testovanie výkonnosti laboratórneho demonštrátora kompletného článku, ktorý pozostáva z materiálov so zvýšenou bezpečnosťou. Na účely charakterizácie vlastností a výkonnosti bol na úrovni gombíkového článku (coin cell) zhotovený laboratórny demonštrátor z vyvinutých bezpečnejších materiálov: kremíkovo-grafitovej anódy s nanometrovou vrstvou ZnO nanesenou metódou ALD a s použitím spájadla spomaľujúceho horenie, katódy s vrstvou nanesenou metódou ALD a separátora s vrstvou ALD a polymérov spomaľujúcich horenie.



Obrázok 4. Vybíjacia kapacita v závislosti od cyklov nabíjania/vybíjania pri rôznych rýchlostiach C pre štandardný plný článok zložený z anódy Si/Gr (20 hm. % Si) s povlakom ZnO (20 cyklov), katódy LFP s povlakom Al₂O₃ (5 cyklov) a separátora z polypropylénu s povlakom Al₂O₃/polymér DMP (50 cyklov).

Cieľom tejto časti projektu je zostavenie a testovanie výkonnosti laboratórneho demonštrátora kompletného článku, ktorý pozostáva z materiálov so zvýšenou bezpečnosťou. Porovnávali sa elektrochemické vlastnosti štandardných článkov a článkov vyrobených s použitím materiálov so zvýšenou bezpečnosťou. Na základe dosiahnutých výsledkov konštatujeme, že cieľ časti D1.3 (Vlastnosti a výkonnosť laboratórneho demonštrátora kompletného článku z materiálov so zvýšenou bezpečnosťou) bol úspešne splnený.

Pracovný balík 2 (WP2) Polymérne materiály (M1 – M20)

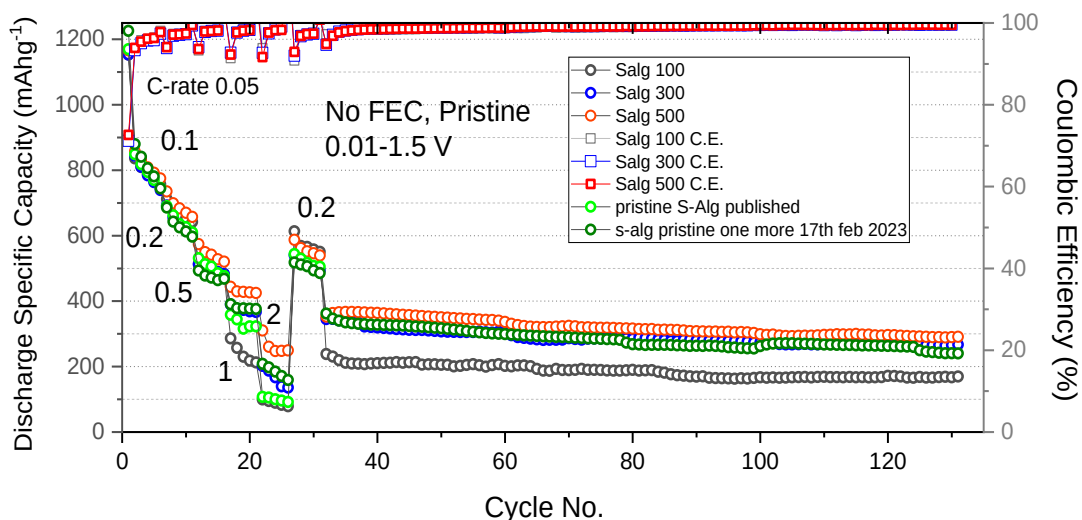
Pracovný balík 2 má tieto ciele:

- Vývoj spojiva spomaľujúceho horenie.
- Vývoj separátora spomaľujúceho horenie.
- Vyhodnotenie vlastností polymérnych povlakov z hľadiska odolnosti proti horeniu.

