



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

VÝZKUM ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO SODNO- IONTOVÉ BATERIE

STUDY OF ELECTRODE MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Zdeňka Varmužová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2024

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Zdeňka Varmužová

ID: 219104

Ročník: 2

Akademický rok: 2023/24

NÁZEV TÉMATU:

Výzkum elektroodových materiálů pro sodno-iontové baterie

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se obecně s elektrochemickými články a sodno-iontovými bateriemi. Věnujte pozornost jejich historickému a současnému vývoji, operačnímu principu, klíčovým parametrům, výhodám a nevýhodám oproti jiným bateriovým technologiím. Důkladně prostudujte jednotlivé komponenty a materiály, ze kterých se sodno-iontová baterie skládá. Zaměřte se na záporné (anodové) elektroodové materiály založené na sodno-titaničitých sloučeninách. Připravte (syntetizujte) a elektrochemicky charakterizujte záporný elektroodový pro sodno-iontové baterie na bázi sodného titanátu (NaTiO).

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2024

Termín odevzdání: 22.5.2024

Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové 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

Obsahem této práce je uvedení do problematiky sodno-iontových baterií a popis výroby vlastního elektrodového materiálu a jeho následná elektrochemická charakterizace. Zabývá se historickým vývojem elektrochemických zdrojů elektrické energie od prvních baterií až po současné typy. Poté rozebírá baterie lithno-iontového typu, s nimiž se úzce pojí vývoj zkoumaných sodno-iontových baterií. Z hlediska pohledu sodno-iontových baterií se práce zaměřuje na jejich elektrodové materiály, zejména pak na anodové materiály na bázi sodných titanátů. Práce popisuje syntézu sodného titanátu a výrobu záporné elektrody pro použití v sodno-iontové baterii a konstrukci měřicí elektrochemické cely. Následně navrhuje a vyhodnocuje měření ověřující vlastnosti připraveného sodného titanátu.

Klíčová slova

Sodno-iontové baterie, záporná elektroda, sodný titanát, sodík, anoda, kapacita, elektrodový materiál

Abstract

The content of this thesis is an introduction and presentation to the issue of sodium-ion batteries and a description of production of the own electrode material and its subsequent electrochemical characterization. It deals with the historical development of electrochemical sources of electrical energy from the first batteries to the current types. Study then discusses lithium-ion type batteries, which are closely related to the development of the studied sodium-ion batteries. From the point of view of sodium-ion batteries, the thesis focuses on their electrode materials, especially on anode materials based on sodium titanates. The thesis describes a synthesis of a sodium titanate and production of a negative electrode for sodium-ion battery application and construction of a test cell. The thesis then proposes and evaluates measurements verifying the properties of prepared sample of sodium titanate.

Keywords

Sodium-ion batteries, negative electrode, sodium titanate, sodium, anode, capacity, material of electrode

Bibliografická citace

VARMUŽOVÁ, Zdeňka. *Výzkum elektrodových materiálů pro sodno-iontové baterie*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/159652>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Jiří Libich.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Zdeňka Varmužová*

VUT ID studenta: *219104*

Typ práce: *Diplomová práce*

Akademický rok: *2023/24*

Téma závěrečné práce: *Výzkum elektrodových materiálů pro sodno-iontové baterie*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího 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 neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma 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: 22. května 2024

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále děkuji Ing. Pavlu Čudkovi, Ph.D. za zhotovení snímků připravených vzorků pomocí elektronového mikroskopu.

V Brně dne: 22. května 2024

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	9
SEZNAM TABULEK	11
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	12
ÚVOD.....	14
1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY.....	15
1.1 HISTORIE	16
1.1.1 Primární články.....	16
1.1.2 Sekundární články.....	17
2. LITHNO-IONTOVÉ BATERIE.....	19
2.1 LITHIUM	19
2.2 KLADNÁ ELEKTRODA	20
2.1 ZÁPORNÁ ELEKTRODA.....	20
2.1.1 SEI vrstva	21
2.2 ELEKTROLYT	21
3. SODNO-IONTOVÉ BATERIE.....	22
3.1 VÝVOJ.....	22
3.2 SODÍK	23
3.2.1 Srovnání vlastností sodíku a lithia.....	23
3.3 ELEKTROLYT	25
3.4 KLADNÁ ELEKTRODA	26
3.5 ZÁPORNÁ ELEKTRODA.....	26
3.5.1 Anody na bázi uhlíku.....	27
3.5.2 Anody na bázi slitin.....	28
3.5.3 Anody na bázi titanu	28
3.5.4 Anody založené na sodných titanátech.....	28
4. METODY K ANALÝZE A MĚŘENÍ.....	30
4.1 ANALÝZA VLASTNOSTÍ SODNÉHO TITANÁTU	30
4.1.1 Elektronová mikroskopie.....	30
4.1.2 Rentgenová prášková difrakce (XRD).....	30
4.2 METODY MĚŘENÍ.....	32
4.2.1 Cyklická voltametrie (CV).....	32
4.2.2 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením (GCPL).....	32
5. PRAKTICKÁ ČÁST	33
5.1 SYNTÉZA SODNÉHO TITANÁTU.....	33
5.1.1 Vzorek č. 1	36
5.1.2 Vzorek č. 2	37
5.1.3 Vzorek č. 3.....	38
5.1.4 Vzorek č. 4.....	39
5.1.5 Vzorek č. 5.....	39
5.2 VÝROBA ELEKTROD	41

5.3	VÝROBA ELEKTROLYTU	43
5.4	SESTAVENÍ MĚŘICÍCH CEL	43
5.1	NÁVRH MĚŘENÍ.....	44
5.2	TEORETICKÁ KAPACITA SODNÝCH TITANÁTŮ.....	45
5.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	46
5.3.1	<i>Vzorek č. 1</i>	46
5.3.2	<i>Vzorek č. 1 – druhé měření</i>	50
5.3.3	<i>Vzorek č. 2</i>	54
5.3.4	<i>Vzorek č. 3</i>	58
5.3.5	<i>Vzorek č. 4</i>	61
5.4	ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ	65
6.	ZÁVĚR.....	69
	LITERATURA.....	70

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Elektrochemický (Daniellův) článek [2].....	15
1.2	Voltův sloup a), Daniellův článek b) [3].....	16
3.1	Princip funkce sodno-iontových baterií [16].....	23
3.2	Schematické znázornění struktury různých uspořádání uhlíku [22].	27
3.3	Schematické znázornění uspořádání sloučenin a) anatasového typu TiO_2 , b) $Na_2Ti_3O_7$, c) $Na_2Ti_6O_{13}$ [23].....	29
4.1	Uspořádání RTG práškového difraktometru (nahore), konfigurace θ/θ (vlevo dole) a $\theta/2\theta$ (vpravo dole) [34].....	31
5.1	Pracoviště pro přípravu koloidní suspenze.	33
5.2	Koloidní suspenze na hot-plate (vlevo), suspenze v žíhacích miskách v peci před výpalem (uprostřed), sodný titanát v žíhacích miskách těsně po výpalu (vpravo).....	34
5.3	Sodný titanát v achátové misce před (vlevo) a po rozemletí (vpravo).	35
5.4	SEM snímek vzorku č. 1 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).	36
5.5	SEM snímek vzorku č. 2 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).	37
5.6	Suspenze vzorku č. 3 v žíhacích miskách před výpalem (vlevo) a po výpalu (vpravo).	38
5.7	SEM snímek vzorku č. 3 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).	38
5.8	SEM snímek vzorku č. 4 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).	39
5.9	Sodný titanát vzorku č. 5 v žíhací misce po výpalu (vlevo) a v achátové misce před rozemletím (vpravo).....	40
5.10	SEM snímek vzorku č. 5 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).	40
5.11	Vakuová sušička GOLDBRUNN použitá k vysušení elektrod.....	42
5.12	Struktura elektrochemické měřicí cely EL-CELL [37].	43
5.13	Napětí naprázdno vzorku č. 1.....	46
5.14	Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 1.	47
5.15	Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 1.	47
5.16	GCPL prvních pěti cyklů vzorku č. 1.	48
5.17	GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 1.....	49
5.18	GCPL prvních pěti cyklů vzorku č. 1.	50
5.19	Napětí naprázdno vzorku č. 1 – druhé měření.....	50
5.20	Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 1 – druhé měření.	51
5.21	Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 1 – druhé měření.....	51
5.22	GCPL prvních čtyř cyklů vzorku č. 1 – druhé měření.....	52
5.23	GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 1 – druhé měření.....	52
5.24	Vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost záporné elektrody při cyklování vzorku č. 1 - druhé měření.....	53
5.25	Napětí naprázdno vzorku č. 2.....	54
5.26	Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 2.	55
5.27	Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 2.....	55
5.28	GCPL prvních tří cyklů vzorku č. 2.....	56
5.29	GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 2.....	56
5.30	Vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost záporné elektrody při cyklování vzorku č. 2.....	57
5.31	Napětí naprázdno vzorku č. 3.....	58
5.32	Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 3.	59
5.33	Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 3.....	59
5.34	GCPL prvních tří cyklů vzorku č. 3.....	60

5.35	GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 3.....	60
5.36	Vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost záporné elektrody při cyklování vzorku č. 3.....	61
5.37	Napětí naprázdno vzorku č. 4.....	61
5.38	Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 4.	62
5.39	Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 4.....	62
5.40	GCPL prvních tří cyklů vzorku č. 4.....	63
5.41	GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 4.....	63
5.42	Vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost záporné elektrody při cyklování vzorku č. 4.....	64
5.43	Druhé cykly cyklické voltametrie všech naměřených vzorků.	65
5.44	Naměřené vybíjecí kapacity při cyklování všech měřených vzorků.	67
5.45	Naměřené hodnoty účinnosti při cyklování všech měřených vzorků.	68

SEZNAM TABULEK

5.1	Postup syntézy titanátu a použité množství vstupních látek	34
5.2	Parametry připraveného titanátu – vzorek č. 1.....	36
5.3	Parametry připraveného titanátu – vzorek č 2.....	37
5.4	Použité množství vstupních látek při výrobě elektrodové hmoty.	41
5.5	Shrnutí parametrů při výrobě elektrod.....	42
5.6	Vypočtené hodnoty teoretických kapacit pro $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	45
5.7	Srovnání pozic vrcholů naměřených průběhů druhého cyklu cyklické voltametrie všech vzorků... ..	66

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

BC	1,2-Butylene carbonate (butylenkarbonát)
BL	γ -Butyrolactone
CV	cyklická voltametrie
DEC	Diethyl carbonate (diethylkarbonát)
DEGME	Diethylglycol dimethylether
DMC	Dimethyl carbonate (dimethylkarbonát)
DME	Dimethoxyethane
DOL	1,3-Dioxolane
EC	Ethylen carbonate (ethylenkarbonát)
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potencial Limitation = galvanostatické cyklování s napět'ovým omezením
ICDD	International Centre of Diffraction Data
ICE	Initial Coulombic Efficiency = počáteční Coulombická Účinnost
LCO	lithium kobalt oxid, LiCoO_2
LFP	lithium železofosfát, LiFePO_4
Li-ion	Lithno-iontový
LMO	lithium mangan oxid, LiMn_2O_4
LNO	lithium nikl oxid, LiNiO_2
LTO	lithium titan oxid, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Na-ion	Sodno-iontový
NCA	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
NMP	methylpyrrolidon
OCV	Open Circuit Voltage = napětí naprázdno
ppm	Parts per milion = počet částic na milion
PC	Propylene carbonate (propylenkarbonát)
PVDF	polyvinylidenfluorid
RTG	rentgen, rentgenový
SEI	Solid electrolyte interface
SEM	Scanning electron microscope – rastrovací elektronový mikroskop
TEGDME	Tetraethylglycol dimethylether
THF	Tetrahydrofuran
XRD	X-ray diffraction = rentgenová difrakce

Symbols:

F	Faradayova konstanta	(96 485 C·mol ⁻¹)
I	proud	(A)
M	molární hmotnost	(g·mol ⁻¹)
Q	teoretická kapacita	(mAh·g ⁻¹)
U	napětí	(V)
θ	Braggův úhel	(°)

ÚVOD

Diplomová práce stručně uvádí téma sodno-iontových baterií. Zabývá se materiály používanými pro výrobu elektrod, a to zejména záporných (anod).

Cílem práce je stručné shrnutí dané problematiky, a to principu funkce elektrochemických zdrojů elektrické energie a jejich vlastností. Dále je cílem více prozkoumat současný vývoj v oblasti sodno-iontových baterií s důrazem na anodové materiály, a to zejména na sodné titanáty. Práce se poté zabývá vlastní syntézou vzorku sodného titanátu, který je dále využit pro výrobu záporné elektrody pro sodno-iontový článek. Poslední částí je návrh měření elektrochemických vlastností vyrobené elektrody a jejich vyhodnocení. Práce porovnává vliv změny při přípravě sodných titanátů na výsledné vlastnosti záporné elektrody.

Vývoj baterií je v současné době velmi důležitým tématem. Požadavky na úložiště energie se neustále zvyšují, a proto je nezbytný výzkum současných i nových typů baterií. Rozvoj elektromobility a vysoká produkce spotřební elektroniky způsobují narůstající poptávku zejména po lithno-iontových bateriích. Vhodnou alternativou k Li-ion bateriím jsou sodno-iontové baterie, které mohou dosahovat velmi podobných vlastností. Výhodou Na-ion baterií je mnohem lepší dostupnost sodíku oproti lithiu, což je jedním z hlavních důvodů jejich nižší ceny oproti Li-ion bateriím.

Diplomová práce je členěna do pěti základních částí. První kapitola se zabývá popisem základní struktury baterie a vývojem baterií od prvních typů až po ty současné. Druhá kapitola se věnuje lithno-iontovému typu baterií, který úzce souvisí s vývojem zkoumaných sodno-iontových baterií, ty jsou popsány podrobněji ve třetí kapitole práce. Čtvrtá kapitola se zabývá metodami navrhovanými pro použití při analýze sodných titanátů a metodami měření sestavených testovacích článků. Poslední kapitola se věnuje samotné výrobě sodného titanátu a následně i elektrod a sestavení článků k následnému měření. Dále jsou zde zobrazeny výsledky měření a jejich vyhodnocení.

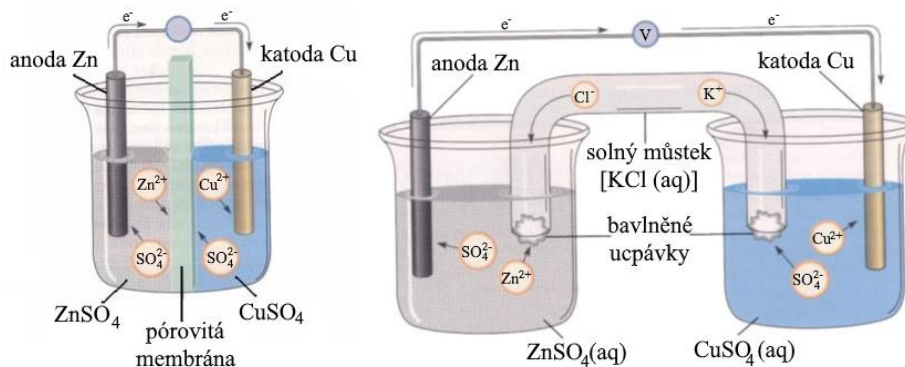
1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Zdroji elektrické energie v přenosných zařízeních, elektrických vozidlech, stacionárních úložištích atd. jsou elektrochemické články. Ty se zpravidla dělí na dva základní typy, a to na primární a sekundární.

Primární články využívají principu přeměny energie. V článku dochází k chemické reakci, díky které vzniká na elektrodách potenciál. Jakmile reakce jednou proběhne, je tento proces nevratný a baterii nelze znovu použít.

V sekundárních člancích, oproti těm primárním, nedochází při generaci náboje k nevratnému procesu, ale pomocí chemických dějů se zde energie ukládá. Tyto baterie je tak po vybití možno opětovně dobít a znovu je použít [1].

V elektrochemickém článku jsou k dispozici dvě rozhraní typu kov-roztok, mezi těmi pak lze měřit rozdíl potenciálů. Příklad takového článku znázorňuje obrázek 1.1, kde je záporná elektroda ze zinku, kladná z mědi a obě jsou ponořeny do roztoku soli kovu, ze kterého jsou tvořeny. Roztoky jsou odděleny pórovitou membránou nebo solným můstkem, které umožňují difúzi jednotlivých iontů, ale zabraňují mísení roztoků [2].



1.1 Elektrochemický (Daniellův) článek [2].

Elektrochemický článek se obecně skládá z několika základních částí, těmi jsou záporná a kladná elektroda, elektrolyt a separátor. Záporná elektroda je označována jako anoda a kladná jako katoda, to ale platí pouze v případě vybíjení článku. U primárního článku s uvedeným označením problém není, jelikož proces opačný vybíjení zde neprobíhá. U článku sekundárního je ovšem třeba upřesnit, jaký děj právě probíhá. Obecně platí, že elektroda, na které dochází k oxidaci, se nazývá anoda a elektroda, na níž dochází k redukci, se nazývá katoda.

Rozlišují se dva režimy, ve kterých může elektrochemický článek pracovat. Může se chovat jako zdroj elektrické energie a napájet spotřebič, nebo elektrickou energii spotřebovávat – pokud je nabíjen z vnějšího zdroje. Články se také dělí podle velikosti jejich elektromotorické síly. Pokud je vyšší než elektromotorická síla zdroje, je článek nazýván galvanický. Jestliže je naopak elektromotorická síla článku nižší než

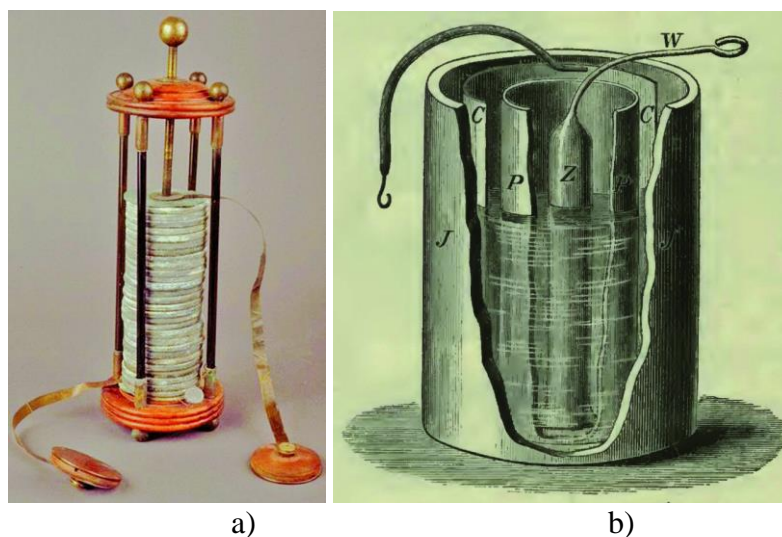
elektromotorická síla zdroje, jedná se o článek elektrolytický. U galvanického článku probíhají reakce spontánně, k produkci elektrické energie nepotřebují energii z vnějšího zdroje. Naopak u článků elektrolytických je reakce vynucena nabíjením článku (dodáním elektrické energie z vnějšího zdroje) [2].

1.1 Historie

Historie využití elektrochemických procesů sahá až do doby před našim letopočtem. Nejstarší nalezené artefakty, které jsou považovány za elektrochemické články se datují do doby 150 let př.n.l. až 650 n.l., jejich původní účel ale mohl být jiný.

1.1.1 Primární články

Významným okamžikem ve vývoji elektrochemických článků byl objev italského fyzika Alessandra Volty na konci 18. století. Ten sestrojil první baterii, která byla schopna dodávat proud až několik minut. Voltův sloup byl tvořen z článků tvořených dvěma elektrodami (zinkovou a měděnou) ve formě disků, které byly proloženy kartonem nasáklým v solném roztoku – ten tvořil elektrolyt. Příklad Voltova sloupu je na obrázku 1.2 (a).



Obrázek 1.2 Voltův sloup a), Danielův článek b) [3].

Na něj později navázal John Frederick Daniell, který v roce 1836 sestrojil článek se dvěma elektrodami – zinkovou a měděnou, ponořenými do roztoku kyseliny sírové a síranu měďnatého. Tento článek byl zdrojem stabilnějšího proudu po delší dobu. Jednalo se o první zdroj energie pro elektrická zařízení běžně používaný například pro napájení telegrafních sítí. Původní podoba článku je na obrázku 1.2 (b) [3].

Dalším významným krokem ve vývoji byl článek, který sestrojil v roce 1865 Georges Leclanché (Leclancheův mokrý článek). Ten byl tvořen roztokem chloridu amonného ve skleněné nádobě. Jako anoda sloužila zinková tyč, jako materiál katody použil uhlík

a jako depolarizátor oxid manganičitý. Díky svým dobrým elektrickým vlastnostem v kombinaci s nízkou cenou se tento typ článku stal brzy velmi populárním. Velkou nevýhodou je značný pokles napětí v průběhu vybíjení, v závislosti na zátěži může napětí klesnout až na 50 % jeho původní hodnoty. Tyto původní zinko-uhlíkové články byly později přepracovány na tzv. suché články s označením mangano-zinkové [4].

Alkalické články

Všechny výše uvedené články obsahují elektrolyt na bázi kyseliny. Kromě takového typu se ale začaly vyvíjet i články alkalické. První primární alkalické články byly sestaveny ze dvou elektrod – zinkové a měděné, jako elektrolyt ale sloužil hydroxid draselný. Tento článek vznikl v roce 1882 ve Francii a v návaznosti na něj byl v roce 1957 patentován suchý alkalický článek s elektrolytem ve formě hydroxidu draselného a dvěma elektrodami – jednou tvořenou zinkem a druhou oxidem manganičitým.

Později s dalším vývojem tento alkalický článek i přes svoji vyšší cenu překonal původní suchý zinko-uhlíkový. Oproti tomu totiž disponuje vyšší energetickou a výkonovou hustotou a je tak vhodnější pro použití do malých přenosných zařízení.

Mezi novější a zároveň nejvýznamnější pokroky v tomto odvětví patří objev vlastností lithia, které se pro svůj vysoký elektrochemický potenciál a nízkou objemovou hmotnost zařadilo mezi materiály s vysokým potenciálem pro výrobu baterií. První primární lithné články byly dostupné v 70. letech 20. století a nahradily jiné typy dosud užívaných článků malých rozměrů (např. články v kombinaci materiálů zinek+oxid rtuťnatý/oxid stříbrný nebo oxid manganičitý). Baterie tvořené lithnou anodou a katodou na bázi oxidu manganičitého se používají dodnes zejména v aplikacích, kde je potřeba minimalizovat rozměry baterie [1, 3].

1.1.2 Sekundární články

Vedle primárních článků, tedy těch, které dodávají elektrickou energii na základě chemické reakce a jejichž proces není vratný, se vyvíjely i články sekundární. Tyto systémy nevytváří energii přeměnou z jiné formy, ale slouží jako úložiště energie. Jsou použitelné opakovaně a změna jejich vlastností s rostoucím počtem cyklů je jedním z hlavních kritérií při posuzování kvality článku.

Nejstarším typem sekundárních článků je olověný akumulátor. Od prvního sestavení v polovině 19. století prošel mnohými úpravami. Samotný článek je tvořen elektrodami na bázi olova a elektrolytem z roztoku kyseliny sírové. Mezi jeho hlavní vlastnosti patří nízká výrobní cena a možnost krátkodobě dodávat vysoký proud. Dnes je jeho primární využití zejména v automobilovém průmyslu.

