



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

ZÁPORNÁ ELEKTRODA PRO SODNO-IONTOVÉ ČLÁNKY

NEGATIVE ELECTRODE FOR SODIUM-ION BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Antonín Šimek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2020

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Antonín Šimek

ID: 203349

Ročník: 3

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Záporná elektroda pro sodno-iontové články

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s elektrochemickými články a zaměřte se na lithium-iontové články. Následně důkladně prostudujte problematiku sodno-iontových akumulátorů. Věnujte pozornost jejich historickému a aktuálnímu vývoji, operačnímu principu, klíčovým parametrům, výhodám a nevýhodám. Prostudujte používané technologie a elektrodové materiály. Zaměřte se na záporné elektrodové materiály pro tyto články založené na sodno-titaničitých sloučeninách. Připravte elektrodový materiál pro zápornou elektrodu sodno-iontového článku na bázi sodného titanátu NaTiO.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 8.6.2020

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

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

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce obsahuje obecné seznámení s problematikou akumulátorů, jejich základní principy a rozdělení. Zaměřena je zejména na výzkum elektrodových materiálů pro záporné elektrody sodno-iontových akumulátorů, které pro svou činnost nevyužívají lithium. Pozornost je ovšem věnována i akumulátorům lithium-iontovým, jejichž vývoj je úzce spjat s akumulátory sodno-iontovými. Praktická část se zabývá zejména syntézou sodného titanátu, který slouží jako aktivní materiál v záporné elektrodové hmotě, a jeho elektrochemickou a fyzikální charakterizací.

KLÍČOVÁ SLOVA

Akumulátory, sodík, lithium, záporná elektroda, grafit, sodný titanát, teoretická kapacita, úložiště energie, obnovitelné zdroje.

ABSTRACT

This bachelor thesis contains general introduction to the issue of batteries, their basic principles and distribution. It is mainly focused on the research of electrode materials for negative electrodes of sodium-ion batteries, which do not use lithium for their function. Thesis is also focused on lithium-ion batteries, because their development is closely linked to sodium-ion batteries. The practical part mainly contains the synthesis and characteristics of sodium metatitanate, which is used as active material in negative electrode mass.

KEYWORDS

Accumulators, sodium, lithium, negative electrode, graphite, sodium titanate, theoretical capacity, energy saving, renewable resources.

ŠIMEK, Antonín. *Záporná elektroda pro sodno-iontové články*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2020. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Antonín Šimek*

VUT ID studenta: *203349*

Typ práce: *Bakalářská práce*

Akademický rok: *2019/20*

Téma závěrečné práce: *Záporná elektroda pro sodno-iontové články*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **6. června 2020**

.....
Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji především vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D. za odborné rady a konzultace při realizaci praktické části této bakalářské práce. Chtěl bych poděkovat také Ing. Ladislavu Chladilovi, Ph.D. za vypracování rentgenové analýzy na prvotních připravených vzorcích.

OBSAH

Úvod	1
1 Elektrochemické články	2
1.1 Historický vývoj	2
1.2 Rozdělení elektrochemických článků	3
1.2.1 Primární články	4
1.2.2 Sekundární články	4
2 Lithium-iontové akumulátory	5
2.1 Základní části lithium-iontových akumulátorů	5
2.2 Nedostatky lithium-iontových akumulátorů	6
2.3 Přednosti lithium-iontových akumulátorů	7
2.4 Princip funkce lithium-iontových akumulátorů	7
2.5 Grafit	7
2.5.1 Mikrokrystalický grafit	7
2.5.2 Vločkový grafit	8
2.5.3 Žilní grafit	8
2.6 Oxid titaničitý lithný	9
3 Sodno-iontové akumulátory	10
3.1 Charakteristické vlastnosti sodíku	10
3.2 Materiály pro záporné elektrody sodno-iontových článků	11
3.2.1 Vývoj materiálů pro záporné elektrody sodno-iontových článků	12
3.3 Elektroodové materiály na bázi uhlíku	14
3.3.1 Problematika elektrolytů u materiálů na bázi uhlíku	15
3.3.2 Problematika pojiva u materiálů na bázi uhlíku	15
3.4 Elektroodové materiály na bázi titanu	16
3.4.1 Sodné titanáty	17

Praktická část	18
4 Použité analytické a měřicí metody	18
4.1 XRD analýza	18
4.2 Elektronová mikroskopie (SEM)	18
4.3 Cyklická voltametrie	19
4.4 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením	19
4.5 Proudová zatížitelnost	19
4.6 Coulombická účinnost	20
5 Syntéza sodného titanátu	21
5.1 Výpočet teoretické kapacity sodných titanátů	21
5.2 Syntéza jednotlivých vzorků sodných titanátů	23
5.2.1 Vzorky 1a, 1b, 1c, 1d	25
5.2.2 Vzorek 2a	26
5.2.3 Vzorek 3a	26
5.2.4 Vzorek 4a	27
5.2.5 Vzorek 5a	27
5.2.6 Vzorky 6a, 7a, 8a	27
5.2.7 Vzorek 9a	28
5.3 Shrnutí připravených vzorků	29
5.4 Mletí připraveného vzorku	29
6 SEM analýza vzorků	31
6.1 Snímky ze SEM analýzy	31
6.2 SEM prvková analýza	32
6.2.1 Nemletý vzorek 9a	32
6.2.2 Mletý vzorek 9a	33
7 XRD analýza vzorků	34
7.1 Vzorek 1c	35
7.2 Vzorek 2a	35
7.3 Vzorek 3a	36
7.4 Vzorek 4a	36

8	Příprava elektrod	38
8.1	Příprava elektrodové hmoty	38
8.2	Nanášení elektrodové hmoty	39
8.3	Vysekávání elektrod	39
8.4	Lisování a sušení elektrod.....	39
8.5	Montáž elektrochemických měřicích cel	39
9	Výsledky měření	41
9.1	Cyklická voltametrie a měření napětí naprázdno	41
9.2	Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením.....	43
10	Zhodnocení získaných výsledků	44
11	Závěr	45
	Použité zdroje a literatura	46
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	49
	Seznam obrázků	50
	Seznam tabulek	51
	Příloha A	52
	Příloha B	53
	Příloha C	54
	Příloha D	55
	Příloha E	56
	Příloha F	57
	Příloha G	58
	Příloha H	59

ÚVOD

V současné době je výzkum akumulátorů velmi populárním tématem, jelikož nalézají své uplatnění nejen ve spotřební elektronice a rozvíjející se elektromobilitě, ale využívají se i pro uskladnění přebytečné elektrické energie vytvořené obnovitelnými zdroji. Pro tyto účely se dnes nejčastěji využívají lithium-iontové akumulátory, kvůli jejich velké kapacitě a osvědčené funkčnosti. Problémem těchto akumulátorů je ale omezené množství lithia v zemské kůře a s tím spojená i jeho vysoká cena. Hledají se tedy alternativy akumulátorů, které lithium nevyužívají. Nadějnými kandidáty, které by mohl lithium-iontové akumulátory nahradit, jsou akumulátory sodno-iontové. Ty pro svou činnost využívají sodík, který je hojně zastoupen v zemské kůře a jeho cena není zdaleka tak vysoká jako v případě lithia.

Koncept sodno-iontových akumulátorů vychází z konceptu lithium-iontových, neboť byly studovány současně. Při vývoji tedy vycházíme z prověřených elektrodových materiálů, které v případě lithium-iontových akumulátorů fungují spolehlivě. Při implementaci sodíku do těchto elektrodových materiálů ovšem dostáváme poměrně odlišné výsledky, jelikož ionty sodíku jsou mnohem větší než ionty lithia a výsledná kapacita je tak mnohem menší.

Cílem této bakalářské práce je seznámení s obecnými vlastnostmi elektrochemických článků, popis jejich základních částí a stručný historický vývoj. Dále se zaměřuje i na obecný princip lithium-iontových akumulátorů, jejich výhody, nevýhody a na nejčastěji využívané elektrodové materiály. Toto základní seznámení přechází na problematiku akumulátorů sodno-iontových, uvedení základních milníků ve vývoji materiálů pro záporné elektrody těchto článků a následně detailní rozbor již zkoumaných materiálů. Pozornost je věnována nejen materiálům na bázi uhlíku, ale i materiálům na bázi titanu, zejména pak metatitanátu sodnému, jehož příprava a charakteristika je i cílem praktické části této bakalářské práce.

1 ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

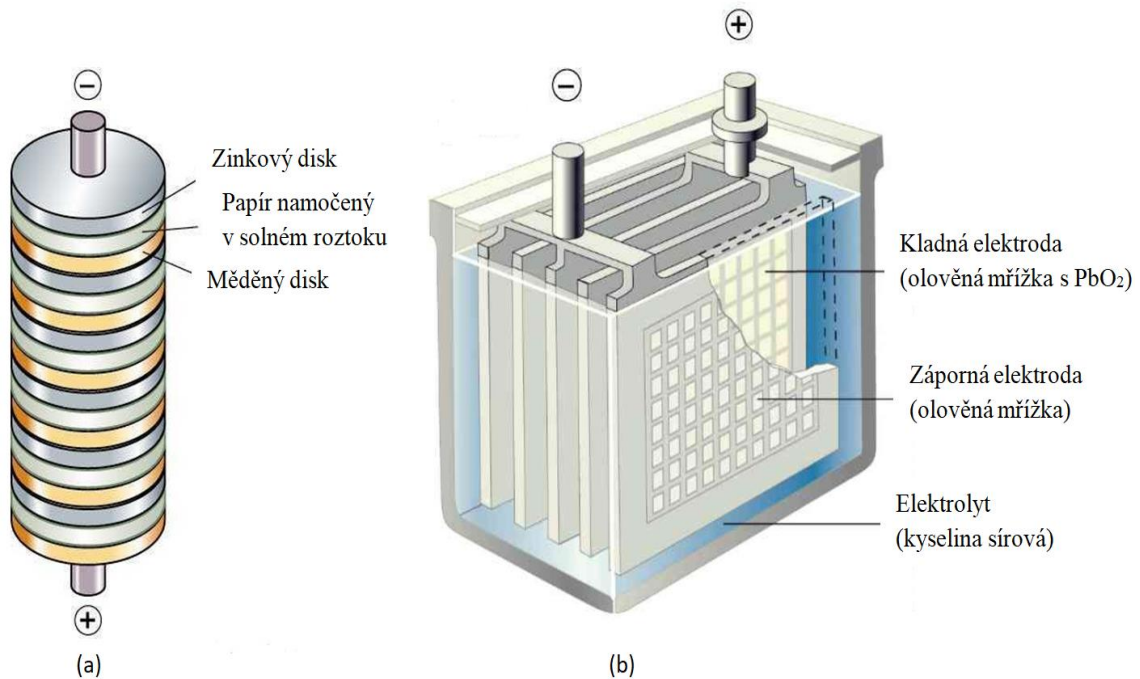
Základem všech elektrochemických zdrojů je elektrochemický článek tvořen dvojicí elektrod a iontově vodivým elektrolytem. Tato soustava je umístěna ve vhodné nádobě požadovaného tvaru. Elektrochemicky aktivní materiál se volí tak, aby na jedné elektrodě probíhala oxidace a na druhé straně redukce. Elektroda, na které probíhá oxidace, se nazývá anoda, elektroda na které probíhá redukce katoda. Tyto dvě elektrody se oddělují porézním separátorem, aby se zabránilo přímému kontaktu elektronově vodivých částí elektrod. [1]

Při jakémkoliv elektrochemickém procesu proudí elektrony z jedné chemické látky do druhé, čímž dochází k oxidačně-redukční (redoxní) reakci. Redukční činidlo je látka, která ztrácí elektrony a během procesu oxiduje, kdežto oxidační činidlo elektrony přijímá a během procesu je redukováno. [2]

1.1 Historický vývoj

V roce 1983 objevila skupina archeologů hliněné nádoby v jedné vesnici poblíž Bagdádu. Tyto nádoby obsahovaly měděné plechy obtočené kolem železné tyče. Jednalo se o velmi primitivní galvanický článek, který byl sestaven přibližně v roce 250 před naším letopočtem [4]. Poprvé bylo slovo baterie použito Benjaminem Franklinem až v roce 1748. Využil ho k popisu pole složeného z nabitých skleněných plátů, které fungovali jako dnešní kapacitory. V roce 1780 Luigi Galvani pozoroval reakci žabí nohy po přiložení slabého elektrického výboje. Dokázal tím elektrickou povahu nervových systémů a poskytl tak základní kámen pro budoucí vynálezce. Později v roce 1800 pak Alessandro Volta sestrojil první prototyp baterie, který je dnes známý jako Voltův sloup. Tato baterie byla složena z měděných a zinkových disků, které byly odděleny látkou namočenou v solném roztoku. Uspořádání Voltova sloupu je vyobrazeno na obrázku číslo 1.1(a). Tento koncept byl schopný generovat až 0,76 V na každý článek. Proud těchto článků byl však velmi malý a nevydržel příliš dlouho, a tak v roce 1836 John F. Daniell vynalezl Daniellův článek, který používal dva elektrolyty a to síran měďnatý a síran zinečnatý. Tento článek generoval až 1,1 V a našel své využití k napájení telegrafů, telefonů a domovních zvonků. Velký průlomový objev nastal v roce 1859, kdy Gaston Planté vynalezl olověný článek („Lead-acid Battery“), který bylo možné opakovaně dobíjet. Jak je z názvu patrné tak elektrody byly tvořené olovem a jako elektrolyt byla použita kyselina sírová. Uspořádání tohoto akumulátoru je zobrazeno na obrázku číslo 1.1(b). Tento typ akumulátoru se dodnes používá v některých automobilech. V roce 1866 Georges Leclanche vynalezl zinko-uhlíkový článek („Zinc-carbon Battery“). Jednalo se o takzvaný mokrý článek, jelikož byl sestaven v porézní nádobě a tekutý elektrolyt prosakoval skrz nádobu ven. Později George Leclanche přišel na způsob utěsnění nádoby a vytvořil tak suchý článek. Další zajímavý objev byl učiněn v roce 1899, kdy Waldemar Jungner vynalezl nikl-kadmiový (NiCd) akumulátor. Chvilí na to v roce 1901 Thomas Alva Edison sestrojil alkalickou baterii, která používala železo jako materiál anody a oxidy niklu jako materiál pro katodu. Malou alkalickou baterii pak Lew Urry vyvinul v roce 1949. Tato baterie vydržela pět až osm krát déle než její předchůdci. Roku 1960 proběhl návrh prvního lithium-iontového (Li-ion) akumulátoru v Bellových laboratořích. První prodejnou verzi vyrobila společnost SONY Corporation v roce 1991. [5]

V dnešní době se stále zdokonalují systémy na bázi lithium-iontových akumulátorů. Zmenšují se jejich rozměry, zvyšuje se počet nabíjecích cyklů, zlepšuje se stabilita a jejich celková odolnost a mnohé další parametry. Z ekologických a ekonomických důvodů se také zdokonalují koncepty akumulátorů, které neobsahují lithium. Potenciál mají zejména akumulátory, které kvůli nedostatku a vysoké ceně lithia využívají jiné alkalické kovy, jako je sodík nebo draslík. [5]



Obrázek 1.1 Uspořádání: (a) Voltova sloupu [6], (b) Olověného akumulátoru. [7]

1.2 Rozdělení elektrochemických článků

Elektrochemické články lze podle operačního principu rozdělit na články primární, neboli baterie, na články sekundární, neboli akumulátory, a na články palivové. Primární a sekundární články jsou detailněji popsány níže v textu. Palivové články jsou takové, u nichž probíhá tzv. studené spalování paliva. Tento děj je následován vznikem elektrického proudu. Palivové články je možné pouze vybíjet a jejich funkce je možná jen tehdy, když je zajištěn přívod paliva a zároveň jsou odváděny reakční zplodiny. [3]

Dále můžeme elektrochemické zdroje rozdělit na galvanické články a elektrolytické články. Galvanický článek využívá energii uvolněnou během spontánní redoxní reakce k výrobě elektrické energie. Oproti tomu elektrolytický článek spotřebovává elektrickou energii z vnějšího zdroje a používá ji k vyvolání nespontánní, neboli nedobrovolné, redoxní reakce. [2]

1.2.1 Primární články

Primární články, neboli baterie, jsou takové, které nelze opětovně dobíjet a po vyčerpání jejich energie je nutné je vhodně zlikvidovat. Z toho plyne, že primární články mají pouze schopnost přeměnit chemickou energii na energii elektrickou. Akumulovat energii však neumí. Tyto články obvykle dosahují velké hustoty energie, mají velkou kapacitu a v porovnání s články sekundárními nejsou příliš drahé. Dále mají primární články oproti článkům sekundárním větší vnitřní odpor, menší rozměry a tím pádem i hmotnost. Tyto články jsou často nazývány jako suché články, jelikož jejich elektrolyt není v kapalné podobě. Mezi nejrozšířenějšího zástupce primárních článků patří alkalické baterie se zinkovou anodou a uhlíkovou katodou. Své využití nachází primární články například v náramkových hodinkách, dětských hračkách, dálkových ovladačích a při mnoha dalších aplikacích, kde je nabíjení nepraktické případně nemožné. [1, 26]

1.2.2 Sekundární články

Sekundární články, neboli akumulátory, je možné oproti článkům primárním znovu dobíjet. Při tomto cyklu dochází k přijímání elektrické energie a jejímu uchování na elektrodách ve formě chemické energie. Při změně směru proudu tekoucím sekundárním článkem nedojde ke změně polaritě celého článku, ale pouze ke změně chemického děje. To znamená, že na elektrodě, kde probíhala redukce, bude probíhat oxidace a obráceně. Z tohoto důvodu se využívá označení kladná a záporná elektroda. Tyto články jsou často označovány jako články mokré, jelikož jejich elektrolyt je v kapalné podobě. Oproti článkům primárním mají články sekundární složitější design, větší hmotnost a často vyžadují velkou prvotní investici. Nejčastěji používanými sekundárními články jsou lithium-iontové akumulátory (Li-Ion), nikl-metal hydridové akumulátory (NiMH) a nikl-kadmiové akumulátory (NiCd). Sekundární články mají na úkor možnosti opětovného dobíjení několik nevýhod. Jednou z nich je paměťový efekt, který je značný zejména u NiCd akumulátorů. Další nevýhodou může být počet nabíjecích a vybíjecích cyklů, který je například u NiMH akumulátorů přibližně sto. Na druhou stranu Li-Ion akumulátory díky své technologii paměťovým efektem netrpí a jsou schopné realizovat více než tisíc nabíjecích a vybíjecích cyklů. [1, 26]

2 LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Lithium-iontové akumulátory patří v dnešní době mezi nejčastěji používané akumulátory ve spotřební elektronice. Poprvé je na trh uvedla společnost SONY Corporation v roce 1991 jako akumulátor v digitální kameře. Jejich historie ovšem sahá až do 70. let 20. století, kdy byl zahájen jejich vývoj společně s akumulátory sodno-iontovými. Lithium-iontové akumulátory ovšem vykazovaly mnohem lepší vlastnosti a tak vývoj sodno-iontových akumulátorů téměř zanikl. V této době se komerčně vyráběly lithium-iontové primární články využívající kovové lithium. Tyto baterie byly vyráběny pouze jako knoflíkové (Coin-type) a své uplatnění našly zejména v hodinkách a kalkulátorech. Dnes se s lithium-iontovými akumulátory můžeme setkat nejen v podstatě ve všech přenosných zařízeních jako jsou mobilní telefony, chytré hodinky, svítlny, akumulární nářadí a další, ale dokonce i v hybridních a elektrických automobilech. Svě využití nalézají také v záložních zdrojích elektrické energie a to buď pro akumulaci přebytečné energie z obnovitelných zdrojů, nebo jako dočasný náhradní zdroj při výpadku distribuční elektrické sítě. [19]

Tento typ akumulátorů poskytuje relativně vysoké napětí a výbornou elektrickou hustotu na jednotku hmotnosti. Nejčastěji využívaným materiálem pro výrobu záporných elektrod lithium-iontových akumulátorů je grafit. Grafit byl jako materiál pro zápornou elektrodu využit již roku 1991 ve výše zmíněné digitální kameře od společnosti SONY Corporation a používá se až do dneška. Lithium-iontové akumulátory ve srovnání s ostatními typy akumulátorů jako jsou NiMH a NiCd disponují mnoha důležitými výhodami, ale bohužel i výraznými nedostatky. [19]

2.1 Základní části lithium-iontových akumulátorů

Lithium-iontové akumulátory jsou složeny ze dvou elektrod, záporné (anody) a elektrody (katody). Dále z porézního separátoru, elektrolytu a dvou proudových kolektorů, kladného a záporného.

Záporná elektroda je nejčastěji tvořena materiálem na bázi uhlíku, zejména pak přírodním nebo syntetickým grafitem. Díky vrstvené struktuře grafitu mohou kladné ionty lithia snadno interkalovat (včleňovat se) a deinterkalovat (vyčleňovat se) do a ze struktury záporné elektrody. Dalším materiálem, který je používán pro výrobu záporných elektrod Li-Ion akumulátorů je $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, neboli LTO (Lithium Titanate Oxide). Tento materiál disponuje zejména velkou strukturální a teplotní stabilitou. [27]

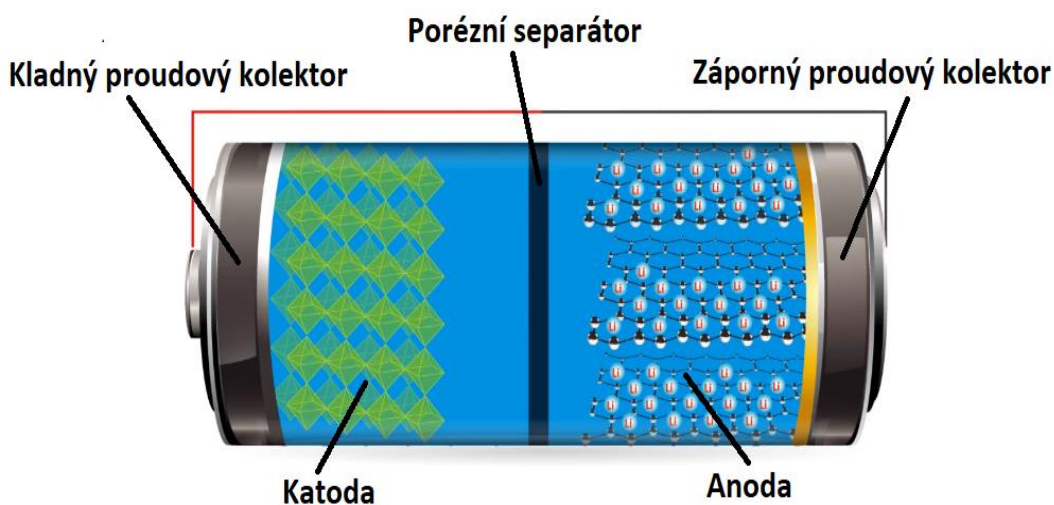
Kladná elektroda Li-Ion akumulátorů je nejčastěji vytvořena z LiCoO_2 (lithium-cobalt oxide). Tento materiál má také vrstvenou strukturu, čímž je zajištěna snadná interkalace a deinterkalace kladných iontů lithia. Nevýhodou tohoto materiálu je jeho teplotní stabilita, jelikož při zvýšených teplotách dochází k uvolňování kyslíku. Mezi další používané katodové materiály patří LiFePO_4 (lithium-železo-fosfát) a LiMn_2O_4 (oxid manganatý-lithný). Kladná elektroda společně se zápornou elektrodou určují základní výkon výsledného akumulátoru, a proto je jejich výzkum velmi podstatný [27].