Vývoj spojiva s ochranou proti horeniu

Elektrochemické vedľajšie reakcie sú spôsobené lokálnym tepelným znečistením, ktoré ovplyvňuje tepelnú stabilitu spojív buniek. Tradičné spojivá, napríklad PVDF, sú lineárne homopolyméry rozpustné v organických rozpúšťadlách, avšak tieto druhy spojív vyžadujú organické prehavé rozpúšťadlá (napr. N-metylpyrolidón (NMP)), ktoré sa odparujú pri zvýšenej teplote ($> 165\text{ }^{\circ}\text{C}$) a počas výroby elektród produkujú toxické látky. A čo je dôležitejšie, bežné spojivá podliehajú vedľajším reakciám nad $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ s lítiovaným grafitom alebo kovovým lítiom a tvoria rezistívne vedľajšie produkty a nedokážu stabilizovať štruktúru materiálov elektród s vysokou hustotou energie kvôli ich nepolárnej povahe. Okrem toho môžu fluórované polyméry (PVDF) počas tepelného rozkladu generovať HF.

V rámci projektu bola ako postup na prípravu spojiva s ochranou proti horeniu zvolená modifikácia spojív na báze biopolymérov (alginát ako modelový polymér) prostredníctvom rôznych akrylátových monomérov obsahujúcich atómy P a N. Silikónovo-grafitová (Si/Gr) anóda lítium-iónových batérií bola vyrobená s použitím S-Alg spojív s rôznymi molekulovými hmotnosťami alginátu (100, 300 a 500 centipoiseov (cP)) s cieľom študovať vplyv molekulovej hmotnosti na elektrochemické merania. Spojivo s vyššou molekulovou hmotnosťou (MW) vo všeobecnosti poskytuje väčšiu plochu pokrytia a účinnejšiu väzbovú sieť pri nižších koncentráciách v porovnaní so spojivami s nižšou MW. Upozorňujeme, že cP je metrická jednotka dynamickej viskozity používaná na meranie hustoty kvapaliny a odráža molekulovú hmotnosť alginátu.

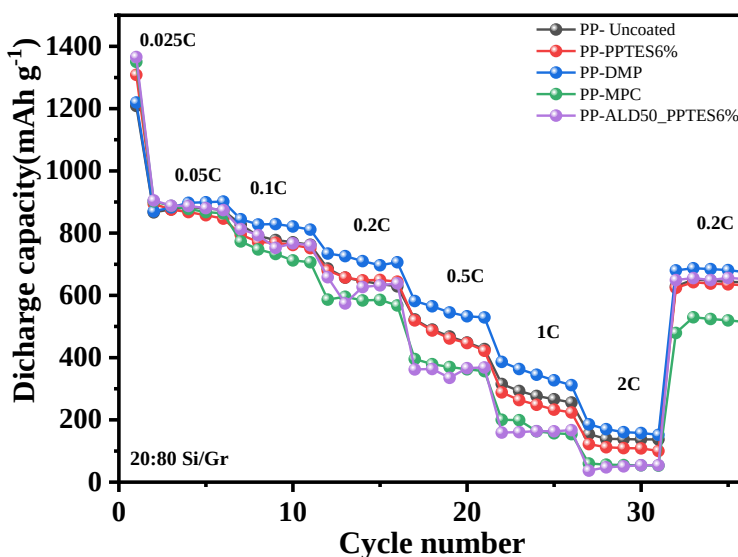


Obrázok 5. Vybíjacia kapacita v závislosti od počtu cyklov nabíjania a vybíjania pre anódy s obsahom 20 hm. % Si a spojivami Salg 100, 300 a 500.

Obrázok 4 znázorňuje vybíjajúcu kapacitu v závislosti od počtu cyklov nabíjania a vybíjania pre anódy s obsahom 20 hm. % aktívneho materiálu, pripravené s použitím spojív Salg 100, 300 a 500. Anódy pripravené so všetkými typmi spojív Salg vykazujú podobné vlastnosti. Vzhľadom na najlepšie vlastnosti spojiva Salg 300 počas procesu nanášania (liatia) bolo toto spojivo vybrané ako vhodné pre výrobu Si anód. Vlastnosti spojív na báze Salg z hľadiska odolnosti proti horeniu sú zhrnuté vo výstupe D2.1. V dokumente D2.1 sa uvádza, že Salg predstavuje účinnú látku spomaľujúcu horenie, ktorá nielenže výrazne znižuje horľavosť spojiva, ale zároveň zachováva jeho ďalšie kľúčové vlastnosti potrebné pre použitie v anódach typu Si-G. Preto konštatujeme, že cieľ pracovného balíka WP2 „Vývoj spojiva spomaľujúceho horenie“ bol úspešne splnený.