Dalším zástupcem sekundárních článků jsou baterie nikl-kadmiové a nikl-metal hydridové, které byly vyvinuty okolo roku 1900. Mezi jejich přednosti patří stálost vlastností až do teploty -40 °C. V dnešní době ale v Evropě podléhají regulacím kvůli přítomnosti jedovatého kadmia a použití je tak možné jen pro dané výjimky. Nahrazením kadmia za slitinu z niklu a ušlechtilých zemin obsahující vodík vznikly baterie nikl-metal

hydridové. Současné využití našly tyto baterie zejména v automobilech na hybridní pohon [1, 5].

Pro použití při vysokých teplotách jsou vhodné další články a to sodno-sírové nebo sodno-niklové. Jejich další výhodou je nízká cena materiálů pro výrobu. Jelikož baterie tohoto typu jsou náchylné k samovybíjení, používají se většinou jako velké úložiště energie. Oproti sodno-sírovým bateriím jsou sodno-niklové bezpečnější, využívají se zejména u automobilů s krátkým dojezdem [1].

2. LITHNO-IONTOVÉ BATERIE

Lithno-iontové (Li-ion) baterie jsou v současné době nejrozšířenějším typem sekundárních baterií používaných pro malé aplikace. Jejich první uvedení na komerční trh uskutečnila společnost Sony v roce 1991. Jedná se o velmi dobrý způsob uložení energie s vysokou účinností a spolehlivostí. Velký význam představují zejména v přenosných zařízeních jako jsou mobilní telefony, nositelná elektronika nebo např. notebooky. Své využití ale nachází i jako statické úložiště energie např. pro domácí fotovoltaické elektrárny, nebo jako zdroj pro elektrické automobily [5, 6].

Z počátku byla hlavním problémem zejména vysoká cena technologie, ta však s vývojem postupně klesala z původních více než $5\,000\ \$/\text{kWh}^{-1}$ (1991) pod $200\ \$/\text{kWh}^{-1}$ (2018) [5].

Mezi hlavní výhody lithno-iontových baterií patří jejich nízké samovybití, dlouhá životnost, tj. vysoký počet cyklování, dále vysoká energetická hustota a absence paměťového efektu. Mezi nevýhody lze zařadit vyšší cenu, citlivost na vysoké teploty a s tím související nutnost používání ochranných obvodů [7].

Při konstrukci se běžně používají dva materiály proudových kolektorů. Kladná elektroda je nanášena na hliníkovou folii a zápornou elektrodu tvoří měděná folie s vrstvou materiálu pro záporné elektrody [1].

2.1 Lithium

Lithium (Li) je kovem s nejnižším protonovým číslem (3) a nejmenší atomovou hmotností (6,941), nejnižší hustotou ($0,534\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a měrnou kapacitou $3\,890\ \text{Ah}/\text{kg}$. Nachází se ve skupině alkalických kovů a jedná se o velmi reaktivní prvek. Na vzduchu je lithium nestálé a pokrývá se vrstvou hydroxidu lithného (LiOH) a poté uhličitanu lithného (Li_2CO_3). V přírodě se lithium nachází v průměrném množství 65 ppm. Na výrobu anod pro Li-ion baterie se z celkové spotřeby využívá přibližně 39 % [2, 5, 8].

Lithium má velký redukční potenciál – látky reagující s lithiem se redukují, přičemž lithium samotné oxiduje. Vzhledem k jeho vysoké reaktivitě není možné jako elektrolyt u lithného článku použít vodný roztok. To vede ke zvýšení výsledné ceny článku, která je jednou z hlavních nevýhod této technologie [2].

2.2 Kladná elektroda

Prvním materiálem využitým k výrobě lithno-iontové baterie byl lithium kobalt oxid LiCoO_2 (LCO). První komerční baterii tohoto typu uvedla na trh společnost Sony v roce 1991. Jedná se o vrstvenou strukturu skládající se z kobaltu, kyslíku a oxidu lithia, dosahující kapacity 140 až $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Při vyšší teplotě se začíná ze struktury uvolňovat kyslík, který při následné reakci s elektrolytem způsobuje další uvolnění tepla. To ovlivňuje bezpečnost použití těchto materiálů. I přes své nedostatky jako je bezpečnost a stabilita se tento materiál hojně využívá dodnes. Nahrazením kobaltu jinými prvky vznikly další používané materiály jako například lithium nikl oxid LiNiO_2 (LNO), který má také vrstvenou strukturu nebo lithium mangan oxid LiMn_2O_4 (LMO) se spinelovou strukturou [1, 7].

V případě LMO je velkou výhodou výrazně nižší cena manganu oproti kobaltu. Při použití LMO ale dochází k nevratné ztrátě kapacity, kterou prudce ovlivňuje zvyšující se teplota [9]. Z materiálů pro kladnou elektrodu je u něj dosaženo nejvyššího napětí, a to 4 V , ale zároveň nejnižší kapacity přibližně $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [7].

Dalšími používanými materiály jsou lithium železofosfát LiFePO_4 (LFP), LFP má strukturu olivínového typu a vyznačuje se lepšími nabíjecími a vybíjecími charakteristikami oproti materiálům výše zmíněným. Dosahuje výborné tepelné stability a lze jej kombinovat se všemi běžně používanými elektrolyty.

Jako náhrada za LCO se osvědčila vrstvená struktura $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC). NMC dosahuje oproti LCO lepší stability během cyklování, a to i za zvýšené teploty. Dosažitelná kapacita tohoto materiálu nabývá hodnot 160 až $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [9]. Výhodou je také nižší obsah kobaltu oproti LCO. Poměr zastoupení atomů Ni, Mn a Co ovlivňuje výsledné vlastnosti materiálu [10].

Srovnatelnou dosažitelnou kapacitu nabízí také materiál $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA). Baterie obsahující NCA elektrody disponují vysokou měrnou energií a dlouhou životností, jsou využívány například v automobilech značky Tesla. Nevýhodou použití NCA je její bezpečnost, při zapojení tak musí být zahrnuto dodatečné množství bezpečnostních prvků a obvodů [11].

2.1 Záporná elektroda

Prvním materiálem zvoleným k výrobě záporné elektrody bylo samotné lithium. Použitím čistého lithia je dosaženo vysoké měrné kapacity a velmi vysokého napětí článku. Při cyklování ale dochází u lithia ke tvorbě dendritů, které mohou postupně vést k porušení separátoru a k vnitřním zkratům v baterii a způsobují tak samovybíjení, v extrémním případě také tepelný únik a výbuch baterie. V dnešní době se proto od použití kovového lithia upustilo, jeho produkce se zúžila pouze na malé baterie knoflíkového typu [1].

Nejpoužívanějším materiálem záporné elektrody je uhlík, který se využívá ve více jeho formách. Výhodou uhlíku je jeho snadná dostupnost, nízká cena a výborná elektrická vodivost. Význam pro elektrodové materiály má zejména ve formě grafitu, ten obsahuje paralelní vrstvy. V průběhu nabíjení jsou lithné ionty interkalací začleněny mezi vrstvy grafitu a při vybíjení tyto vrstvy opět opouští [7, 12, 13].

Kromě grafitu se v Li-ion bateriích používá také lithium titan oxid $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Tento materiál se spinelovou strukturou je tepelně stabilní a je vhodný pro vysoké zátěže. Dosahuje měrné kapacity okolo $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a během cyklování u něj nedochází k téměř žádným objemovým změnám. Nevýhodou LTO je jeho nízká elektrická vodivost a energetická hustota. Využití nachází zejména ve stacionárních úložištích energie nebo v oblastech s požadavky pro vysoký výkon, jako jsou například hybridní automobily [1].

2.1.1 SEI vrstva

Během prvních cyklů se na aktivním materiálu záporné elektrody tvoří tzv. SEI vrstva (Solid electrolyte interface). Jedná se o odolnou pasivační vrstvu, která chrání aktivní materiál elektrody před přímým kontaktem s elektrolytem. Při formování SEI vrstvy se část iontů lithia přemění na sloučeniny. Tyto ionty se dále nemohou účastnit elektrochemických reakcí, což způsobuje nevratnou ztrátu kapacity baterie. Při dalším cyklování baterie dochází ke zvětšování SEI vrstvy a tím k další ztrátě kapacity. Zvyšuje se také elektrický odpor z důvodu horší průchodnosti sodných iontů [1].

2.2 Elektrolyt

Hlavními složkami elektrolytu jsou aprotická organická rozpouštědla, soli a aditiva. Kombinace těchto složek určuje výsledné elektrochemické vlastnosti elektrolytu. U Li-ion baterií se jako rozpouštědla používají nejčastěji ethylenkarbonát (EC), propylenkarbonát (PC), dimethylkarbonát (DMC), diethylkarbonát (DEC) a ethylmethylkarbonát (EMC). Mezi používané lithné soli pak patří například LiPF_6 (lithium hexafluorofosfát). Nejdůležitějšími požadavky na elektrolyt jsou jeho dobrá iontová vodivost a kompatibilita s ostatními částmi baterie [1].

3. SODNO-IONTOVÉ BATERIE

Sodno-iontové baterie se jako ostatní druhy článků skládají ze dvou elektrod (kladné a záporné), elektrolytu a separátoru. Jejich výzkum se úzce pojí s výzkumem článků Li-ion, ty tvoří dominantní podíl v současném elektrotechnickém průmyslu a jsou využívány ve velkém množství aplikací. Značnou nevýhodou lithia je ale jeho vysoká cena spojená s nízkým výskytem tohoto prvku na Zemi, proto některé aplikace usilují o náhradu levnějším typem baterií. Jako vhodná alternativa se jeví právě sodno-iontové (Na-ion) baterie. Oproti lithiu je cena sodíku nižší, i přestože Li-ion baterie dosahují lepších klíčových vlastností, Na-ion stále překonávají mnohé z ostatních typů baterií. Sodno-iontové a lithno-iontové baterie jsou si velmi podobné. Pro větší expanzi Na-ion baterií je ale potřeba najít vhodnou kombinaci materiálů elektrod a elektrolytu [6, 14].

Předpokladem pro budoucí rozvoj je použití Na-ion baterií ve stacionárních úložištích energie a pro jiné aplikace, kde není nutná maximální hustota energie. Lithno-iontové baterie tak budou využity zejména pro aplikace, kde je potřebné minimalizovat rozměry baterií za současného zachování elektrických vlastností [14].

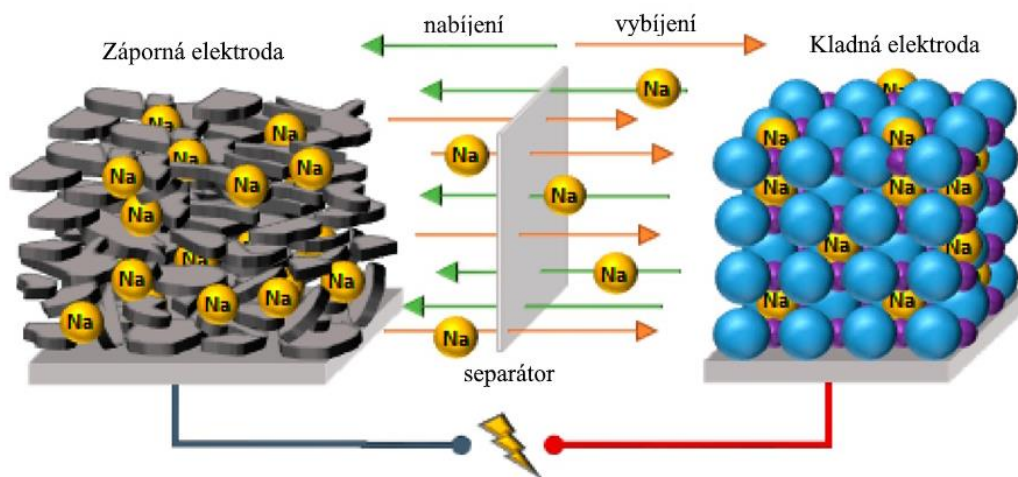
Potenciál redoxního páru Na/Na^+ je $-2,71 \text{ V}$, to je jen o 330 mV vyšší než u redoxního páru Li/Li^+ , to umožňuje vývoj sodno-iontových baterií pro vysokonapěťové aplikace [6].

3.1 Vývoj

První sodno-iontové baterie vznikly přibližně ve stejné době jako baterie lithno-iontové. Výzkum ale ukázal, že z hlediska hustoty energie a výstupního napětí mají Li-ion baterie lepší vlastnosti než baterie Na-ion. To způsobilo, že vývoj sodno-iontových baterií ustoupil téměř úplně do pozadí a dále byly rozvíjeny především baterie lithno-iontové. V současné době se ale výzkum Na-ion baterií vrací, a to zejména z důvodů vyšší dostupnosti sodíku oproti lithiu a jeho mnohonásobně nižší ceně. Další výhodou z finančního hlediska je také možnost použití hliníkového kolektoru pro zápornou elektrodu. Hliník je levnější alternativou mědi, která se používá u Li-ion baterií (oproti lithiu netvoří hliník se sodíkem slitiny) [6].

I když došlo k představení obou typů baterií ve stejnou dobu, volba interkalačních materiálů byla lepší v kombinaci s lithiem, to vedlo k jejím výrazně lepším vlastnostem oproti sodno-iontovým bateriím. Hlavním důvodem pro větší rozvoj baterií využívajících lithium byly výborné vlastnosti elektrodových materiálů, a to zejména grafitové anody a katody z LiCoO_2 . Později ještě docházelo k dalšímu výzkumu, s představením první komerční lithno-iontové baterie ale vývoj sodno-iontových baterií téměř zcela ustoupil [15].

Dalšímu vývoji Na-ion baterií opět otevřel dveře narůstající zájem o elektromobilitu. V této oblasti se využití Na-ion baterií jeví jako vhodná alternativa oproti použití Li-ion baterií. Vznikající požadavky vedou k většímu počtu studií o problematice Na-ion baterií s cílem najít vhodné kombinace elektrodových materiálů a elektrolytu pro dosažení dostatečné kapacity a stability systému [15].



Obrázek 3.1 Princip funkce sodno-iontových baterií [16].

3.2 Sodík

Sodík (Na) je chemickým prvkem, který se společně s lithiem nachází ve skupině alkalických kovů. Je to lesklý, velmi měkký kov, který se na vzduchu pokrývá vrstvou hydroxidu sodného (NaOH). Obsahuje 11 protonů v jádře a jeho relativní atomová hmotnost je 22,99. Je to třetí nejlehčí kov a po lithiu druhý nejlehčí alkalický kov.

Sodík se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Obsah sodíku v zemské kůře činí 2,34 % a to z něj dělá čtvrtý nejrozšířenější kov a šestý nejrozšířenější prvek na Zemi. V mořské vodě se sodík nachází z 1,06 % [17, 18].

3.2.1 Srovnání vlastností sodíku a lithia

Atomový poloměr sodíku (190 pm) [17] je větší než u lithia (167 pm) [8], s tím souvisí i rozdíl mezi jejich iontovými poloměry – Na: 102 pm a Li: 76 pm. Rozdíl v průměru jednotlivých atomů je necelých 50 pm, což je hlavním problémem při interkalaci do grafitu. Z tohoto důvodu je pro ionty Na^+ mnohem těžší nalézt vhodný materiál ke krystalizaci s dostatečnou kapacitou a dobrou stabilitou při cyklování. Oproti lithiu s teoretickou kapacitou dosahující $3\,860\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ má sodík kapacitu pouze o hodnotě $1\,165\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [6, 15].

Oproti lithiu má ale Sodík značnou výhodu v ceně, v zemské kůře je jeho výskyt mnohonásobně vyšší než u lithia [18]. Cena lithia se aktuálně (r. 2024) pohybuje kolem 320 000 Kč/t a sodíku 7 000 Kč/t [19, 20].

Porovnávání vlastností samotného sodíku a lithia ale není klíčovým pro lithno a sodno-iontové baterie. Pro srovnání jejich vlivu na celou baterii je třeba zvážit jejich výsledný vliv na vlastnosti celého systému. Lithno-iontová baterie je tvořena pouze z 2,5 % nosiči náboje, zbylé části tvoří elektrolyt, separátor, proudové sběrače a další části. Také je třeba uvážit, že výše uvedené srovnání je shrnutím vlastností kovového sodíku a lithia, v praxi ale nejsou anody tvořeny kovovým lithiem nebo sodíkem. Navíc samotná kapacita anody má minimální vliv na celkovou kapacitu baterie. Teoretická kapacita sodno-iontových baterií je tak ve výsledku pouze o 10 % nižší než je tomu u baterií lithno-iontových [15].

3.3 Elektrolyt

Důležitým kritériem ve vývoji a volbě elektrolytu je jeho vhodná kombinace s elektrodovými materiály. Výborné iontové vodivosti dosahují tekuté elektrolyty. Ty ale mohou způsobovat problémy při netěsnosti a v případě úniku tak poškodit elektrotechnické zařízení. U sodno-iontových baterií lze tekutý elektrolyt nahradit jeho tuhou alternativou, která dosahuje téměř stejné iontové vodivosti a nepředstavuje bezpečnostní riziko.

Vhodný elektrolyt by měl splňovat následující požadavky:

- dobrá iontová vodivost,
- elektrochemická stabilita,
- chemická stabilita,
- teplotní stabilita,
- elektrická izolace,
- nízké výrobní náklady,
- nízká toxicita.

Tyto parametry závisí na použitých solích, rozpouštědlech a také aditivech. Podle výzkumů se jako jedny z nejvhodnějších materiálů jeví sodné soli [14].

Elektrolyty obsahují tři různé složky, těmi jsou rozpouštědla, soli a aditiva (příspěvky). Výroba elektrolytu spočívá v rozpuštění sodné soli v organickém rozpouštědle, které obsahuje malé množství aditiv. Organickými rozpouštědly používanými pro výrobu elektrolytu pro sodno-iontové a lithno-iontové baterie jsou:

- Ethylenkarbonát (EC),
- Propylenkarbonát (PC),
- 1,2-Butylen karbonát (BC),
- Dimethylkarbonát (DMC),
- Diethylkarbonát (DEC),
- Ethylmethylkarbonát (EMC),
- Dimethoxyethan (DME),
- Diethylglycol dimethylether (DEGDME),
- Tetraethylglycol dimethylether (TEGDME),
- Tetrahydrofuran (THF),
- 1,3-Dioxolan (DOL) a
- γ -Butyrolakton (BL) [15].

Důležitými vlastnostmi při výběru organického rozpouštědla jsou jeho relativní permitivita a viskozita, ty přímo ovlivňují míru iontové vodivosti, která je klíčovým faktorem při výběru elektrolytu. Lepších vlastností se také dosahuje smícháním více rozpouštědel [15].

Elektrochemické vlastnosti elektrolytu dále ovlivňuje výběr soli. Sodné soli dosahují oproti lithným vyšší teplotní stability [15]. Největší potenciál pro výrobu komerčních

Na-ion baterií mají soli NaPF_6 a NaClO_4 . Výhoda NaPF_6 spočívá zejména v podobnosti při procesu výroby s obdobným typem lithno-iontových baterií. NaClO_4 umožňuje rychlou iontovou migraci a disponuje dobrou chemickou a teplotní stabilitou, v kombinaci s nízkou cenou tak tvoří druhou z nejpoužívanějších solí pro sodno-iontové baterie [21].

Poslední složkou elektrolytu jsou aditiva, ty v elektrolytu přispívají k lepšímu výkonu baterie a její bezpečnosti. Tyto přísady například zamezují vznícení nebo podporují tvorbu SEI vrstev. Jedná se o složku, která se do elektrolytu přidává pouze v malém množství [15].

3.4 Kladná elektroda

Katoda sodno-iontové baterie může být tvořena oxidy nebo polyanionty. Tyto materiály čelí nejmenší změně tvaru při probíhající interkalaci na elektrodách. Z hlediska interkalačního procesu jsou také vhodné oxidy přechodných kovů (těch, které neobsahují sodík).

Potenciál ve využití má například NaCoO_2 . U Li-ion baterií je často používaným materiálem katod obdobný LiCoO_2 . Jako slibný materiál se také jeví oxidu manganu, zejména díky nízké ceně a struktuře. Při použití tohoto materiálu je dosažena poměrně vysoká kapacita při prvním vybíjení, cyklováním ale materiál ztrácí své vlastnosti. Podle uspořádání může být počáteční kapacita až $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, po 100 cyklech lze naměřit maximálně $145 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [14, 15].

Díky přítomnosti iontových vazeb ve sloučeninách fluoridů dosahují tyto sloučeniny vysokého vybíjecího napětí. Přestože teoretická kapacita může nabývat až $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, ve skutečnosti se až na fluorid železa setkáme s nižšími hodnotami. Při použití NaFeF_3 je při prvním cyklu vybíjecí kapacita přibližně $128 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a napětí článku $2,7 \text{ V}$ [14].

U amorfních fosfátů lze naměřit vybíjecí kapacitu až $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, tyto materiály ale pracují na nízkém napětí. Pro systém jak Li-ion tak i Na-ion baterií je vhodné použití fluoridu $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [14].

3.5 Záporná elektroda

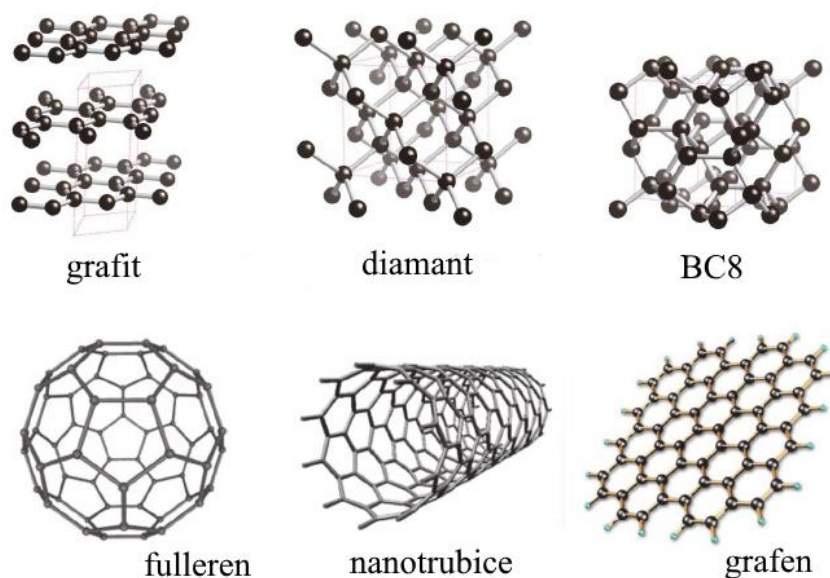
Mezitím, co se v aplikacích Li-ion baterií používá jako anoda grafit, v kombinaci se sodíkem to není vhodné. V kombinaci s lithiem tvoří grafit sloučeninu LiC_6 , která disponuje teoretickou kapacitou $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. V souvislosti se sodíkem ale bylo v roce 1988 zjištěno, že tvoří pouze sloučeninu NaC_{64} o teoretické kapacitě pouze $35 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Ionty sodíku nemohou vzhledem k jejich velikosti interkalovat do grafitu. To bylo hlavním důvodem pro následný ústup vývoje sodno-iontových baterií a jeho potlačení vývojem lithno-iontových baterií. To vedlo k výzkumu jiných typů anodových materiálů. Později výzkum dokázal, že použitím tvrdého uhlíku jako materiálu anody lze dosáhnout kapacity až $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. V posledních letech výzkum sodíkových anod na bázi

jak měkkého, tak tvrdého uhlíku i grafenu pokročil a bylo dosaženo teoretických kapacit od 200 až do 500 mAh·g⁻¹ [6, 15, 18].