Záporný proudový kolektor je vytvořen z mědi, jelikož měď dle Baketovy řady kovů dosahuje elektrodového potenciálu +0,34 V oproti vodíkové elektrodě. Oproti tomu kladný proudový kolektor je tvořen hliníkem, který dle Baketovy řady kovů dosahuje potenciálu -1,66 V oproti vodíkové elektrodě. Záporný proudový kolektor při

procesu nabíjení přijímá volné elektrony uvolněné z pozitivního proudového kolektoru. Při vybíjení akumulátoru je funkce kolektorů opačná. [27]

Porézní separátor umožňuje iontům lithia přechod od anody ke katodě a obráceně. Jeho další funkcí je blokování toku volných elektronů uvnitř akumulátoru. Tento separátor je nejčastěji tvořen syntetickými pryskyřicemi, jako jsou například polypropylen nebo polyethylen. [8, 27]

Elektrolyt je látka v tekuté nebo plynné fázi, která spojuje kladnou a zápornou elektrodu a umožňuje tak pohyb iontů mezi nimi. Využívají se látky složené ze solí, rozpouštědel a různých přísad. Výsledný elektrolyt musí disponovat velkou iontovou vodivostí, aby byl zajištěn snadný pohyb iontů lithia od anody ke katodě a obráceně. Porézní separátor společně s elektrolytem určují bezpečnost výsledného akumulátoru, a proto je nutné i tomuto při návrhu akumulátoru věnovat dostatečnou pozornost. Umístění těchto základních částí akumulátoru je zobrazeno na obrázku 2.1. [8, 27]



Obrázek 2.1: Zobrazení základních částí lithium-ionového akumulátoru. [8]

2.2 Nedostatky lithium-ionových akumulátorů

Hlavním nedostatkem je náchylnost Li-ion akumulátorů na přebíjení a podvybíjení. Z tohoto důvodu musí obsahovat dodatečnou řídicí elektroniku, která ovšem zvedá jejich pořizovací cenu. Při vybíjení pod povolenou mez dochází k nenávratnému poškození akumulátoru a tím k výraznému zhoršení parametrů, případně úplnému vypovězení funkce. Dalším nedostatkem je jejich minimální provozní teplota, která je přibližně $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Například u NiCd akumulátorů je tato minimální provozní teplota až $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. U lithium-ionových akumulátorů je nízká teplota obecně příčinou výrazného poklesu výkonu, neboť dochází ke snížení vodivosti elektrolytu, nízké rychlosti difuze a pomalému přenosu náboje. Zásadním nedostatkem může být taky cena samotného lithia, která je v porovnání s ostatními vhodnými materiály pro akumulátory výrazně vyšší. Případným kandidátem pro nahrazení lithia v akumulátorech je sodík, jehož problematika implementace je náplní této práce. [19]

2.3 Přednosti lithium-iontových akumulátorů

Nejvýznamnější předností lithium-iontových akumulátorů je jejich vysoké pracovní napětí, které je v případě katodového materiálu LiCoO_2 rovno 3,7 V. Dále nabízí výhodný poměr energie na jednotku hmotnosti a s tím spojenou vysokou hustotu energie a vysoký počet nabíjecích-vybíjecích cyklů, který dosahuje počtu až 1500. Důležitým parametrem je také nízké samovybití, jelikož při vhodném skladování činí pokles kapacity přibližně 8 % za měsíc. Mezi výhodu se řadí také fakt, že není nutné akumulátory plně nabíjet a následně plně vybit, jelikož netrpí paměťovým efektem. [19]

2.4 Princip funkce lithium-iontových akumulátorů

V kladné elektrodě (katodě) a záporné elektrodě (anodě) je uchováno lithium. Při vybíjení akumulátoru elektrolyt přenáší přes porézní separátor kladně nabité ionty lithia ze záporné elektrody do kladné elektrody. Pohybem těchto iontů vznikají v anodě volné elektrony, které zapříčiní vznik náboje na kladném proudovém kolektoru. Vzniklý elektrický proud pak protéká z kladného proudového kolektoru přes napájené zařízení do záporného proudového kolektoru. Naopak při nabíjení akumulátoru je proces opačný. Ionty lithia jsou uvolňovány katodou a elektrolytem jsou přes porézní separátor přeneseny zpět do struktury záporné elektrody. Tento princip je odlišný od ostatních typů akumulátorů. U akumulátorů lithium-iontových totiž nedochází k chemickým reakcím mezi ionty lithia a materiálem elektrod, ale pouze se vměšují (interkalují) do jeho struktury. Z tohoto důvodu je zajištěna dlouhá životnost akumulátorů bez větších změn v dodávaném výkonu. [8]

2.5 Grafit

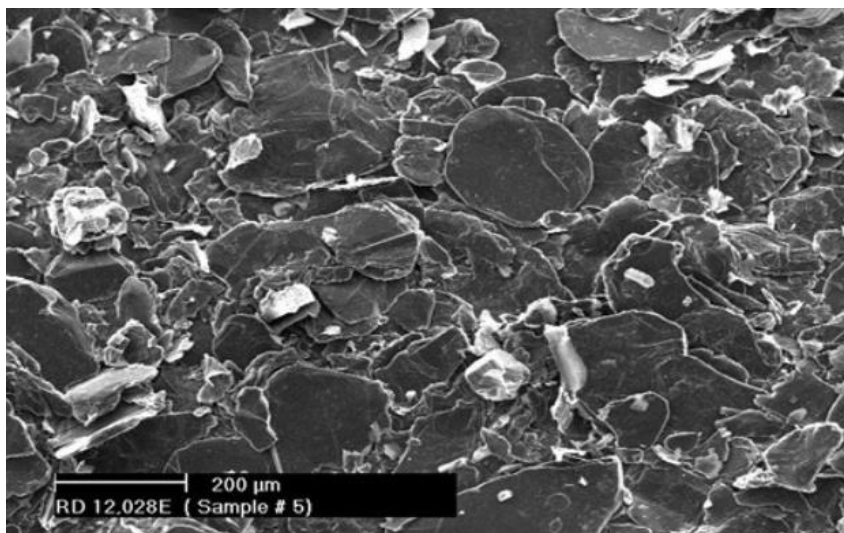
Grafit je jednou ze dvou přírodně se vyskytujících forem uhlíku, tou druhou je diamant. Grafit je měkký šedavý černý minerál s kovovým leskem. Grafitové krystaly jsou tvořeny z volně naskládaných greenových vrstev s jedním atomem. Grafit je také výborným vodičem tepla a elektřiny a je relativně inertní, jelikož není ovlivněn většinou chemikálií. Své vlastnosti si je schopen udržet i při extrémních teplotách vyšších než 3500 °C. Jako materiál pro záporné elektrody se dnes grafit objevuje téměř ve všech běžně vyráběných lithium-iontových akumulátorech. Rozlišujeme dva základní typy grafitu a to přírodní a syntetický. Syntetický grafit má ale mnohem horší vlastnosti než přírodní. Vlastnosti syntetického grafitu je možné složitým výrobním procesem přiblížit tomu přírodnímu, ovšem tento proces je velmi nákladný. V přírodě se grafit vyskytuje ve třech základních formách, a to jako mikrokystalický, vločkový nebo žilní. [17]

2.5.1 Mikrokystalický grafit

Mikrokystalický (amorfní) grafit je nejméně cennou, ale zato nejhojnější formou grafitu a tvoří přibližně 60% grafitového trhu. V porovnání s ostatními formami přírodního grafitu obsahuje mnohem více popela a přibližně 70-75 % uhlíku. Je používán převážně pro výrobu maziv, oceli a těsnění. [17]

2.5.2 Vločkový grafit

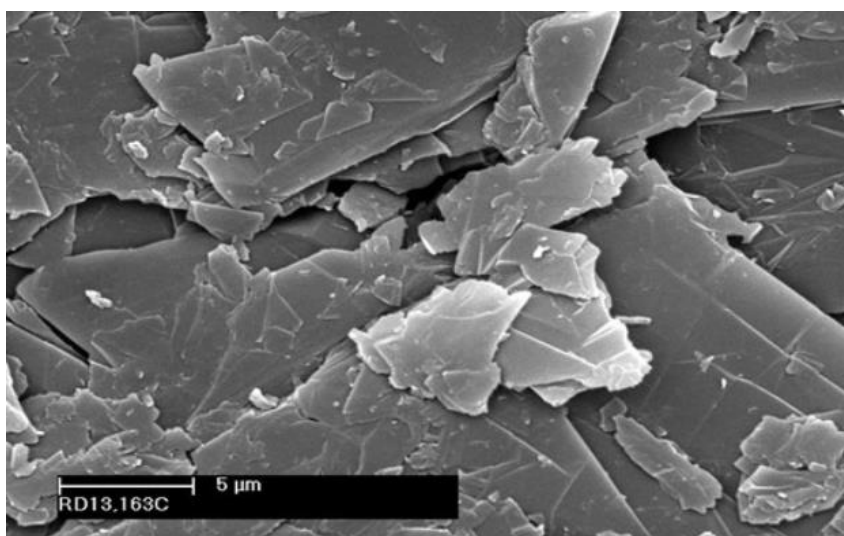
Vločkový grafit (flake graphite) je nejznámější přírodní formou grafitu a tvoří přibližně 40 % grafitového trhu. Tato forma grafitu obsahuje 80-98 % grafitového uhlíku. Vločkový grafit má výrazně šupinatou morfologii, která se projevuje jako diskretní vločky o velikostech v řádech mikronů až do 2-3 metrů. Tato velikost vločky je velmi důležitým obchodním hlediskem, jelikož z velké vločky lze vyrobit vločky malé, ale obráceně to možné není. Na obrázku číslo 2.2 je zobrazen povrch vločkového grafitu. [17]



Obrázek 2.2: SEM snímek povrchu vločkového grafitu. [18]

2.5.3 Žilní grafit

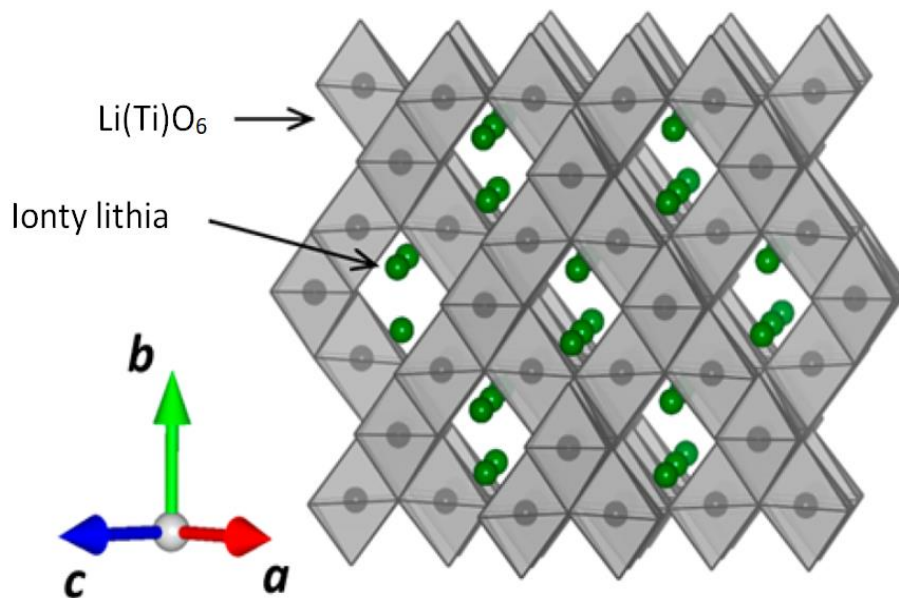
Žilní grafit (vein/lump graphite) je nejvzácnější a nejcennější formou přírodního grafitu. V této formě je největší zastoupení krystalické struktury a má tedy ze všech forem největší čistotu. Právě kvůli této vysoké čistotě je žilní grafit velmi cenný, jelikož vyšší stupeň čistoty znamená menší náklady na další zpracování jako je mletí a rafinace. Na obrázku číslo 2.3 je zobrazen povrch žilního grafitu. [17]



Obrázek 2.3: SEM snímek povrchu žilního grafitu. [18]

2.6 Oxid titaničitý lithný

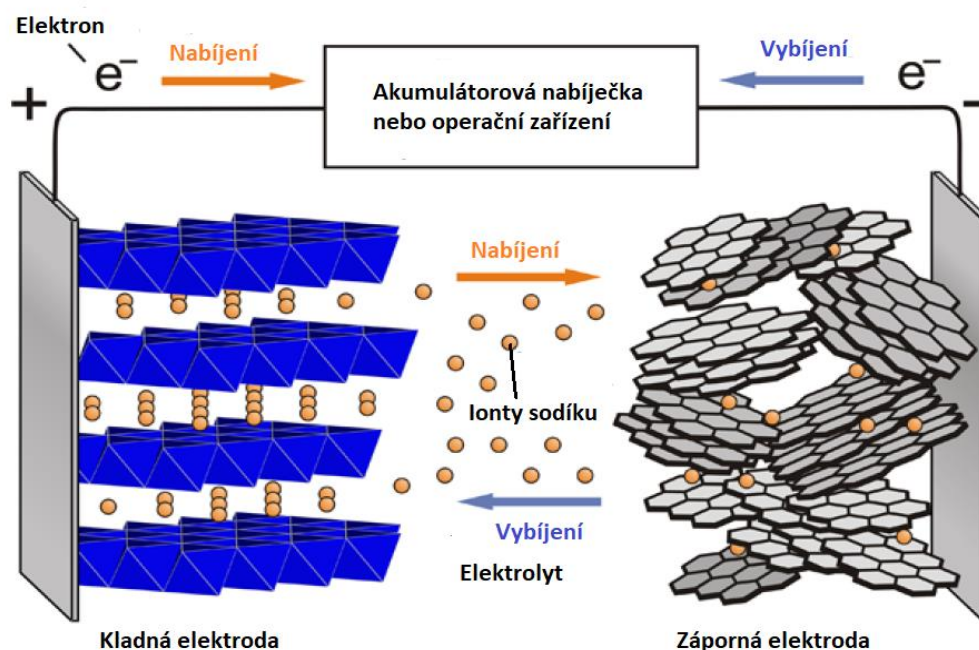
Oxid titaničitý lithný, neboli Lithium Titanate Oxid (dále jen LTO) patří mezi elektrodové materiály pro záporné elektrody na bázi titanu. Nejčastěji je studován jeho spinelový typ $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. Tato struktura je klasifikována jako kationem řízená fáze kamenné soli, kde jedna čtvrtina iontů lithia a všechny ionty titanu jsou umístěny v osmistěnu. Tyto osmistěny jsou spojeny přes jejich hrany a vytváří tak trojrozměrný „tunel“. Zbylé ionty lithia jsou pak umístěny v těchto vzniklých tunelech. Vyobrazení této struktury je uvedeno na obrázku číslo 2.3. Při elektrochemickém vkládání kladných iontů lithia do struktury LTO dochází k migraci těchto kladných iontů ze čtyřstranného tunelu do sousední osmistěnné struktury a vytváří tak $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. Tento proces je doprovázen redukcí iontů titanu z Ti(IV) na Ti(III). Nejzajímavějším znakem této struktury je nezměnění objemu struktury po vložení iontů lithia, což je známo jako elektrodový materiál pro záporné elektrody s tzv. nulovým napětím (zero-strain). Tento znak je v elektrodových materiálech velmi výhodný zejména pro dlouhodobé cyklování. Kromě toho je potenciál $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ roven 1,55 V oproti redoxnímu páru Li/Li^+ . V této struktuře tedy nedochází k rozkladu elektrolytu a dendritickému růstu, i když hustota energie je znatelně nižší než u uhlíkatých materiálů. [14]



Obrázek 2.4 Vyobrazení struktury LTO. [14]

3 SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Sodno-iontové akumulátory byly vyvíjeny již v 70. a 80. letech 20. století současně s akumulátory lithium-iontovými. Výzkum sodno-iontových akumulátorů byl však kvůli nižší kapacitě a složitějším technologickým postupům téměř přerušen. Při současném stavu využívání akumulátorů se kvůli velké dostupnosti a relativně nízké ceně sodíku oproti lithiu vracíme zpět k výzkumu sodno-iontových akumulátorů, který vychází z poznatků a znalostí výzkumu akumulátorů lithium-iontových. Operační princip sodno-iontových akumulátorů společně s jejich základními částmi je tedy velmi podobný jako u akumulátorů lithium-iontových. Zobrazení konstrukce a základního operačního principu sodno-iontového akumulátoru je zobrazeno na obrázku 3.1. [9]



Obrázek 3.1 Zobrazení základních částí a operačního principu sodno-iontového akumulátoru. [14]

3.1 Charakteristické vlastnosti sodíku

Průměrný obsah sodíku v zemské kůře činí 2,34 %, což z něho dělá čtvrtý nejrozšířenější kov a šestý nejrozšířenější prvek na Zemi. Dále má své zastoupení v mořské vodě, kde je obsažen v množství 1,06 %, a tudíž se významně podílí i na složení hydrosféry. Z těchto důvodů disponuje nízkou cenou oproti lithiu a je tak velmi vhodný pro výzkum akumulátorů. Jeho latinský název je Natrium, z čehož je odvozena jeho chemická značka Na. Patří do první skupiny periodické tabulky prvků a řadí se tak mezi alkalické kovy. Do této skupiny patří také lithium (Li), draslík (K), rubidium (Rb), cesium (Cs) a francium (Fr). Na vzduchu je sodík velmi nestálý a pokrývá se vrstvou hydroxidu sodného (NaOH). Jako všechny alkalické kovy je sodík vysoce reaktivní a snadno se slučuje s řadou ostatních prvků. Také proto se sodík v přírodě vyskytuje pouze ve formě chemických sloučenin. Protonové číslo sodíku je 11, relativní atomová hmotnost činí $22,98977 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a jeho hustota je $0,971 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Teplota tání je

již 97,81 °C, bod varu pak nastane při 882,9 °C. Elektrická vodivost sodíku je $2,01 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$, tepelná vodivost pak 142 W.mK^{-1} . Velikost jeho atomového poloměru činí 190 pm. [10]

Nevýhodou sodíku pro přípravu elektrod jsou jeho větší rozměry a větší hmotnost ve srovnání s lithiem. Potenciál sodíku vůči vodíkové elektrodě je o $0,33 \text{ E}^\circ \cdot \text{V}^{-1}$ nižší než u lithia. Kvůli větší váze je i teoretická kapacita sodíku oproti lithiu významně nižší. Teoretická kapacita u lithia je 3829 mA.h.g^{-1} , u sodíku pak pouze 1165 mA.h.g^{-1} . Hlavním důvodem pro využívání sodíku je tedy jeho hojnost v zemské kůře a s tím spojená i jeho relativně nízká cena, která je více než 60x menší než u lithia. V roce 2018 byla průměrná cena za tunu sodíku 230 € (přibližně 5 750 Kč). Oproti tomu průměrná cena za tunu lithia se v roce 2018 pohybovala kolem 14 400 € (přibližně 360 000 Kč). Porovnání vybraných vlastností sodíku s vybranými vlastnostmi lithia je uvedeno v tabulce 3.1. [12]

Tabulka 3.1 Porovnání vybraných vlastností sodíku s vlastnostmi lithia. [10] [11]

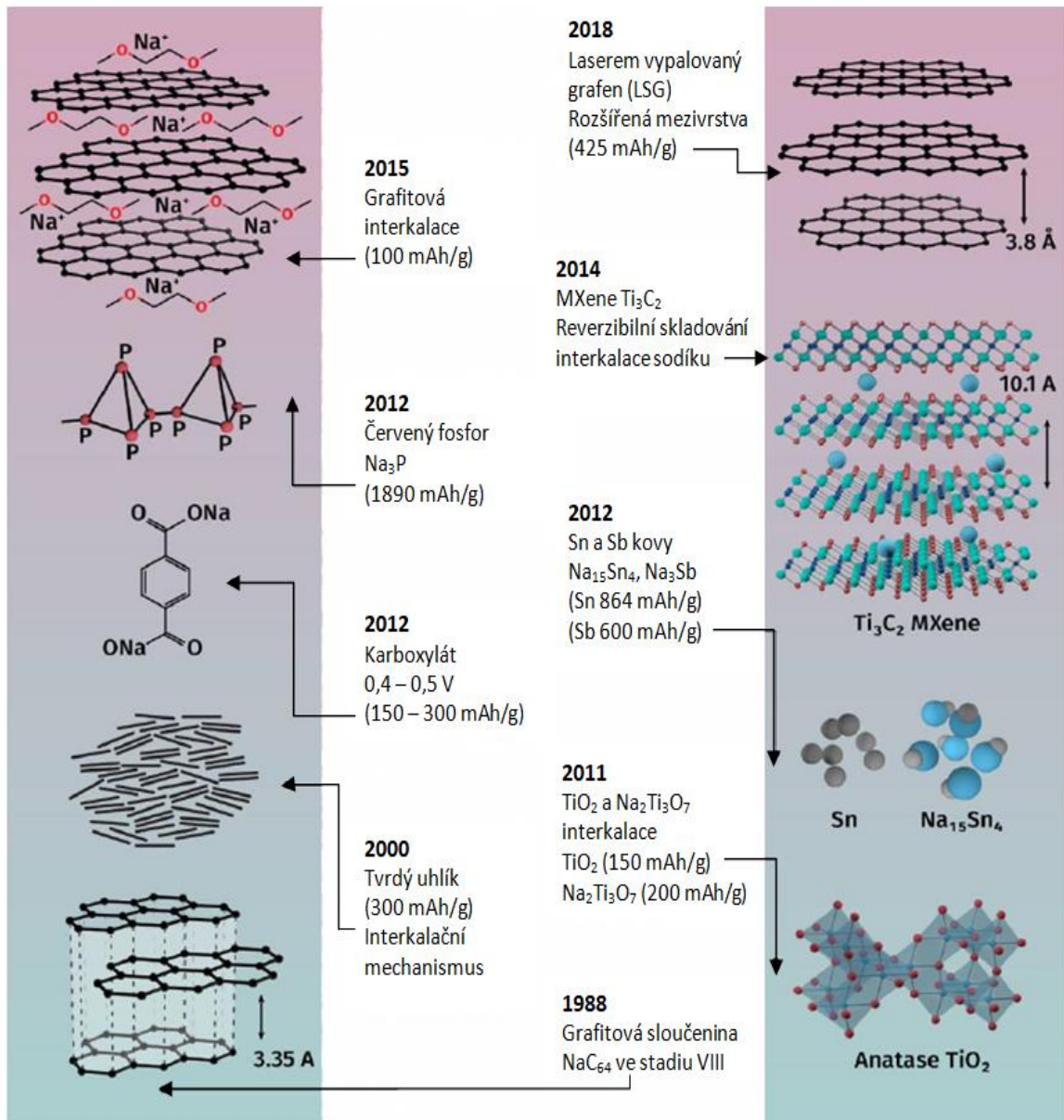
Vlastnost/údaj	Sodík	Lithium	Jednotky
Chemická značka	Na	Li	-
Protonové číslo	11	3	-
Perioda	3	2	-
Relativní atomová hmotnost	22,98977	6,941	g.mol^{-1}
Atomový poloměr	190	167	pm
Iontový poloměr	102	76	pm
Elektronegativita	0,93	0,98	-
Elektronová konfigurace	[Ne]3s1	[He]2s1	-
Hustota	0,971	0,534	g.cm^{-3}
Teplota tání	97,81	180,54	°C
Teplota varu	882,9	1342	°C
Tepelná vodivost	142	84,8	W.mK^{-1}
Elektrická vodivost	$2,01 \cdot 10^7$	$1,17 \cdot 10^7$	S/m
Teoretická kapacita	1165	3829	mA.h.g^{-1}
Cena za tunu	230	14 400	€