Vývoj separátora s ochranou proti horeniu

Na vývoj separátora batérií s ochranou proti horeniu sme navrhli potiahnuť komerčný separátor na báze polypropylénu Celgard 2400 polymérom s ochranou proti horeniu. Separátory na báze polymérov (v pôvodnom stave alebo pokryté Al_2O_3 v rámci úlohy 3.3) boli naočkované povrchovo iniciovanou kopolymerizáciou akrylátových monomérov obsahujúcich atómy P a N. Viac podrobností o povlakovaní separátora polymérom s ochranou proti horeniu a ich vlastnostiach je uvedených v dokumente D2.2 Povlakovanie separátora polymérmi. Obrázok 5 znázorňuje elektrochemické vlastnosti polypropylénových separátorov s polymérom. Separátory s polymérom (PPTES6%, DMP, MPC) majú elektrochemické vlastnosti porovnateľné s nepotiahnutou pôvodnou membránou. Môžeme teda konštatovať, že cieľ WP2 „Vývoj separátora s ochranou proti horeniu“ bol úspešne dosiahnutý.



Obrázok 6. Vybíjacia kapacita v závislosti od cyklov nabíjania a vybíjania pri rôznych C-rýchlostiach pre separátory potiahnuté rozličnými polymérmi spomaľujúcimi horenie.

Hodnotenie vlastností polymérnych povlakov z hľadiska odolnosti proti horeniu

Hodnotenie vlastností polymérnych povlakov z hľadiska odolnosti proti horeniu bolo opísané vo výstupe D2.2 „Povlakovanie separátora polymérmi“. Ukazuje sa, že S-alginát poskytuje uspokojivé vlastnosti spomaľujúce horenie, ktoré sa vyznačujú nízkym uvoľňovaním tepla a veľmi vysokou teplotou plameňa. Možno konštatovať, že cieľ pracovného balíka WP2 „Hodnotenie vlastností polymérnych povlakov z hľadiska odolnosti proti horeniu“ bol úspešne splnený.

Pracovný balík 3 (WP3) Ochranné povlaky (M1 – M20)

Pracovný balík 3 má tieto ciele:

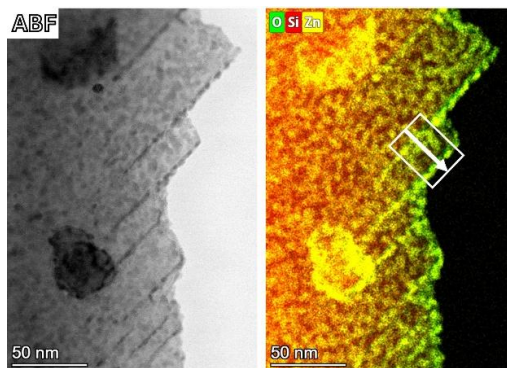
- Nanášanie povlakov na kremíkové častice získané guľovým mletím odpadu z mikroelektroniky.
- Zlepšenie elektrochemických vlastností komerčných katód pomocou povlakov nanášaných metódou ALD.
- Zlepšenie mechanických vlastností a zmačavosti separátorov na báze polymérov.

Povlakovanie kremíkových častíc získaných guľovým mletím odpadu z mikroelektroniky.

Pomocou technológie ALD boli na kremíkových časticiach – získaných guľovým mletím odpadu z mikroelektronického alebo fotovoltického priemyslu – pripravené homogénne a konformné povlaky ZnO. Tieto povlaky boli bez trhlín a defektov, čo zaručovalo dobrú adhéziu. Kremíkové častice s povlakom ZnO sa použili na výrobu anód (WP14, úloha 1.1).