První anoda na bázi oxidu titaničitého (TiO₂) byla představena v roce 2011 a dosahovala kapacity 150 mAh·g⁻¹. Mezi další zkoumané materiály pro výrobu záporných elektrod patří například organické karboxyláty (tereftalát disodný s kapacitou 295 mAh·g⁻¹), cín (Na₁₅Sn₄ s teoretickou kapacitou 847 mAh·g⁻¹), antimon (Na₃Sb s teoretickou kapacitou 660 mAh·g⁻¹), fosfor (teoretická kapacita 1 890 mAh·g⁻¹) a mnoho dalších. Hlavními cíli u vývoje anodových materiálů je dosáhnout vysoké kapacity, stability cyklování a počáteční Coulombické účinnosti (ICE – Initial Coulombic Efficiency) a dostatečně nízkého nabíjecího a vybíjecího potenciálu se současným omezením vzniku sodných dendritů [6].

3.5.1 Anody na bázi uhlíku

Uhlík tvoří různá uspořádání, z chemického hlediska pak jednotlivé struktury vykazují různé vlastnosti. Příklad těchto uspořádání lze vidět na obrázku 3.2.



Obrázek 3.2 Schematické znázornění struktury různých uspořádání uhlíku [22].

Tvrký uhlík

I přes nevhodnost použití grafitu jako materiálu anody výzkum materiálů na bázi uhlíku pokračoval. Jako jeden z nejslibnějších materiálů pro anody Na-ion baterií je dnes považován tvrdý uhlík, který je také nazýván jako negrafitizovatelný uhlík. Umožňuje uložení vyššího počtu iontů díky jeho struktuře s většími mezivrstevnými mezerami oproti grafitu. Díky svojí vysoké kapacitě (přibližně 300 mAh·g⁻¹) a nízké ceně je vhodný pro komercializaci Na-ion baterií. Praktické využití anod z tvrdého uhlíku je ale značně omezeno nízkou hodnotou ICE (počáteční Coulombické účinnosti) [6, 15].

Použití tvrdého uhlíku pro výrobu elektrod bylo již při komerční výrobě prvních lithno-iontových baterií. V souvislosti se sodno-iontovými bateriemi bylo jeho použití představeno až v roce 2000. Vzorek tvrdého uhlíku byl připraven karbonizací glukózy při 1000 °C a dosahoval vratné kapacity přibližně 300 mAh·g⁻¹ [23].

Měkký uhlík

Dalším typem uhlíku pro výrobu záporných elektrod je měkký uhlík, ten může na rozdíl od tvrdého uhlíku grafitizovat, a to při teplotě nad 2 800 °C. Strukturou je neuspořádaný, podobně tomu je i u tvrdého uhlíku. Oproti tvrdému uhlíku má větší krystalinitu. Skládá se ze dvou oblastí – s vysokou deformací (neuspořádaná oblast) a s nízkou deformací (grafitická oblast). Tato struktura umožňuje dobrou elektrickou vodivost měkkého uhlíku [23].

3.5.2 Anody na bázi slitin

Pro tvorbu záporných elektrod jsou používány slitiny sodíku s jinými prvky, mezi které patří kovy jako cín (Sn), olovo (Pb) a bismut (Bi), polokovy jako jsou křemík (Si), germanium (Ge), arsen (As) a antimon (Sb) a nekovový prvek fosfor (P). Tyto sloučeniny poskytují vyšší kapacitu oproti uhlíku, ale trpí velkou objemovou změnou při cyklování, která může vést k postupné ztrátě kapacity [23].

3.5.3 Anody na bázi titanu

Titanáty a oxidy titanu jsou považovány za nadějně materiály pro výrobu záporných elektrod Na-ion baterií. Oxid titaničitý (TiO₂) je netoxický a vyznačuje se také vysokou chemickou stabilitou. Jeho potenciál (0,8 V) je vyšší než v případě tvrdého uhlíku, to snižuje výslednou hustotu energie baterie, ale na rozdíl od uhlíkového materiálu anody u něj nedochází k tvorbě sodných dendritů. TiO₂ také dosahuje výborné stability při cyklování díky způsobu interkalace [6].

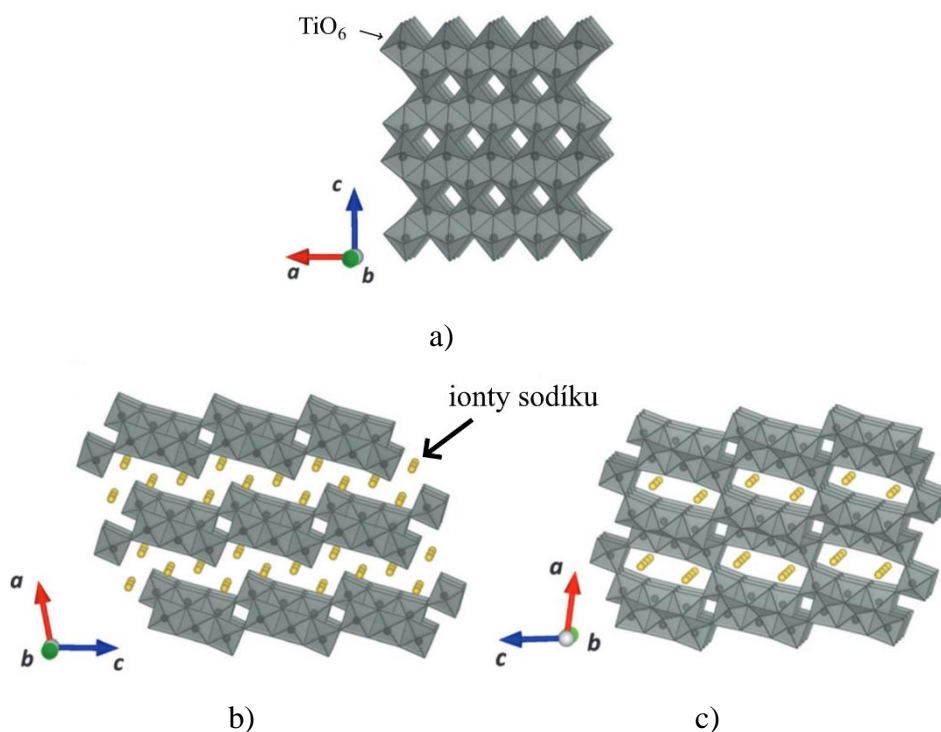
3.5.4 Anody založené na sodných titanátech

Použití materiálu z oxidu titanu bylo předmětem výzkumu již v souvislosti s lithno-iontovými bateriemi. V těch se používá zejména Li₄Ti₅O₁₂ (LTO), který disponuje velmi dobrou cyklickou stabilitou a při cyklování nevykazuje velké objemové změny [24]. Výhodou LTO je jeho teplotní stabilita a také tvorba tenké SEI vrstvy. Silná vrstva SEI je problémem zejména kvůli nevratné ztrátě kapacity v průběhu prvních cyklů. Teoretická kapacita LTO dosahuje 175 mAh·g⁻¹. Oproti více používanému grafitu má LTO vyšší potenciál [25].

Sloučenin oxidu sodného Na₂O s TiO₂ může být více, zobecnit je lze vzorcem Na₂O·*n*TiO₂. Prvním představeným anodovým materiálem na bázi sodno-titaničitých sloučenin byl Na₂Ti₃O₇ s měrnou kapacitou dosahující 200 mAh·g⁻¹ a napětíovou hladinou 0,3 V. Jedná se o sloučeninu vrstvené struktury. Vrstvy jsou tvořeny osmistěny TiO₆, které jsou propojeny hranami, tak vznikají řetězce (Ti₃O₇)²⁻ mezi které jsou uloženy

ionty sodíku (obrázek 3.3 b). Vzorek tohoto materiálu o nanostruktuře vykazuje vyšší kapacitu než vzorek s mikrostrukturou. Oproti LTO se spinelovou strukturou se jeví jako mnohem vhodnější. Dopováním sírou bylo dosaženo vysoké měrné kapacity ($221 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) a vysokého počtu cyklování (více než 10^4 cyklů). Také je potřeba se zaměřit na stabilitu cyklování $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, lepších výsledků lze dosáhnout například začleněním do uhlíkových vláken. Jedním z hlavních problémů je velká nevratná kapacita při prvním inicializačním cyklu, která se pojí s rozkladem elektrolytu a procesem tvorby SEI vrstvy na povrchu oxidu titanu. Úbytek kapacity je pravděpodobně způsoben nedostatečnou povrchovou pasivací $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [6, 23, 26].

Další zkoumaný materiál je $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, který dosahuje vybíjecí kapacity až $65 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ s napětím na úrovni 0,8 V. Struktura tohoto materiálu je opět tvořena $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$, odlišuje se ale způsobem propojení. Osmistěny TiO_6 sdílí všechny rohy a vytváří tak tunelovou strukturu. Elektrody ze sloučeniny $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ s uhlíkovými aditivami jsou stabilní při cyklování a vykazují dobrý výkon. Hustota energie je u $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nižší než u $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [23, 26].



Obrázek 3.3 Schematické znázornění uspořádání sloučenin a) anatasového typu TiO_2 , b) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [23].

4. METODY K ANALÝZE A MĚŘENÍ

4.1 Analýza vlastností sodného titanátu

Pro zjištění materiálových vlastností, jako zastoupení jednotlivých fází, byla použita metoda elektronové mikroskopie a rentgenové práškové difrakce (XRD – X-ray diffraction).

4.1.1 Elektronová mikroskopie

Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop (SEM – Scanning electron microscope) využívá pro zobrazení povrchu vzorků vysokoenergetický svazek elektronů. Pomocí této technologie lze zpravidla zobrazovat vzorky velikostí od 1 cm do 5 μm .

Zdrojem elektronů jsou tzv. elektronová děla, v těch se vytváří úzký koherentní svazek elektronů. Ten se dále fokusuje kondenzorovými čočkami a prochází tubusem až ke vzorku. Fokuseovaný paprsek je před dopadem na vzorek vychylován pomocí rastrovacích cívek, to umožňuje skenování vzorku řádek po řádku. Po dopadu primárního elektronového svazku na vzorek dochází ke vzniku signálů charakterizujících povrch vzorku. Mezi tyto signály patří sekundární a zpětně odražené elektrony, charakteristické RTG záření a teplo. Detekce sekundárních a zpětně odražených elektronů umožňuje zobrazení topografie vzorku [27, 28].

4.1.2 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Rentgenová prášková difrakce nebo také krystalografie (X-ray diffraction, XRD) je nedestruktivní metodou analýzy materiálu. Pomocí této metody se zkoumají fyzikální vlastnosti látky jako je například fázové složení nebo krystalová struktura [29].

Materiály jsou tvořeny drobnými krystalitami, jejich strukturní typ a chemické složení označujeme jako fázi. Jednotlivé fáze vytváří v rentgenovém difraktometru různé obrazce. Pro určení složení materiálu se porovná naměřený obrazec neznámého vzorku s referenčními obrazci známých vzorků z databáze. Jeden vzorek může tvořit jak jedna, tak i více fází současně, a to v různém poměrovém zastoupení [29].

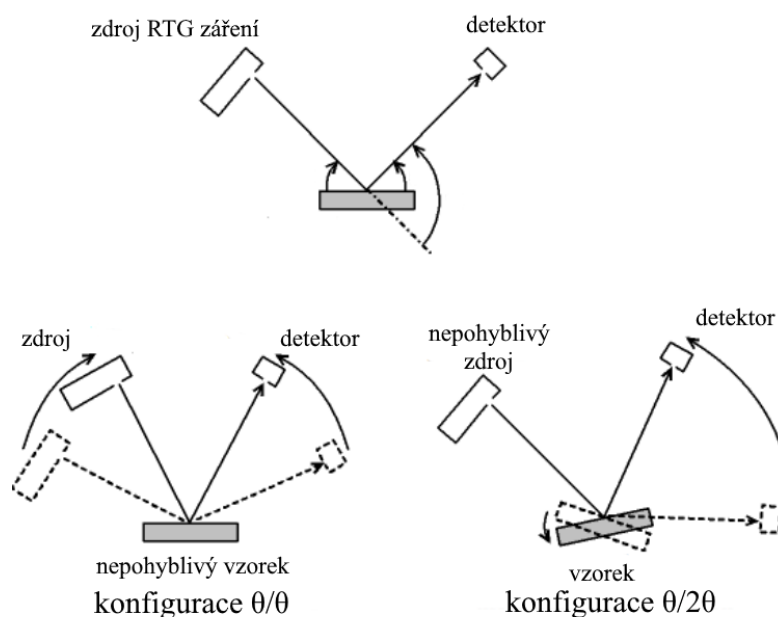
Difraktometr produkuje monochromatické rentgenové záření, které je dále směřováno tak, aby ozářilo vzorek a odražené záření je dále detekováno v rozsahu 2θ . Výsledek XRD je zaznamenán ve formě grafu s hodnotami difrakčního úhlu na ose x a intenzitou na ose y. Naměřené spektrum je dále porovnáváno s ICDD (The International Centre of Diffraction Data) patrnými. Porovnáním se známými spektry lze určit přítomnost jednotlivých fází. Intenzita daných spekter určuje poměrové zastoupení určených fází [30].

Přístroje pro měření se v základu skládají ze tří nejdůležitějších komponent, a to ze zdroje RTG záření, držáku vzorku a detektoru RTG záření. Mezi hlavní uspořádání rentgenových difraktometrů patří Bragg-Bretanovo parafokusační uspořádání

a Guinierovo uspořádání. U práškových difraktometrů je důležité zajistit, aby bylo možné průběžně měnit úhel mezi vzorkem a dopadajícím svazkem, toho lze docílit třemi způsoby:

- pevný zdroj, pohyblivý vzorek a detektor – uspořádání $\theta/2\theta$,
- pevný vzorek, pohyblivý zdroj a detektor – uspořádání θ/θ ,
- pevný detektor, pohyblivý vzorek a zdroj – uspořádání $2\theta/\theta$ [31, 32].

U práškových vzorků je k analýze potřeba maximálně několik gramů vzorku. Příprava probíhá postupnými kroky, kde je nejdříve provedeno hrubé mletí, následně kvartace, jemné domletí a natření. Při přípravě malého množství vzorku se mletí provádí pomocí achátové misky. Větší objem se pro analýzu připravuje za pomoci mechanických mlýnků. U obou metod je pak důležitá doba mletí. Při jejím překročení může dojít k rozemletí částic na velikost menší, než je $1\ \mu\text{m}$, to následně způsobuje rozšiřování difrakčních profilů [33].



Obrázek 4.1 Uspořádání RTG práškového difraktometru (nahore), konfigurace θ/θ (vlevo dole) a $\theta/2\theta$ (vpravo dole) [34].

4.2 Metody měření

Pro následnou analýzu vlastností zkonstruovaných elektrochemických cel budou použity níže uvedené metody měření.

4.2.1 Cyklická voltametrie (CV)

Měření pomocí cyklické voltametrie patří mezi základní metody analýzy baterií. Dochází při ní k plynulému nárůstu potenciálu až do dané mezní hodnoty a následnému poklesu do výchozí hodnoty. Výstupem metody tzv. polarizační křivka znázorňující závislost protékajícího proudu elektrodou na jejím potenciálu. Použitím metody lze získat informace o proudotvorných reakcích ve zkoumaném materiálu [35].

4.2.2 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením (GCPL)

Při měření GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) prochází měřeným vzorkem daný proud a sleduje se změna napětí v čase. Opakovaně probíhá nabíjení a vybíjení článku s možností napěťového omezení. Jako nabíjecí/vybíjecí proud se nastavuje násobek nominální hodnoty kapacity článku, kde 1 C je proud, kterým se článek vybije za jednu hodinu a odvíjí se od kapacity akumulátoru. Z této metody lze zjistit stabilitu baterie, jeho kapacitu a například také účinnost [35].

5. PRAKTICKÁ ČÁST

V rámci diplomové práce byly připraveny celkem čtyři vzorky sodného titanátu. Z každého vzorku byla pak následně vyrobena jedna sada elektrod pro měření elektrochemických vlastností.

5.1 Syntéza sodného titanátu

Prvním krokem při výrobě elektrod je získání aktivního materiálu. Tato práce se zabývá použitím sodného titanátu, který se získává metodou sol-gel. Postup syntézy byl konzultován s vedoucím práce a vycházel z předchozího výzkumu Ing. Antonína Šimka [36]. Při syntéze sodného titanátu byly použity následující látky:

- Absolutní ethanol p. a. (C_2H_5OH),
- Isopropoxid titaničitý (Titanium (IV) isopropoxide; $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$),
- Uhličitan sodný (Na_2CO_3).



Obrázek 5.1 Pracoviště pro přípravu koloidní suspenze.

Příprava koloidní suspenze byla provedena následujícím postupem. Do kuželové baňky odměříme pomocí pipety požadované množství absolutního ethanolu. Baňku poté umístíme na hot-plate při rychlosti míchání $250 \text{ otáček} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplotě $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Na kuželovou baňku volně nasadíme uzávěr. Po 15 minutách pomocí pipety odměříme požadované množství isopropoxidu titaničitého a přidáme jej do baňky s ethanolem. Za dalších 15 minut do baňky přisypeme dané množství uhličitanu sodného. Po 60

minutách míchání směsi vznikne koloidní suspenze. Po uplynutí doby míchání sejmeme baňku z hot-plate a suspenzi přelijeme do žíhacích misek. Žíhací misky následně umístíme do vakuové pece, kde jsou zahřívány na 800 °C po dobu 20 h s nárůstem teploty 3 °C·min⁻¹ ve vzduchové atmosféře.

Tabulka 5.1 Postup syntézy titanátu a použité množství vstupních látek.

Označení vzorku	Název látky			výpal
	Ethanol	Ti-isopropoxid	Uhličitan sodný	
Vzorek č. 1	30 ml	19,8 ml	1,98 g	2 ×
Vzorek č. 2	30 ml	19,8 ml	1,98 g	1 ×
Vzorek č. 3	30 ml	39,6 ml	1,98 g	1 ×
Vzorek č. 4	30 ml	19,8 ml	3,96 g	1 ×

Hot-plate: teplota 90 °C, rychlost míchání: 250 otáček·min⁻¹.
 Výpal: 800 °C, 20 h, nárůst teploty 3 °C·min⁻¹, vzduchová atmosféra.



Obrázek 5.2 Koloidní suspenze na hot-plate (vlevo), suspenze v žíhacích miskách v peci před výpalem (uprostřed), sodný titanát v žíhacích miskách těsně po výpalu (vpravo).

Po výpalu titanátu následovalo vždy rozemletí v achátové misce a měření hmotnosti. V rámci diplomové práce bylo připraveno celkem pět vzorků sodných titanátů. Tyto vzorky se odlišovaly zejména množstvím použitých vstupních látek. Shrnutí všech nastavení a parametrů je v tabulce 5.1. U vzorku č. 5 (není uveden v tabulce) bylo při přípravě suspenze postupováno shodně jako u vzorku č. 3, výpal tohoto vzorku ale neproběhl hned po vytvoření suspenze ale s několikadenním zpožděním.



Obrázek 5.3 Sodný titanát v achátové misce před (vlevo) a po rozemletí (vpravo).

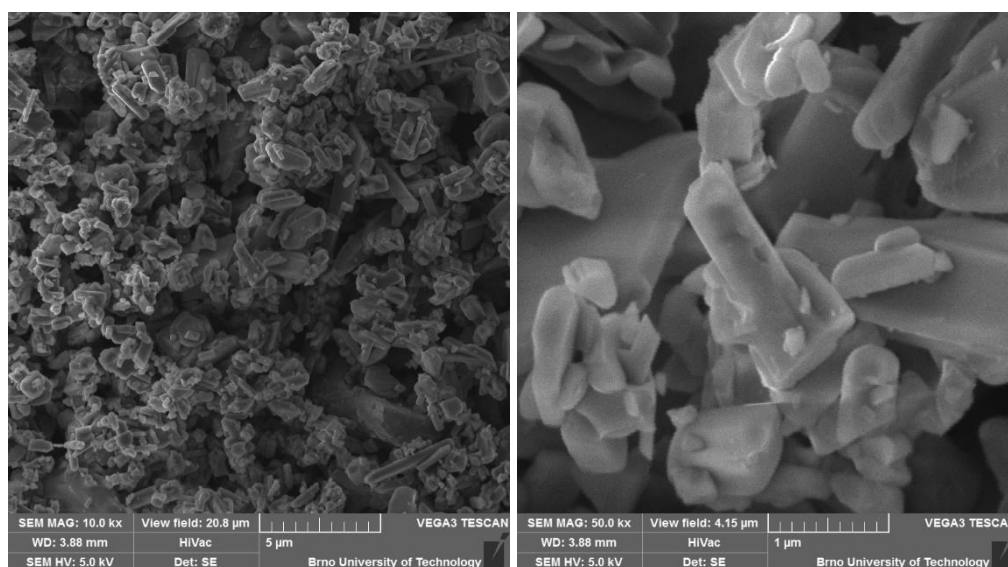
5.1.1 Vzorek č. 1

První vzorek sodného titanátu tvořily tři dílčí výpaly. U těch bylo postupováno identicky, jak je uvedeno výše v části 5.1 a v tabulce 5.1. Následoval přepal vzniklého titanátu pro dosažení co nejvyšší čistoty. Po závěrečném přepalu bylo k dispozici 1,1659 g sodného titanátu. Pro další postup je potřeba 0,35 g titanátu k výrobě elektrod a dalších několik desetin gramu k případné analýze pomocí XRD. Z toho vyplývá, že pro další vzorky v rámci diplomové práce budou pro výsledný vzorek dostačující pouze dva výpaly. Závěrečným přepálením vzorku došlo k úbytku hmotnosti o 5,4 %.

Po smíchání všech vstupních látek a uplynutí doby doporučené pro vznik koloidní suspenze se na spodu kuželové baňky nacházelo stále množství nerozpuštěného uhličitanu sodného. Pro další vzorek titanátu se nabízí možnost upravit množství vstupních látek, například nižším množstvím uhličitanu sodného nebo vyšším množstvím Ti-isopropoxidu.

Tabulka 5.2 Parametry připraveného titanátu – vzorek č. 1.

Označení vzorku	výpal	Hmotnost (g)
Vzorek č. 1	01_1	0,4160
	01_2	0,3510
	01_3	0,4656
	Celkem po přepalu	1,1659



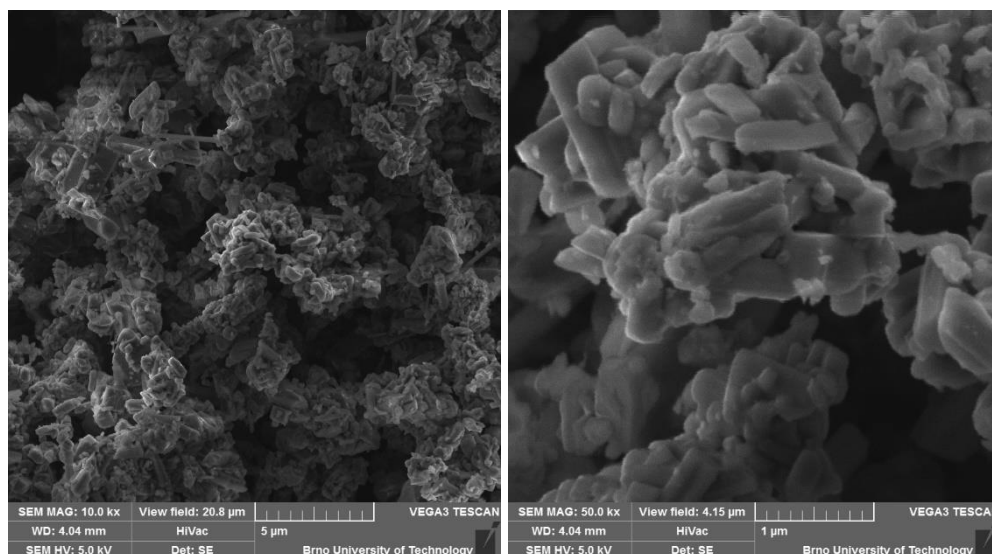
Obrázek 5.4 SEM snímek vzorku č. 1 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).