3.2 Materiály pro záporné elektrody sodno-iontových článků

Vzhledem k výhodám sodíku ve srovnání s lithiem je zde velká snaha pro vývoj nákladově efektivních sodno-iontových akumulátorů pro ukládání energie získané z obnovitelných zdrojů jako je větrná a solární energie. U lithium-iontových akumulátorů je použit měděný proudový kolektor, který v případě sodno-iontových akumulátorů lze nahradit kolektorem vyrobeným z hliníku, jelikož sodík nevytváří s hliníkem slitiny. Potenciál redoxního páru $\text{Na/Na}^+(-2,71 \text{ V})$ je pouze o 330 mV vyšší než u redoxního páru $\text{Li/Li}^+(-3,04 \text{ V})$, což umožňuje rozvoj „vysokonapěťových“ sodno-iontových akumulátorů. Iontový poloměr u sodíku je 1,02 Å, což je mnohem více než 0,76 Å u lithia. Z tohoto důvodu je velmi obtížné najít vhodný krystalický materiál, který by přijal sodík a zároveň vykazoval dostatečnou kapacitu a dobrou stabilitu při cyklování. [13]

3.2.1 Vývoj materiálů pro záporné elektrody sodno-iontových článků

Cílem při zkoumání anodových materiálů je docílení vysoké kapacity, vysoké cyklické stability, vysoké Columbické účinnosti (ICE=Initial Columbic Efficiency), dostatečně nízký nabíjecí/vybíjecí potenciál a omezení růstu dendritu sodného. Samotný kovový sodík má vysokou teoretickou kapacitu (1165 mA.h.g^{-1}). I přesto problém s tuhou elektrolytovou mezifází (SEI = Solid electrolyte interphase) a růst dendritu sodného způsobují nízkou energetickou hustotu záporných elektrod. Během posledních desetiletí dosáhly anodové materiály pro sodno-iontové akumulátory významného pokroku. Klíčové milníky jsou uvedeny na obrázku 3.2. [13]



Obrázek 3.2 Klíčové milníky při vývoji materiálů pro záporné elektrody. [13]

Grafit jakožto úspěšný anodový materiál, pro lithium-iontové akumulátory má teoretickou kapacitu 372 mA.h.g^{-1} . Přesto v roce 1988 bylo zjištěno, že grafit společně s ionty sodíku může vytvořit pouze sloučeninu NaC_{64} , což vede k nízké energetické hustotě a teoretické kapacitě. V roce 2011 bylo prokázáno, že grafit pro sodno-iontové akumulátory poskytuje pouze kapacitu 35 mA.h.g^{-1} . Tento neuspokojivý výsledek spustil výzkum negrafitových uhlíkových materiálů a dalších legujících a konverzních anodových materiálů. Později se však ukázalo, že využitím tvrdého uhlíku s mnohem větší mezivrstvovou mezerou k tvorbě anody lze dosáhnout kapacity až 300 mA.h.g^{-1} . Od této doby až do roku 2010 bylo jen několik prací zaměřeno na anody tvořené tvrdým uhlíkem. Byly ovšem zkoumány i další uhlíkaté materiály pro záporné elektrody, jako je měkký uhlík a materiály na bázi grafenu. Tyto materiály dosahovaly kapacit v rozmezí od 200 mA.h.g^{-1} až po 500 mA.h.g^{-1} . V roce 2011 byla demonstrována amorfní TiO_2 (oxid titaničitý) nanotrubičky jako účinná záporná elektroda pro sodno-iontové akumulátory s kapacitou 150 mA.h.g^{-1} . V roce 2012 byly použity cín (847 mA.h.g^{-1}) a antimon (660 mA.h.g^{-1}) jako materiály pro anody. Později v roce 2012 byl použit červený fosfor, který má vysokou reverzibilní kapacitu 1890 mA.h.g^{-1} . Tyto záporné elektrody vykazovaly vysoké kapacity, navzdory nižší stabilitě cyklů. Experimentálně a výpočetně byl v roce 2014 prozkoumán Ti_3C_2 , který vykazoval kapacitu 100 mA.h.g^{-1} . Poté v roce 2015 byla realizována grafitová záporná elektroda ponořením do elektrolytu na bázi etheru, kde rozpouštědlo a ionty sodíku společně interkalují do struktury grafitu. Posledním průlomovým objevem bylo v roce 2018 objevení laserem popsaného grafenu (LSG=Laser Scribed Graphene) odvozeného od polyamidu s obsahem dusíku ve výši 13 % a mezivrstvovou mezerou $3,8 \text{ \AA}$. Tento elektrodový materiál vykazoval kapacitu 425 mA.h.g^{-1} . [13]

Jelikož potenciál elektrod je velmi nízký, obecně v rozmezí od 0 do 1 V, oproti rozmezí od -3 V do -2 V pro redoxní pár Na/Na^+ , je rozklad elektrolytu na záporné elektrodě velmi závažným problémem z hlediska dlouhé životnosti. Výběr pojiv, aditiv a samotného elektrolytu má proto velmi významný dopad na elektrochemické chování záporných elektrod, zejména pak na tvorbu povrchových pasivačních vrstev (SEI). Jednou z možností odstranění těchto problémů je využívání sodno-iontových akumulátorů bez využití kovového sodíku. [14]

Za povšimnutí stojí zejména fakt, že grafitová sloučenina použitá v roce 1988 je svými vlastnostmi velmi obdobná, jako struktura laserem vypalovaného grafitu použitá v roce 2018. Zásadní rozdíl je pouze ve vzdálenosti grafenových vrstev, která byla kvůli zajištění lepší interkalace iontů sodíku zvětšena přibližně o $0,45 \text{ \AA}$, tedy o 45 pm .

3.3 Elektrodové materiály na bázi uhlíku

Hlavním problémem těchto materiálů je interkalace iontů sodíku do samotné struktury uhlíkatých materiálů, jelikož se ionty sodíku „nevejdou“ mezi grafenové vrstvy.

Pro lithium-iontové akumulátory je široce využíván grafit jako materiál pro záporné elektrody, který ve srovnání s ostatními uhlíkatými materiály disponuje vysokou gravimetrickou a objemovou kapacitou. Grafitové elektrody vykazují reverzibilní kapacitu větší než 360 mA.h.g^{-1} . Tato kapacita je srovnatelná s teoretickou kapacitou, která dosahuje hodnoty 372 mA.h.g^{-1} . Elektrochemickou redukcí jsou kladné ionty lithia vloženy do Van der Waalsovy mezery mezi grafenovými vrstvami čímž vznikne lithium-grafitová interkalační sloučenina (GIC = Li-graphite Intercalation Compound). Na konci tohoto procesu jsou všechny vrstvy grafitu zaplněny a společně s lithiem tvoří LiC_6 . V případě vkládání iontů sodíku do grafitu ale nastává problém, jelikož grafit je méně elektrochemicky aktivní než sodík. Z tohoto důvodu i při zahřívání uhlíku společně se sodíkem v heliové nebo vakuové atmosféře dojde pouze k malému vniku iontů sodíku do struktury grafitu. Výsledkem této reakce je tvorba NaC_{64} , z čehož plyne, že interkalace iontů sodíku do struktury grafitu je o poznání menší než v případě lithia. [14, 15]

Nižší krystalické uhlíky, jako je měkký a tvrdý uhlík, vykazují mnohem větší elektrochemickou aktivitu. Měkký uhlík je obecně tvořen z narušené struktury, která po karbonizaci při teplotě $600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ poskytuje větší reverzibilní kapacitu než grafit používaný v lithiových člancích. I přes tuto vysokou kapacitu byla pozorována velká nevratná kapacita způsobená rozkladem elektrolytu na povrchu měkkého uhlíku.

Tvrdý uhlík má velmi podobnou strukturu jako uhlík měkký. Podrobná struktura obou typů uhlíku je však velmi diskutována, jelikož se mění podle podmínek syntézy, jako je zdroj uhlíku a teplota karbonizace. Ve všech případech je ale složena ze dvou uhlíkových vrstev a mikropórů vytvořených mezi narušenými vrstvami uhlíku. Podrobné struktury, velikost domén, fragmenty uhlíkových vrstev a mikropóry v tvrdém uhlíku velmi závisí také na podmínkách karbonizace. V některých případech reverzibilní kapacita tvrdého uhlíku přesahuje teoretickou kapacitu grafitu. Záporné elektrody vytvořené z tvrdého uhlíku dosahují přibližně 300 mA.h.g^{-1} reverzibilní kapacity v sodíkových člancích. Na rozdíl od grafitu je možné do struktury tvrdého uhlíku vložit mnohem větší množství iontů sodíku. Rozdíly ve struktuře grafitu, měkkého uhlíku a tvrdého uhlíku jsou zobrazeny na obrázku číslo 3.3. [14, 15]



Obrázek 3.3 Vyobrazení struktury grafitu, měkkého uhlíku a tvrdého uhlíku. [16]

3.3.1 Problematika elektrolytů u materiálů na bázi uhlíku

Zvýšení hustoty energie, výkonu elektrody a zlepšení celkové doby životnosti elektrod na bázi uhlíku lze docílit použitím lepšího elektrolytu. V případě lithium-iontových akumulátorů byly dosud testovány různé elektrolyty, jako je organický elektrolytový roztok, elektrolyt na bázi pevného polymeru, gelový elektrolytový roztok na bázi polymeru, roztavená sůl s iontovou kapalinou, vodný roztok a další. Jedním z nejúspěšnějších elektrolytových médií je organický elektrolyt na bázi polárních rozpouštědel esterů uhličitanu, kde se lithiové soli rozpustí s malými podíly funkčních přísad. Tento elektrolyt disponuje širokým potenciálním oknem, vysokou iontovou vodivostí, dobrým teplotním výkonem a nízkou toxicitou. Z těchto důvodů se předpokládá, že roztok na bázi uhličitánového esteru obsahující sodné soli je jedním z nejvhodnějších elektrolytových médií pro aplikace na akumulátory. [14]

3.3.2 Problematika pojiva u materiálů na bázi uhlíku

Neopomenutelný vliv na celkový výkon elektrod má také výběr pojiva. Již od roku 1991, kdy se lithium-iontové akumulátory staly komerčně dostupnými, je široce používán polyvinylidenfluorid (PVDF) jako pojivo k vytvoření elektrodové vrstvy z práškových elektrodových materiálů na kovové fólii a to díky své dobré dlouhodobé chemické a elektrochemické stabilitě. Tento polymer je ovšem relativně nákladný a vyžaduje použití organických těkavých rozpouštědel, jako je N-methylpyrrolidinone (NMP), pro výrobu kašovitě pasty, která je při zpracování často toxická. Oproti tomu ve vodě rozpustná pojiva, jako je sodná sůl karboxymethylósy (CMC), poskytují ekologickou a nákladově efektivní výrobu akumulátorů. Dále pojivo CMC účinně zlepšuje elektrodový výkon sodíkových článků s elektrodou na bázi tvrdého uhlíku, kvůli tvorbě jednotné pasivační vrstvy na povrchu částic uhlíku. [14, 15]

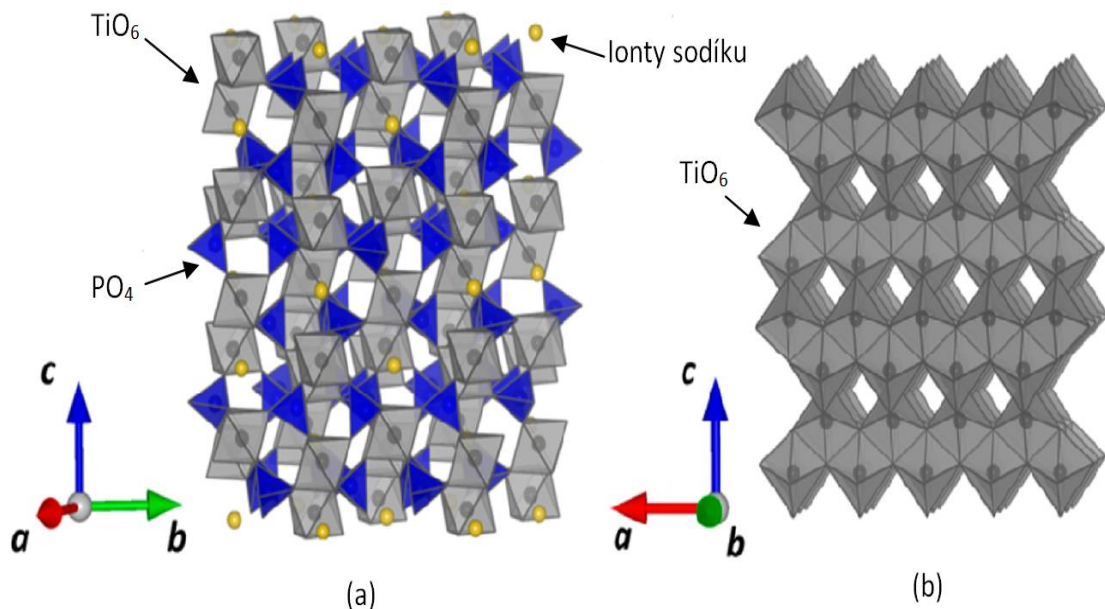
Výše bylo uvedeno, že rozpouštědla, elektrolytové soli, aditiva a pojiva velmi ovlivňují elektrodový výkon tvrdého uhlíku, případně i dalších elektrodových materiálů. Tyto rozdíly ve výkonu pochází z rozkladu elektrolytů a s tím spojené tvorby povrchového filmu, ideálně pasivačního. Pasivace hraje velkou roli při realizaci stabilních cyklů elektrodového materiálu s vysokou reverzibilitou. V současné době existuje mnoho poznatků o pasivaci pro záporné elektrody v lithium-iontových akumulátorech, takzvané pevné elektrolytové mezifázi (SEI = Solid Electrolyte Interphase). Vytvořením tenké stabilní vrstvy na povrchu materiálů na bázi uhlíku dojde k potlačení dalšího rozkladu elektrolytu. U alkalických kovů a kovů alkalických zemin je jejich povrch vždy pokryt touto povrchovou vrstvou. SEI má dvě základní funkce: 1) chránit přímý a volný kontakt mezi elektrodou a roztokem, 2) zajistit, aby elektrony neprocházely mezifází, a ta zůstala čistým kationovým vodičem. Hlavním problémem je ovšem neúplná pasivace povrchu ušlechtilých kovů a rozpouštění samotné pasivační vrstvy v sodíkovém systému. Rozpustnost elektrochemických produktů elektrolytů na bázi uhličitánových esterů je v sodíkovém systému mnohem větší než v systému lithiovém. To znamená, že sodík a uhlík s vloženými ionty sodíku trpí korozí, neboli chemickou oxidací, v důsledku nedostatečné pasivace, a tím pádem je elektrochemická reverzibilita mnohem menší než u lithia. [15]

3.4 Elektrodové materiály na bázi titanu

Titan (Ti) se nachází ve čtvrté skupině periodické tabulky prvků a řadí se tak mezi neušlechtilé kovy. Má ocelově šedý vzhled a disponuje velkou tvrdostí, křehkostí a mimořádnou odolností proti korozi. Na vzduchu je titan velmi stálý a společně s kyslíkem tvoří oxid titaničitý Ti_2O_3 a oxid titaničitý TiO_2 . Relativní atomová hmotnost titanu je $47,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, hustotu má $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a atomový poloměr 187 pm. Elektronegativita titanu je rovna 1,54. [25]

Sloučeniny na bázi titanu, zejména pak oxidy titanu jako například TiO_2 nebo lithiový titaničitan typu spinel ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{-O}_4$) byly velmi intenzivně studovány jako potenciální anodový materiál pro lithium-iontové akumulátory. Oproti tomu pro sodík byly nalezeny pouze dva druhy materiálů na bázi titanu, které jsou vhodné pro hoštění iontů sodíku. Jedním z těchto materiálů je $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ typu „nasicon“, který vykazuje velkou iontovou vodivost. Tento materiál je vyobrazen na obrázku 3.4(a). Druhým objeveným materiálem je TiS_2 (disulfid titanu). [14]

Nejnámější a v přírodě se vyskytující modifikací oxidu titaničitého je anatas oxidu titaničitého. Jedná se o čtverečný minerál, který je charakteristický protažením jednotlivých krystalů. Krystalická mřížka této modifikace je zobrazena na obrázku 3.4(b). Anatas TiO_2 dokáže reverzibilně ukládat přibližně 0,5 mol lithiových iontů na vzorec. I přes skutečnost, že difúzní bariéra pro ionty sodíku i lithia je podobně malá, anatas o rozměrech v řádech mikrometrů je elektrochemicky neaktivní pro sodíkové ionty. Zkrácením migrační délky pro interkalaci iontů sodíku do struktury anatasu byla dosažena reverzibilní kapacita více než $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, což odpovídá přibližně vložení 0,5 mol sodíku na vzorec, tedy stejně jako u lithia. V rozmezí od 0 do 2,0 V (vztaženo k redoxnímu páru Na/Na^+) i přes velkou plochu anatasu dochází k nízké Columbické účinnosti v počátečním cyklu, která dosahuje hodnoty přibližně 42 %. [15]

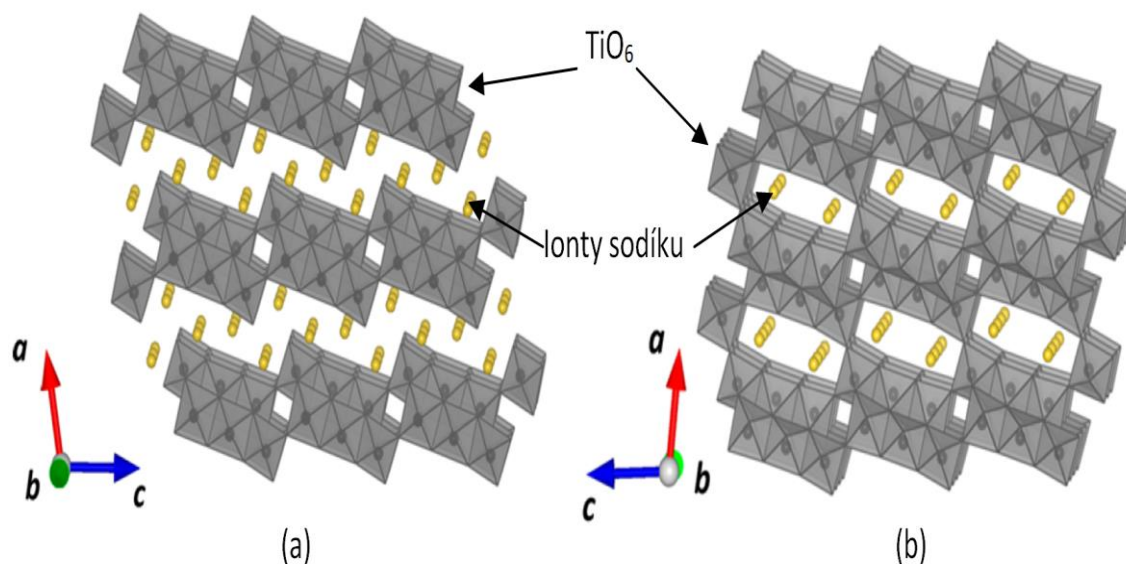


Obrázek 3.4 Vyobrazení krystalické mřížky: (a) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, (b) Anatas TiO_2 , ionty sodíku jsou reprezentovány žlutou kuličkou, TiO_6 pravidelným šedým osmistěnem a PO_4 pravidelným modrým čtyřstěnem. [15]

3.4.1 Sodné titanáty

Nedílnou součástí materiálů na bázi titanu jsou sodné titanáty. Všechny tyto sloučeniny jsou tvořeny oxidy sodíku (Na_2O) společně s oxidem titaničitým (TiO_2). Jako hostitelský materiál pro interkalaci sodíkových iontů byl převážně studován kompozit se základním vzorcem $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$. Po dosazení za $n = 3$ pak dostaneme $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (sodium metatitanate = metatitanát sodný), který je detailně zobrazen na obrázku 3.5(a). Základní jednotka je složena z dvourozměrných plátů $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$, které jsou tvořeny spojením hran osmistěnnů TiO_6 . Mezi tyto dvě vrstvy jsou pak umístěny ionty sodíku. Tento materiál má schopnost reverzibilně pojmout dva ionty sodíku na jednotku vzorce, což odpovídá 0,67 dílům sodíku na díl titanu s kapacitou 200 mA.h.g^{-1} při napěťové hladině kolem 0,3 V. Zásadním pokrokem pro oxidy s nízkým potenciálem by bylo snížení nevratné kapacity v počátečním cyklu a prodloužení životnosti jednotlivých cyklů. Pozorovaná velká nevratná kapacita v počátečním cyklu je spojena s rozkladem elektrolytu a procesem tvorby SEI na povrchu oxidu titaničitého. [14, 15]