Technológia povlakovania kremíkových častíc metódou ALD bola opísaná vo výstupe D3.1. Kremíkový prášok bol povlakovaný vrstvou ZnO pomocou práškovej ALD v reaktore Beneq TFS-FBR. Skenovacia transmisná elektrónová mikroskopia (STEM) odhalila konformnú tenkú vrstvu ZnO s hrúbkou niekoľkých nanometrov (pozri obrázok 6).

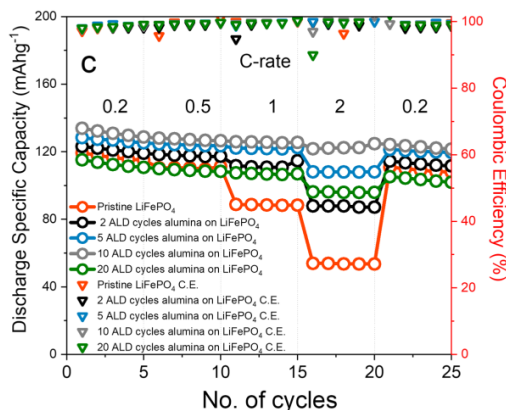
Optimalizovaná anóda na báze kremíka a grafitu (50 hm. % Si), kde bol kremík povlakovaný vrstvou ZnO nanesenou počas 8 cyklov ALD, vykazuje vysokú vybíjaciu kapacitu, a to najmä pri nízkych C-sadzbách; pri sadzbe 0,05 C dosahuje kapacitu 1500 mAh (WP1, obrázok 1b). Možno konštatovať, že cieľ pracovného balíka WP3 – „Povlakovanie kremíkových častíc získaných guľovým mletím odpadu z mikroelektroniky“ – bol úspešne splnený.



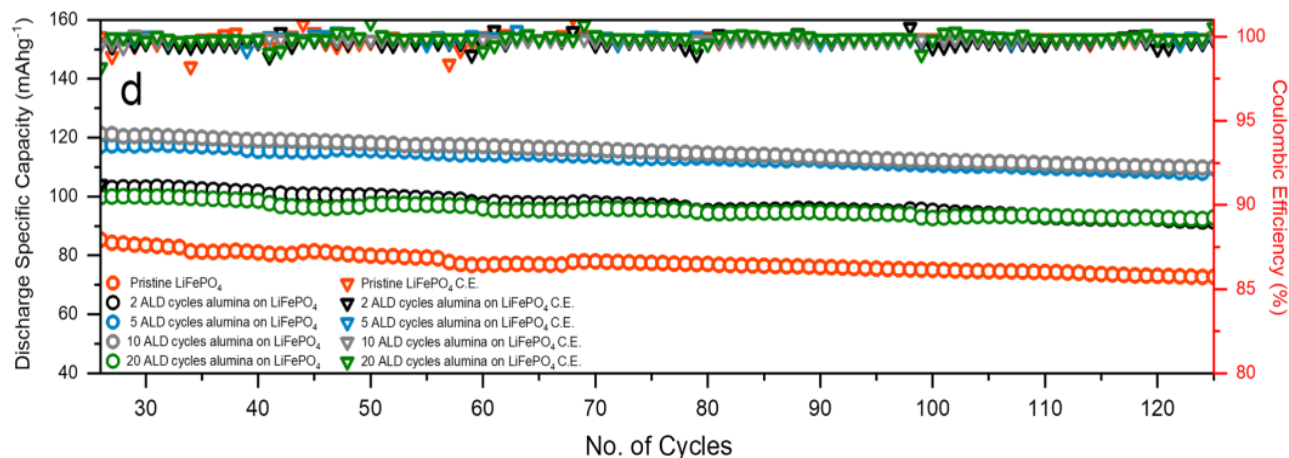
Obrázok 7. Výsledky mapovania STEM-EDS s prekrytím distribúcie prvkov, znázorňujúce jednotlivé zrno kremíka pokryté vrstvou ZnO nanesenou v 8 cykloch. Hrúbka vrstvy ZnO bola odhadnutá na menej ako 5 nm.