5.1.2 Vzorek č. 2

V průběhu výroby suspenze vzorku č. 2 se postupovalo totožně jako u předchozího vzorku. Výroba suspenze v tomto případě probíhala pouze dvakrát, protože bylo zjištěno, že výsledné množství vyrobeného titanátu je již dostatečné. Vzorek byl určen pro správnosti měření a eliminaci náhodných okolních vlivů. Jednotlivé části byly dále připraveny k přepálení, ale vyskytl se problém s vakuovou pecí, ve které z důvodu poruchy již nedošlo k opětovnému výpalu vzorku. Výsledný vyrobený titanát tedy oproti vzorku č. 1 není podruhé přepálen ve vakuové peci.

Tabulka 5.3 Parametry připraveného titanátu – vzorek č 2.

Označení vzorku	výpal	Hmotnost (g)
Vzorek č. 2	02_1	0,4271
	02_2	0,4840
	Celkem	0,9111



Obrázek 5.5 SEM snímek vzorku č. 2 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).

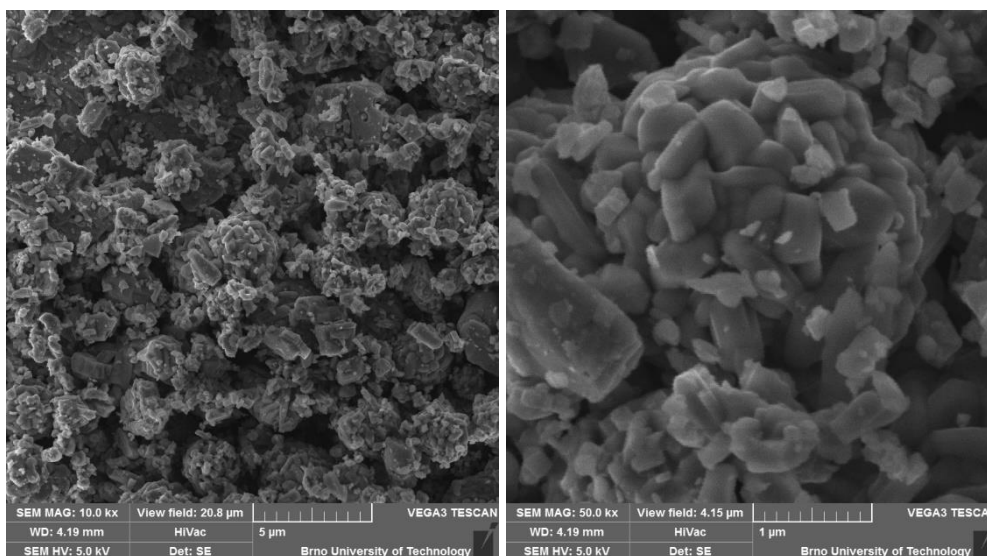
Po problému s pecí byl vzorek ponechán bez druhého přepálení a následně použit při výrobě elektrod. Z obrázků 5.4 (vzorek č. 1 – dva výpaly) a 5.5 (vzorek č. 2 – jeden výpal) lze pozorovat rozdíl způsobený druhým výpalem vzorku. Titanát, který nebyl znovu přepálen je tvořen menšími částicemi, než je tomu u prvního vzorku.

5.1.3 Vzorek č. 3

Třetí a čtvrtý vzorek byl vytvořen úpravou množství vstupních látek při syntéze titanátu. V případě vzorku č. 3 došlo ke zdvojnásobení množství Ti-isopropoxidu z 19,8 ml na 39,6 ml. Syntéza titanátu byla provedena najednou ve dvojnásobné dávce a vzniklá suspenze byla rozlita do celkem pěti žíhacích misek a proveden jeden výpal. Výpal proběhl úspěšně, proto je tento postup dále opakován i u dalšího vzorku pro úsporu času a energie oproti předchozímu postupu. Po rozemletí v achátové misce vzniklo 0,7428 g sodného titanátu, to je množství dostačující pro další měření i analýzu vzorku.



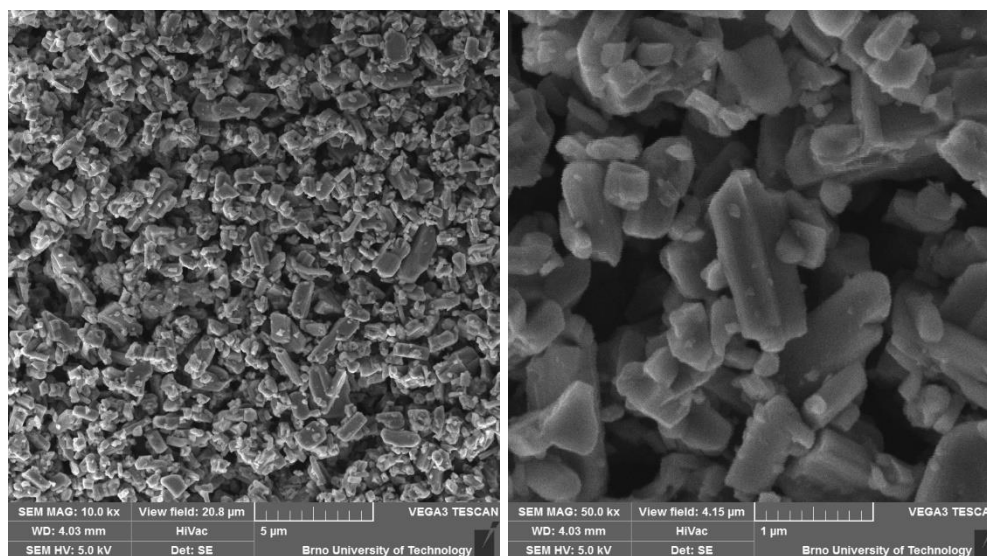
Obrázek 5.6 Suspenze vzorku č. 3 v žíhacích miskách před výpalem (vlevo) a po výpalu (vpravo).



Obrázek 5.7 SEM snímek vzorku č. 3 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).

5.1.4 Vzorek č. 4

Poslední vzorek sodného titanátu byl také připraven obdobným postupem jako předchozí vzorky. Modifikací při přípravě suspenze oproti prvnímu vzorku je zdvojnásobení množství uhličitanu sodného z 1,98 g na 3,96 g. Dále bylo současně namícháno celé potřebné množství suspenze, a to dvě dávky. Suspenze byla vylita do pěti žíhacích misek a vypálena v peci podle nastavení uvedeného v tabulce 5.1. Výpalem vzniklo 0,7435 g sodného titanátu.



Obrázek 5.8 SEM snímek vzorku č. 4 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).

5.1.5 Vzorek č. 5

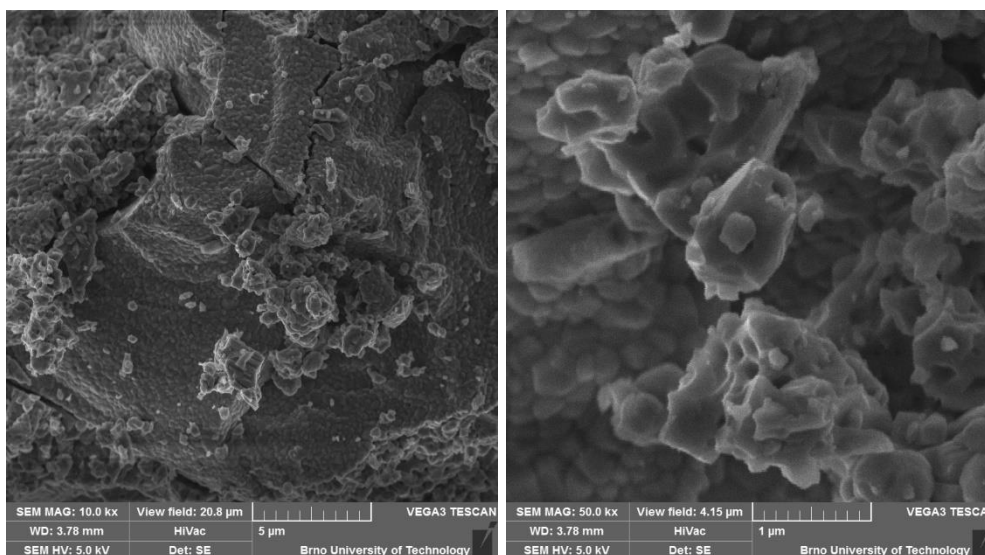
Při prvním pokusu o přípravu vzorku č. 3 došlo k problémům s pecí. Již připravená suspenze byla tedy ponechána a vypálena až později. Suspenze pro vzorek č. 5 byla namíchána shodně jako u vzorku č. 3, poté byla po dobu přibližně 6 dní ponechána pod vlivem okolního prostředí. Po následném výpalu vzniklo 7,2266 g sodného titanátu (z jedné dávky viz tabulka 5.1), to je mnohonásobně více než u předchozích vzorků. Výsledné množství také mohl ovlivnit výpal, který byl proveden v náhradní peci. Při výpalu došlo k zastavení nárůstu teploty při 100 °C po dobu přibližně 2 hodin, poté došlo k obnovení nárůstu teploty a zbytek výpalu proběhl podle požadavků.

Vzorek č. 5 představuje, jaký důsledek má na výsledný titanát nedodržení návaznosti kroků při výrobě. Suspenze, která nebyla vložena ihned po přípravě do pece k výpalu, reagovala s okolním prostředím a výsledný titanát má tak strukturu značně odlišnou od předchozích uvedených vzorků.



Obrázek 5.9 Sodný titanát vzorku č. 5 v žíhací misce po výpalu (vlevo) a v achátové misce před rozemletím (vpravo).

U všech předchozích vzorků tvořil titanát po výpalu malé šupinky na dně žíhacích misek. V případě vzorku č. 5 zaujímá titanát po výpalu v žíhací misce více objemu. Při následném mletí v achátové misce je znát hrubší struktura. Z obrázku 5.10 pořízeného elektronovým mikroskopem pozorujeme, že částice jsou značně odlišné od všech předchozích vzorků.



Obrázek 5.10 SEM snímek vzorku č. 5 sodného titanátu při zvětšení 10 000krát (vlevo) a 50 000krát (vpravo).

Přípravou vzorku č. 5 bylo ověřeno, že výpal suspenze musí proběhnout ihned po jejím namíchání. Při nedodržení těsné návaznosti kroků dochází k reakcím a výsledný titanát po výpalu nemá požadovanou strukturu a vlastnosti.

5.2 Výroba elektrod

Výroba elektrodové hmoty

Pokud je již k dispozici požadovaný aktivní materiál na danou elektrodu, lze přejít k výrobě samotné elektrody. Tento proces začíná mícháním elektrodové hmoty vyrobené z následujících látek:

- PVDF – polyvinylidenfluorid,
- NMP – methylypyrrolidon,
- Super C65/P,
- Sodný titanát (připravený v rámci práce).

Do vialky bylo odváženo 0,05 g PVDF a pomocí pipety odměřen a přidán 1 ml NMP. Poté byla vialka umístěna na magnetickou míchačku na dobu nejméně 3 hodin. Následovalo přidání 0,1 g Super C65/P a 1,75 ml NMP a důkladné promíchání po dobu 24 h. Dále bylo přidáno 0,35 g sodného titanátu (aktivní látky) a pro dosažení dobré konzistence hmoty ještě 0,25 ml NMP. Po přidání aktivního materiálu do vialky následovalo další míchání po dobu alespoň 72 hod. Tímto postupem bylo vyrobeno 0,5 g elektrodové hmoty o výsledném poměru 70:20:10 (aktivní materiál:Super P:PVDF). Množství MNP bylo u každé přípravy elektrodové hmoty upraveno podle aktuální konzistence, její objem nemá na výsledné poměrové zastoupení žádný vliv, jelikož se jedná jen o rozpouštědlo.

Tabulka 5.4 Použité množství vstupních látek při výrobě elektrodové hmoty.

Název látky	Použité množství	Výsledné zastoupení (hm. %)
Sodný titanát	0,35 g	70
Super P	0,1 g	20
PVDF	0,05 g	10
Parametry při výrobě Rychlost míchání: 400 otáček·min ⁻¹ . Pozn.: množství NMP není přesně dané postupem, pro dosažení požadované konzistence hmoty byly postupně přidány celkem 2,65 až 3 ml NMP.		

Nanášení elektrodové hmoty a výroba elektrod

Po důkladném promíchání elektrodové hmoty následovalo její nanesení na měděnou folii tloušťky 14 µm. Prvním krokem byla příprava skleněné destičky, na kterou byla umístěna měděná folie v požadované velikosti. Folie byla umístěna matnou stranou nahoru a vyhlazena. Následovalo nanesení elektrodové hmoty, ta byla na folii vylita z vialky a poté jedním plynulým tahem rovnoměrně rozetřena nanášecí tyčí K-HAND COATER po ploše měděné folie. Zvolena byla tyč hnědé barvy, jejímž použitím je docíleno vrstvy o tloušťce 80 µm. Po samotném nanesení elektrodové hmoty následovalo zasušení v sušárně o teplotě 50 °C po dobu 72 hod. Z vysušené elektrodové hmoty byly pomocí razníku vyrobeny samotné elektrody. Skleněná destička byla nejprve vyjmuta ze sušárny

a měděná folie s nanesenou vrstvou byla přesunuta na stoh katalogů. Pomocí razníku o průměru 16 mm a kladiva byly vždy jedním úderem vyraženy elektrody. Následovalo zalisování vyražených elektrod na ručním lisu. Do lisu byly elektrody vkládány mezi čistou měděnou folii pro zamezení kontaminace nečistotami. Pro lisování byl použit tlak 24 kN a každá elektroda byla lisována několik sekund. Zalisované elektrody byly poté umístěny do vakuové sušičky na 60 °C po dobu cca 48 h pro zbavení zbytkové vlhkosti. Posledním krokem byl samotný přesun elektrod do rukavicového boxu. Elektrody byly vyjmuty ze sušičky a urychleně přesunuty do přechodové komory boxu s argonovou atmosférou. Následně byla přechodová komora několikrát přečerpána a elektrody umístěny do vnitřního prostoru boxu.



Obrázek 5.11 Vakuová sušička GOLDBRUNN použitá k vysušení elektrod.

Tabulka 5.5 Shrnutí parametrů při výrobě elektrod

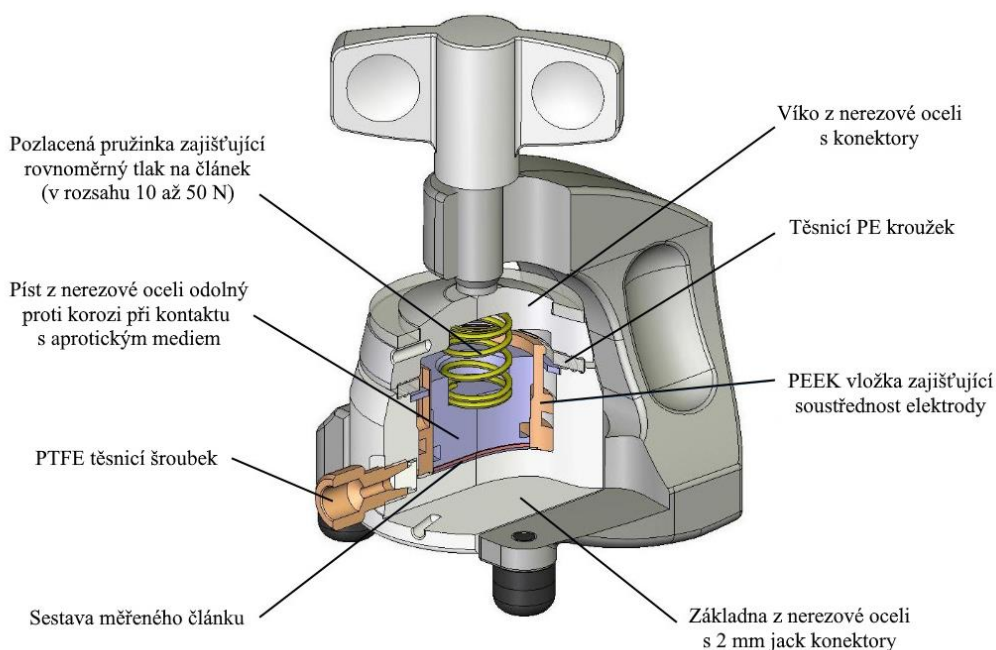
		poznámka
Tloušťka měděné folie	14 μm	
Tloušťka nanášené vrstvy	80 μm	Hnědá nanášecí tyč
Průměr elektrody	16 mm	

5.3 Výroba elektrolytu

Jako elektrolyt byl v rámci sestavení měřicích cel použit jednomolární roztok NaPF_6 rozpuštěný v roztoku ethylenkarbonátu (EC) a propylenkarbonátu (PC) v poměru 50:50. Samotná výroba elektrolytu probíhala uvnitř rukavicového boxu s argonovou atmosférou. Nejprve byla připravena směs ethylen karbonátu a propylen karbonátu v poměru 1:1. Pro přípravu 1M roztoku je třeba znát molární hmotnost látky. Molární hmotnost NaPF_6 (hexafluorofosfátu sodného) je $167,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pro docílení 1M roztoku je tedy třeba mít rozpuštěných 167,95 g NaPF_6 na jeden litr roztoku. V laboratorních podmínkách je připravováno výrazně menší množství elektrolytu v odpovídajícím poměru. Po smíchání rozpouštědla (roztoku EC:PC) a sodné soli (NaPF_6) je roztok umístěn v uzavřené nádobě na magnetické míchátko po dobu, než dojde k úplnému rozpuštění soli.

5.4 Sestavení měřicích cel

Prvním krokem před sestavením měřicích cel byla jejich příprava. Měřicí cely byly nejprve důkladně umyty a vysušeny a následně bylo připraveno těsnění. Těsnicí díly testovací cely jsou vyrobeny z plastu a pro lepší spolehlivost byly před použitím obaleny parafilmovou folií. Samotné sestavení článku pak probíhalo pod ochrannou argonovou atmosférou uvnitř rukavicového boxu, proto byly nejprve všechny komponenty přesunuty pomocí přechodové komory dovnitř boxu.



Obrázek 5.12 Struktura elektrochemické měřicí cely EL-CELL [37].

Při samotném sestavení článku byl v prvním kroku pomocí skalpelu ukrojen kus sodíku. Z povrchu sodíku byla odstraněna vrstva oxidu a poté z něj byla vytlačena placka o tloušťce přibližně 1 mm. Následovalo vyražení kolečka o průměru 16 mm pomocí razníku. Vzniklé sodíkové kolečko bylo umístěno doprostřed na dno měřicí cely. Ihned poté byla umístěna izolační vložka, která byla zajištěna aretačním kroužkem. Na sodíkové kolečko byl dále vložen separátor o průměru 18 mm. Pomocí pipety bylo následně odměřeno 170 μl připraveného elektrolytu (1M roztok NaPF_6 v EC:PC 50:50) a rovnoměrně nanášeno na umístěný separátor. V dalším kroku byla zvážena elektroda a následně umístěna na separátor (aktivní hmotou k separátoru). Po vložení elektrody následovalo sestavení zbytku měřicí cely. Do izolační vložky byl vložen píst a na něj pružinka, dalším krokem bylo umístění těsnicího kroužku a víka cely. Posledním krokem bylo zafixování v rámu a následoval přesun hotové cely z boxu s ochrannou atmosférou.

5.1 Návrh měření

Pro porovnání vlastností jednotlivých vzorků bylo provedeno následující měření. Z každého vzorku sodného titanátu byla vyrobena jedna sada elektrod, ze kterých byly následně sestaveny testovací cely. Z každé sady elektrod byly sestaveny dvě testovací cely, na kterých proběhlo následující měření.

- První cely:
 - Napětí naprázdno (OCV)
 - 24 h.
 - Cyklická voltametrie (CV)
 - potenciálové omezení 0,01 V až 2,6 V,
 - krok 0,05 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,
 - 4 měřicí cykly.
- Druhá cely:
 - Napětí naprázdno (OCV)
 - 24 h.
 - Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením (GCPL)
 - nabíjení/vybíjení proudem 0,1 C,
 - potenciálové omezení 0,1 V až 2,6 V,
 - 20 měřicích cyklů,
 - pozn.: u vzorků č. 3 a 4 došlo ke změně velikosti nabíjecího/vybíjecího proudu na 0,3 C.

Měření probíhalo na laboratorním potenciostatu od společnosti BioLogic. Data byla zpracována za pomoci softwaru EC-Lab a programu Microsoft Excel.

5.2 Teoretická kapacita sodných titanátů

Výpočet teoretické kapacity sodných titanátů lze provést pomocí rovnice (5.1). Množství elektrického náboje (Q) je úměrné množství látek, které projdou chemickou reakcí.

$$Q = \frac{n \cdot F}{3,6 \cdot M} \quad [mAh \cdot g^{-1}], \quad (5.1)$$

kde n je počet molů elektronů, F je Faradayova konstanta ($96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) a M je molární hmotnost [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$].

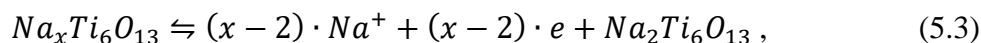
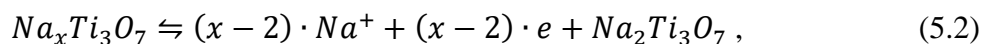
Molární hmotnost sodného titanátu je potřeba nejprve vypočítat ze známých molárních hmotností jednotlivých prvků.

- Na: $22,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- Ti: $47,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- O: $16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Teoretickou kapacitu počítáme pro dvě fáze sodného titanátu a to $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Molární hmotnost látky vypočítáme jako součet molárních hmotností jednotlivých prvků v látce.

- $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
 $2 \cdot 22,99 + 3 \cdot 47,87 + 7 \cdot 16,00 = 301,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
 $2 \cdot 22,99 + 6 \cdot 47,87 + 13 \cdot 16,00 = 541,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Při výpočtu vycházíme z reakcí probíhajících na elektrodě. Ze vzorců (5.2 a (5.3) zjistíme počet elektronů na jednu částici.



Za x dosadíme 4, 5 a 5,5 [18] a dostaneme počet elektronů. Výpočtem získáme hodnoty 2, 3 a 3,5 které dále dosadíme do vzorce (5.1) jako n . Výsledné vypočtené teoretické kapacity jsou uvedeny v tabulce 5.6.