Po dosazení za $n = 6$ do základního vzorce dostaneme $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Oproti předchozí variantě jednotka $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ sdílí každý roh osmistěnnu TiO_6 a tvoří tak strukturu ve tvaru tunelu. Struktura je schopna pojmout 0,85 mol sodíku na jednotku vzorce a poskytuje kapacitu více než 65 mA.h.g^{-1} při napěťové hladině kolem 0,8 V. Detailně je tato struktura zobrazena na obrázku 3.5(b) Kompozitní elektrody $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ s uhlíkovými přísadami vykazují stabilní cyklování a dobrý výkon, který lze použít pro 5000 cyklů při 20°C s minimálním poklesem kapacity. Nevýhodou tohoto materiálu je nižší hustota energie ve srovnání s vrstveným $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. [14, 15]



Obrázek 3.5 Vyobrazení krystalické mřížky: (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; ionty sodíku jsou reprezentovány žlutou kuličkou a TiO_6 pravidelným šedým osmistěnnem. [14]

PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ ANALYTICKÉ A MĚŘICÍ METODY

4.1 XRD analýza

XRD analýza (X-ray Powder Diffraction), neboli rentgenová prášková difrakce je rychlá analytická technika, která je primárně využívána pro fázovou identifikaci krystalického materiálu. Pomocí této metody jsme schopni určit absolutní strukturu molekul, to znamená polohu atomů, vazební délky a úhly v krystalové mřížce. Dále také můžeme měřit čistotu vzorku a stanovit rozměry jednotlivých částic. Před provedením analýzy je třeba analyzovaný materiál nejprve jemně rozemlet, homogenizovat a stanovit jeho průměrné objemové složení. [21]

Rentgenové difraktometry se skládají ze tří základních prvků: rentgenky (X-ray Tube), rentgenového detektoru a držáku vzorku. Rentgenové paprsky jsou generovány v katodě rentgenky zahříváním vlákna, které produkuje elektrony. Vyprodukované elektrony jsou směřovány k terčiku (targetu) a pomocí přiloženého napětí jsou urychleny. Pokud mají elektrony po dopadu na povrch terčiku dostatečnou energii, dojde k uvolnění elektronů z vnitřní slupky materiálu terčiku a tím k vytvoření charakteristického rentgenového spektra. Tyto vzniklé rentgenové paprsky jsou kolimovány (zaostřeny) a nasměrovány na analyzovaný vzorek. Analyzovaný vzorek společně s detektorem se otáčí a zaznamenává se intenzita odražených rentgenových paprsků od analyzovaného materiálu. [21]

4.2 Elektronová mikroskopie (SEM)

Skenování elektronovým mikroskopem, dále jen jako SEM (Scanning Electron Microscope), vytváří obraz povrchu vzorku pomocí skenování zaostřeným paprskem elektronů. Elektrony dopadající na analyzovaný vzorek interagují s atomy vzorku a dochází tak k produkci různých signálů, které obsahují informace o povrchové topologii a složení vzorku. SEM může dosahovat rozlišení přibližně jednoho nanometru. [22]

Mezi základní komponenty SEM patří: zdroj elektronového paprsku, sloupec s elektromagnetickými čočkami, kterým paprsek elektronů prochází, elektronový detektor, komora se vzorkem a v neposlední řadě počítač s monitorem, na kterém se zobrazí získaný obrázek. Princip činnosti spočívá ve vytvoření elektronového paprsku na horní straně sloupce. Následuje urychlení paprsku směrem dolů a jeho průchod přes sadu elektromagnetických čoček a otvorů, díky kterým je zaostřen na povrch analyzovaného materiálu. Poloha elektronového paprsku na povrchu vzorku je řízena skenovacími cívkami umístěnými nad objektivem. Pomocí těchto cívek je paprsek kontrolovaně vychylován a je možné s ním „cestovat“ po povrchu analyzovaného vzorku a vyobrazit tak celý jeho povrch. Celý proces probíhá při nízkém vakuu, to znamená že z komory se vzorkem i z celého sloupce s čočkami je pomocí kombinace pump odváděn vzduch. [22]

4.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie, dále jen jako CV (Cyclic Voltammetry), je druh potenciodynamického elektrochemického měření a řadí se mezi základní metody měření akumulátorů. Dále je možné ji využít při vývoji a optimalizaci elektrodových materiálů. Tato metoda je velmi výkonná a používá se zejména ke zkoumání oxidačních a redukčních procesů v měřených materiálech. Výstupem CV jsou takzvané voltamogramy, které zobrazují závislost protékajícího proudu elektrodou na jejím potenciálu.

Při CV je využíváno tříelektrodové zapojení, které je složeno z pracovní elektrody, pomocné elektrody a referenční elektrody. Celé měření lze rozdělit na dva základní děje a to dopředný (forward) a zpětný (reverse). Při dopředném ději je postupně zvyšován potenciál mezi pracovní a referenční elektrodou a to od počátečního (initial) potenciálu až ke zlomovému (vertex) potenciálu. Následně je od zlomového bodu potenciál postupně snižován až ke konečnému (final) potenciálu. Současně se změnou potenciálu se odečítá jeho proudová odezva, kde důležitý parametr je zejména rychlost změny potenciálu (scan rate), jelikož proudová odezva je lineárně závislá na rychlosti polarizace. Potenciál mezi elektrodami je nastaven pomocí potenciostatu, přičemž se mezi pracovní a pomocnou elektrodou nastavuje takový proud, aby mezi pracovní a referenční elektrodou byl námi požadovaný potenciál. Takovýmto způsobem můžeme realizovat jeden nebo více měřících cyklů. [19, 23]

4.4 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením, dále jen jako GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) je metoda, která simuluje nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem s možným napěťovým omezením v nabíjecí i vybíjecí části. Tato metoda je vhodná ke stanovení kapacity v ampérhodinách, stanovení měrné kapacity aktivního elektrodového materiálu v ampérhodinách a dodá nám představu o stabilitě nabíjecích a vybíjecích cyklů. Mezi hlavní parametry této metody patří velikost nabíjecího a vybíjecího proudu a potenciálové omezení, díky kterému určujeme velikost mezního napětí, kterého může měřený článek dosahovat. Vyhodnocení této metody může být buď v časové rovině, nebo pomocí nabíjecích a vybíjecích charakteristik. Při vyhodnocení v časové rovině je vyobrazena závislost napětí článku na čase. Oproti tomu při vyobrazení pomocí nabíjecích a vybíjecích charakteristik se do společného grafu zanesou závislosti dodaného nebo odebraného náboje na napětí článku. [24]

4.5 Proudová zatížitelnost

Proudová zatížitelnost, neboli Rate Capability, je měřicí metoda, která vychází z měření GCPL. Pomocí této procedury je simulováno reálné využití akumulátorů. V první řadě je akumulátor nabíjen konstantním proudem a následně vybíjen proudem o jiné velikosti než je proud nabíjecí. Podle zvoleného vybíjecího proudu vzhledem k proudu nabíjecímu můžeme proudovou zatížitelnost rozdělit na symetrickou a nesymetrickou. Při symetrické proudové zatížitelnosti je velikost nabíjecího

a vybíjecího proudu stejná. Oproti tomu při nesymetrické proudové zatížitelnosti je velikost nabíjecího a vybíjecího proudu rozdílná. Takovýchto nabíjecích a vybíjecích cyklů je během běžného měření provedeno několik. Aby došlo k simulaci reálného využití, je třeba provést několik cyklů s různou úrovní vybíjení. Při posledním cyklu je ovšem důležité nastavit stejné podmínky jako při cyklu prvním, aby bylo možné změřit stabilitu cyklů akumulátoru. Během vybíjení je velikost vybíjecího proudu nastavována hodnotami C. Tato hodnota nám udává rychlost vybíjení akumulátoru, tedy podle kapacity akumulátoru se určí vybíjecí proud potřebný k vybití akumulátoru za určitý čas. Je-li vybíjení rovné 1C, akumulátor se vybijí takovým proudem, aby celé vybíjení trvalo jednu hodinu. Nastavíme-li hodnotu 0,1C, vybíjení akumulátoru proběhne tak, aby byl akumulátor vybit za deset hodin. [12]

4.6 Coulombická účinnost

Měření Coulombické účinnosti, dále jen jako CE (Coulombic Efficiency), opět vychází z měření GCPL. Při tomto měření se zjišťuje kapacita, která byla do akumulátoru nabyta a kapacita, která byla z akumulátoru opětovně vybita. Z těchto dvou hodnot se následně vypočítá poměr mezi dosaženou nabíjecí kapacitou a vybíjecí kapacitou v každém cyklu. Z měření CE je možné sestavit vybíjecí charakteristiku akumulátoru, která vyobrazuje vybitou kapacitu za každý cyklus. Tyto charakteristiky slouží zejména k pozorování stability akumulátoru. [12]

5 SYNTÉZA SODNÉHO TITANÁTU

Syntéza sodných titanátů byla realizována metodou sol-gel, neboli přeměnou koloidní suspenze na gel o vysoké čistotě, ze kterého při vysokoteplotním žíhání vznikne oxidický materiál ve formě prášku. Základní prekurzory pro syntézu sodného titanátu byly stanoveny na základě doporučené literatury a konzultace s vedoucím práce. Níže jsou uvedeny tři látky, ze kterých byl sodný titanát připraven. V tabulce číslo 5.1 jsou pak uvedeny základní údaje o těchto použitých látkách. Kompletní katalogové listy těchto použitých látek jsou uvedeny v přílohách.

- Absolutní ethanol p.a. (CH₃CH₂OH).....Příloha A
- Ti(IV)-ISOPropoxid..... (C₁₂H₂₈O₄Ti).....Příloha B
- Uhličitan sodný (Na₂CO₃).....Příloha C

Tabulka 5.1: Základní vlastnosti použitých materiálů. [20]

Materiál	Vzorec	Hustota [g.cm ⁻³]	Molární hmotnost [g.mol ⁻¹]	Bod varu [°C]
Absolutní ethanol p. a.	CH ₃ CH ₂ OH	0,789	46,07	78,3
Uhličitan sodný	Na ₂ CO ₃	2,54	105,99	1600
Ti(IV)-ISOPropoxid	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	0,937	284,21	232

Při syntéze jsme vycházeli z následujícího postupu přípravy:

1. Do kuželové baňky (dle Erlenmeyera) za pomoci pipety odměřit 30 ml ethanolu.
2. Umístit baňku na „hot-plate“, nastavit teplotu 90 °C a rychlost míchání v rozmezí 120-250 ot.min⁻¹. Následně 15 min vyčkat na ohřátí ethanolu.
3. Pomocí pipety přidat do baňky 3,3 ml Ti-ISOPropoxidu a vyčkat dalších 15 min.
4. Odvážit 1,98 g uhličitanu sodného a přidat do baňky. Vyčkat 60 min na zreagování jednotlivých látek.
5. Vzniklou látku přelit do žíhací misky a umístit do vakuové pece.
6. Na peci nastavit následující parametry: teplota 800 °C, doba 5 hodin (300 min), růst teploty 3 °C.min⁻¹, vzduchová atmosféra.

5.1 Výpočet teoretické kapacity sodných titanátů

Pro výpočet teoretické kapacity je možné použít vzorec (1), který je odvozený z druhého Faradayova zákona. Faradayovu konstantu je možné vypočítat podle vzorce (2) součinem Avogadrovy konstanty s nábojem elementárního náboje.

Výpočet teoretické kapacity:

$$Q = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M_W} [mA \cdot h \cdot g^{-1}] \quad (1)$$

kde: n počet elektronů připadajících na jednu částici
 F Faradayova konstanta [96 485,33 C.mol⁻¹]
 M_W molární hmotnost [kg.mol⁻¹]

Výpočet Faradayovy konstanty:

$$F = q \cdot N_A [C \cdot mol^{-1}] \quad (2)$$

Kde: q náboj elementárního náboje [$1,602 \cdot 10^{-19} C$]

N_A Avogadrova konstanta [$6,0221415 \cdot 10^{23} mol^{-1}$]

Molární hmotnost sodíku (Na) je $22,99 g \cdot mol^{-1}$, titanu (Ti) $47,87 g \cdot mol^{-1}$ a kyslíku (O) $16,00 g \cdot mol^{-1}$. Výsledná molární hmotnost sloučeniny $Na_2Ti_3O_7$ je tedy po vynásobení těchto molárních hmotností počtem atomů rovna $301,58 g \cdot mol^{-1}$. Výsledná molární hmotnost sloučeniny $Na_2Ti_6O_{13}$ je pak $541,17 g \cdot mol^{-1}$. Ze vzorce (3) zjistíme počet elektronů připadajících na jednu částici ve sloučenině $Na_2Ti_3O_7$.

$$Na_xTi_3O_7 \rightleftharpoons (x - 2) \cdot Na^+ + (x - 2) \cdot e + Na_2Ti_3O_7 \quad (3)$$

Uvažujeme různé stechiometrické poměry. Dosadíme-li $x = 3$, dostaneme počet elektronů roven 1. Teoretická kapacita vyjde $88,85 mA \cdot h \cdot g^{-1}$. Po dosazení $x = 4$ dostaneme počet elektronů roven 2 a teoretickou kapacitu o hodnotě $177,69 mA \cdot h \cdot g^{-1}$. Dosadíme-li $x = 5$, dostaneme počet elektronů roven 3 a teoretickou kapacitu o hodnotě $266,54 mA \cdot h \cdot g^{-1}$. Pro sloučeninu $Na_2Ti_6O_{13}$ je postup obdobný, pouze vycházíme ze vzorce (4).

$$Na_xTi_6O_{13} \rightleftharpoons (x - 2) \cdot Na^+ + (x - 2) \cdot e + Na_2Ti_6O_{13} \quad (4)$$

Opět za x budeme dosazovat čísla 3, 4 a 5. Počet elektronů bude tedy stejný jako v předchozí variantě, akorát dosadíme vypočtenou molární hmotnost pro tuto sloučeninu. Výsledná teoretická kapacita po dosazení $x = 3$ je rovna $49,51 mA \cdot h \cdot g^{-1}$, dosazením $x = 4$ je teoretická kapacita rovna $99,02 mA \cdot h \cdot g^{-1}$ a dosazením $x = 5$ dosahuje teoretická kapacita hodnoty $148,53 mA \cdot h \cdot g^{-1}$. Na první pohled je patrné, že sloučenina $Na_2Ti_6O_{13}$ dosahuje mnohem menších hodnot teoretické kapacity než sloučenina $Na_2Ti_3O_7$. Pro lepší přehlednost jsou vypočtené hodnoty teoretické kapacity uvedeny v tabulce číslo 5.2.

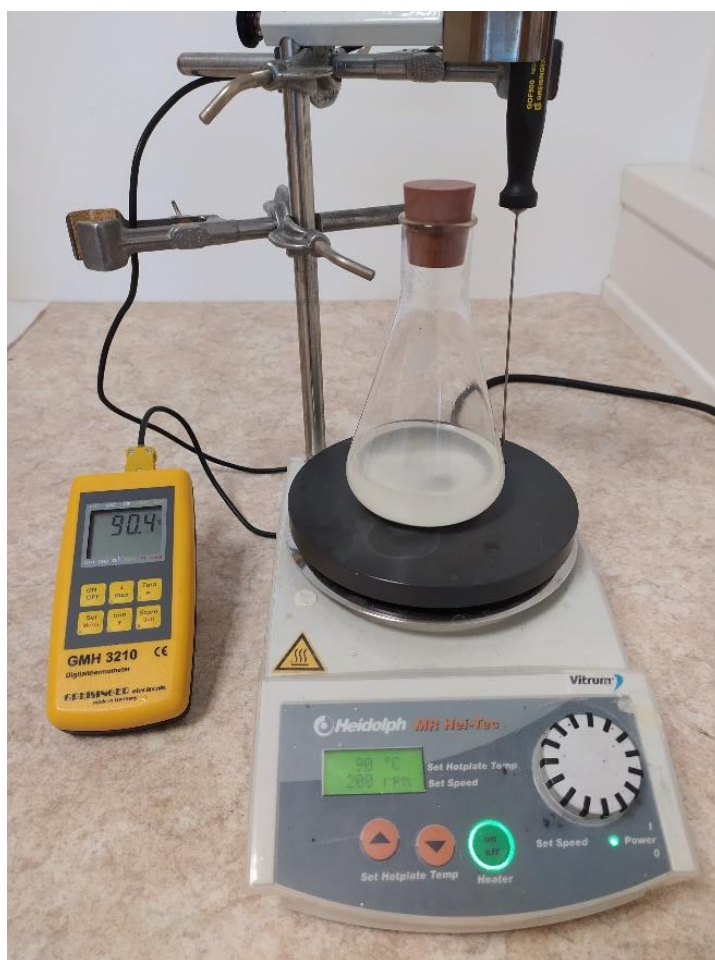
Tabulka 5.2: Teoretická kapacita $Na_2Ti_3O_7$ a $Na_2Ti_6O_{13}$ pro různé počty elektronů n .

$x [-]$	$n [-]$	Q pro $Na_2Ti_3O_7 [mA \cdot h \cdot g^{-1}]$	Q pro $Na_2Ti_6O_{13} [mA \cdot h \cdot g^{-1}]$
3	1	88,85	49,51
4	2	177,69	99,02
5	3	266,54	148,53

Vzhledem k relativně nízké teoretické kapacitě a tedy i energetické hustotě sodných titanátů je naším hlavním cílem práce připravit titanát s co největší energetickou hustotou energie. Tedy dle výše uvedených výpočtů se budeme snažit dosáhnout spíše $Na_2Ti_3O_7$ nežli $Na_2Ti_6O_{12}$ a podobných sloučenin. Důvodem tohoto cíle je fakt, že energetická hustota je jednou ze základních slabostí výsledného článku, a tudíž jí chceme co největší.

5.2 Syntéza jednotlivých vzorků sodných titanátů

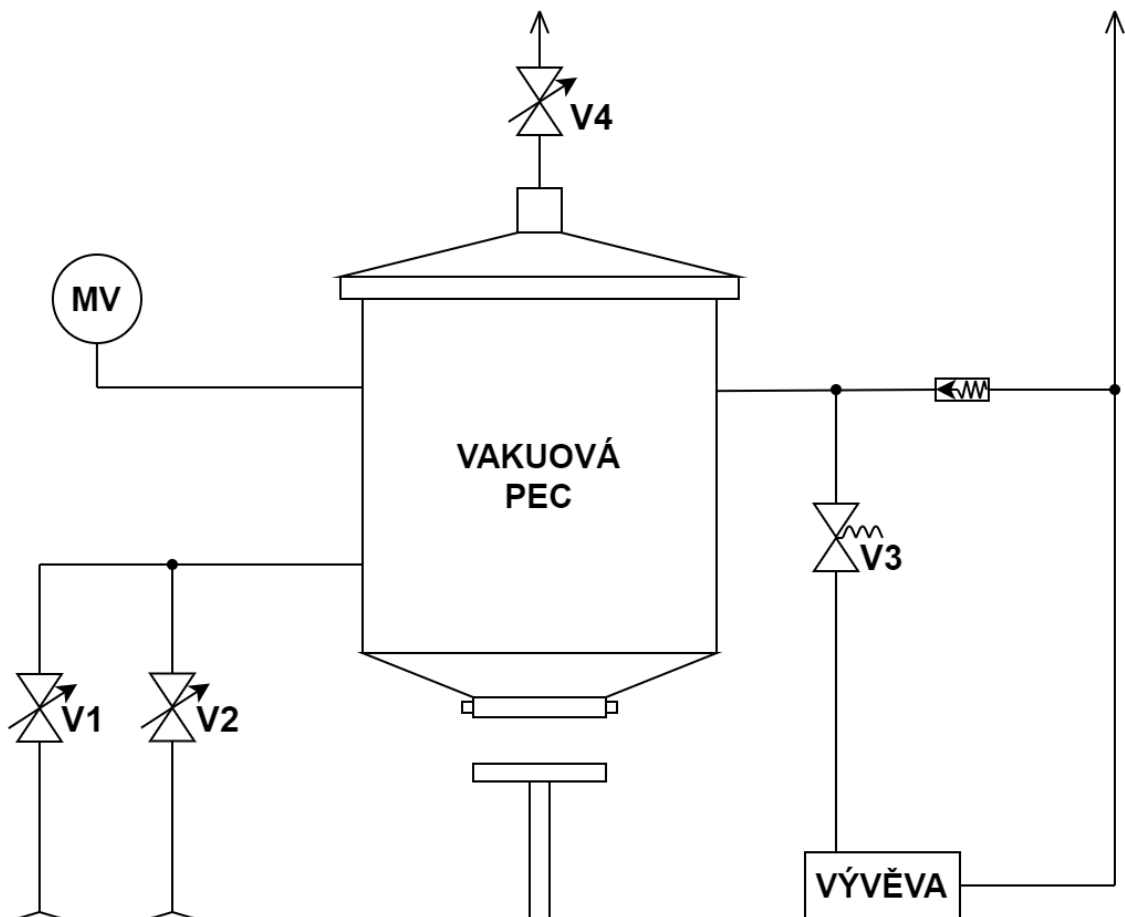
Při syntéze bylo namícháno hned několik vzorků, jejichž příprava vycházela z výše uvedeného postupu. Pro připravované vzorky byly zvoleny různé poměry základních látek za účelem dosažení nejen co největšího procentuálního zastoupení fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ve výsledném materiálu, ale také určení množství koloidní suspenze, které se v laboratorní peci spolehlivě vypálí s dostatečnou čistotou. Dále byly poměry látek voleny tak, abychom z vypalované suspenze získali co největší objem oxidického materiálu ve formě prášku. Připravovaný titanát by měl být prášek se sněhově bílou barvou. Na základě této informace bylo tedy možné hned na první pohled určit, jestli vzorek neobsahuje větší množství uhlíku a dosahuje tak požadované čistoty. Z tohoto důvodu je u jednotlivých vzorků uvedena jejich barva po výpalu. Na obrázku číslo 5.1 je zobrazeno pracoviště, na kterém byly jednotlivé vzorky sodných titanátů připravovány.



Obrázek 5.1: Pracoviště pro přípravu sodných titanátů.

Jak je možné vidět na obrázku číslo 5.1, tak pracoviště pro přípravu sodných titanátů je složeno z hot-platu, na kterém se nastavuje požadovaná teplota a rychlost otáčení míchadla (v našem případě 90 °C a 120-250 ot.min⁻¹), dále z teploměru pro kontrolní měření teploty na hot-platu, stojanu pro uchycení teplotního čidla teploměru a z kuželové baňky s míchadlem a špuntem.

Připravené vzorky byly vypalovány v elevátorové vakuové peci (vacuum oven) od společnosti CLASIC. Konceptní schéma této pece je uvedeno na obrázku 5.2. V tomto schématu jsou vyobrazeny ventily V1, V2 a V4, které byly při výpalu používány. Dále je zde uveden okruh pro odčerpání vzduchu z pece a manovakuometr pro zobrazení úrovně vakua. Tyto komponenty ovšem při našem vypalování nebyly použity, jelikož výpal probíhal pouze ve vzduchové atmosféře.