Zlepšenie elektrochemických vlastností komerčných katód pomocou povlakov nanášaných metódou ALD

Oxidové povlaky Al_2O_3 sa nanášali metódou ALD na komerčné kompozitné katódy typu LFP a NMC (811). Ako vhodný materiál boli vybrané komerčné katódy LFP od spoločnosti NEI Corp., a to vzhľadom na ich prirodzene vyššiu stabilitu v porovnaní s katódami LiNiMnCoO (NMC). Ako prekursor a reaktant boli použité trimetylhlíník a vodná para. Depozícia prebiehala pri teplotách v rozmedzí 50 až 120 °C. Parametre procesu ALD boli optimalizované tak, aby sa dosiahlo konformné pokrytie poréznej štruktúry. Hrúbka povlaku sa pohybovala v ráde jednotiek až desiatok nanometrov (2 – 40 cyklov ALD). Katódy LFP od spoločnosti NEI Corp. boli pokryté vrstvou Al_2O_3 pomocou 2, 5, 10 a 20 cyklov ALD. Elektrochemické vlastnosti v konfigurácii plného článku s grafitovou anódou sú znázornené na obrázku 7. Ukázalo sa, že už 5 cyklov ALD viedlo k výraznému zlepšeniu vybijacej kapacity, a to najmä pri rýchlosti vybijania 2C. Dosiahnuté výsledky potvrdzujú, že cieľ pracovného balíka WP3 „Zlepšenie elektrochemických vlastností komerčných katód pomocou povlakov nanášaných metódou ALD“ bol úspešne splnený.



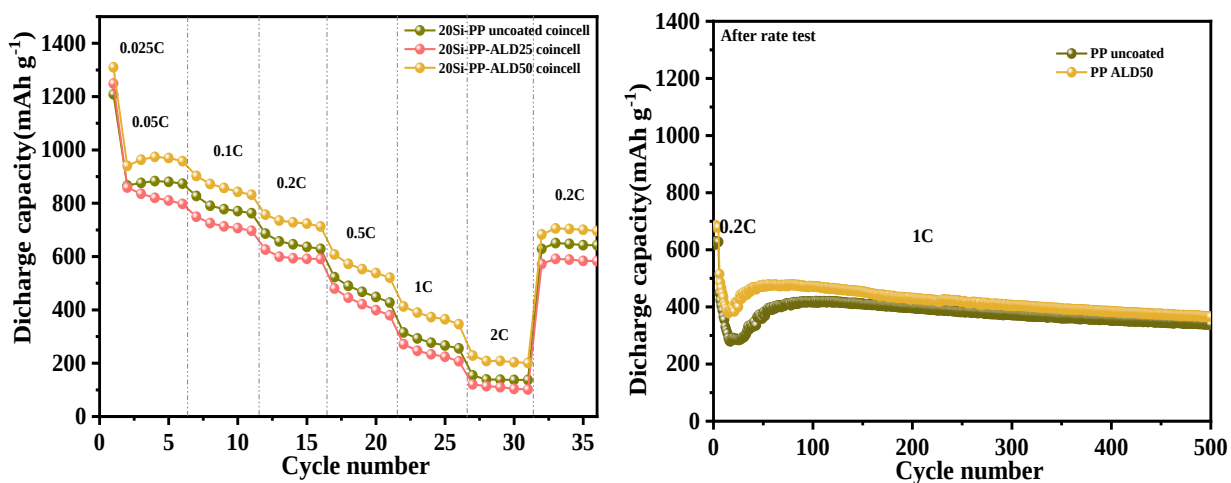
Obrázok 8. Vybijacia kapacita LFP katódy v konfigurácii plného článku s grafitovou anódou v závislosti od cyklov nabíjania a vybijania pri rôznych C-rýchlostiach.



Obrázok 9. Vybijacia kapacita v závislosti od počtu cyklov nabíjania a vybijania pre pôvodné katódy LiFePO_4 a katódy LiFePO_4 potiahnuté oxidom hlinitým v konfigurácii plného článku s grafitovou anódou pri rýchlosti $C = 1$ počas 100 cyklov.