Tabulka 5.6 Vypočtené hodnoty teoretických kapacit pro $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

	Q [mAh·g ⁻¹]		
	n = 2	n = 3	n = 3,5
Na₂Ti₃O₇	177,7	266,6	311,1
Na₂Ti₆O₁₃	99,05	148,6	173,3

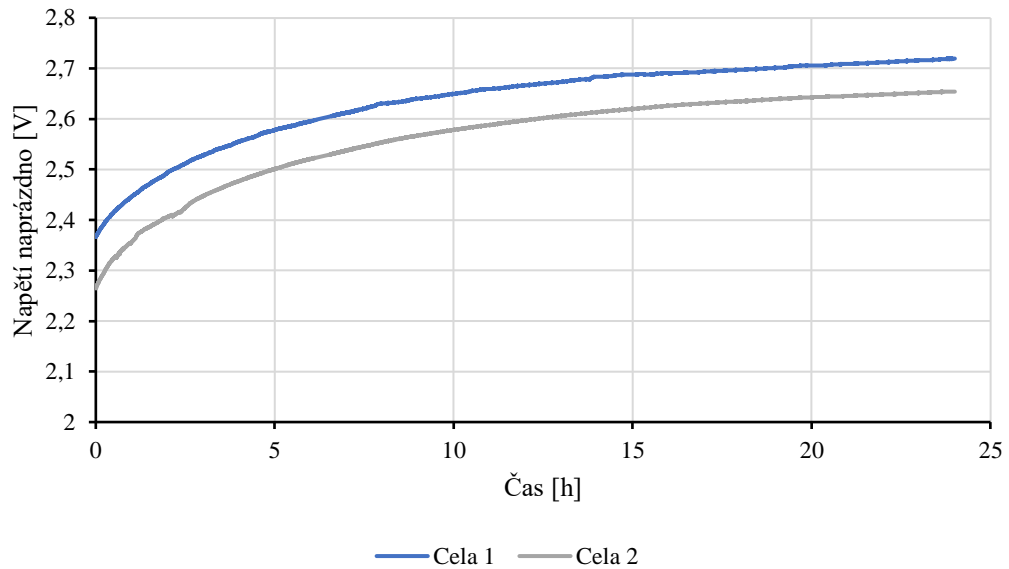
Z výsledků je patrné, že teoretická kapacita fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ dosahuje vyšších hodnot oproti fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Vyšší kapacita této fáze je ale doprovázena nízkou stabilitou, která souvisí s její vnitřní strukturou.

5.3 Výsledky měření

5.3.1 Vzorek č. 1

Napětí naprázdno

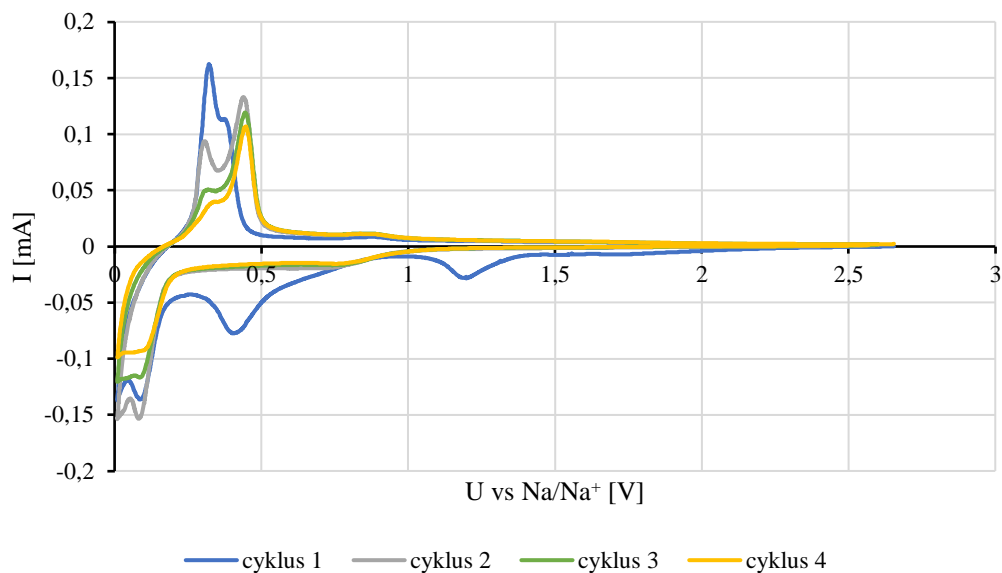
Prvním ověřením správné funkce sestavených měřicích cel bylo měření napětí naprázdno. Pro první celu se po 24 hodinách napětí ustálilo na hodnotě 2,72 V a pro druhou celu na hodnotě 2,65 V.



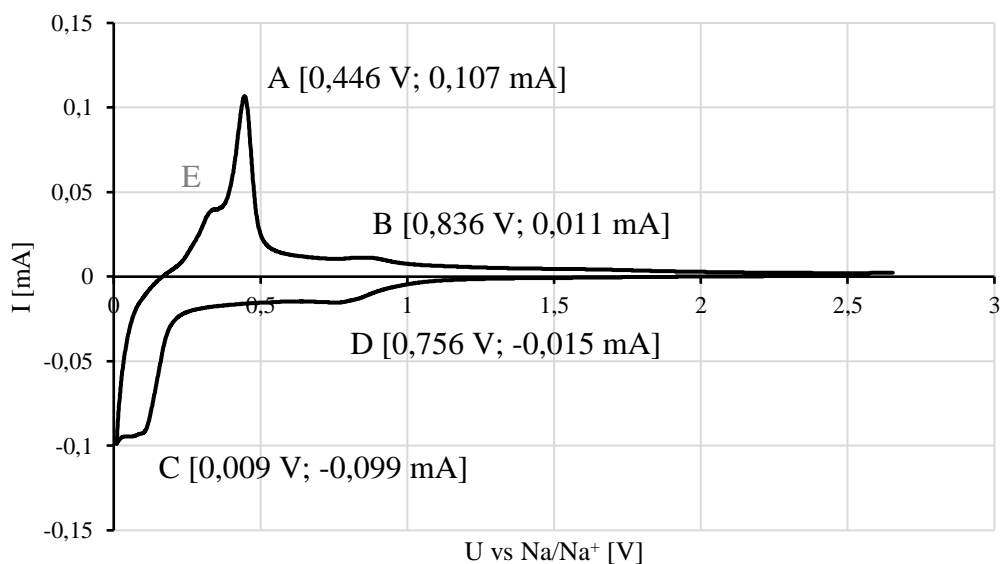
Obrázek 5.13 Napětí naprázdno vzorku č. 1.

Cyklická voltametrie

Z výsledků měření cyklické voltametrie prvního vzorku (obrázek 5.14) je patrné, že titanát obsahuje více fází. V prvním cyklu dochází k formování SEI vrstev, proto je výrazněji odlišný od ostatních. U všech naměřených průběhů pozorujeme více vrcholů v oxidační i redukční fázi.



Obrázek 5.14 Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 1.

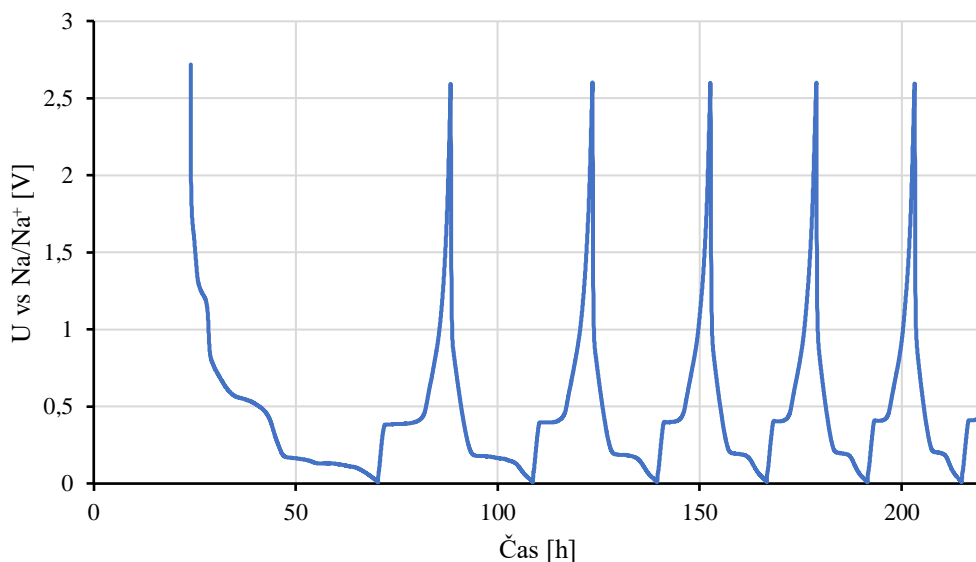


Obrázek 5.15 Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 1.

Pro bližší popis jednotlivých vrcholů naměřené proudové odezvy byl vynesena čtvrtý cyklus samostatně. Z porovnání měření cyklické voltametrie čistého $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a dvoufázového $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ podle [24] lze vrcholy přiřadit jednotlivým fázím. Vrcholy B a D se vyskytují jak u jednofázového, tak i u dvoufázového vzorku, odpovídají tedy oxidaci a redukci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Zbytek vrcholů je patrný až u dvoufázových vzorků, jejich výskyt tak indikuje přítomnost fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (vrcholy A a C). Poměr intenzity mezi vrcholy E a A se podle [24] mění s rychlostí skenování. To může být způsobeno tím, že každý z vrcholů je důsledkem jiného jevu. Předpokladem je, že vrchol A způsobuje difúze v pevné fázi a vrchol E je způsoben povrchovými procesy a kapacitní dvojvrstvou.

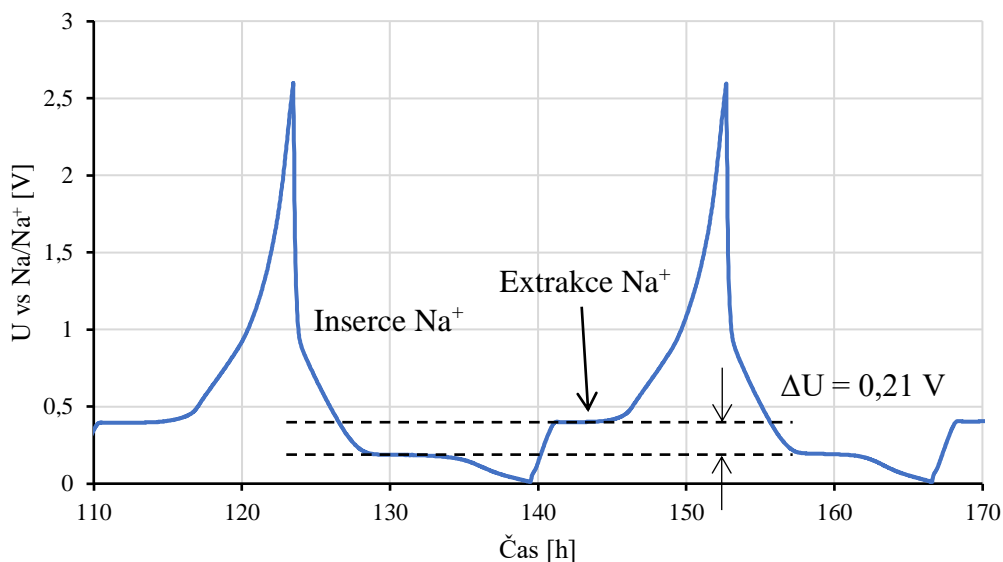
Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Dalším měřením vzorku č. 1 bylo galvanostatické cyklování. Na druhé cele bylo rovněž provedeno měření napětí naprázdno po dobu 24 h (obrázek 5.13) a poté následovalo měření GCPL při zatížení proudem odpovídajícím 0,1 C. Na obrázku 5.16 je zobrazen časový průběh prvních pěti cyklů GCPL. První cyklus se značně liší od dalších cyklů, to je způsobeno počátečním formováním SEI vrstvy. Další cykly jsou v časovém průběhu navzájem odlišné jen nepatrně.



Obrázek 5.16 GCPL prvních pěti cyklů vzorku č. 1.

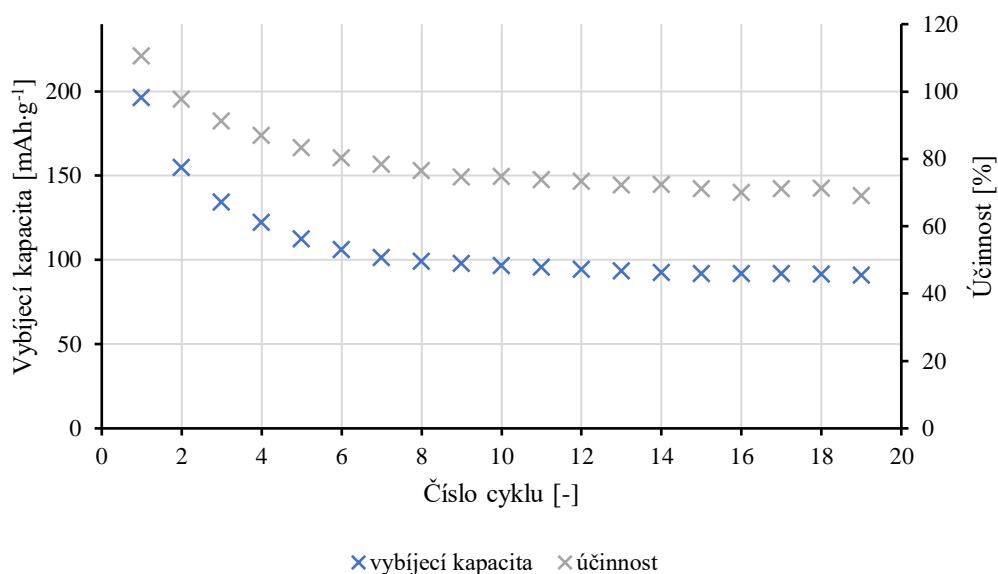
U všech naměřených cyklů lze pozorovat dvě horizontální hladiny (anglicky plateau). Nižší hladina odpovídá inserci iontů Na^+ do struktury záporné elektrody, v případě vzorku č. 1 se nachází na úrovni 0,19 V. Druhá hladina odpovídá extrakci iontů Na^+ ze struktury záporné elektrody a nachází se na hodnotě potenciálu 0,40 V. Rozdíl mezi hladinami je přibližně 0,21 V (obrázek 5.17).



Obrázek 5.17 GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 1.

Z měření GCPL byla dále určena vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech a Coulombická účinnost. Vybíjecí kapacita vzorku č. 1 dosahovala při prvním cyklu téměř $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Její hodnota ale poměrně rychle klesá a již po osmi cyklech dosahuje pouze 50 % původní hodnoty. Po dvaceti cyklech je hodnota kapacity $91 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, to odpovídá poklesu o 53,7 %. Pozorujeme, že kapacita se po prvních několika cyklech ustaluje a další pokles již není příliš výrazný.

Coulombická účinnost u prvního cyklu vychází vyšší než 100 %, avšak taková hodnota není dosažitelná. Výsledek je zkreslený některým z faktorů a neukazuje na její skutečnou hodnotu. Příčinou vysoké hodnoty účinnosti může být zbytková kapacita v elektrodě způsobená pomalými difúzními a povrchovými jevy. Účinnost při cyklování klesá, u posledního naměřeného cyklu dosahuje hodnoty 71 %.



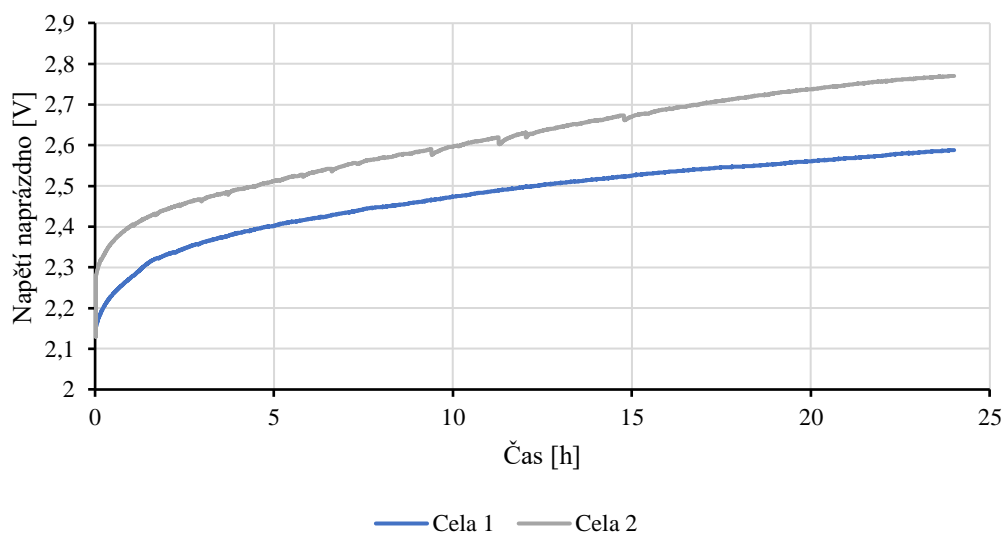
Obrázek 5.18 GCPL prvních pěti cyklů vzorku č. 1.

5.3.2 Vzorek č. 1 – druhé měření

Pro ověření správnosti měření byly z první sady elektrod sestaveny shodným způsobem ještě dvě cely a naměřeny nové charakteristiky. Jelikož byly použity elektrody vyrobené pro první měření a pouze se jednalo o nové sestavení měřicích cel, měly by nové průběhy odpovídat původnímu měření.

Napětí naprázdno

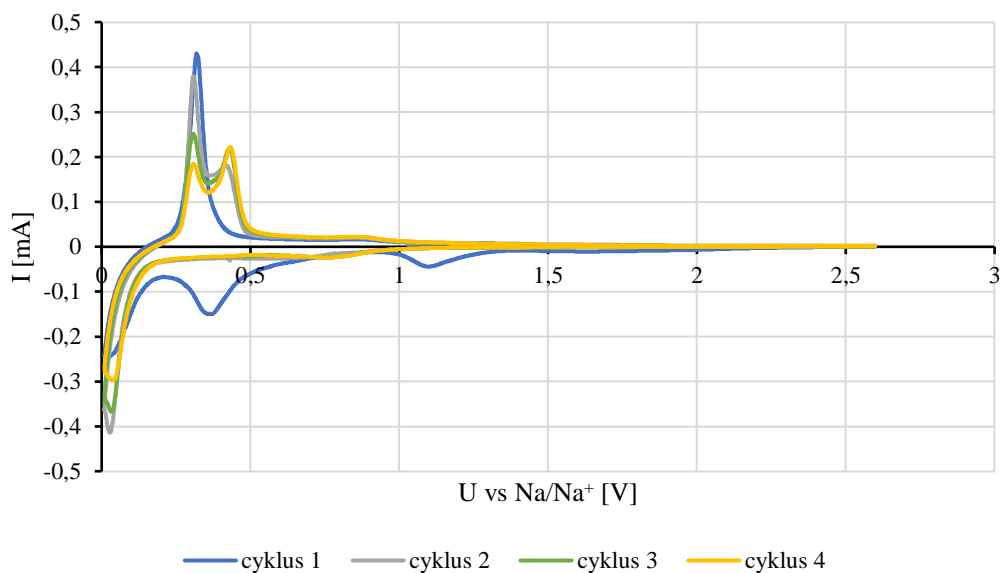
Měřením napětí naprázdno pozorujeme podobný nárůst potenciálu jako u prvního měření. Pro první celu se po 24 hodinách napětí ustálilo na hodnotě 2,59 V a pro druhou celu na hodnotě 2,77 V (u předchozího měření se hodnoty ustálily na 2,72 V a 2,65 V).



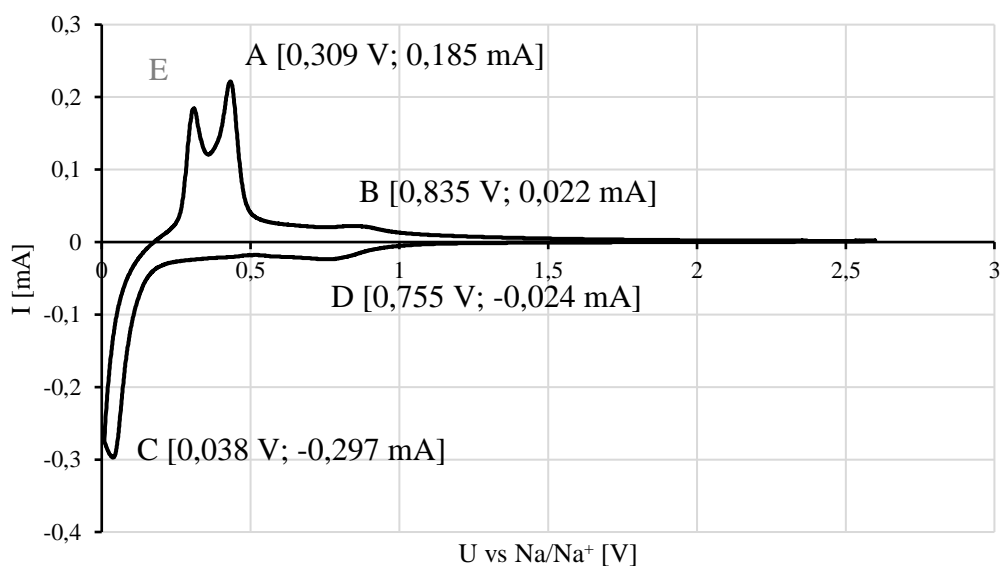
Obrázek 5.19 Napětí naprázdno vzorku č. 1 – druhé měření.

Cyklická voltametrie

Druhé měření cyklické voltametrie vykazuje rozdíly oproti prvnímu měření. Zatímco vrcholy B a D na první pohled odpovídají původnímu průběhu, vrchol E je oproti předchozímu měření mnohem výraznější. U všech důležitých bodů byla naměřena vyšší proudová odezva, než tomu bylo u předchozího měření. Při porovnání čtvrtých cyklů byla při oxidaci nejvyšší proudová odezva původního měření 0,107 mA, u druhého měření je maximum na úrovni 0,185 mA.

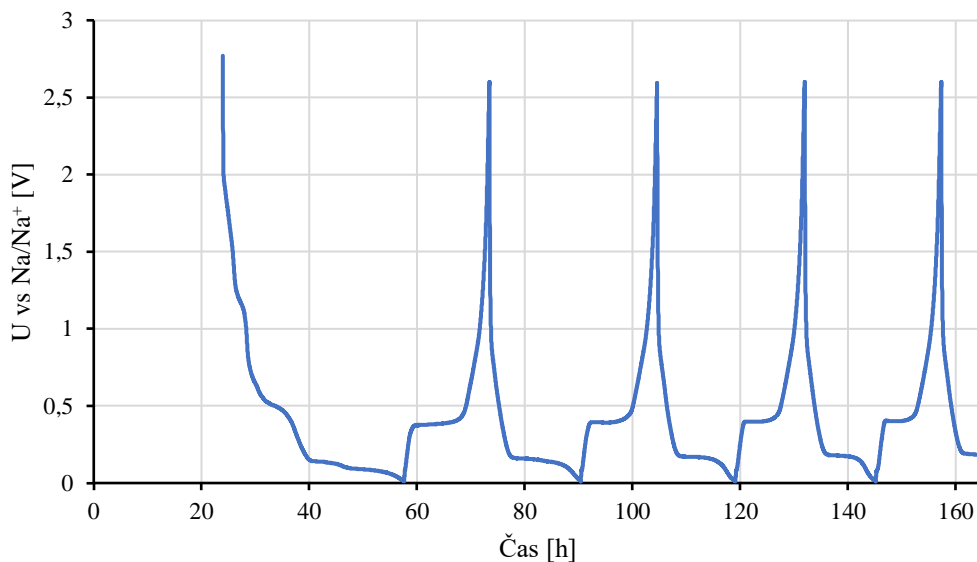


Obrázek 5.20 Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 1 – druhé měření.