Obrázek 5.2: Konceptní schéma vakuové pece. [převzato ze štítku pece]

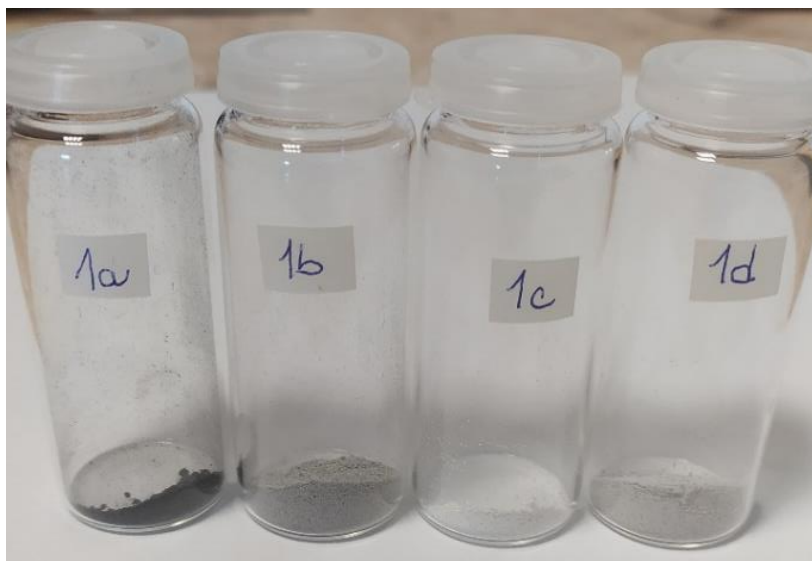
5.2.1 Vzorky 1a, 1b, 1c, 1d

Pro tyto vzorky bylo vyzkoušeno trojnásobné množství látek uvedených v základním postupu přípravy za účelem zvětšení množství sodného titanátu během jednoho výpalu. Bylo tedy použito:

- 90 ml absolutního ethanolu p. a.,
- 9,9 ml Ti-ISOPropoxidu,
- 5,94 g uhličitanu sodného.

Parametry vakuové pece zůstaly stejné jako v základním postupu přípravy, tedy teplota 800 °C, po dobu 300 min s růstem 3 °C.min⁻¹ a na vzduchové atmosféře. Při výpalu byl otevřen ventil V1 pro přísun vzduchu a ventil V4 pro jeho odvod (vznik komínového efektu). Toto nastavení pece bylo použito i u všech následujících vzorků.

Po smíchání všech výše uvedených látek nedošlo k úplnému zreagování uhličitanu sodného s Ti-ISOPropoxidem a ethanolem. Z tohoto důvodu zůstalo na dně banky určité množství uhličitanu sodného v práškové podobě. Zbytek látek spolu zreagoval a vytvořil mléčně bílou suspenzi. Tento vzorek byl rozdělen do třech keramických žíhacích misek. Do dvou misek se dala samotná suspenze a do jedné misky se dala suspenze společně s nezreagovaným uhličitanem sodným. Během žíhání v peci došlo k přeměně suspenze na práškový materiál s velkou hrubostí. Vzhledem k velkému množství vypalovaného materiálu však nedošlo k dokonalé sintraci a všechny vzorky tak měly černou barvu. Z jedné žíhací misky do které byla umístěna samotná kapalina bylo odebráno poloviční množství vzniklého práškového materiálu. To samé se provedlo i s žíhací miskou obsahující kapalinu a nezreagovaný uhličitan sodný. Žíhací misky s druhou polovinou vzorků se umístili opět do vakuové pece a byly podrobeny druhému výpalu o stejných parametrech. Všechny čtyři vzorky byly rozemlety v achátové misce s pestíkem a umístěny do vialek. Nejlepšího výsledku dosáhl vzorek 1c, který měl po druhém výpalu požadovanou bílou barvu a tím pádem se dala očekávat i požadovaná čistota. Z tohoto míchání byly tedy získány čtyři vzorky, které jsou zobrazeny na obrázku 5.3.



Obrázek 5.3: Zobrazení vzorků 1a, 1b, 1c, 1d a vliv na obsah uhlíku (barvu) po prvním a druhém výpalu.

- Vzorek 1a..... samotná suspenze, první výpal
- Vzorek 1b..... samotná suspenze + nezreagovaný uhličitan sodný, první výpal
- Vzorek 1c..... samotná suspenze, druhý výpal
- Vzorek 1d..... samotná suspenze + nezreagovaný uhličitan sodný, druhý výpal

5.2.2 Vzorek 2a

Pro tento vzorek bylo zvoleno stejné množství použitých látek jako v základním postupu, jelikož bylo nutné ověřit kvalitu výpalu při menším množství žíhaného materiálu. Bylo tedy použito:

- 30 ml absolutního ethanolu p. a.,
- 3,3 ml Ti-ISOPropoxidu,
- 1,98 g uhličitanu sodného.

Nastavované parametry vakuové pece zůstaly stejné. Při míchání opět nedošlo k úplnému zreagování uhličitanu sodného a na dně baňky tak zůstalo určité množství jako u prvních vzorků. Ovšem po zkušenosti z předchozího míchání již nezreagovaný uhličitan sodný do žíhací misky nebyl přidán, jelikož to mělo zásadní vliv na čistotu výsledného materiálu. Po výpalu došlo k dokonalému spálení uhlíku a výsledný vzorek tak byl ve formě čistě bílého prášku jako v případě vzorku 1c. Vzorek byl po výpalu rozemlet v achátové misce a umístěn do vialky.

5.2.3 Vzorek 3a

Pro tento vzorek byl vyzkoušen původní objemu ethanolu, ale bylo vyzkoušeno trojnásobné množství uhličitanu sodného a Ti-ISOPropoxidu. Účelem tohoto vzorku bylo zjistit, jestli větší koncentrace roztoku bude mít vliv na výsledné množství požadovaného sodného titanátu. Celkem tedy bylo použito:

- 30 ml absolutního ethanolu p. a.,
- 9,9 ml Ti-ISOPropoxidu,
- 5,94 g uhličitanu sodného.

Nastavení parametrů vakuové pece zůstalo stejné jako u předchozího vzorku. Při výpalu ovšem došlo k nedokonalému spálení uhlíku, a tak výsledný práškový materiál nedosáhl takové čistoty jako vzorek 2a, jak je možné vidět na obrázku číslo 5.4. Celkové množství sodného titanátu bylo trochu větší než v případě vzorku 2a, což mohlo být způsobeno pouze přítomností zbytků uhlíku.

5.2.4 Vzorek 4a

Pro tento vzorek bylo zachováno nejen původní množství ethanolu, ale i množství uhličitanu sodného. Množství Ti-ISOPropoxidu bylo ovšem trojnásobné a to za účelem zredukování množství nezreagovaného uhličitanu sodného po smíchání všech látek. Bylo tedy použito:

- 30 ml absolutního ethanolu p. a.,
- 9,9 ml Ti-ISOPropoxidu,
- 1,98 g uhličitanu sodného.

Nastavované parametry pece zůstaly opět stejné. Množství nezreagovaného uhličitanu sodného po smíchání všech látek bylo menší než v případě předchozích vzorků, ovšem pořád byl přítomen. Po výpalu byl vzorek v podobě čistě bílého prášku jako tomu bylo u vzorku 1c. Vzorek 4a byl společně se vzorky 1c, 2a a 3a podroben XRD analýze, jejíž vyhodnocení je uvedeno v kapitole č. 6. Z výsledků XRD analýzy bylo zjištěno, že tento zvolený poměr látek měl ze všech zkoušených poměrů nejspokojivější výsledek a tak byl opakovaně použit pro syntézu většího množství sodného titanátu pro následnou výrobu elektrody.

5.2.5 Vzorek 5a

Tento vzorek vychází z ověřených poměrů pro vzorek 4a, jelikož při XRD analýze dosahoval nejspokojivějších výsledků. Účelem tohoto vzorku bylo zvětšení výsledného množství sodného titanátu. Všechny látky byly přidány v dvojnásobném množství než v případě vzorku 4a. Bylo tedy použito:

- 60 ml absolutního ethanolu p. a.,
- 19,8 ml Ti-ISOPropoxidu,
- 3,96 g uhličitanu sodného.

Po výpalu ovšem došlo k velmi nedokonalému spálení uhlíku a výsledný vzorek tak měl černou barvu a dosahoval velmi nízké čistoty. Bylo tedy ověřeno, že pro efektivní spalování v dostupné laboratorní peci je nutno vypalovat pouze menší množství materiálu (pouze jednu žíhací misku naráz), jelikož při větším objemu nedojde k úplnému spálení a výsledný materiál tak nedosahuje požadované čistoty.

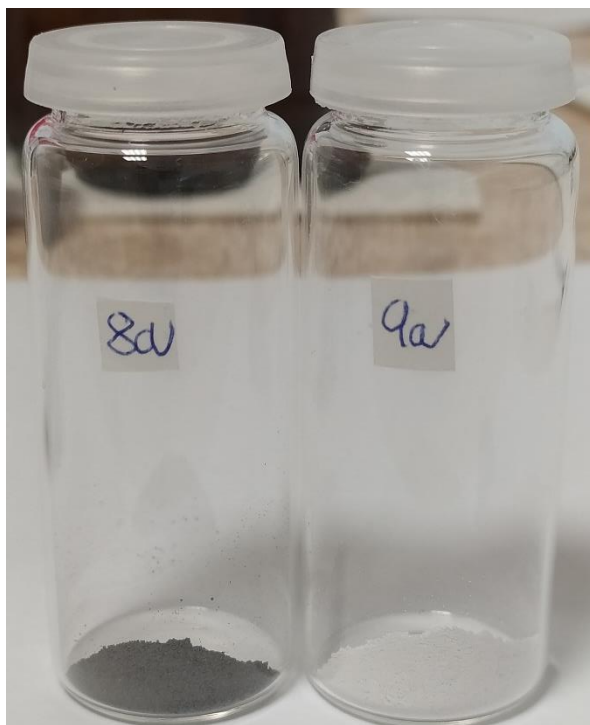
5.2.6 Vzorky 6a, 7a, 8a

Tyto vzorky byly připraveny stejně jako ověřený vzorek 4a za účelem přípravy většího množství sodného titanátu. Pro každý vzorek se opakoval výrobní proces stejně jako tomu bylo u vzorku 4a. Byl použit stejný poměr látek i stejné parametry pece. Po výpalu ovšem nedošlo k dokonalému spálení uhlíku a výsledný práškový vzorek měl světle šedou barvu a tím pádem se dá očekávat i nedokonalá čistota vzorku pro naše pozdější využití. Po prokonzultování tohoto výsledku s vedoucím práce bylo ovšem zjištěno, že na námi využívané peci bylo vyměněno těsnění, což mělo za následek lepší utěsnění samotné komory pece a tím pádem menší přísun vzduchu k vypalovaným vzorkům. Z tohoto důvodu nebyl vzorek spolehlivě vypálen a bylo nutné provést určité změny ve výrobním procesu, které jsou uvedeny u následujícího vzorku.

5.2.7 Vzorek 9a

Složení tohoto vzorku bylo stejné jako u ověřeného vzorku 4a. Změna nastala pouze u procesu výpalu, jelikož u předchozích variant nedocházelo k dokonalé sintraci vlivem dobré těsnosti pece, a tím pádem menšímu přísunu vzduchu. Pro zlepšení kvality výpalu byla od vakuové pece odpojena hadička pro přívod speciálních ochranných plynů, které pro naše účely nebyly využívány. Ventil V2 tak mohl zůstat otevřen a zajistit přívod většího množství vzduchu. Dalším krokem ke zlepšení výpalu bylo nedokonalé uzavření pece, které bylo realizováno neúplným zasunutím elevátorového pístu do komory pece, čímž vznikla mezi pístem a pecí malá mezera, která zapříčinila zlepšení přísunu vzduchu do komory pece. Nastavované parametry vakuové pece zůstaly nezměněny, tedy teplota 800 °C po dobu 300 min s nárůstem teploty 3 °C.min⁻¹.

Po ukončení výpalu již došlo k dokonalé sintraci a výsledný vzorek měl čistě bílou barvu. Po odebrání vypáleného vzorku byl materiál rozemlet v achátové misce s pestíkem, umístěn do vialky a jeho část byla předána k SEM analýze, jejíž výsledek je zobrazen v kapitole 5.4. Tímto způsobem byly realizovány celkem čtyři vzorky pro vytvoření dostatečného množství sodného titanátu. Jednotlivé vzorky dosahovaly hmotnosti v rozmezí od 0,32 g do 0,36 g. Celkem tedy bylo touto cestou připraveno přibližně 1,38 g sodného titanátu. Na obrázku 5.4 je uvedeno porovnání vzorku 9a se vzorkem 8a (6a a 7a vypadali stejně). Na tomto obrázku je možné vidět vliv otevření obou ventilů a nedokonalého uzavření pece na výslednou sintraci.



Obrázek 5.4: Vliv přísunu vzduchu na sintraci vzorku 8a a 9a.

5.3 Shrnutí připravených vzorků

V tabulce číslo 5.3 je pro jednotlivé vzorky uvedeno množství použitého absolutního ethanolu p. a., Ti-ISOPropoxidu a uhličitanu sodného. Dále je zde uveden údaj o výsledném počtu žihacích misek, které se vkládaly do vakuové pece, a výsledná barva práškového vzorku po výpalu.

Tabulka 5.3: Množství použitých látek pro jednotlivé vzorky včetně výsledného počtu žihacích misek a výsledné barvy vzorku po výpalu.

Označení vzorku	Absolutní ethanol p. a. [ml]	Ti-ISO Propoxid [ml]	Uhličitan sodný [g]	Počet žihacích misek [ks]	Barva vzorku po výpalu
1a, b, c, d	90	9,9	5,94	3	×*
2a	30	3,3	1,98	1	Čistě bílá
3a	30	9,9	5,94	1	Světle šedá
4a	30	9,9	1,98	1	Čistě bílá
5a	60	19,8	3,96	2	Černá
6a, 7a, 8a	30	9,9	1,98	1	Tmavě šedá
9a	30	9,9	1,98	1	Čistě bílá

Poznámka:

* Pro vzorek 1a, b, c, d není v tabulce uvedena barva, jelikož se pro jednotlivé typy lišila. Vzorky 1a a 1b byly vypalovány pouze jednou, vzorky 1c a 1d byly vypalovány dvakrát. Vzorek 1a měl černou barvu, vzorek 1b tmavě šedou barvu, vzorek 1c čistě bílou barvu a vzorek 1d měl světle šedou barvu.

5.4 Mletí připraveného vzorku

Pro mletí připraveného sodného titanátu byl využit planetární mikromlýn od společnosti FRITSCH (řada pulverisette 7). Nastavením jednotlivých parametrů a seznámením s obsluhou planetárního mlýna nás provedl Ing. Tomáš Kazda, Ph.D. Pro mletí byly zvoleny ocelové kuličky s průměrem 10 mm. Celkem bylo použito kuliček pět, jelikož pro spolehlivé mletí musí být jejich celková hmotnost přibližně v poměru 1:20 s hmotností mletého vzorku (jedna kulička 4 g, vzorek přibližně 1,4 g). Ocelové kuličky byly společně se sodným titanátem umístěny do mlecí misky. Na obrázku 5.5 je zobrazeno pracoviště s planetárním mlýnem a mlecí miska s ocelovými kuličkami a vzorkem určeným k mletí.



Obrázek 5.5: Pracoviště s planetárním mlýnem – vlevo, mlecí miska s ocelovými kuličkami a vzorkem – vpravo.

Mlecí miska s ocelovými kuličkami a sodným titanátem byla následně zvážena kvůli zjištění hmotnosti potřebného protizávaží. Následně bylo zváženo i samotné protizávaží, jehož hmotnost byla pomocí ocelových kroužků, které jsou zobrazeny na obrázku 5.5, dorovnána na obdobnou hmotnost jako mlecí miska. Rozdíl hmotnosti protizávaží a mlecí misky musí být v rozmezí ± 12 g. Po vyrovnání hmotností byla mlecí miska umístěna na pozici 1 v planetárním mlýnu a protizávaží na pozici 2. Vše bylo dle instrukcí důkladně upevněno. Po upevnění byl planetární mlýn uzavřen a byly na něm nastaveny následující parametry:

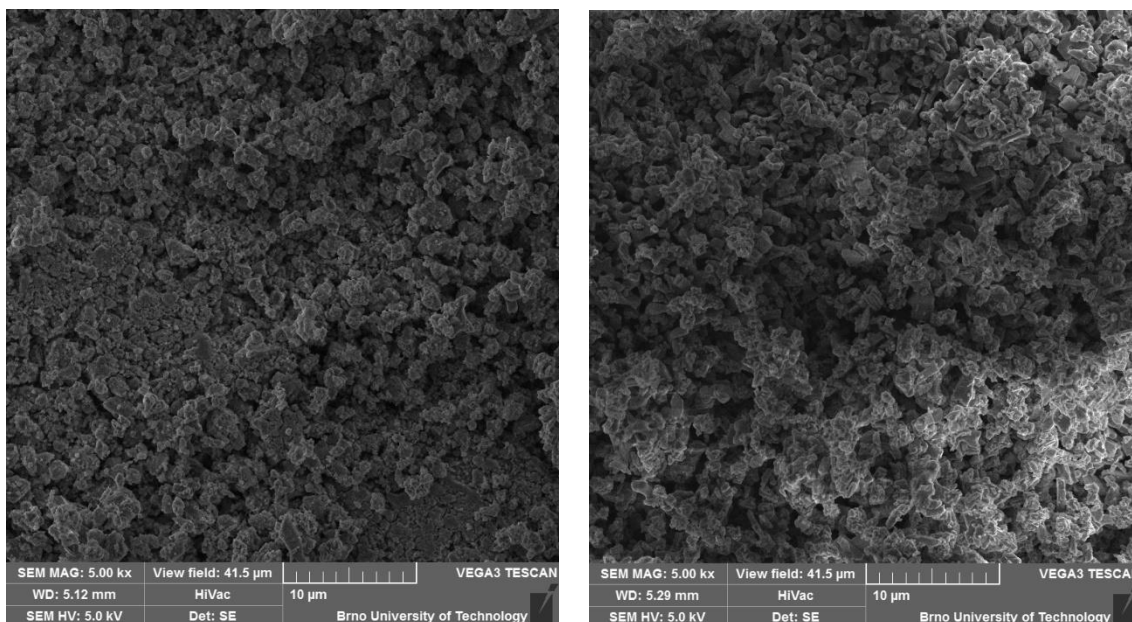
- rychlost (speed).....250 ot.min⁻¹,
- časovač (timer).....2 min,
- pauza (pause)0 min,
- cykly (cycles).....0,
- zvrát (reverse)off.

Pro první mletí byla zvolena nižší rychlost (250 ot.min⁻¹), jelikož při suchém mletí by při vyšších rychlostech mohlo dojít k udusání materiálu, a tím k možnému znehodnocení celého vzorku. Po ukončení prvního cyklu mletí byl tedy vzorek zkontrolován, jestli k udusání nedošlo a následně byl proveden ještě jeden cyklus mletí, ovšem s rychlostí 300 ot.min⁻¹ po dobu 1 min. Když bylo mletí dokončeno, vzorek byl vyjmut z mlecí misky, umístěn do vialky a předán k SEM analýze, jejíž vyhodnocení je uvedeno v následující kapitole.

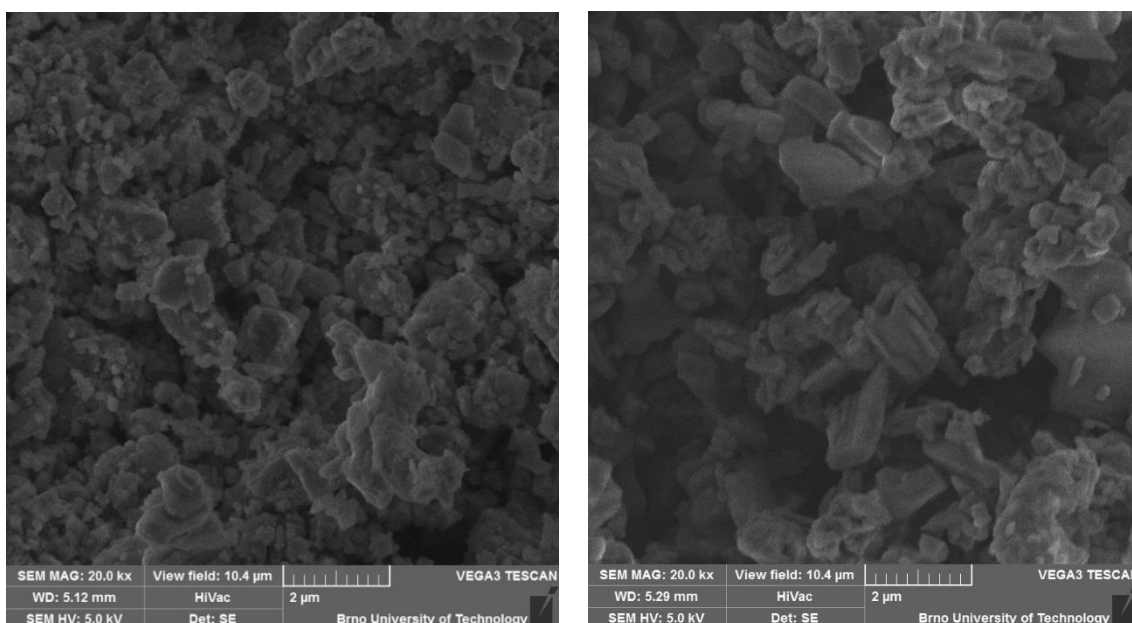
6 SEM ANALÝZA VZORKŮ

6.1 Snímky ze SEM analýzy

Na obrázku 5.6 jsou uvedeny výsledky SEM analýzy vzorku 9a před a po rozemletí, které jsou zvětšeny 5 000x. Na obrázku 5.7 jsou pak uvedeny výsledky SEM analýzy vzorku 9a opět před a po rozemletí, které jsou zvětšeny 20 000x.



Obrázek 6.5.1: Zobrazení výsledků SEM analýzy pro vzorek 9a před rozemletím (vlevo) a po rozemletí (vpravo). Zvětšeno 5 000x.



Obrázek 6.6.2: Zobrazení výsledků SEM analýzy pro vzorek 9a před rozemletím (vlevo) a po rozemletí (vpravo). Zvětšeno 20 000x.