Zlepšenie mechanických vlastností a zmáčavosti separátorov na báze polymérov

Na zlepšenie vlastností separátorov (mechanické, tepelné, zmáčavosť) boli štandardné komerčné separátory (na báze polypropylénu) potiahnuté tenkými filmami Al_2O_3 pomocou ALD. Predpokladaná hrúbka povlaku je niekoľko nm. Vlastnosti ALD potiahnutých polypropylénových separátorov (Celgard) boli opísané v dokumente 3.3. Výsledky nanoindentácie odhalili zvýšenie tvrdosti so zvyšujúcim sa cyklom ALD. To znamená, že ALD potiahnuté separátory vykazovali zvýšenú odolnosť voči prepichnutiu vytvorenými lítiovými dendritmi. Kalorimetrické merania ukázali, že ALD potiahnuté separátory vykazujú zníženie maximálnej rýchlosti uvoľňovania, pravdepodobne kvôli tomu, že povlak bráni prístupu kyslíka k polypropylénu. Tepelné cyklovanie od izbovej teploty do $130\text{ }^\circ\text{C}$ bolo analyzované pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR). Analýza dokazuje, že po tepelnom cyklovaní nie je viditeľný žiadny vplyv na FTIR spektrá. Experimenty so zmáčateľnosťou ukázali, že zatiaľ čo ALD potiahnuté separátory vykazujú zníženú zmáčateľnosť v EMC, čas do absorpcie po 50 ALD cykloch potiahnutého polypropylénu je iba 2 s. To naznačuje, že takýto povlak nebráni správnej prevádzke separátora. Nakoniec, elektrochemické vlastnosti polypropylénového separátora s povlakom ALD ukázali, že separátor s povlakom ALD vykazuje rovnakú vybíjajúcu kapacitu až do rýchlosti $2\text{ }^\circ\text{C}$ a má rovnakú dlhodobú cyklickú kapacitu ako nepovlakovaný separátor až do 500 cyklov (Obrázok 9). Prezentované výsledky potvrdzujú, že cieľ WP3 „Zlepšenie mechanických vlastností a zmáčania separátorov na báze polymérov“ bol úspešne dosiahnutý.



Obrázok 10. Vybíjacia kapacita v závislosti od počtu cyklov nabíjania a vybíjania pre anódu na báze kremíka a grafitu (20 hm. % Si) a polypropylénový separátor s povlakom naneseným metódou ALD (25 a 50 cyklov ALD vrstvy Al_2O_3) v usporiadaní typu „coin cell“.

Pracovný balík 4 (WP4) – Charakterizácia (M1 – M20)

Pracovný balík 4 má tieto ciele:

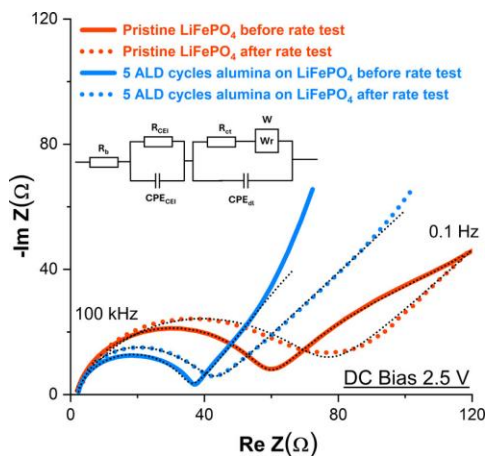
- Stanovenie štandardných základných štrukturálnych a elektrochemických vlastností modifikovaných elektród.
- Posúdenie pokročilých elektrochemických charakteristík modifikovaných anód a katód.
- Stanovenie správania sa počas starnutia, monitorovanie a identifikácia bezpečnostných rizík.