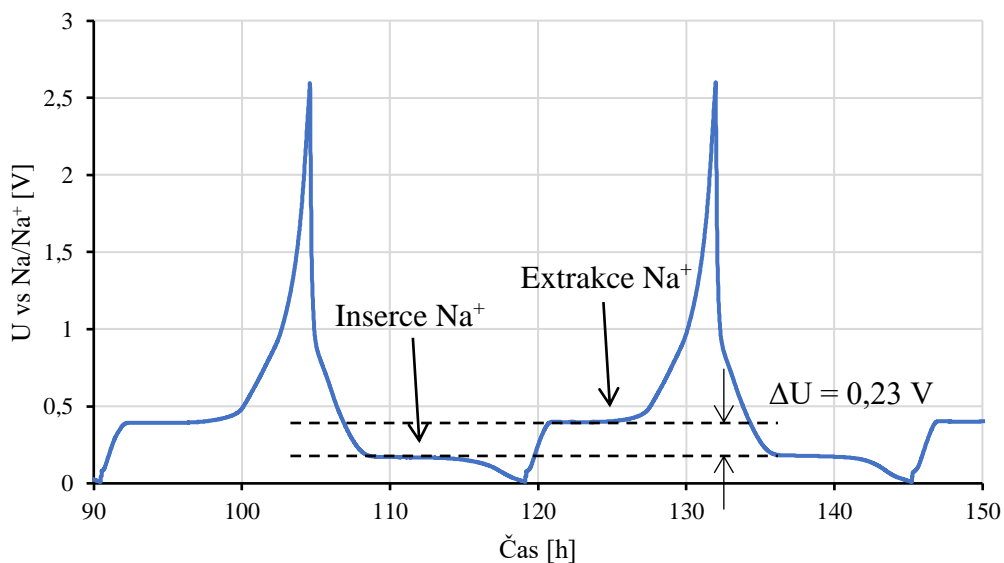
Obrázek 5.21 Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 1 – druhé měření.

Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením



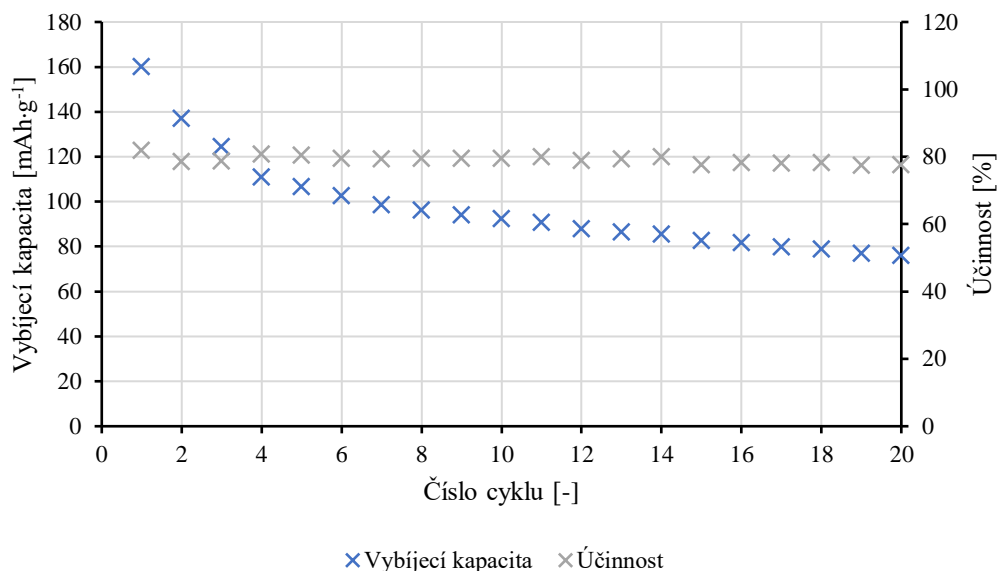
Obrázek 5.22 GCPL prvních čtyř cyklů vzorku č. 1 – druhé měření.

Při cyklování druhé elektrody byl rozdíl napěťových hladin mírně větší oproti prvnímu měření. Napěťová hladina odpovídající inserci sodných iontů se nachází na úrovni 0,17 V a hladina napětí při extrakci sodných iontů je opět 0,40 V. Tomu odpovídá rozdíl hladin 0,23 V. V předchozím měření stejného vzorku byl rozdíl hladin 0,21 V.



Obrázek 5.23 GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 1 – druhé měření.

Průběh kapacity je obdobný prvnímu měření, opět pozorujeme menší odchylky, nejedná se ale o zásadní rozdíly ve výsledcích měření. Vybíjecí kapacita dosahuje v prvním cyklu $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a postupně klesá až k hodnotě $76 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Oproti předchozímu měření zde není počáteční účinnost nereálně vysoká. Coulombická účinnost se pro všechny cykly pohybuje na okolo 80 %.



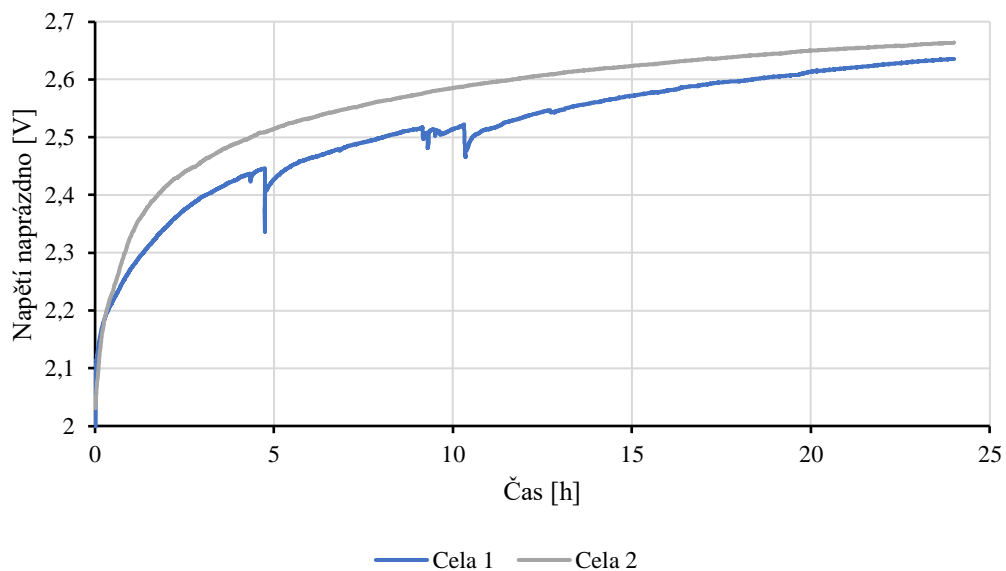
Obrázek 5.24 Vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost záporné elektrody při cyklování vzorku č. 1 - druhé měření.

Celkově jsou obě měření vzorku č. 1 srovnatelné a vykazují jen mírné odlišnosti. Jeden z hlavních rozdílů je patrný při porovnání výsledků naměřených pomocí cyklické voltametrie, tím je zejména rozdílný poměr vrcholů A a E.

5.3.3 Vzorek č. 2

Napětí naprázdno

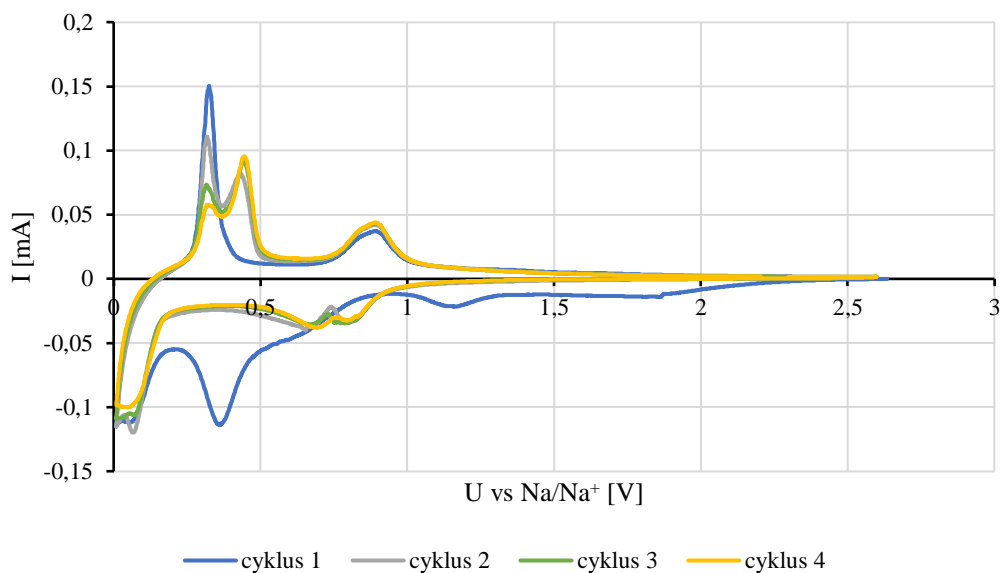
Měření vzorku č. 2 bylo na obou sestavených celách opět zahájeno zaznamenáváním napětí bez jakékoliv proudové zátěže. Po 24 hodinách se napětí první cely ustálilo na hodnotě 2,64 V a druhá cela dosáhla hodnoty 2,66 V. Nerovnosti v průběhu napětí pro celu 1 mohou být způsobeny chybou v měření, jako je například krátkodobý výpadek nebo nedokonalé spojení cely s měřicím přístrojem například v důsledku manipulace s celou. Toto měření slouží opět také jako ověření, že byla cela sestavena správně a nedošlo například k vnitřnímu zkratu nebo jinému problému, který by znemožnil další měření.



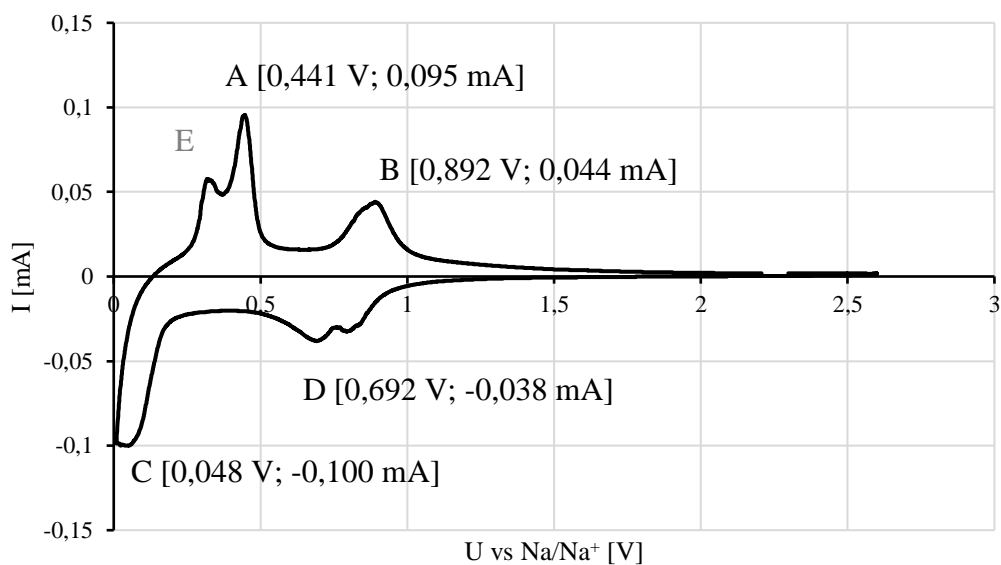
Obrázek 5.25 Napětí naprázdno vzorku č. 2.

Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie vzorku č. 2 ukazuje na odlišnou vnitřní strukturu se vzorkem č. 1. První cyklus je značně odlišný od ostatních, a to zejména kvůli formování SEI vrstvy. Další cykly už jsou navzájem více podobné, čtvrtý cyklus je vynesena samostatně na obrázku č. 5.27. Vrcholy A a C odpovídají oxidaci a redukci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a vrcholy B a D fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sodného titanátu. Z toho lze předpokládat že u vzorku č. 2 je výraznější podíl fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, než tomu bylo u předchozího vzorku.



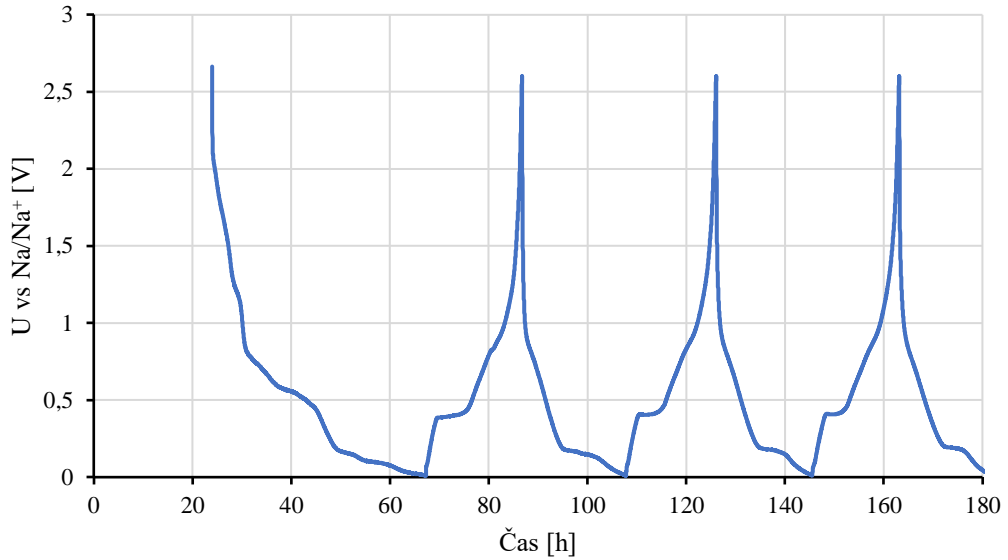
Obrázek 5.26 Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 2.



Obrázek 5.27 Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 2.

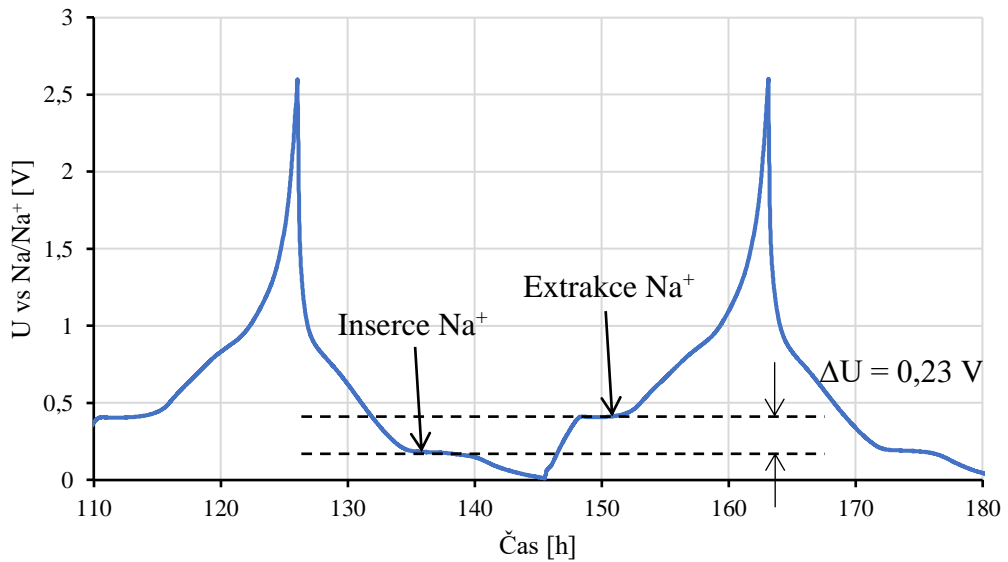
Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Cyklování u vzorku č. 2 proběhlo opět při zátěži 0,1 C po dobu 20 cyklů. Při prvním cyklu dochází k formování SEI vrstvy, proto je jeho průběh odlišný od ostatních cyklů.



Obrázek 5.28 GCPL prvních tří cyklů vzorku č. 2.

Napěťová hladina pro inserci iontů Na^+ se nachází na úrovni 0,18 V a pro extrakci iontů Na^+ na úrovni 0,41 V. Rozdíl napěťových hladin je přibližně 0,23 V.

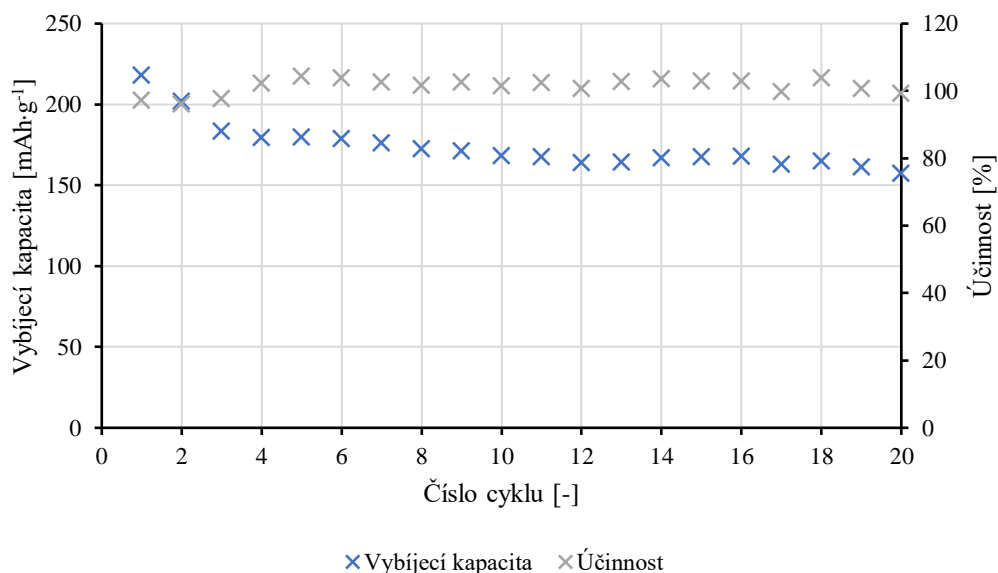


Obrázek 5.29 GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 2.

Počáteční vybíjecí kapacita neměřená u vzorku č. 2 dosahuje hodnoty $218 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Po prvních cyklech zaznamenává nejvyšší pokles, u třetího cyklu byla naměřena hodnota $183 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, to odpovídá poklesu přibližně $17 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ na cyklus. Při dalším cyklování je pokles kapacity pozvolnější. V průměru celého měření klesne kapacita za cyklus jen o $3,19 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Po dvaceti cyklech dosahuje vybíjecí kapacita necelých $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, to je pokles o 27,8 % oproti prvnímu cyklu.

Účinnost v tomto měření dosahuje hodnot nad 100 %, tyto hodnoty jsou zkreslené a může je způsobovat více příčin. Problémem může být zbytkový náboj na elektrodě způsobený pomalými difúzními a povrchovými jevy. Účinnost nad 100 % by znamenala, že se z měřené cely odebralo více náboje, než do ní bylo vloženo. To je v praxi nereálné, proto je možným vysvětlením, že při vybitém stavu byl skutečný zbytkový náboj vyšší a ten se poté podílel na reakcích v dalším cyklu.

Průměrná účinnost všech cyklů dosahuje hodnoty 102 % a nejnižší zjištěná hodnota účinnosti je 96 %. Příčinou naměření tak vysoké účinnosti může být reakce elektrolytu a následný rozklad SEI vrstvy. I přesto, že tento výsledek je zkreslený, jsou tyto parazitní jevy společné pro všechna měření, takže lze tyto výsledky použít pro srovnání s ostatními měřeními vzorky. Dále je také patrné, že Coulombická účinnost při cyklování vzorku č. 2 výrazně neklesá. Naopak se pohybuje v rozmezí 96 a 104 % v celém měřeném úseku.

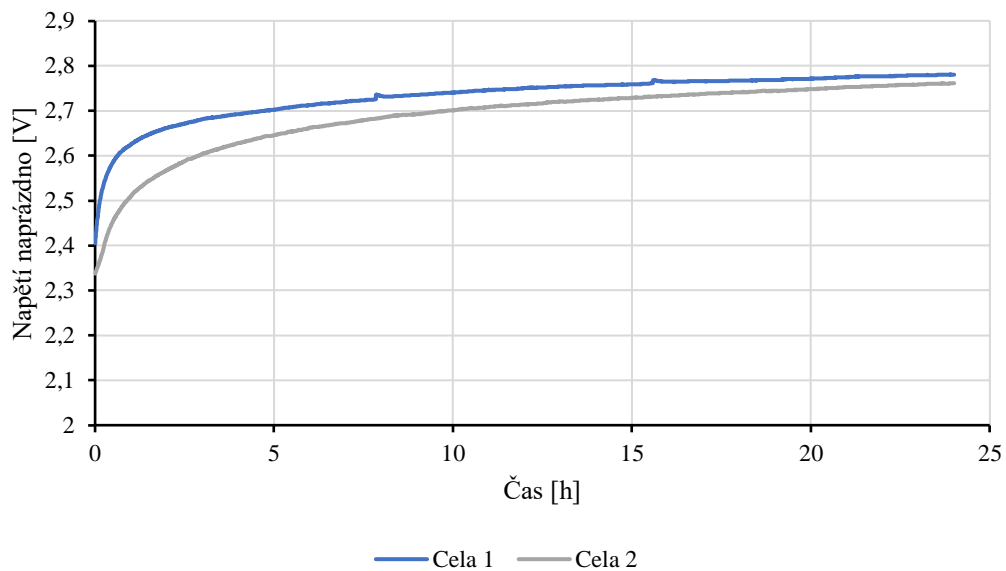


Obrázek 5.30 Vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost záporné elektrody při cyklování vzorku č. 2.

5.3.4 Vzorek č. 3

Napětí naprázdno

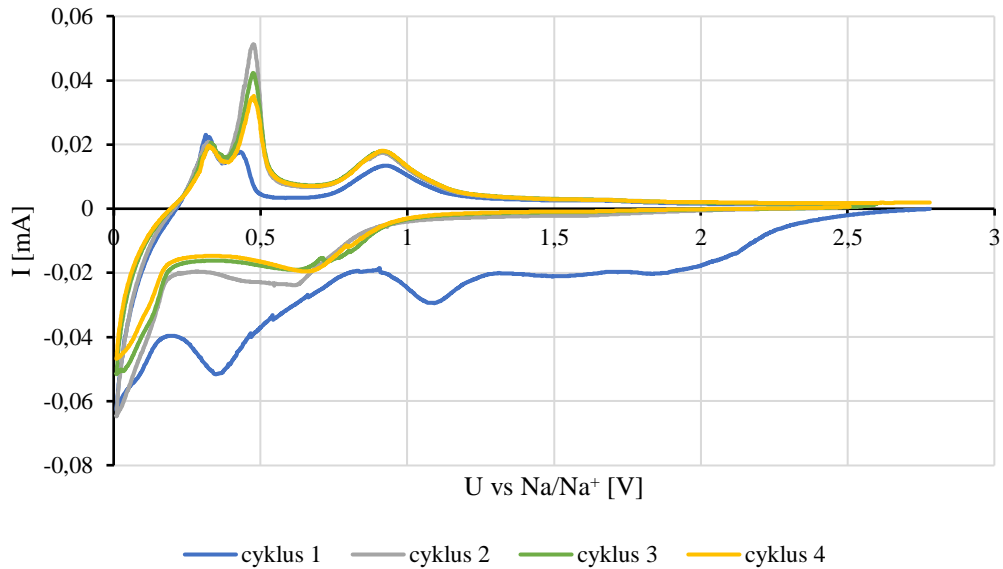
Na obrázku 5.31 je uvedena časová závislost napětí naprázdno pro obě cely vzorku č. 3. Napětí měřené na cele 1 dosahovalo po 24 hodinách hodnoty 2,78 V a napětí na cele 2 hodnoty 2,76 V.