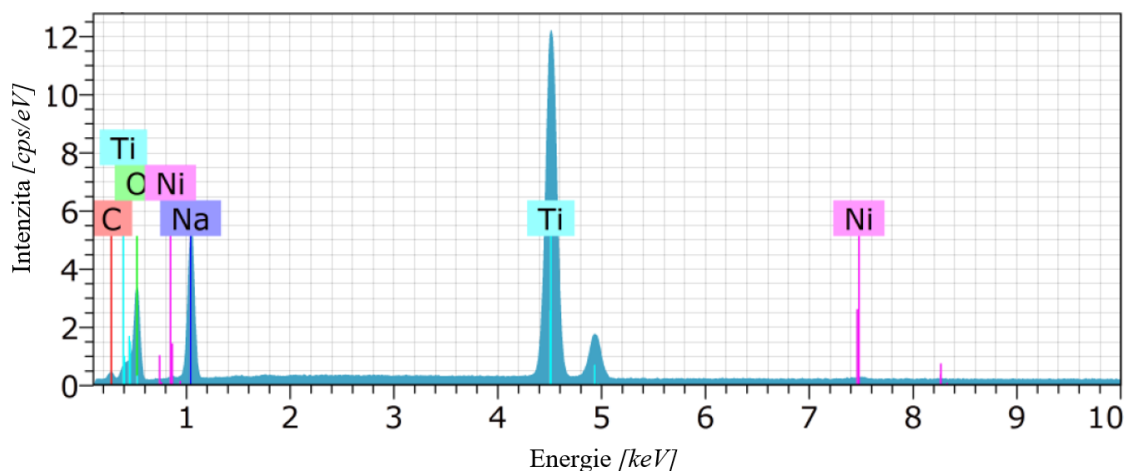
Jak je na obrázcích 6.1 a 6.2 možné vidět, tak částičky sodného titanátu se po namletí v planetárním mlýnu zdají být větší než před procesem mletí. Toto může být způsobeno částečným udusáním materiálu během mletí, které je zmíněno v předchozí kapitole. Z toho vyplývá, že sodný titanát bude v budoucnu vhodnější podrobit pouze jednomu cyklu mletí, aby bylo zabráněno případnému udusání materiálu.

6.2 SEM prvková analýza

Při SEM analýze byla zároveň provedena SEM prvková analýza, ze které bylo zjištěno zastoupení jednotlivých prvků v připraveném vzorku 9a. Tato analýza byla pro porovnání provedena na nemletém i mletém vzorku.

6.2.1 Nemletý vzorek 9a

Na obrázku 6.3 je zobrazeno spektrum ze SEM prvkové analýzy nemletého vzorku 9a. Spektrum zobrazuje zastoupení jednotlivých prvků. Dále je v tabulce 6.1 zobrazeno zastoupení jednotlivých prvků v hmotnostních a atomových procentech. Při této analýze došlo k určitému chybovému parametru, jelikož je zde přítomen nikl, který by ve sloučenině být neměl. Jeho zastoupení je ovšem velmi malé, tudíž se jedná pouze o určitou nepřesnost při analýze. V příloze D je uveden záznam ze SEM analýzy.



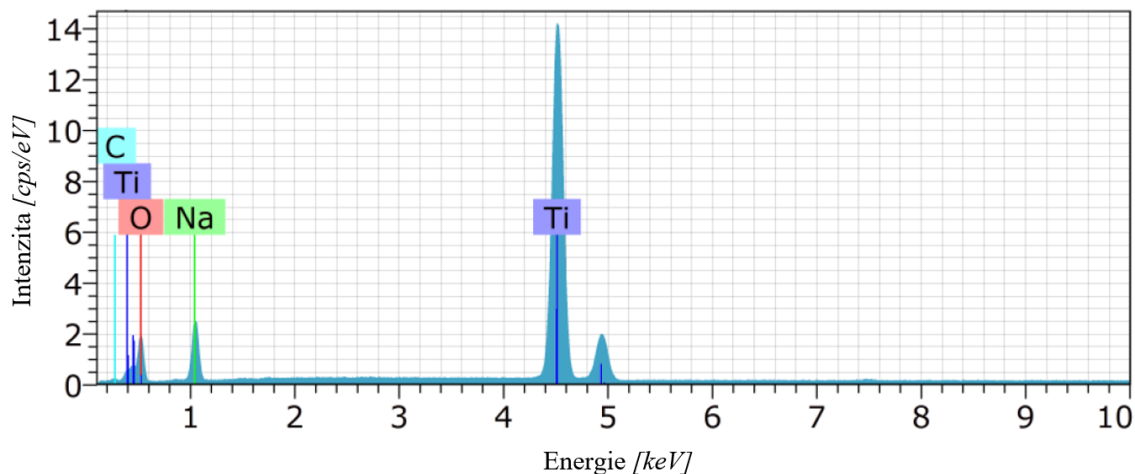
Obrázek 6.3: SEM prvková analýza nemletého vzorku 9a.

Tabulka 6.1: Zastoupení jednotlivých prvků v hmotnostních a atomových procentech.

Prvek	Značka	Zastoupení [hm. %]	Zastoupení [at. %]
Kyslík	O	44,89	59,59
Sodík	Na	16,66	15,39
Titan	Ti	29,15	12,93
Uhlík	C	6,21	10,98
Nikl	Ni	3,09	1,12
	Celkem	100,00	100,00

6.2.2 Mletý vzorek 9a

Na obrázku 6.4 je zobrazeno spektrum ze SEM prvkové analýzy mletého vzorku 9a. Spektrum zobrazuje zastoupení jednotlivých prvků. Dále je v tabulce 6.2 zobrazeno zastoupení jednotlivých prvků v hmotnostních a atomových procentech. V příloze E je uveden záznam ze SEM analýzy.



Obrázek 6.4: SEM prvková analýza mletého vzorku 9a.

Tabulka 6.2: Zastoupení jednotlivých prvků v hmotnostních a atomových procentech

Prvek	Značka	Zastoupení [hm.%]	Zastoupení [at.%]
Kyslík	O	42,49	60,61
Sodík	Na	12,52	12,43
Titan	Ti	41,11	19,59
Uhlík	C	3,88	7,37
	Celkem	100,00	100,00

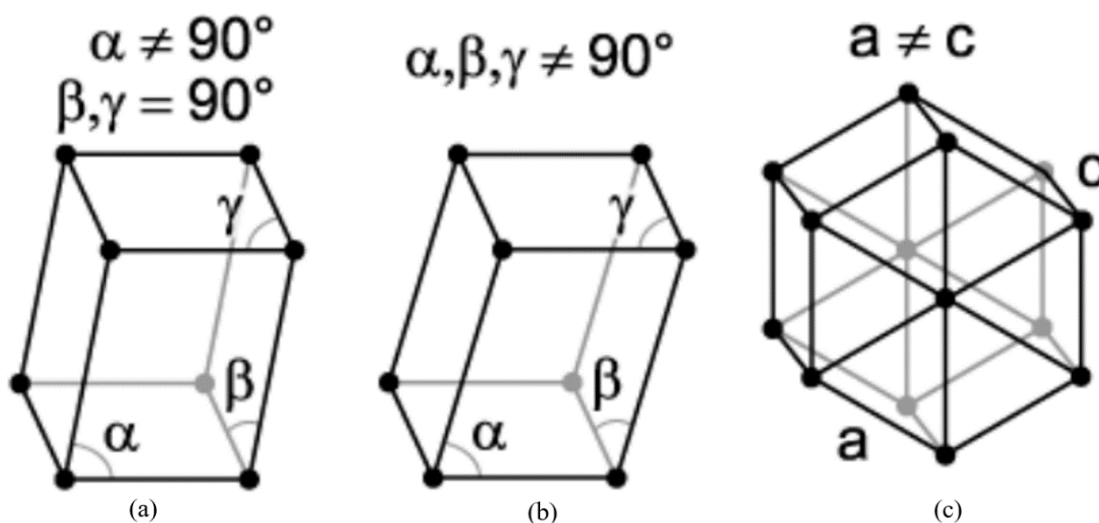
7 XRD ANALÝZA VZORKŮ

XRD analýza byla provedena pouze na vzorcích 1c, 2a, 3a a 4a. Důvodem výběru těchto vzorků byla skutečnost, že na rozdíl od ostatních měly tyto vzorky čistě bílou barvu, a tudíž se v nich dal předpokládat i velký obsah sodných titanátů. Před samotnou analýzou bylo třeba vzorky důkladně rozemlet na jemný prášek, a to za pomoci achátové misky s pestíkem. Rozemleté vzorky byly následně umístěny do vialek s popisem vzorku a následně předány k analyzování. Tato analýza byla realizována panem Ing. Ladislavem Chladilem, Ph.D.

V tabulce číslo 7.1 je uveden vzorec fáze a její procentuální zastoupení v molárních procentech pro jednotlivé vzorky. Dále je v tabulce uvedena krystalová mřížka, ve které je fáze ve vzorku přítomna. Na obrázku 7.1 jsou pak vyobrazeny jednotlivé krystalové mřížky, ve kterých jsou fáze zastoupeny. V následujících kapitolách jsou pak zobrazeny spektra pro jednotlivé vzorky. Detailněji je vyhodnocen pouze vzorek 4a, jelikož dosáhl nejlepších výsledků pro naše další využití. Vzorek 1c sice vykazuje nejvyšší zastoupení požadovaného titanátu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ovšem tento vzorek byl jako jediný z analyzovaných vypalován dvakrát. Výsledky u vzorku 3a jsou velmi orientační, jelikož je zde velký chybový parametr.

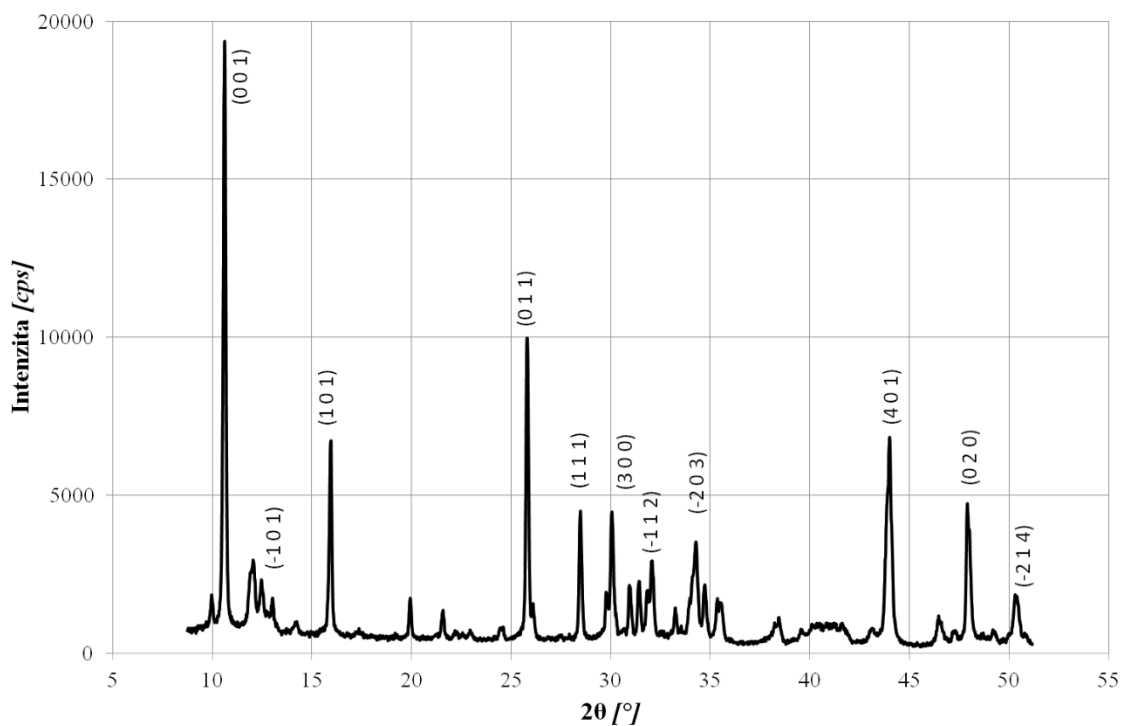
Tabulka 7.1: Zastoupení jednotlivých fází včetně krystalické mřížky pro analyzované vzorky.

Fáze	Krystalová mřížka	Krystalografická struktura	Zastoupení fází ve vzorcích [mol. %]			
			1c	2a	3a	4a
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoklinická	11:P21/m	81,7	45,5	23,3	51,1
$\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Monoklinická	12:C2/m	<1	<1	24,6	<1
$\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	Triklinická	2:P-1	13,4	1,21	34,6	46,6
$\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Hexagonální	143:P3	<1	2,56	8,5	<1
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Monoklinická	12:C2m	4,0	50,3	9,0	1,46



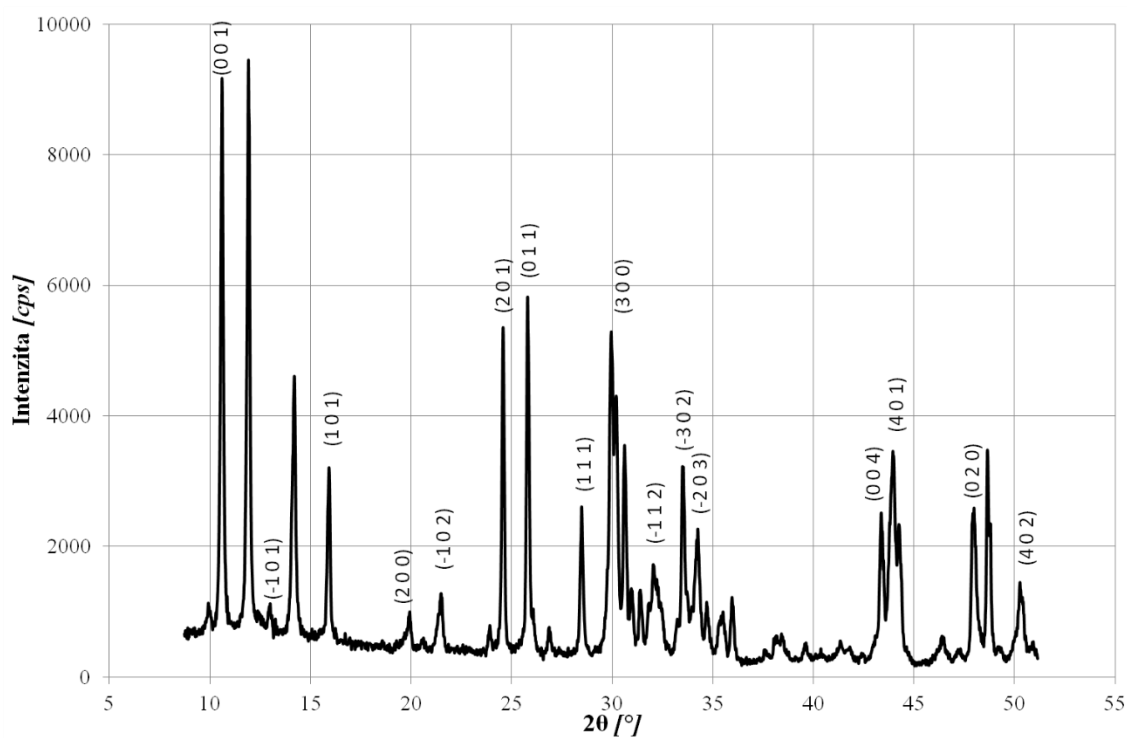
Obrázek 7.1: Vyobrazení krystalových mřížek: (a) monoklinická, (b) triklinická, (c) hexagonální. [28]

7.1 Vzorek 1c



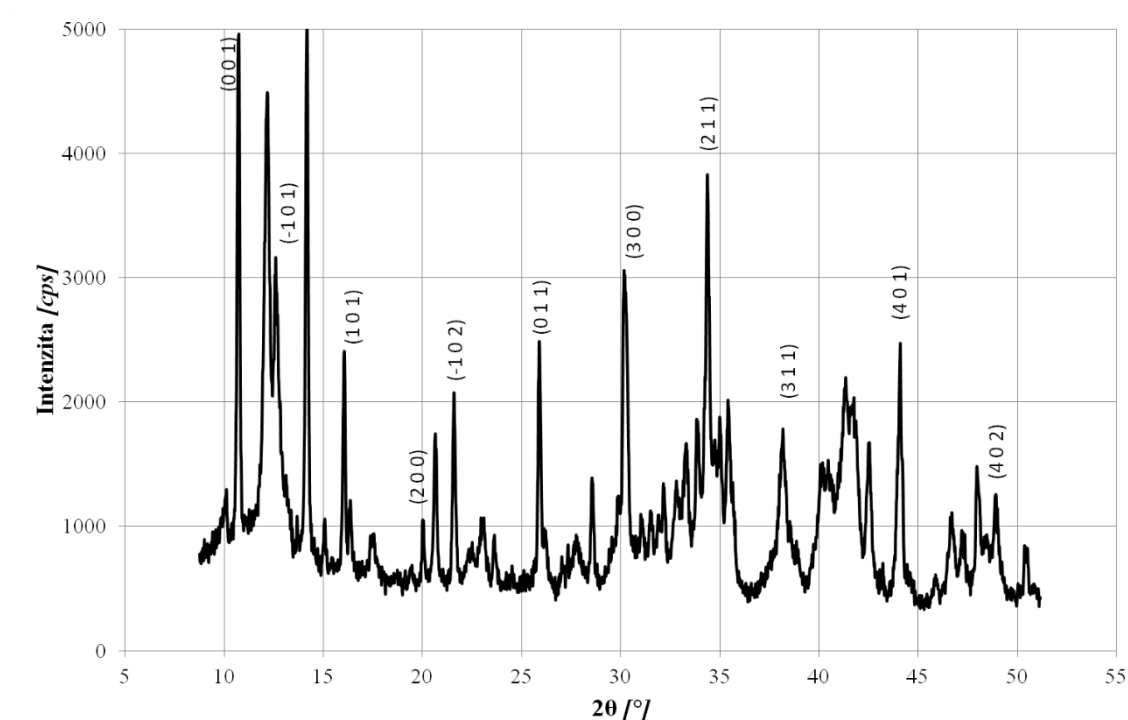
Obrázek 7.2: XRD spektrum pro vzorek 1c včetně orientace pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

7.2 Vzorek 2a



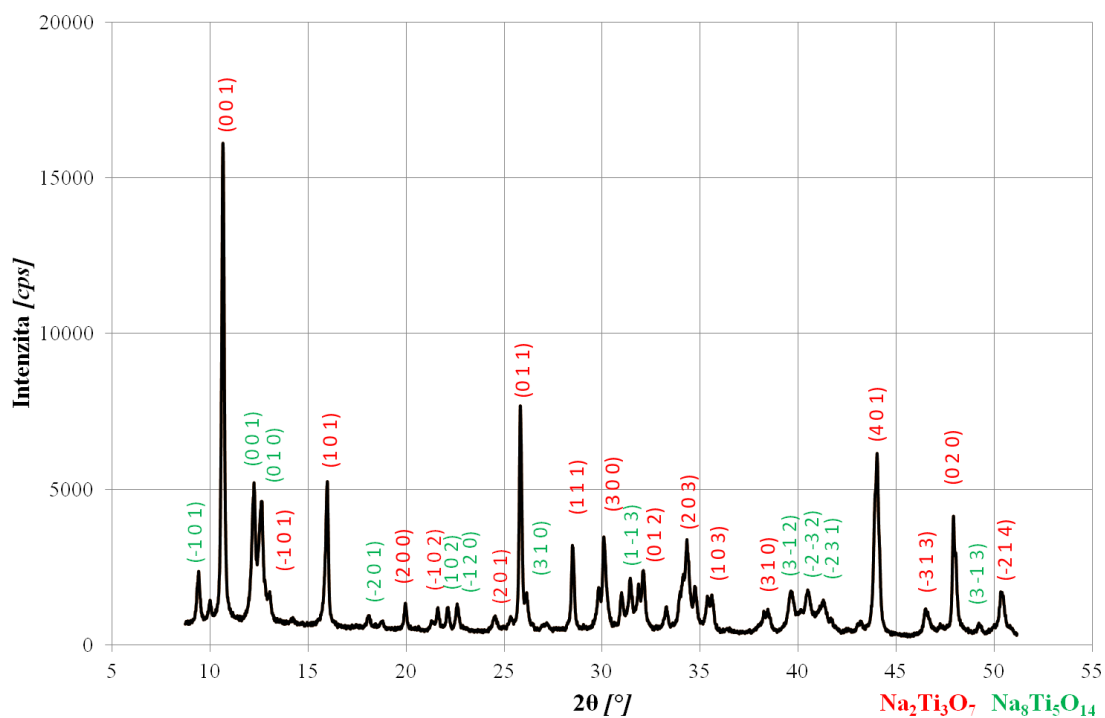
Obrázek 7.3: XRD spektrum pro vzorek 2a včetně orientace pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

7.3 Vzorek 3a

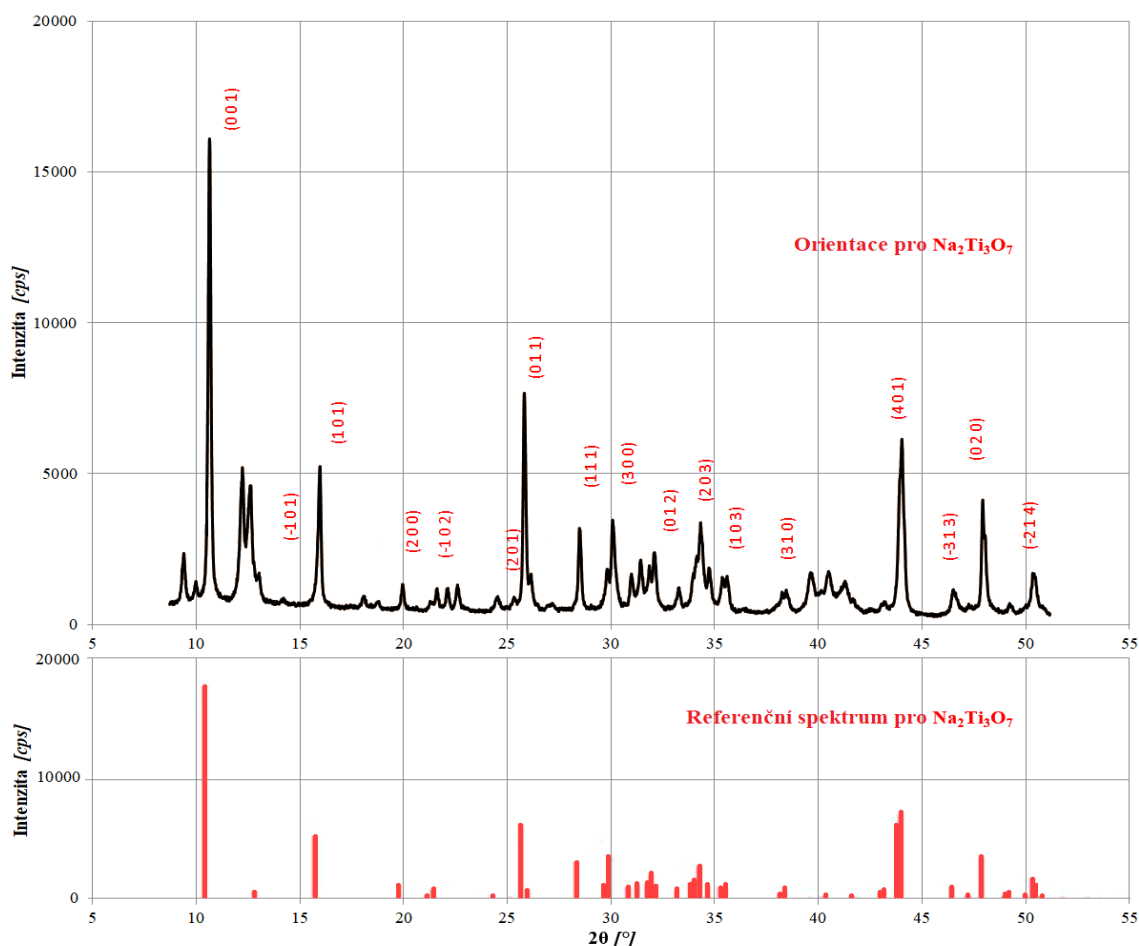


Obrázek 7.4: XRD spektrum pro vzorek 3a včetně orientace pro fázi Na₂Ti₃O₇.