Stanovenie štandardných základných štrukturálnych a elektrochemických vlastností modifikovaných elektród

Predložená práca bola zameraná na systematickú štrukturálnu, morfológickú a elektrochemickú charakterizáciu vybraných elektród a batérií s cieľom lepšie pochopiť vzťah medzi materiálovými vlastnosťami a výkonom článkov. Štrukturálna a morfológická analýza bola kombinovaná s elektrochemickými metódami na posúdenie rozhraní elektróda-elektrolyt, ako aj transportných a kinetických procesov počas cyklovania. V zodpovedajúcich úlohách 4.1 a 4.2 boli vykonané experimenty kombinujúce mikroskopické a spektroskopické techniky s elektrochemickými metódami. Nižšie uvedené zhrnutie ukazuje najdôležitejšie závery tejto časti.

Si/Gr anódy s vrstvami ALD ZnO preukázali ochrannú a stabilizačnú funkciu ultratenkých vrstiev ZnO. ZnO znížil odpor vrstvy SEI a zlepšil transport iónov Li. Najlepší výkon preukázali elektródy s 20 cyklami ALD, pričom nízky odpor prenosu náboja sa udržal aspoň 100 cyklov. Katódy LiFePO_4 s vrstvami ALD Al_2O_3 vykazovali zlepšený výkon pri vysokých rýchlostiach prenosu náboja, nižší odpor rozhrania CEI a stabilnejšiu životnosť cyklovania. Operando XRD a XPS potvrdili reverzibilnejší fázový prechod a lepšiu pasiváciu skúmaného povrchu. Impedančná analýza (obrázok 10) ukázala, že vzorky potiahnuté Al_2O_3 vykazovali nižší odpor prenosu náboja a znížený odpor CEI (parazitné rozhranie na katóde) v porovnaní s pôvodnými elektródami. To naznačuje, že vrstvy ALD Al_2O_3 uľahčujú transport lítiových iónov cez rozhranie a prispievajú k stabilnejšej elektrochemickej kinetike.

Zhrnutie práce vykonanej v tejto časti ukazuje, že cieľ WP4 „Stanovenie štandardných základných štrukturálnych a elektrochemických vlastností modifikovaných elektród“ bol plne dosiahnutý.



Obrázok 11. Nyquistov diagram katódy LiFePO_4 – pôvodnej a s povlakom Al_2O_3 nanoseným pomocou 5 cyklov ALD – získaný pred skúškou prúdovým zaťažením a po nej.

Posúdenie pokročilých elektrochemických charakteristík modifikovaných anód a katód

Na vyhodnotenie vybraných polčlánkových a celočlánkových batérií boli použité pokročilé charakterizačné techniky, ako je impedančná charakterizácia EIS a galvanostatická prerušovaná titračná technika GITT, aby sa získali hlbšie znalosti o rozhraniach elektróda/elektrolyt, difúzii iónov a procesoch prenosu náboja počas cyklovania.

Operando XRD a XPS potvrdili reverzibilnejší fázový prechod a lepšiu pasiváciu skúmaného povrchu. Merania in-situ EIS umožnili detekovať koróziu hliníkového zberača prúdu v experimentálnych polčlánkoch s elektrolytom LiFSI. Pri teplote 50 °C a 4,2 V sa objavili charakteristické indukčné slučky, ktoré neboli prítomné v Nyquistových grafoch po znížení limitu napätia na 3,7 V, čo potvrdzuje diagnostický potenciál EIS na monitorovanie korózne degradácie zberačov prúdu. Predbežné výsledky EIS na polčlánkových anódach ZnO/SiGr ukázali stabilný ohmický odpor, zvýšenie odporu dvojvrstvy a prenosu náboja pri nízkych teplotách a nízkom stave nabitia a potlačenú difúziu lítium-iónov pri 15 °C. Vplyv rôznych okien stavu nabitia (SOC) na degradáciu SiOx/grafitových anód a vývoj kriviek OCV bol analyzovaný pre komerčné články Molicel M35A. Bola vyvinutá metodika na rekonštrukciu kriviek OCV na základe histórie cyklov, čo je dôležité pre presnejší odhad SOC v systémoch BMS. Viac podrobností a dosiahnuté výsledky možno nájsť v dokumente D4.1 „Vlastnosti vybraných elektród a batérií“. Na základe dosiahnutých výsledkov potvrdzujeme, že cieľ WP4 „Posúdenie pokročilých elektrochemických charakteristík modifikovaných anód a katód“ bol úspešne dosiahnutý.