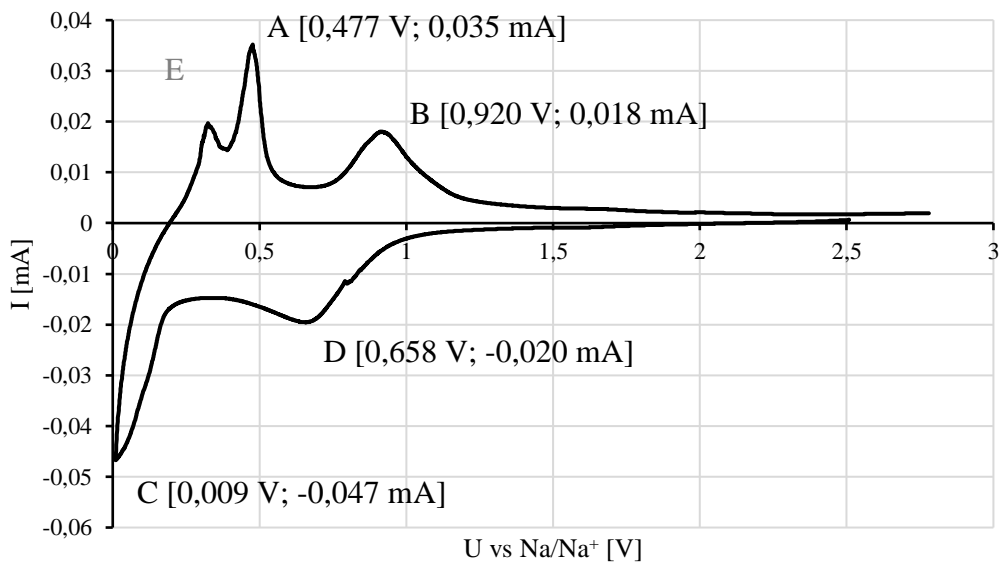
Obrázek 5.31 Napětí naprázdno vzorku č. 3.

Cyklická voltametrie

Naměřená proudová odezva na vstupní potenciál je opět výrazněji odlišná pro první cyklus. Po zformování SEI vrstvy jsou již další cykly velmi podobné. Naměřené průběhy odpovídají předpokladům pro sodný titanát skládající se ze dvou fází, kterými jsou $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Srovnáním proudové odezvy u bodů A a C (které odpovídají fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) s proudovou odezvou u bodů B a D lze předpokládat vyšší zastoupení fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ než u vzorku č. 1.



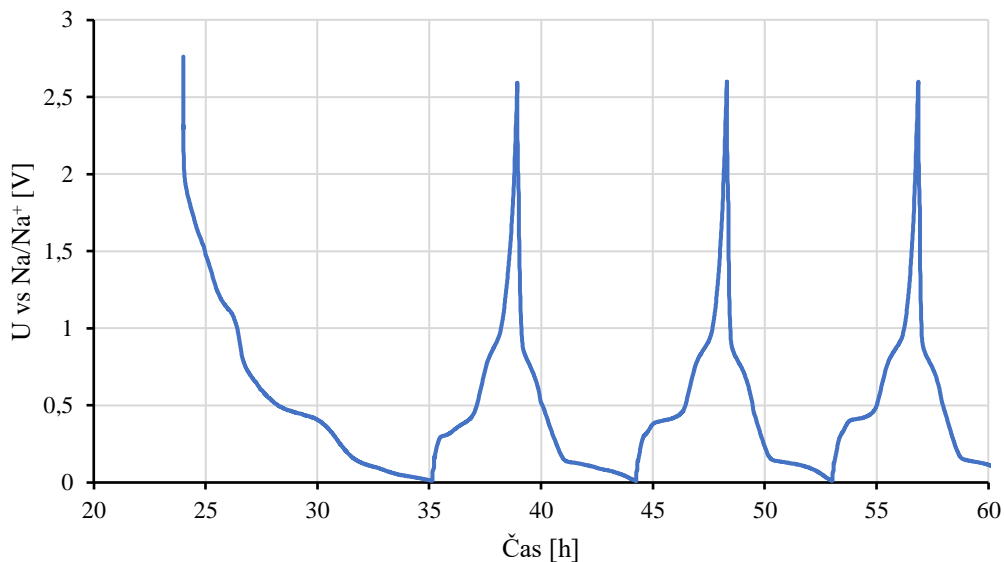
Obrázek 5.32 Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 3.



Obrázek 5.33 Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 3.

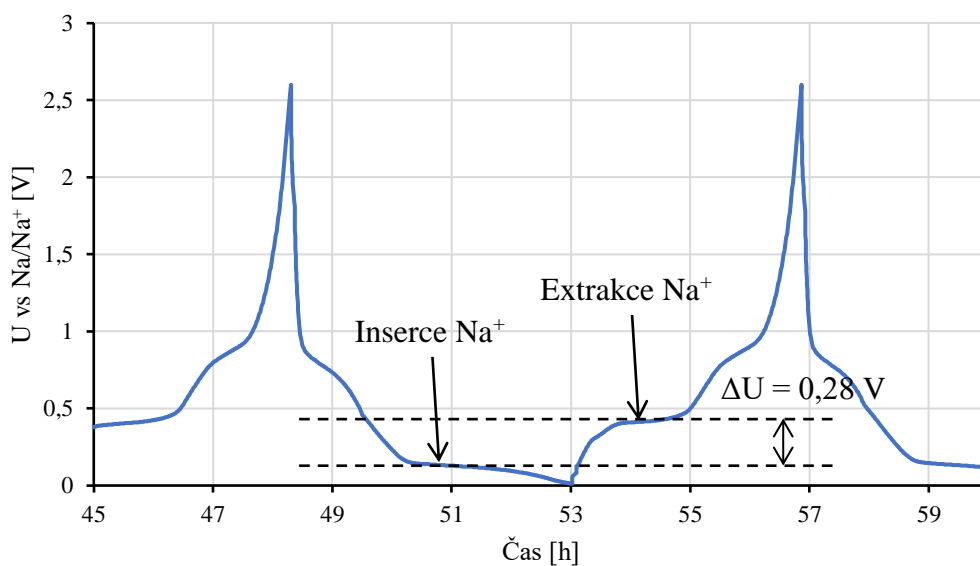
Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Při měření GCPL u vzorku č. 3 došlo k úpravě nastavení a zatěžovací proud byl nastaven místo 0,1 C (jako v případě předchozích vzorků) na 0,3 C. To můžeme pozorovat z časové závislosti na obrázku 5.34, kde jednotlivé cykly probíhají za kratší časový interval.



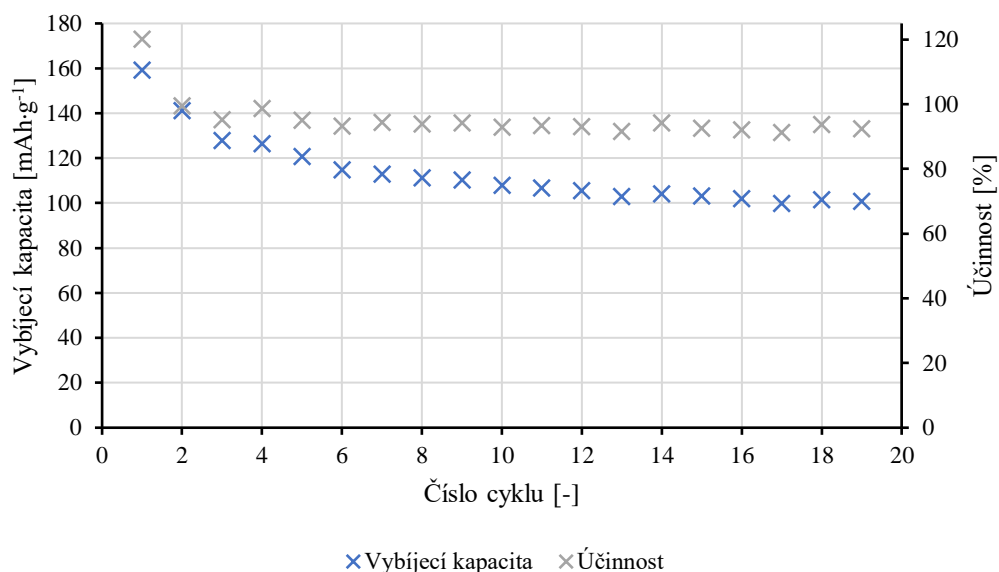
Obrázek 5.34 GCPL prvních tří cyklů vzorku č. 3.

Rozdíl mezi napěťovými hladinami odpovídá přibližně 0,28 V. Odečet hodnot byl proveden na třetím naměřeném cyklu GCPL. Hladina pro inserci iontů Na^+ odpovídá napětí 0,13 V a hladina pro extrakci iontů Na^+ napětí 0,41 V.



Obrázek 5.35 GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 3.

Vybíjecí kapacita při prvním měřeném cyklu dosahuje hodnoty $159 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ale z počátku výrazně klesá. Po asi deseti naměřených cyklech se pokles kapacity snižuje. Na konci měření dosahuje kapacita hodnoty $101 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, to odpovídá poklesu o $3,25 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ na cyklus. Celkový úbytek kapacity je přibližně 37 %.

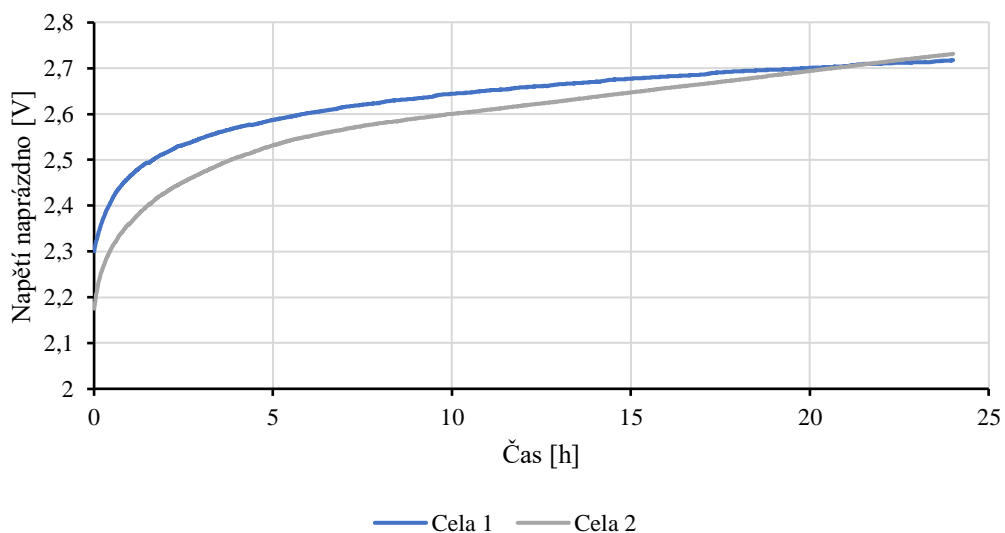


Obrázek 5.36 Vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost záporné elektrody při cyklování vzorku č. 3

5.3.5 Vzorek č. 4

Napětí naprázdno

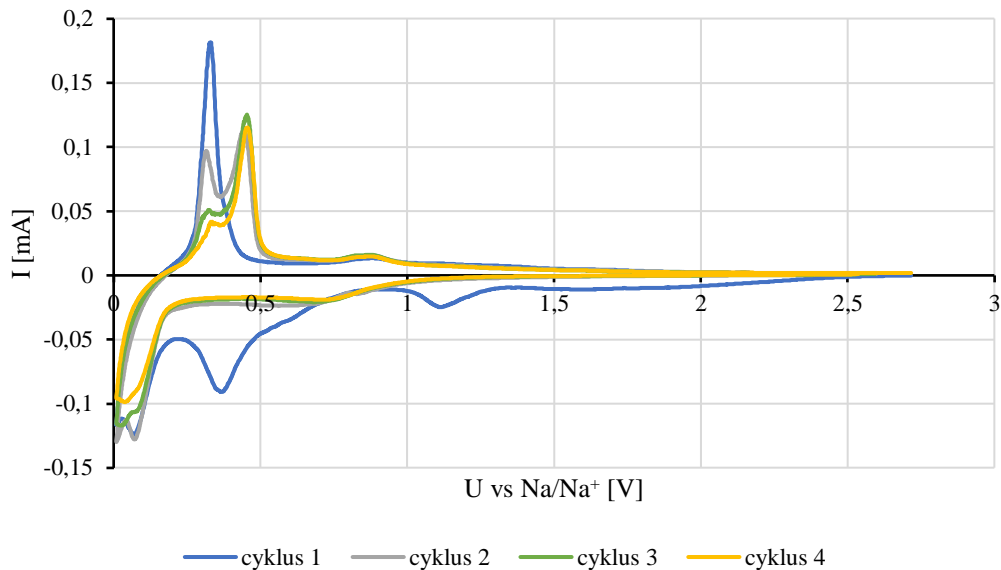
Po sestavení měřicích cel bylo provedeno měření napětí naprázdno. Napětí na cele 1 vystoupalo za 24 hodin na hodnotu 2,72 V u cely 2 na hodnotu 2,73 V.



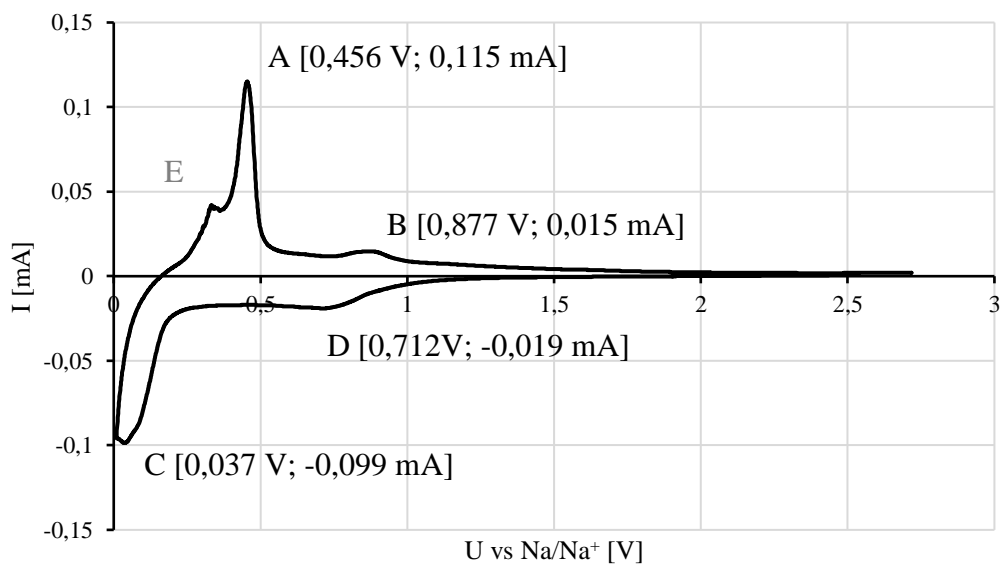
Obrázek 5.37 Napětí naprázdno vzorku č. 4.

Cyklická voltametrie

Podobně jako u předchozích vzorků i zde jsou v naměřených cyklech nejdůležitější jednotlivé vrcholy. Body B a D jsou méně výrazné a ukazují tak na nižší zastoupení fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Naopak vrcholy A a C ukazují na vyšší zastoupení fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.



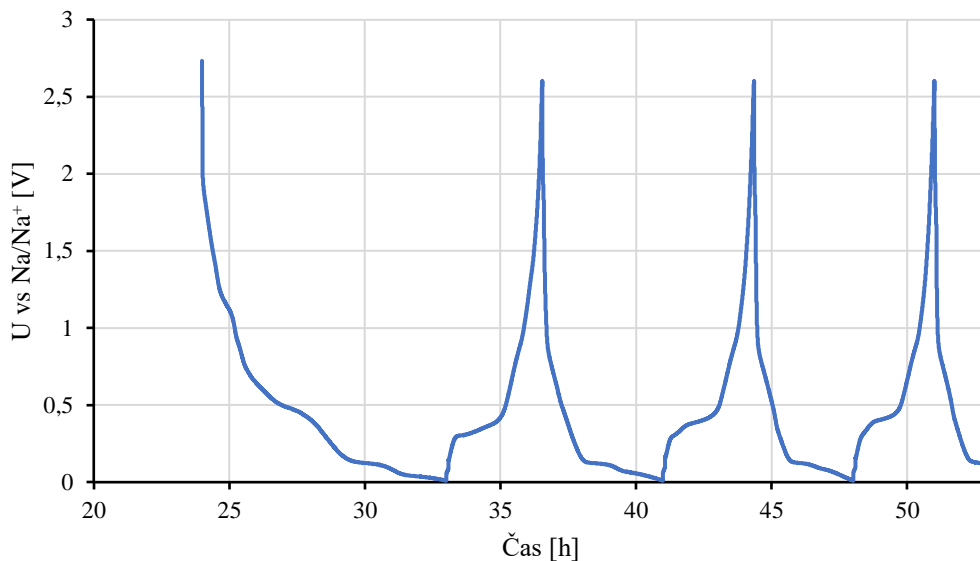
Obrázek 5.38 Cyklická voltametrie – čtyři naměřené cykly vzorku č. 4.



Obrázek 5.39 Cyklická voltametrie – čtvrtý cyklus vzorku č. 4.

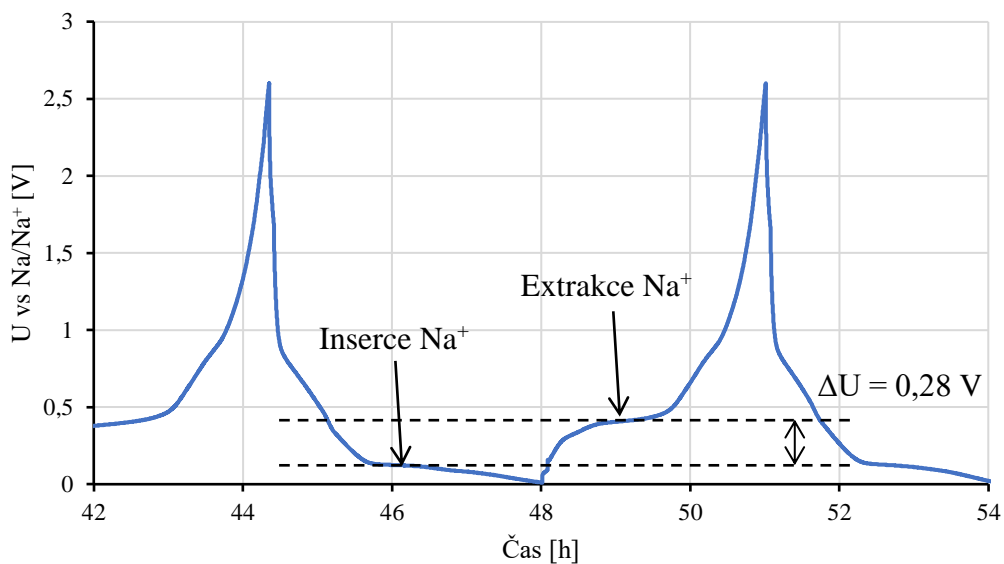
Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Měření GCPL pro vzorek č. 4 probíhalo opět při proudové zátěži 0,3 C. Obrázek 5.40 zobrazuje časovou závislost prvních tří naměřených cyklů.



Obrázek 5.40 GCPL prvních tří cyklů vzorku č. 4.

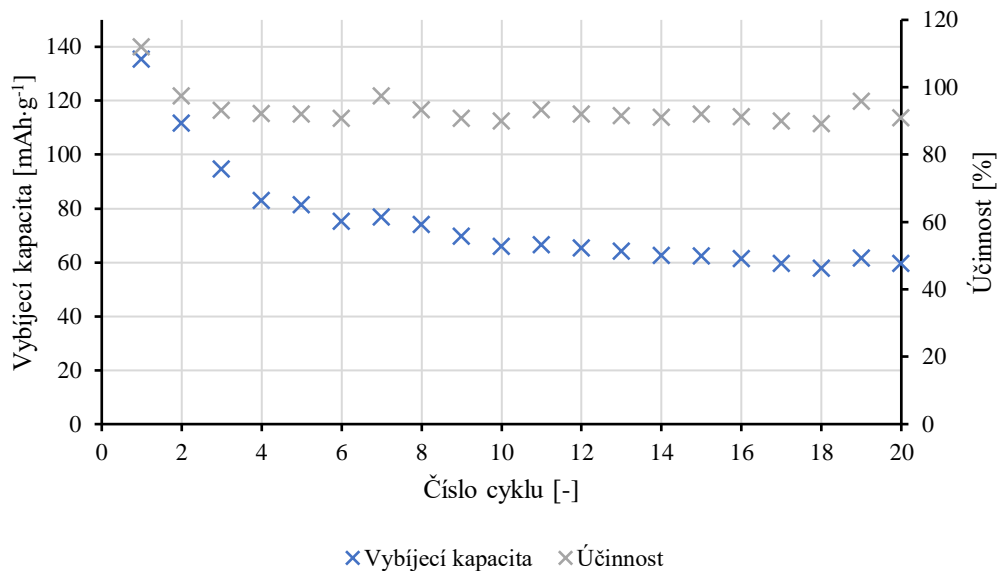
Potenciálové hladiny inserce a extrakce sodných iontů jsou na úrovních 0,12 V a 0,40 V. Rozdíl hladin je tedy 0,28 V.



Obrázek 5.41 GCPL třetího cyklu s vyznačením horizontálního plateau záporné elektrody vzorku č. 4.

Vybíjecí kapacita vzorku č. 4 dosahovala na začátku měření hodnoty $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, v prvních cyklech je patrný vyšší pokles kapacity, s přibývajícými cykly se hodnota ustaluje. U posledního naměřeného cyklu kapacita dosahuje hodnoty $59,7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, to odpovídá celkovému poklesu o téměř 56 % oproti prvnímu cyklu.