7.4 Vzorek 4a



Obrázek 7.5: XRD spektrum pro vzorek 4a včetně orientací pro fázi Na₂Ti₃O₇ (červená barva) a pro fázi Na₈Ti₅O₁₄ (zelená barva).



Obrázek 7.6: Srovnání získaného XRD spektra (nahore) s JCPDS standardem (dole) pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Jak již bylo řečeno, detailněji je popsán pouze vzorek 4a, jelikož pro naše účely dosáhl nejlepších výsledků. Naměřené XRD spektrum bylo porovnáno s JCPDS standardy (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Toto porovnání pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ je zobrazeno na obrázku číslo 7.6. Z tohoto porovnání byly zjištěny silné difrakční píky pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, které se nacházejí přibližně na $2\theta = 10,66^\circ$ (0 0 1); $15,98^\circ$ (1 0 1); $28,83^\circ$ (0 1 1); $28,52^\circ$ (1 1 1); $30,12^\circ$ (3 0 0); $34,32^\circ$ (2 0 3); $44,04^\circ$ (4 0 1) a $47,92^\circ$ (0 2 0). Pro fázi $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ byly difrakční píky nalezeny přibližně na $2\theta = 9,44^\circ$ (-1 0 1); $12,19^\circ$ (0 0 1); $12,44^\circ$ (0 1 0); $26,08^\circ$ (3 1 0); $31,44^\circ$ (1 -1 3); $39,71^\circ$ (3 -1 2); $40,57^\circ$ (-2 -3 2) a $41,38^\circ$ (-2 3 1). Pro lepší přehlednost jsou tyto hodnoty zapsány v tabulce číslo 7.2.

Tabulka 7.2: Hodnoty 2θ difrakčních píků nalezených po porovnání s JCPDS.

2θ pro $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	2θ pro $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$
$10,66^\circ$ (0 0 1)	$9,44^\circ$ (-1 0 1)
$15,98^\circ$ (1 0 1)	$12,19^\circ$ (0 0 1)
$25,83^\circ$ (0 1 1)	$12,44^\circ$ (0 1 0)
$28,52^\circ$ (1 1 1)	$26,08^\circ$ (3 1 0)
$30,12^\circ$ (3 0 0)	$31,44^\circ$ (1 -1 3)
$34,32^\circ$ (2 0 3)	$39,71^\circ$ (3 -1 2)
$44,04^\circ$ (4 0 1)	$40,57^\circ$ (-2 -3 2)
$47,92^\circ$ (0 2 0)	$41,38^\circ$ (-2 3 1)

8 PŘÍPRAVA ELEKTROD

Příprava elektrod proběhla v několika na sebe navazujících krocích, jejichž pořadí odpovídá pořadí následujících kapitol. Nejdříve se tedy připravila elektrodová hmota, která se nanasla na měděnou fólii (měděný kolektor). Následovalo její zasušení a vysekání samotných elektrod. Po vysekání byly elektrody lisovány, zasušeny a umístěny do měřicích cel.

8.1 Příprava elektrodové hmoty

Pro přípravu elektrod bylo potřeba vytvořit 0,5 g elektrodové hmoty. Tato hmota byla složena ze třech základních látek. První z nich byl polyvinylidenfluorid (PVDF), který sloužil jako pojivo. PVDF se řadí do skupiny termoplastů se stabilními vlastnostmi až do 150 °C. Mezi další vlastnosti PVDF patří vysoká elektrochemická a mechanická odolnost. Další látkou byl amorfni uhlík s označením C65 (Super P), který byl použit jako zvodivující přísada. Tato přísada zajišťuje obalení jednotlivých zrn aktivního materiálu za účelem dosažení dobrého kontaktu nejen mezi jednotlivými zrny, ale také mezi zrny a měděným kolektorem. Amorfni uhlík se vyznačuje svou částečně krystalickou strukturou na velmi malém měřítku – mikrokrystalický uhlík. Poslední hlavní látkou byl námi připravený metatitanát sodný (mletý vzorek 9a), který sloužil jako aktivní elektrodová hmota. Pomocnou látkou, která byla při míchání elektrodové hmoty využita byl n-methyl 2-pyrrolidon (NMP), který sloužil pouze jako rozpouštědlo a následně byl odpařen. NMP je dusíkatá heterocyklická sloučenina, která v našem případě zajišťuje zejména homogenizaci PVDF s aktivní elektrodovou hmotou. Níže je uvedeno zastoupení hlavních látek v hmotnostních procentech včetně jejich požadované hmotnosti. Katalogové listy pro jednotlivé látky jsou uvedeny v přílohách. [19]

- 10 hm. % PVDF 0,05 g Příloha F
- 20 hm. % Super C65 0,1 g Příloha G
- 70 hm. % Metatitanát sodný ... 0,35 g Příloha H

Po důkladném vyčištění vialky s míchátkem byl proveden následující postup přípravy:

1. Ve vialce smíchat 0,05 g PVDF a 2 ml NMP, míchat na 500 ot.min⁻¹ po dobu přibližně 3 hodin.
2. Přidat 0,1 g C65 a 1,3 ml NMP, míchat na 400 ot.min⁻¹ po dobu přibližně 24 hodin.
3. Přidat 0,35 g metatitanátu sodného a 0,5 ml NPM, míchat na 400 ot.min⁻¹ po dobu přibližně 48 hodin.

8.2 Nanášení elektrodové hmoty

Po namíchání elektrodové hmoty proběhlo její nanesení na jednostranně leštěnou měděnou fólii o tloušťce přibližně 15 μm . Tloušťka této folie byla na několika místech změřena za pomoci mikrometru a následně byly tyto hodnoty zprůměrovány. Po domluvě s vedoucím práce byla zvolena tloušťka elektrodové hmoty 80 μm . Této tloušťce odpovídá hnědá barva tyče (K-hand coater). Tyto speciální tyče zajišťují homogenitu a rovinnost nanášené elektrodové hmoty. Nanesení proběhlo jedním souvislým tahem zmíněné tyče. Po nanesení byla měděná folie s nanesenou elektrodovou hmotou umístěna do sušičky o teplotě 60 °C a vzduchovou atmosférou po dobu přibližně 3 dnů.

8.3 Vysekávání elektrod

Po důkladném zasušení elektrodové hmoty proběhlo vysekávání samotných elektrod pomocí razníku o průměru 16 mm. Vysekávání proběhlo jedním úderem kladiva a následným odebráním vraženého kolečka z razníku. Pro porovnání bylo vyraženo také kolečko z holé měděné folie, které mělo následující parametry:

- hmotnost..... 21,9 mg,
- průměr 16 mm,
- obsah 201,06 mm² = 2,01 cm².

8.4 Lisování a sušení elektrod

Po vysekání všech elektrod (25 kusů) proběhlo jejich lisování za účelem vyrovnaní povrchu, aby při kontaktu s elektrolytem nedocházelo k odpadávání elektrodové hmoty od měděné folie. Pro lisování elektrod byla požadována přítlačná síla 1200 kg.cm⁻³. Z této hodnoty, plochy elektrody (měděného kolečka) a gravitačního zrychlení lze určit výslednou sílu, kterou je nutné na lisu docílit. Tato síla vyšla přibližně 24,24 kN. Lisování elektrod pod tímto tlakem proběhlo po dobu přibližně pěti sekund.

Po lisování následovalo opět zasoušení, tentokrát ale ve vakuové sušičce. Parametry sušičky byly nastaveny na 50 °C a tlak 0,9 bar po dobu přibližně 48 hodin. Proces zasoušení ve vakuu zajišťuje dokonalou dehydrataci výsledných elektrod.

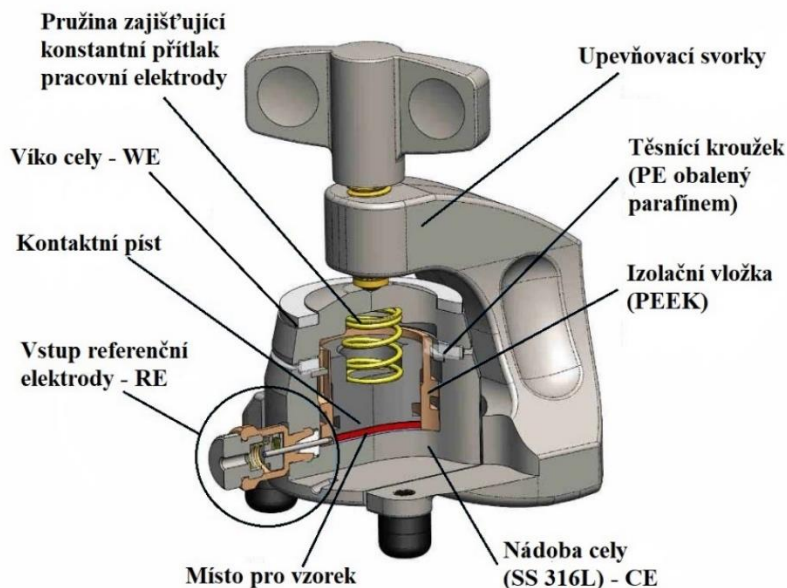
8.5 Montáž elektrochemických měřicích cel

Elektrochemické měřicí cely byly sestaveny celkem tři a to v ochranné argonové (Ar) atmosféře. Pro montáž byl využit laboratorní rukavicový box (Glove box). Do montážní cely bylo nejprve umístěno kolečko z čistého sodíku o průměru 16 mm a tloušťce přibližně 1 mm. Toto sodíkové kolečko sloužilo jako protielektroda (CE). Na sodíkové kolečko byl následně umístěn porézní separátor o tloušťce 18 mm vytvořený z laboratorního filtračního papírku. Následně bylo za pomoci laboratorní pipety do měřicí klece umístěno 170 μl kapalného elektrolytu. Pro dvě cely byl využit jednomolární elektrolyt EC/DEC na bázi hexafluorfosfátu sodného (NaPF₆). Pro jednu

celu byl pak využit jednomolární elektrolyt EC/PC také na bázi NaPF₆. Po přidání elektrolytu byla do měřicí cely umístěna také námi vytvořená záporná elektroda, která sloužila jako pracovní elektroda (WE). Všechny cely byly následně utěsněny, vyjmuty z rukavicového boxu a připojeny k vícekanálovému potenciostatu od společnosti BioLogic. Následně bylo provedeno měření napětí naprázdno (OCV) a cyklická voltametrie (CV). Vyhodnocení těchto měření je uvedeno v následující kapitole. V tabulce číslo 8.1 je uvedena hmotnost použitých záporných elektrod v jednotlivých celách, hmotnost aktivní vrstvy nanesené na měděném kolektoru (hmotnost samotného měděného kolektoru je přibližně 21,9 mg), typ použitého elektrolytu a označení měřicích cel. Na obrázku číslo 8.1 jsou zobrazeny dílčí části elektrochemické měřicí cely.

Tabulka 8.1: Označení jednotlivých měřicích cel, hmotnost záporných elektrod, elektrodové hmoty a aktivního materiálu, typ použitého elektrolytu.

Označení měřicí cely	Hmotnost záporné elektrody [mg]	Hmotnost elektrodové hmoty [mg]	Hmotnost aktivního materiálu [mg]	Typ použitého elektrolytu
Cela č. 2	25,0	3,1	2,17	1M EC/PC, NaPF ₆
Cela č. 3	25,7	3,8	2,60	1M EC/DEC, NaPF ₆
Cela č. 4	24,7	2,8	1,96	1M EC/DEC, NaPF ₆



Obrázek 8.1: Zobrazení dílčích částí elektrochemické měřicí cely. [29]

Označení elektrod elektrochemické měřicí cely:

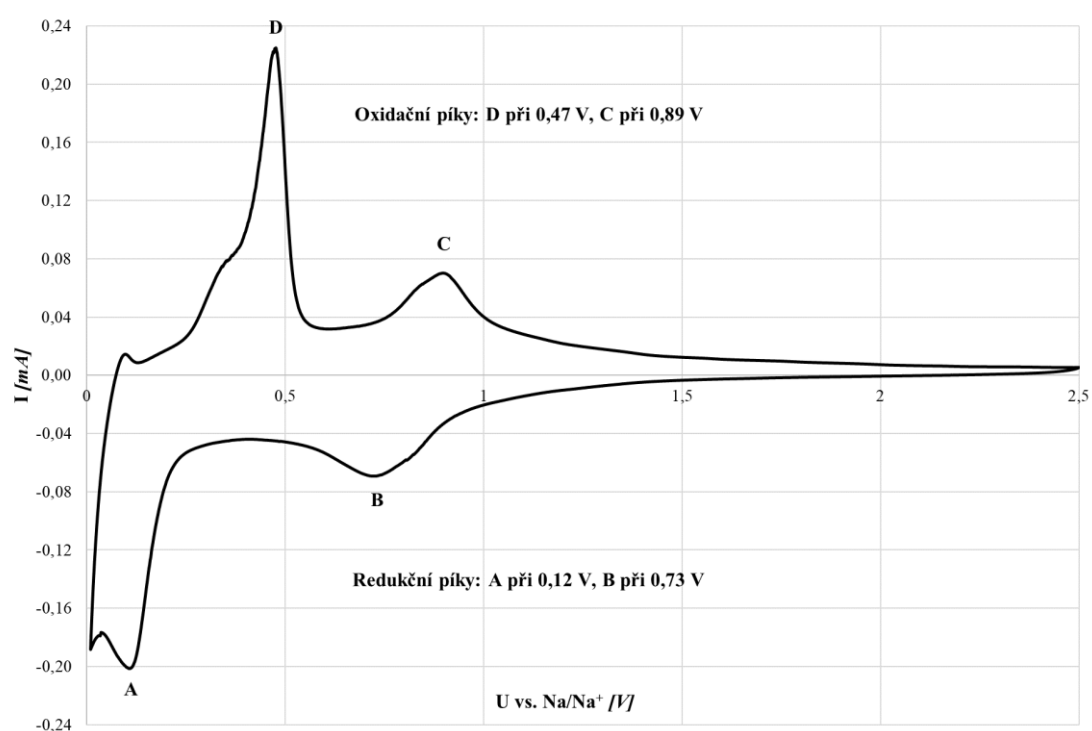
- WE Pracovní elektroda (Working Electrode)
- RE Referenční elektroda (Reference Electrode)
- CE Protielektroda (Counter Electrode)

9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

9.1 Cyklická voltametrie a měření napětí naprázdno

Po kompletaci elektrochemických měřicích cel proběhlo měření na vícekanálovém potenciostatu od společnosti BioLogic. Nejprve bylo po dobu 24 hodin provedeno měření napětí naprázdno (OCV). Napětí naprázdno cely č. 2 se ustálilo na 2,89 V, cely č. 3 na 2,73 V a cely číslo 4 na 2,51 V.

Následně byla provedena cyklická voltametrie (CV). Cyklování potenciálu oproti Na/Na⁺ proběhlo od 0,01 V do 2,5 V s krokem 1 mV.s⁻¹. Celkem byly provedeny čtyři cykly. Na obrázku číslo 9.1 je uveden voltagram pro čtvrtý cyklus měřicí cely č. 2.



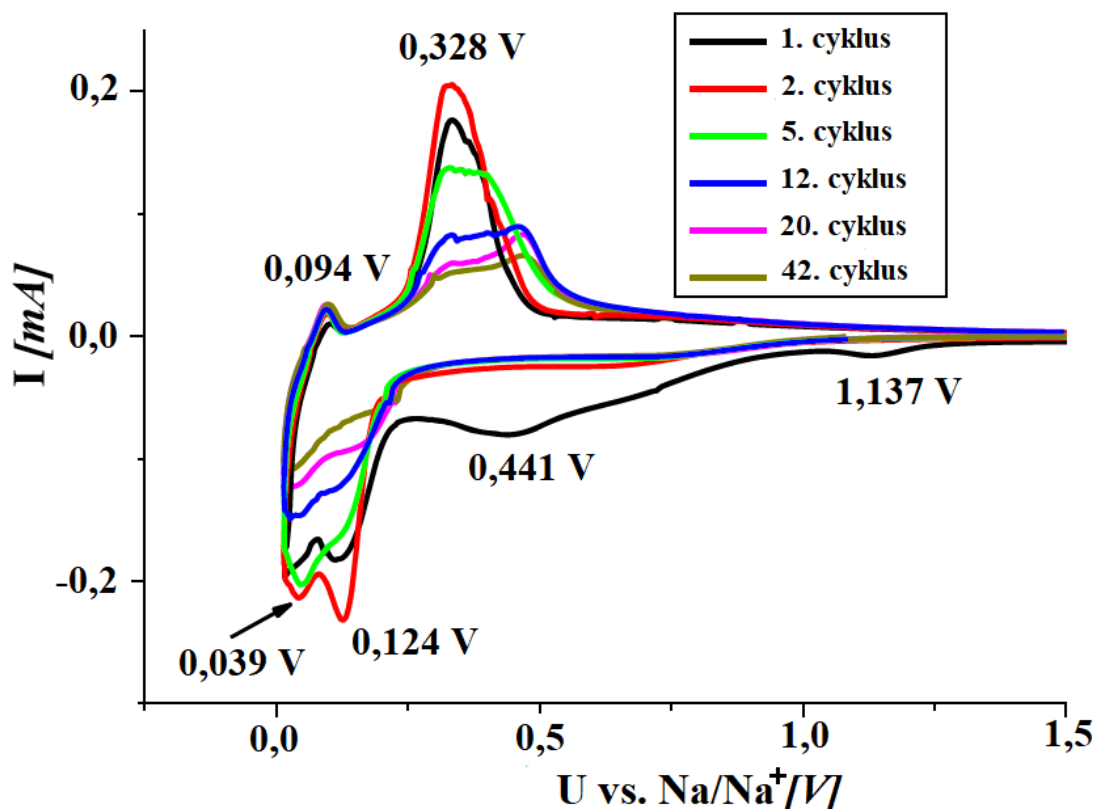
Obrázek 9.1: Cyklická voltametrie čtvrtého cyklu měřicí cely č. 2.

Na voltagramu je možné vidět 4 hlavní píky. Píky A a B ležící pod osou x leží v redukční oblasti, kde dochází k nabíjení elektrodové hmoty, tedy k interkalaci sodných kationtů do struktury. Píky C a D ležící nad osou x se naopak nacházejí v oxidační oblasti, kde dochází k vybíjení elektrodové hmoty, tedy k deinterkalaci sodných iontů ze struktury. V tabulce číslo 9.1 je uveden potenciál a proudová odezva jednotlivých píků.

Tabulka 9.1: Proudová odezva a potenciál píků získaných z měření CV.

Označení píku	Proudová odezva [mA]	Potenciál vs. Na/Na ⁺ [V]
Pík A	-0,198	0,12
Pík B	-0,069	0,73
Pík C	+0,068	0,89
Pík D	+0,221	0,47

Námi naměřené výsledky byly porovnány s těmi získanými v článku [30], které považujeme jako referenční. Zobrazení výsledku tohoto referenčního měření je vyobrazeno na obrázku číslo 9.2. Při porovnání byly nalezeny píky, které jsou umístěny na obdobném potenciálu jako v případě našeho měření. Redukční pík A byl v našem měření umístěn na potenciálu 0,12 V, v referenčním měření na 0,124 V. Oxidační pík D byl v našem měření umístěn na 0,47 V, v referenčním měření na 0,328 V. Píky A a D tedy dle srovnání představují redukci a oxidaci fáze Na₂Ti₃O₇. Zbylé dva píky, tedy B a C pak představují redukci a oxidaci fáze Na₈Ti₅O₁₄. K této fázi nebyl nalezen žádný referenční zdroj, tudíž se z pohledu záporných elektrodových hmot pro sodno-iontové akumulátory jeví jako doposud neprozkoumaná sloučenina sodného titanátu.



Obrázek 9.2: Výsledky CV pro fázi Na₂Ti₃O₇ sloužící k porovnání s námi získanými výsledky. [30]

9.2 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Při Galvanostatickém cyklování s potenciálovým omezením (GCPL) jsme vycházeli z měření CV. Ze získaných hodnot byla zjištěna teoretická kapacita aktivního materiálu v závislosti na jeho použité hmotnosti. Tyto hodnoty byly odečteny ze čtvrtého cyklu CV. Pro aktivní materiál v cele číslo 2 byla zjištěna teoretická kapacita $91,95 \text{ mA.h.g}^{-1}$, v cele číslo 3 pak $91,4 \text{ mA.h.g}^{-1}$ a v cele číslo 4 kapacita $83,88 \text{ mA.h.g}^{-1}$. Tyto hodnoty teoretických kapacit jsou pro přehlednost zaneseny v tabulce číslo 9.2.

Z hodnot teoretické kapacity a celkové hmotnosti aktivního materiálu bylo možné dopočítat tzv. hodinový proud označován též jako 1C. Pro GCPL bylo zvoleno vybíjení o velikosti 0,1C, aby nedošlo ke zbytečnému zatížení námi připravené elektrody. Velikosti tohoto vybíjecího proudu jsou také zaneseny v tabulce 9.2.

Tabulka 9.2: Teoretická kapacita aktivních materiálů, jejich hmotnost a hodinový proud.

Označení měřicí cely	Teoretická kapacita aktivního materiálu [mA.h.g^{-1}]	Hmotnost aktivního materiálu [mg]	Hodinový proud 1C [mAh]	Vybíjecí a nabíjecí proud (0,1C) [μA]
Cela č. 2	91,95	2,17	0,20	20
Cela č. 3	91,40	2,60	0,24	24
Cela č. 4	83,88	1,96	0,16	16

Měření GCPL se z důvodu nedostatku času způsobeného epidemií koronaviru a s tím souvisejících opatření nestihlo zrealizovat. Jeho provedení a následné vyhodnocení se dá považovat za úkoly pro navazující diplomovou práci.