Určenie správania sa pri starnutí, monitorovanie a identifikácia bezpečnostných rizík

V tejto časti sa pozornosť sústredila na vývoj metodiky pre online monitorovanie a predikciu bezpečnostných rizík na základe odhadu vnútornej teploty a možného pokovovania lítium. Techniky, ako sú merania impedancie pri zvolenej frekvencii alebo monitorovanie odoziev prúdových impulzov, budú použité ako nedeštruktívny nástroj na monitorovanie bezpečnostných rizík s možným budúcim komerčným využitím v moderných systémoch BMS. Vybrané batérie s pokročilými bezpečnostnými komponentmi boli charakterizované cyklovaním, nabíjaním/vybíjaním pri rôznych prúdových podmienkach, teplotách a medzných napätiach, aby sa určili limity bezpečnej prevádzky. Analýza bola podporená vyvinutou metodikou pre identifikáciu bezpečnostných rizík na overenie zvýšenej bezpečnosti pripravených batérií. Bola vykonaná postmortálna analýza degradovaných vzoriek s cieľom ďalej analyzovať príčiny starnutia batérií. Metodiky vyvinuté v rámci tejto aktivity vytvárajú metodologický základ pre budúcu prácu vo výskumných a vývojových projektoch, kde ich možno aplikovať na pokročilé materiály batérií a koncepty článkov novej generácie. Očakáva sa, že ich ďalšia integrácia do multisenzorových diagnostických systémov a inteligentných systémov správy batérií prispeje k bezpečnejším, spoľahlivejším a dlhšie trvajúcim lítium-iónovým batériám pre elektrické vozidlá aj stacionárne aplikácie na skladovanie energie.

Viac podrobností a dosiahnuté výsledky možno nájsť v dokumente D4.2 „Metodika monitorovania bezpečnostných rizík“ a v dokumente D4.3 „Starnúce správanie a bezpečnostné riziká“. Na základe

dosiahnutých výsledkov potvrdzujeme, že cieľ WP4 „Určenie starnúceho správania, monitorovanie a identifikácia bezpečnostných rizík“ bol úspešne splnený.

Na záver možno konštatovať, že ciele všetkých pracovných balíkov projektu boli úspešne dosiahnuté. Potvrdzuje to splnenie špecifických cieľov projektu: SO1 „Vývoj nových chránených anód na báze kremíka“ (WP1), SO2 „Spojivá spomaľujúce horenie pre anódy na báze kremíka“ (WP2), SO3 „Vývoj katódy s vrstvou nanášanou metódou ALD“ (WP3), SO4 „Mechanicky odolné a tepelne stabilné separátory“ (WP2 a WP3) a SO5 „Bezpečné Li-ion články so zvýšenou úrovňou bezpečnosti“ (WP1), vďaka čomu bol úspešne dosiahnutý aj hlavný cieľ projektu, ktorým bol „vývoj materiálov zvyšujúcich bezpečnosť prevádzky Li-ion batérií pasívnym spôsobom“.

Boli publikované tieto práce založené na dosiahnutých výsledkoch:

- 1) P. P. Sahoo, B. Hudec, M. Mičušík, M. Mikolášek, M. Precnerová, P. Švec Jr., P. Nadáždy, S. Mičky, M. Zubair, P. Siffalovc, K. Fröhlich, Enhanced Performance of LiFePO₄ cathodes with Alumina Nanocoating by Atomic layer Deposition: Insights from Electrochemical, Operando X-ray Diffraction, and X-ray Photoelectron Spectroscopy Analyses, ACS Appl. Energy Mater. 2025, 8, 10594, <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c01523>.
- 2) P. P. Sahoo, A. Güneren, B. Hudec, M. Mičušík, P. Švec Jr., M. Precnerová, A. Nada, Z. Lenčes, K. Fröhlich, Silicon/graphite anode performance improvement: a combination of atomic layer-deposited ZnO coatings with a fluoroethylene carbonate additive, ACS Appl. Energy Mater. 2025, 8, 6925, <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c02912>.