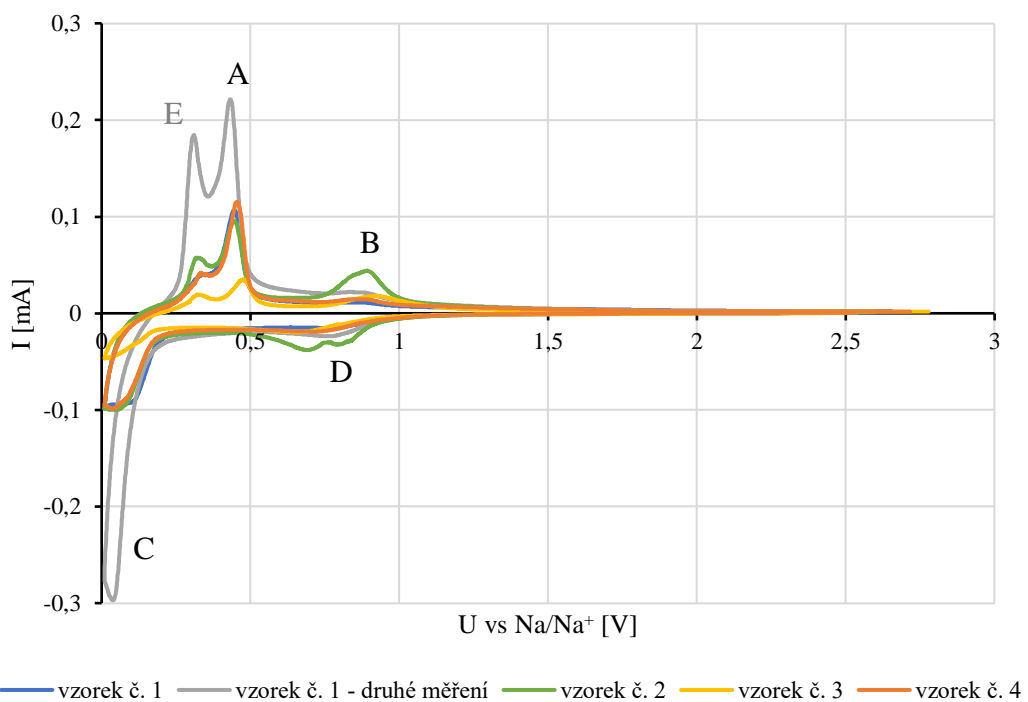
Coulombická účinnost dosahuje v případě vzorku č. 4 velmi dobrých hodnot. V průběhu měření neklesá hodnota pod 90 %, v průměru pak dosahuje 93 %.



Obrázek 5.42 Vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost záporné elektrody při cyklování vzorku č. 4.

5.4 Zhodnocení výsledků měření

Pro porovnání vhodnosti úprav při výrobě sodných titanátů je nutné posoudit jejich vliv na výsledné vlastnosti celého systému. První vzorek měření (vzorek č. 1) vycházel z výsledků předchozího výzkumu Ing. Antonína Šimka [36]. Byl použit vzorek, který dosahoval nejlepší fázové čistoty. Po výpalu vzorku titanátu byl ale celý proces výpalu opakován. Vzorek č. 2 byl vypálen ze suspenze, která byla připravena totožně jako u vzorku č. 1. U tohoto vzorku již nedošlo k následnému přepálení, takže postupem zcela odpovídá vzorku titanátu 01/s. 02 podle [36]. Další vzorky pak byly tvořeny úpravou množství vstupních látek při přípravě suspenze pro výpal.



Obrázek 5.43 Druhé cykly cyklické voltametrie všech naměřených vzorků.

Pro porovnání výsledků naměřených pomocí cyklické voltametrie jsou vyneseny čtvrté cykly všech měření v jednom společném grafu (obrázek 5.43). Pozice důležitých vrcholů z naměřených průběhů jsou shrnuty v tabulce 5.1. Vrchol B odpovídající oxidaci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ leží u všech průběhů na potenciálu mezi 0,8 a 0,9 V. Nejvyšší proudové odezvy dosahuje u vzorku č. 2 (zelená barva), to indikuje silné zastoupení této fáze ve vzorku titanátu. Tomuto předpokladu odpovídá i vrchol označený písmenem D. Ten naopak odpovídá redukci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a také je nejvýraznější pro vzorek č. 2. Dále lze pozorovat velké rozdíly mezi vrcholy A a E. U všech vzorků byl v prvních cyklech výrazný vrchol E, a to z důvodu formování SEI vrstvy. Po vytvoření SEI vrstvy se proudová odezva na odpovídajícím napětí snižuje. Vrchol A tvoří proudová odezva pro napětí mezi 0,3 a 0,5 V. Vrcholy A a E spolu souvisí a odpovídají oxidaci fáze

Na₂Ti₃O₇. Poměr intenzity mezi těmito vrcholy se mění s rychlostí skenování, v rámci této práce byla proudová odezva odečítána při změně napětí o 0,05 mV·s⁻¹. Redukci fáze Na₂Ti₃O₇ je pak přiřazován vrchol C. Pro průběhy, kde jsou výrazné proudové odezvy v bodech A a C jsou méně výrazné proudové odezvy v bodech B a D (vzorek č. 1 a vzorek č. 4) a naopak (vzorek č. 2 a vzorek č. 3).

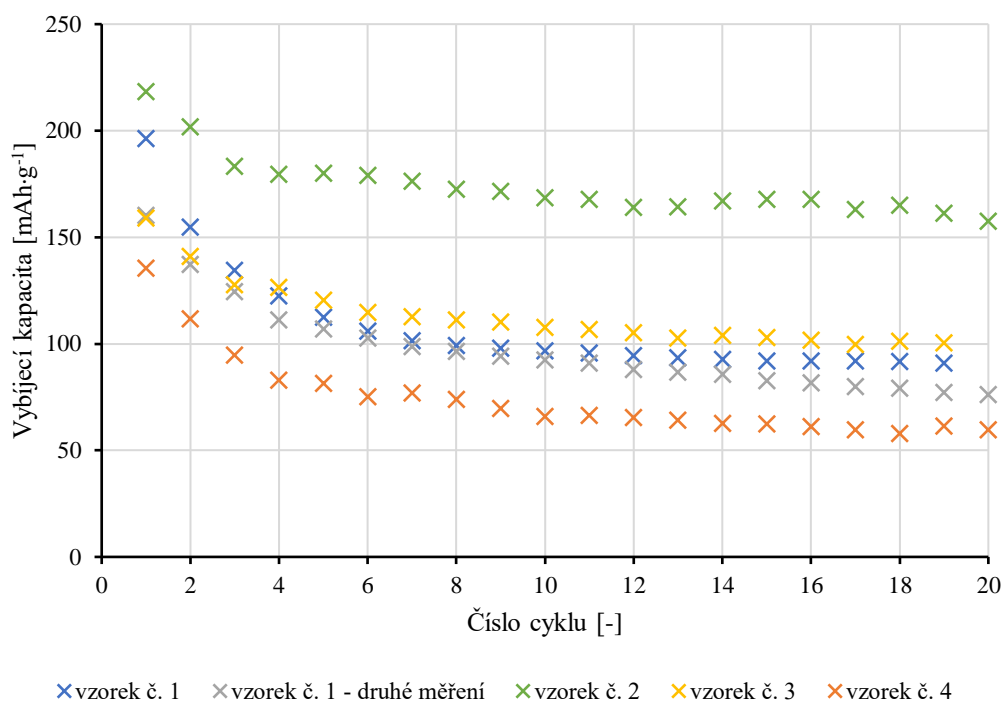
Z výsledků cyklické voltametrie tak lze předpokládat, že vzorky č. 1 a 4 obsahují vyšší zastoupení fáze Na₂Ti₃O₇ sodného titanátu a vzorky č. 2 a 3 obsahují vyšší zastoupení fáze Na₂Ti₆O₁₃.

Tabulka 5.7 Srovnání pozic vrcholů naměřených průběhů druhého cyklu cyklické voltametrie všech vzorků.

	A		B		C		D	
	U [V]	I [mA]	U [V]	I [mA]	U [V]	I [mA]	U [V]	I [mA]
Vzorek č. 1	0,446	0,107	0,836	0,011	0,009	-0,099	0,756	-0,015
Vzorek č. 1 – 2. měření	0,309	0,185	0,835	0,022	0,038	-0,297	0,755	0,024
Vzorek č. 2	0,318	0,111	0,891	0,043	0,068	-0,120	0,655	-0,040
Vzorek č. 3	0,477	0,035	0,920	0,018	0,009	-0,047	0,658	-0,020
Vzorek č. 4	0,456	0,115	0,877	0,015	0,037	-0,099	0,712	-0,019

Další srovnání jednotlivých vzorků je pomocí vybíjecí kapacity. Měření pomocí GCPL bylo u některých vzorků upravováno, aby bylo možné dokončit co nejvíce měření. Vzorek č. 1 a vzorek č. 2 byly cyklovány proudem 0,1 C a vzorky č. 3 a č. 4 proudem 0,3 C. Tato úprava byla provedena zejména kvůli časové náročnosti měření při nižším zatížení. Změna byla provedena tak, aby co možná nejméně ovlivnila výsledky měření. Rozdíl v zatížení je v tomto případě dostatečně malý na to, aby nezpůsobil vyšší odchylky od původně plánovaného měření. Naměřené hodnoty jednotlivých vzorků tak lze i nadále srovnat.

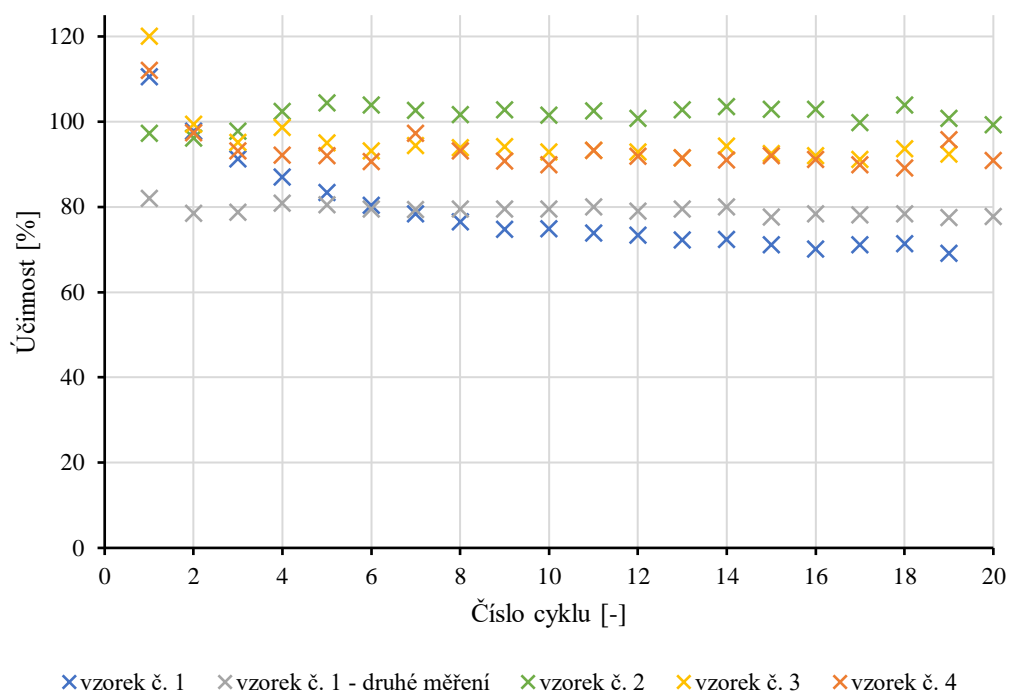
Na obrázku 5.44 jsou vyneseny naměřené kapacity při cyklování jednotlivých vzorků. Vzorek č. 1 (první i druhé měření) je kapacitou srovnatelný se vzorkem č. 3. U obou vzorků je kapacita zpočátku vyšší a pomalu klesá k hodnotě přibližně 100 mAh·g⁻¹. Nejnižší vybíjecí kapacity dosahuje vzorek č. 4 (oranžová barva), u toho z hodnoty 135 mAh·g⁻¹ v prvním cyklu klesá až k hodnotě 60 mAh·g⁻¹. Naopak nejvyšší kapacitu ze všech měřených vzorků má vzorek č. 2 (zelená barva), jeho počáteční vybíjecí kapacita dosahuje téměř 220 mAh·g⁻¹ a pokles není výrazný. Po dvaceti cyklech je hodnota kapacity stále přibližně 160 mAh·g⁻¹. Všechny ostatní vzorky dosahují nižší kapacity už po druhém cyklu.



Obrázek 5.44 Naměřené vybíjecí kapacity při cyklování všech měřených vzorků.

Posledním vyhodnocením je srovnání Coulombické účinnosti. Vzorek č. 2 opět vychází jako nejlepší z měřených vzorků. Velmi dobré účinnosti dosahují také vzorky č. 3 a 4, které dosahují velmi podobných hodnot a jejich účinnost neklesá pod 90 %. Z hlediska účinnosti byl nejhorší výsledek naměřen u vzorku č. 1, jeho hodnota klesla po dvaceti cyklech pod 70 %.

Na vzorcích pozorujeme, že počáteční hodnota účinnosti vychází často nad 100 %. Tento jev může být způsoben špatnou volbou elektrolytu, který zapříčiňuje rozklad SEI vrstvy, která je formována v prvních iniciálních cyklech. Pro další měření je proto vhodné důkladnější zkoumání vhodného elektrolytu.



Obrázek 5.45 Naměřené hodnoty účinnosti při cyklování všech měřených vzorků.

6. ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na současný vývoj sodno-iontových baterií, a to zejména materiálu pro záporné elektrody. Vývoj dnes používaných baterií začal objevem Voltova sloupu. První baterie byly primárního typu bez možnosti je opětovně dobíjet. V 19. století došlo k objevu oloveného akumulátoru, který je v dnešní době velmi rozšířeným typem baterií. Největší význam pro spotřební elektroniku a aplikace v nejrůznějších oblastech má dnes lithno-iontový akumulátor.

Lithno-iontovou baterii lze ale v mnohých aplikacích nahradit. Pokud například není potřeba maximální hustota energie, jsou vhodnou alternativou sodno-iontové baterie. Sodík je v zemské kůře zastoupen v mnohem vyšší míře než lithium, a tak je při komercializaci sodíkových baterií předpoklad v nižší ceně. Při vývoji sodno-iontových baterií je důležitá vhodná kombinace jejich jednotlivých částí, jako jsou zejména materiály elektrod a elektrolytu. Pro zápornou elektrodu jsou možnou volbou materiálu sodné titanáty.

Součástí diplomové práce je syntéza několika vzorků sodných titanátů a jejich následné použití jako aktivního materiálu při výrobě záporných elektrod pro sodno-iontový článek. Porovnání jednotlivých vzorků bylo provedeno jak z hlediska proudové odezvy na přiložený potenciál při cyklické voltametii, tak i srovnáním vybíjecí kapacity a Coulombické účinnosti při jejich cyklování. Změna v přípravě jednotlivých vzorků spočívala zejména v úpravě množství vstupních látek při přípravě suspenze.

Nejvyšší naměřené kapacity dosahuje vzorek č. 2. Po dvaceti cyklech se její hodnota rovná přibližně $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, to odpovídá poklesu o necelých 28 %, což je nejnižší pokles, který byl naměřen. Tento vzorek také dosahuje nejvyšší účinnosti v porovnání s ostatními měření. Z výsledků cyklické voltametrie je patrné, že tento vzorek obsahuje vyšší zastoupení fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ oproti jiným měřeným vzorkům. Dále bylo zjištěno, že druhým výpalem sodného titanátu není dosaženo jeho lepších vlastností pro použití jako materiálu záporné elektrody.

Při měření bylo zjištěno, že dochází k problémům se stabilitou, které mohou být způsobeny nevhodnou volbou elektrolytu. Při určení Coulombické účinnosti vykazovaly některé vzorky účinnost nad 100 %, to poukazuje na rozklad SEI vrstvy, který může být způsoben právě nevhodnou volbou elektrolytu, který v kombinaci se sestavenými elektrodami nevykazuje dostatečnou stabilitu. Pro další výzkum by bylo vhodné zaměřit se na volbu vhodného elektrolytu a jeho stabilitu v kombinaci se zápornými elektrodami založenými na sodných titanátech.

LITERATURA

- [1] KORTHAUER, Reiner. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. B.m.: Springer, nedatováno. ISBN 978-3-662-53071-9.
- [2] VANĚK, Jiří a Petr KŘIVÍK. *Alternativní zdroje energie*. srpen 2014
- [3] GUARNIERI, Massimo. Before Lithium-Ion Batteries: The Age of Primary Cells [Historical]. *IEEE Industrial Electronics Magazine* [online]. 2022, **16**(2), 73–77. ISSN 1941-0115. Dostupné z: doi:10.1109/MIE.2022.3166270
- [4] BAGOTSKY, Vladimir S., Alexander M. SKUNDIN a Yuriy M. VOLFKOVICH. *Electrochemical power sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. B.m.: The Electrochemical Society Series, nedatováno. ISBN 978-1-118-94251-2.
- [5] GUARNIERI, Massimo. Secondary Batteries for Mobile Applications: From Lead to Lithium [Historical]. *IEEE Industrial Electronics Magazine* [online]. 2022, **16**(4), 60–68. ISSN 1941-0115. Dostupné z: doi:10.1109/MIE.2022.3212242
- [6] ZHANG, Wenli, Fan ZHANG, Fangwang MING a Husam N. ALSHAREEF. Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *EnergyChem* [online]. 2019, **1**(2), 100012. ISSN 2589-7780. Dostupné z: doi:10.1016/j.enchem.2019.100012
- [7] LINDEN, David a Thomas B. REDDY, ed. *Handbook of batteries*. 3. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2002. McGraw-Hill handbooks. ISBN 978-0-07-135978-8.
- [8] *Lithium, chemický prvek Li, popis a vlastnosti* [online]. [vid. 2023-05-03]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/3.html>
- [9] JULIEN, Christian M., Alain MAUGER, Karim ZAGHIB a Henri GROULT. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* [online]. 2014, **2**(1), 132–154. ISSN 2304-6740. Dostupné z: doi:10.3390/inorganics2010132
- [10] STEPHAN, Alexandra K. A Pathway to Understand NMC Cathodes. *Joule* [online]. 2020, **4**(8), 1632–1633. ISSN 2542-4351. Dostupné z: doi:10.1016/j.joule.2020.08.004
- [11] SINGH, Pritesh, Vaishali DUDEJA a Amrish K. PANWAR. Electrochemical performance of NCA based cathodes for variable thickness of electrode through modelling and simulation. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2022, **62**, International Conference on Materials, Processing & Characterization (13th ICMPC), 3742–3748. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.04.446
- [12] NZEREOGU, P. U., A. D. OMAH, F. I. EZEMA, E. I. IWUOHA a A. C. NWANYA. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface*

- Science Advances* [online]. 2022, **9**, 100233. ISSN 2666-5239. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsadv.2022.100233
- [13] HOSSAIN, Md. Helal, Mohammad Asaduzzaman CHOWDHURY, Nayem HOSSAIN, Md. Aminul ISLAM a Md Hosne MOBARAK. Advances of lithium-ion batteries anode materials—A review. *Chemical Engineering Journal Advances* [online]. 2023, **16**, 100569. ISSN 2666-8211. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceja.2023.100569
- [14] MUHAMMED HAFIZ, N S, Gourav SINGLA a Paramjyot KUMAR JHA. Next generation sodium-ion battery: A replacement of lithium. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2022 [vid. 2023-04-26]. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.11.245
- [15] EFTEKHARI, Ali a Dong-Won KIM. Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium. *Journal of Power Sources* [online]. 2018, **395**, 336–348. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2018.05.089
- [16] PETERS, Jens F., Alexandra PEÑA CRUZ a Marcel WEIL. Exploring the Economic Potential of Sodium-Ion Batteries. *Batteries* [online]. 2019, **5**(1), 10. ISSN 2313-0105. Dostupné z: doi:10.3390/batteries5010010
- [17] *Sodík, chemický prvek Na, popis a vlastnosti* [online]. [vid. 2023-05-03]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/11.html>
- [18] LIBICH, J., Jozef MINDA, M. SEDLAŘÍKOVÁ, J. VONDRÁK, J. MÁCA, M. FÍBEK, P. ČUDEK, A. CHEKANNIKOV a G. FAFÍLEK. Sodium-ion batteries: Electrochemical properties of sodium titanate as negative electrode. *Journal of Energy Storage* [online]. 2020, **27**, 101150. ISSN 2352-152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2019.101150
- [19] *Lithium - Price - Chart - Historical Data - News* [online]. [vid. 2024-02-12]. Dostupné z: <https://tradingeconomics.com/commodity/lithium>
- [20] *Soda Ash - Price - Chart - Historical Data - News* [online]. [vid. 2024-02-12]. Dostupné z: <https://tradingeconomics.com/commodity/soda-ash>
- [21] CHENG, Fangyuan, Meilian CAO, Qing LI, Chun FANG, Jiantao HAN a Yunhui HUANG. Electrolyte Salts for Sodium-Ion Batteries: NaPF₆ or NaClO₄? *ACS Nano* [online]. 2023, **17**(18), 18608–18615. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.3c07474
- [22] Figure 1. Structures of selected allotropes of carbon. *ResearchGate* [online]. [vid. 2023-05-08]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Structures-of-selected-allotropes-of-carbon_fig1_288835294
- [23] DAHBI, Mouad, Naoaki YABUUCHI, Kei KUBOTA, Kazuyasu TOKIWA a Shinichi KOMABA. Negative electrodes for Na-ion batteries. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* [online]. 2014, **16**. Dostupné z: doi:10.1039/c4cp00826j

- [24] CECH, Ondrej, Klara CASTKOVA, Ladislav CHLADIL, Premysl DOHNAL, Pavel CUDEK, Jiri LIBICH a Petr VANYSEK. Synthesis and characterization of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Energy Storage* [online]. 2017, **14**, Electrochemical energy storage and the NZEE conference 2016 in Czech Republic, 391–398. ISSN 2352-152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2017.07.008
- [25] LIBICH, Jiří, Marie SEDLAŘÍKOVÁ a Jiří VONDRÁK. Lithium Titanát Oxid (LTO) jako záporná elektroda pro litium-iontový akumulátor. In: *Nekonvenční zdroje elektrické energie*. nedatováno, 36, s. 90–93. ISBN 978-80-02-02593-1.
- [26] YABUUCHI, Naoaki, Kei KUBOTA, Mouad DAHBI a Shinichi KOMABA. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews* [online]. 2014, **114**(23), 11636–11682. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr500192f
- [27] Scanning Electron Microscopy (SEM). *Techniques* [online]. [vid. 2024-05-20]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [28] *Scanning Electron Microscopy | Nanoscience Instruments* [online]. [vid. 2024-05-20]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- [29] *X-ray Diffraction (XRD) - Overview | Malvern Panalytical* [online]. [vid. 2023-10-21]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction>
- [30] *How XRD Works – EAS X-Ray Diffraction Laboratory – University of Alberta* [online]. [vid. 2023-10-22]. Dostupné z: <https://cms.eas.ualberta.ca/xrd/how-xrd-works/>
- [31] VÁVRA, Václav. Úloha 10. Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce. nedatováno.
- [32] VÁVRA, Václav. RTG prášková difraktometrie - Principy difrakce RTG svazku, RTG difrakční experimenty, RTG difraktometrie. In: . B.m.
- [33] VÁVRA, Václav. RTG prášková difraktometrie - Příprava preparátů pro měření. In: [online]. B.m. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/RTG-difr/part5-vzoriky_soubory/frame.htm
- [34] BESSA, Mamigonian a Dr Maria CRISTINA. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Modified with (9R)-9-Hydroxystearic Acid. nedatováno.
- [35] JIŘÍ LIBICH. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory* [online]. [vid. 2024-01-03]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/87386>

- [36] ŠIMEK, Antonín. *Záporná elektroda pro sodno-iontové baterie* [online]. Brno, 2022 [vid. 2024-05-20]. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/142336>
- [37] *ECC-Std / EL-CELL* [online]. [vid. 2023-12-28]. Dostupné z: <https://www.el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-std/>