10 ZHODNOCENÍ ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ

Cílem této bakalářské práce bylo připravit metatitanát sodný a provést jeho základní charakterizaci. Sodný titanát slouží jako aktivní hmota v záporné elektrodě, která má zásadní vliv na výsledné vlastnosti akumulátoru. Postup přípravy tohoto titanátu byl realizován metodou sol-gel, jak je popsáno v kapitole číslo 5. Naším záměrem bylo připravit takové množství koloidní suspenze, které se během výpalu ve vakuové peci přemění na prášek o co nejvyšší čistotě a s co největším zastoupením fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (metatitanát sodný), která dosahuje teoretické kapacity přibližně $177 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Z provedené XRD analýzy vyplývá, že obou požadavků bylo docíleno u vzorku 4a, jak je uvedeno v kapitole číslo 7. Tento vzorek obsahuje fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zastoupenou 51,1 hm. % a fázi $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ zastoupenou 46,6 hm. %. Po přípravě byla realizována také SEM analýza povrchu připraveného titanátu před a po procesu mletí. Jak je zmíněno v kapitole číslo 6, částičky po namletí se zdály být větší než před samotným mletím. Toto mohlo být způsobeno částečným udusáním materiálu během mletí a v budoucnu by bylo vhodné proces mletí optimalizovat tak, aby k tomuto jevu nedocházelo. Ze SEM prvkové analýzy bylo zjištěno zastoupení jednotlivých prvků v námi připraveném titanátu. V materiálu byl dle očekávání nejvíce zastoupen kyslík (44,89 hm. %), titan (29,15 hm. %) a sodík (16,66 hm. %), což se z pohledu prvkového složení da považovat za čistý vzorek.

Po přípravě aktivního materiálu následovala příprava elektrodové hmoty. Dle prekurzoru byla aktivní hmota složena ze 70 hm. % aktivního materiálu, 20 hm. % zvodivující přísady a 10 hm. % pojiva. Elektrodová hmota dosahovala požadované viskozity a byla za pomoci speciální tyče nanášena na měděnou fólii o tloušťce $15 \mu\text{m}$. Tloušťka vrstvy byla dle doporučení zvolena $80 \mu\text{m}$. Cílem navazující diplomové práce by mohlo být odzkoušení různých poměrů použitých látek za účelem zjištění vlivu na výsledné vlastnosti elektrody.

Při měření napětí naprázdno byla po uplynutí 24 hodin velikost tohoto napětí ustálena na hodnotě od 2,51 V (cela č. 4) do 2,89 V (cela č. 2). Z výsledků cyklické voltametrie byly získány 4 hlavní píky zastupující oxidaci a redukci záporné elektrody. Píky jsou celkem 4, jelikož v aktivním materiálu jsou přítomny dvě výše zmíněné fáze. Tyto píky odpovídají oxidačním a redukčním reakcím během cyklování. Dále byla zjištěna teoretická kapacita v rozmezí od 83,88 mAh/g (cela č. 4) do 91,95 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (cela č. 2). Tato velikost naměřené teoretické kapacity dosahuje přibližně 50 % vypočtené teoretické kapacity. Výrazný pokles je způsoben tvorbou vrstvy SEI při realizaci prvních cyklů. Dále bylo zjištěno, že námi zvolené typy použitých elektrolytů nemají zásadní vliv na výsledky cyklické voltametrie.

Na závěr mělo být provedeno Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením, které z časových důvodů nebylo možné realizovat. Z tohoto důvodu jsou uvedeny pouze základní údaje nutné ke správnému nastavení, mezi něž patří zejména vybíjecí proud 0,1C, který byl zvolen v rozsahu od $16 \mu\text{A}$ (cela č. 4) do $24 \mu\text{A}$ (cela č. 2).

Za účelem zjištění stability záporných elektrod na bázi sodného titanátu by bylo třeba realizovat mnohem více měřicích cyklů a dalších dílčích měření. Nicméně již ze získaných výsledků je patrné, že záporné elektrody vytvořené z námi připraveného sodného titanátu dosahují určité proudové odezvy a mají tak potenciál pro budoucí využití.

11 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce je zaměřena na záporné elektrodové materiály pro záporné elektrody sodno-iontových akumulátorů. Koncept těchto akumulátorů vychází z akumulátorů lithium-iontových, které v dnešní době patří mezi nejrozšířenější. Ačkoliv je technologie obou typů akumulátorů stejná, u sodno-iontových nelze pro záporné elektrody využít již známé záporné elektrodové materiály na bázi uhlíku využívané u článků lithium-iontových.

Nadějným kandidátem jsou sodné titanáty, jejichž příprava a charakteristika byla i cílem této bakalářské práce. Během postupu syntézy sodného titanátu bylo zjištěno množství koloidní suspenze, které se během výpalu ve vakuové peci přemění na prášek o dostatečně vysoké čistotě a s požadovaným fázovým zastoupením. Z provedeného měření cyklické voltametrie bylo zjištěno, že záporné elektrody využívající námi připravený sodný titanát jakožto aktivní materiál vykazují určitou proudovou odezvu způsobenou vratnými chemickými ději. Tyto záporné elektrodové materiály vykazují sice nepříliš velkou ale stabilní kapacitu s dostatečnou nábojovou účinností a jeví se jako vysoce potenciální záporný elektrodový materiál pro sodno-iontové akumulátory.

Úkolem pro navazující diplomovou práci je zejména provedení více měření na stávajících vzorcích za účelem zjištění jejich stability při dlouhodobém cyklování. Budoucí výzkum bude zaměřen na zdokonalení a optimalizaci výrobního procesu syntézy sodného titanátu tak, abychom byly schopni získat fázově čistý materiál o požadované stechiometrii. Výsledkem by měl být co nejjednodušší a nejefektivnější postup výroby záporného elektrodového materiálu pro sodno-iontové akumulátory s odpovídajícími elektrochemickými vlastnostmi, který by pomohl k rozvoji této technologie a jejího následného komerčního využití.

POUŽITÉ ZDROJE A LITERATURA

- [1] Abeceda baterií a akumulátorů: Elektrochemické zdroje proudu: *BATTEX* [online]. ©2009-2019 [cit. 2019-11-02]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/definice>
- [2] Chemistry: Electrochemical Cells: *LibreTexts* [online]. 2019 [cit. 2019-11-02]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_\(Oxtoby_et_al.\)/UNIT_4%3A_EQUILIBRIUM_IN_CHEMICAL_REACTIONS/17%3A_Electrochemistry/17.1%3A_Electrochemical_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_(Oxtoby_et_al.)/UNIT_4%3A_EQUILIBRIUM_IN_CHEMICAL_REACTIONS/17%3A_Electrochemistry/17.1%3A_Electrochemical_Cells)
- [3] Co je to elektrochemický zdroj: *ELEKTRO: Časopis pro elektroniku* [online]. 2016 [cit. 2019-11-02]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/co-je-to-elektrochemicky-zdroj--12911>
- [4] History Of Batteries: A Timeline. *UPS Battery center* [online]. 2018 [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: <https://www.upsbatterycenter.com/blog/history-batteries-timeline/>
- [5] History and Timeline of the Battery: Elektrochemické zdroje proudu: *BELLIS, Marry* [online]. ThoughtCo, 2019, ©2009-2019 [cit. 2019-11-02]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/battery-timeline-1991340>
- [6] Volaic pile. *YOUR DICTIONARY* [online]. ©1996-2019 [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: <https://www.yourdictionary.com/voltaic-pile>
- [7] ACRYLATE BATTERIES: All About Argyle Batteries. *THE LEAD ACID BATTERY LEADS THE CHARGE IN AUTOMOTIVE DESIGN* [online]. 2017 [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <https://www.argylebatteries.com.au/the-lead-acid-battery-leads-the-charge-in-automotive-design/>
- [8] *ENERGY.GOV: Office of Energy Efficiency & Renewable Energy* [online]. 2017 [cit. 2019-11-02]. Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/articles/how-does-lithium-ion-battery-work>
- [9] Chem Soc Rev. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY [online]. 2017, 46(12), 3485-3856 [cit. 2018-12-14]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/is/content/articlepdf/2017/cs/c6cs00776g>
- [10] Periodická tabulka: Sodík. *Prvky* [online]. ©2009-2017 [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/11.html>
- [11] Periodická tabulka: Lithium. *Prvky* [online]. ©2009-2017 [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/3.html>
- [12] ŠÁTEK, Dominik. *Záporné elektrody pro sodno-iontové akumulátory*. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Josef Máca, Ph.D.
- [13] ZHANG, Wenli, Fan ZHANG, Fangwang MING a Husam N. ALSHAREEF. Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *EnergyChem*. 2019, 1(2). DOI: 10.1016/j.enchem.2019.100012. ISSN 25897780. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589778019300156>

- [14] YABUUCHI, Naoaki, Kei KUBOTA, Mouad DAHBI a Shinichi KOMABA. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*. ACS Publications, 2014, **114**(23), 11636-11682. DOI: 10.1021/cr500192f. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500192f>
- [15] DAHBI, Mouad, Naoaki YABUUCHI, Kei KUBOTA, Kazuyasu TOKIWA a Shinichi KOMABA. Negative electrodes for Na-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2014, **16**(29) [cit. 2019-12-04]. DOI: 10.1039/c4cp00826j. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4cp00826j>
- [16] CRABTREE, George, Elizabeth KOCS a Lynn TRAHEY. The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond. *MRS BULLETIN* [online]. 2015 [cit. 2019-11-23]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/ae75/c4c28669e821b458edf4aa8ca6f2f8a7a3f1.pdf>
- [17] CANADACARBON. *Graphite* [online] 2015 [cit. 2019-12-04] Dostupné z: <http://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [18] ABSURY *Graphite. A Closer Look* [online] 2016 [cit. 2019-12-04] Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>
- [19] LIBICH, Jiří. *Záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory*. Brno, 2015. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [20] Water treatment solutions. *Molecular Weight Calculator* [online]. Lenntech, c1998-2019 [cit. 2019-11-06]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/calculators/molecular/molecular-weight-calculator.htm>
- [21] Barbara L Dutrow, Louisiana State University, Christine M. Clark a Eastern Michigan University. X-ray Powder Diffraction (XRD). *Geochemical Instrumentation and Analysis* [online]. 14.02.2020 [cit. 2020-03-23]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [22] Scanning Electron Microscopy. *Nanoscience Instruments* [online]. ©2020 [cit. 2020-03-23]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/#how>
- [23] WEISS, Vojtěch. *MODIFIKACE PRACOVNÍCH ELEKTROD ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ PRO DETEKCI BIOLÁTEK*. Brno, 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav biomedicínského inženýrství. Vedoucí práce Ing. PETRA MAJZLÍKOVÁ.
- [24] ČECH, Ondřej. *ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY PRO LITHNOIONTOVÉ AKUMULÁTORY*. Brno, 2015. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [25] Periodická tabulka: Titan. *Prvky* [online]. ©2009-2017 [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/22.html>
- [26] Difference Between Primary Cell and Secondary Cell. Difference Between: Difference Between Similar Terms and Objects [online]. 2020 [cit. 2020-04-23]. Dostupné z: <http://www.differencebetween.net/science/difference-between-primary-cell-and-secondary-cell/>

- [27] TECHNOLOGY: The Four Components of a Li-ion Battery. Samsung SDI [online]. 2016 [cit. 2020-04-23]. Dostupné z: <https://www.samsungsdi.com/column/technology/detail/55272.html?listType=gallery>
- [28] KAVKOVÁ, D. *Vnitřní stavba materiálů: Mřížky a vady* [online]. 2016 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: https://www.moodle-trebesin.cz/pluginfile.php/13782/mod_resource/content/1/Krystalick%C3%A9%20m%C5%99%C3%AD%C5%BEky%20a%20jejich%20vady.pdf
- [29] *EL-CELL: Electrochemical test equipment* [online]. 2020 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-ref>
- [30] KULOVA, T. L., Y. O. KUDRYASHOVA, A. A. KUZ'MINA, A. M. SKUNDIN, I. A. STENINA, A. A. CHEKANNIKOV, A. B. YAROSLAVTSEV a J. LIBICH. Study of degradation of Na₂Ti₃O₇-based electrode during cycling. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2019, **23**(2), 455-463 [cit. 2020-06-04]. DOI: 10.1007/s10008-018-4154-1. ISSN 1432-8488. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10008-018-4154-1>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

CE	Coulombic Efficiency, Coulombická účinnost
CV	Cyclic Voltametry, cyklická voltametrie
DEC	Diethyl carbonate, diethylkarbonát
DMC	Dimethyl carbonate, dimethylkarbonát
DME	Dimethoxyethane, dimetoxyethan
EC	Ethylene carbonate, ethylenkarbonát
EMC	Ethyl methyl carbonate, ethylmethylkarbonát
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením
GIC	Li-graphite intercalation compound, Li-grafitová interkalační sloučenina
ICE	Initial Columbic eficiency, počáteční Columbická účinnost
JCPDS	Join Committee on Powder Diffraction Standards, standardy pro XRD
LSG	Laser scribed graphene, laserem popsaný grafit
LTO	Lithium titanite oxid, oxid titaničitý lithný
OCV	Open Circuit Voltage, napětí naprázdno
PC	Propylene carbonate, propylenkarbonát
SEI	Solid electrolyte interphase, pevná elektrolytová mezifáze
SEM	Scanning Electron Microscope, skenovací elektronový mikroskop
THF	Tetrahydrofura, tetrahydrofuran
XRD	X-ray Powder Diffraction, rentgenová prášková difrakce
F	Faradayova konstanta [96 485,33 C.mol ⁻¹]
M_W	Molární hmotnost [kg.mol ⁻¹]
N_A	Avogadrova konstanta [6,0221415 mol ⁻¹]
q	Elementární náboj [1,602.10 ⁻¹⁹ C]
Q	Teoretická kapacita [mA.h.g ⁻¹]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.1	Uspořádání: (a) Voltova sloupu [6], (b) Olověného akumulátoru. [7]	3
Obrázek 2.1:	Zobrazení základních částí lithium-iontového akumulátoru. [8].....	6
Obrázek 2.2:	SEM snímek povrchu vločkového grafitu. [18].....	8
Obrázek 2.3:	SEM snímek povrchu žilního grafitu. [18]	8
Obrázek 2.4	Vyobrazení struktury LTO. [14]	9
Obrázek 3.1	Zobrazení základních částí a operačního principu sodno-iontového akumulátoru. [14].....	10
Obrázek 3.2	Klíčové milníky při vývoji materiálů pro záporné elektrody. [13].....	12
Obrázek 3.3	Vyobrazení struktury grafitu, měkkého uhlíku a tvrdého uhlíku. [16]...	14
Obrázek 3.4	Vyobrazení krystalické mřížky: (a) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, (b) Anatas TiO_2 , ionty sodíku jsou reprezentovány žlutou kuličkou, TiO_6 pravidelným šedým osmistěnem a PO_4 pravidelným modrým čtyřstěnem. [15]	16
Obrázek 3.5	Vyobrazení krystalické mřížky: (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; ionty sodíku jsou reprezentovány žlutou kuličkou a TiO_6 pravidelným šedým osmistěnem. [14].....	17
Obrázek 5.1:	Pracoviště pro přípravu sodných titanátů.....	23
Obrázek 5.2:	Koncepční schéma vakuové pece. [převzato ze štítku pece]	24
Obrázek 5.3:	Zobrazení vzorků 1a, 1b, 1c, 1d a vliv na obsah uhlíku (barvu) po prvním a druhém výpalu.....	25
Obrázek 5.4:	Vliv přísunu vzduchu na sintraci vzorku 8a a 9a.....	28
Obrázek 5.5:	Pracoviště s planetárním mlýnem – vlevo, mlecí miska s ocelovými kuličkami a vzorkem – vpravo.....	30
Obrázek 6.5.1:	Zobrazení výsledků SEM analýzy pro vzorek 9a před rozemletím (vlevo) a po rozemletí (vpravo). Zvětšeno 5 000x.	31
Obrázek 6.6.2:	Zobrazení výsledků SEM analýzy pro vzorek 9a před rozemletím (vlevo) a po rozemletí (vpravo). Zvětšeno 20 000x.	31
Obrázek 6.3:	SEM prvková analýza nemletého vzorku 9a.	32
Obrázek 6.4:	SEM prvková analýza mletého vzorku 9a.	33
Obrázek 7.1:	Vyobrazení krystalových mřížek: (a) monoklinická, (b) triklinická, (c) hexagonální. [28]	34
Obrázek 7.2:	XRD spektrum pro vzorek 1c včetně orientace pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	35
Obrázek 7.3:	XRD spektrum pro vzorek 2a včetně orientace pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	35
Obrázek 7.4:	XRD spektrum pro vzorek 3a včetně orientace pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	36

Obrázek 7.5:	XRD spektrum pro vzorek 4a včetně orientací pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (červená barva) a pro fázi $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ (zelená barva).	36
Obrázek 7.6:	Srovnání získaného XRD spektra (nahore) s JCPDS standardem (dole) pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	37
Obrázek 8.1:	Zobrazení dílčích částí elektrochemické měřicí cely. [29]	40
Obrázek 9.1:	Cyklická voltametrie čtvrtého cyklu měřicí cely č. 2.	41
Obrázek 9.2:	Výsledky CV pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sloužící k porovnání s námi získanými výsledky. [30]	42

SEZNAM TABULEK

Tabulka 3.1	Porovnání vybraných vlastností sodíku s vlastnostmi lithia. [10] [11]... ..	11
Tabulka 5.1:	Základní vlastnosti použitých materiálů. [20]	21
Tabulka 5.2:	Teoretická kapacita $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pro různé počty elektronů n . ..	22
Tabulka 5.3:	Množství použitých látek pro jednotlivé vzorky včetně výsledného počtu žíhacích misek a výsledné barvy vzorku po výpalu.	29
Tabulka 6.1:	Zastoupení jednotlivých prvků v hmotnostních a atomových procentech.	32
Tabulka 6.2:	Zastoupení jednotlivých prvků v hmotnostních a atomových procentech	33
Tabulka 7.1:	Zastoupení jednotlivých fází včetně krystalické mřížky pro analyzované vzorky.	34
Tabulka 7.2:	Hodnoty 2θ difrakčních píků nalezených po porovnání s JCPDS.....	37
Tabulka 8.1:	Označení jednotlivých měřicích cel, hmotnost záporných elektrod, elektrodové hmoty a aktivního materiálu, typ použitého elektrolytu.	40
Tabulka 9.1:	Proudová odezva a potenciál píků získaných z měření CV.....	42
Tabulka 9.2:	Teoretická kapacita aktivních materiálů, jejich hmotnost a hodinový proud.	43

PŘÍLOHA A

Strana 1 z 1

penta^oCHEMICALS
UNLIMITED

Specifikace

Ethanol absolutní

Ethanol

Funkční vzorec: C₂H₅OH

CAS: 64-17-5

EINECS: 200-578-6

Sumární vzorec: C₂H₆O

Molární hmotnost: 46,07 g/mol

p.a. 71250	Obsah	min. 99,8 %
	Volné kyseliny (jako CH ₃ COOH)	max. 0,004 %
	Netěkavé látky	max. 0,002 %
	Voda	max. 0,2 %
	Těkavé nečistoty (GC)	max. 0,05 %
	Látky reduk. KMnO ₄ (jako kyslík)	max. 0,0005 %
	Bod varu	78 - 79 °C
	d ₄ ²⁰	0,789 - 0,792 g/cm ³
pro UV 71380	Obsah	min. 99,8 %
	Volné kyseliny (jako CH ₃ COOH)	max. 0,002 %
	Netěkavé látky	max. 0,004 %
	Voda	max. 0,2 %
	Těkavé nečistoty (GC)	max. 0,05 %
	Látky reduk. KMnO ₄ (jako kyslík)	max. 0,0005 %
	d ₄ ²⁰	0,789 - 0,792 g/cm ³
	IČ spektrum	vyhovuje testu
	Absorbance	
	205 nm	max. 1,0
	210 nm	max. 0,65
250 nm	max. 0,04	
300 nm	max. 0,01	

Klasifikace podle nařízení 1272/2008/ES



H 225, 319

P 210, 233

Signální slovo: Nebezpečí

ADR/RID: 3/ F1/ II

UN 1170

PŘÍLOHA B

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

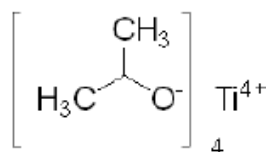
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Titanium(IV) isopropoxide – 97%

Product Number: 205273
CAS Number: 546-68-9
MDL: MFCD00008871
Formula: C₁₂H₂₈O₄Ti
Formula Weight: 284.22 g/mol



TEST	Specification
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Specific Gravity @ 25/25 C	0.950 - 0.960
Titanium as TiO ₂	27.5 - 28.3 %
Chloride (Cl)	≤ 65 ppm
Freezing point At Time of Manufacturing	17.5 - 19.5 °C
Color Test At Time of Manufacturing	≤ 25 APHA
Product of Supplier Dorf Ketal	Confirmed

Specification: PRD.0.ZQ5.10000025531

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

PŘÍLOHA C

Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH®

Product Name	Sodium carbonate, BioUltra, anhydrous, ≥99.5% (calc. on dry substance, T)
Product Number	71345
Product Brand	SIGMA
CAS Number	497-19-8
Molecular Weight	105.99

TEST

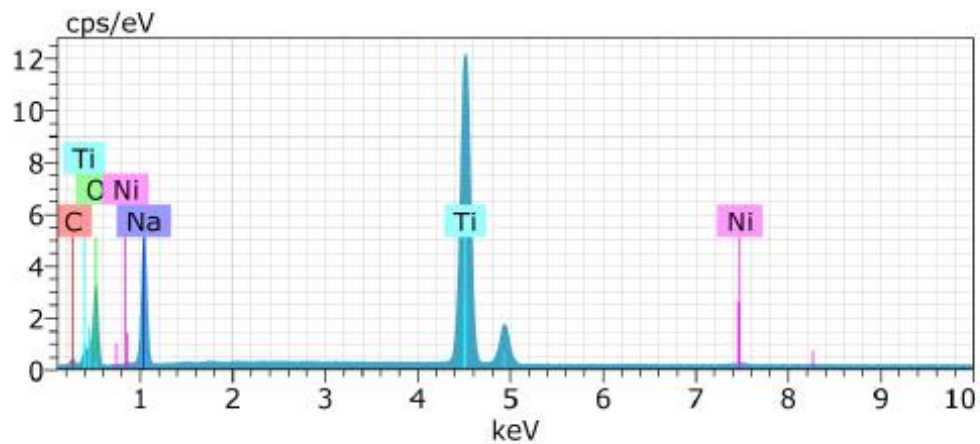
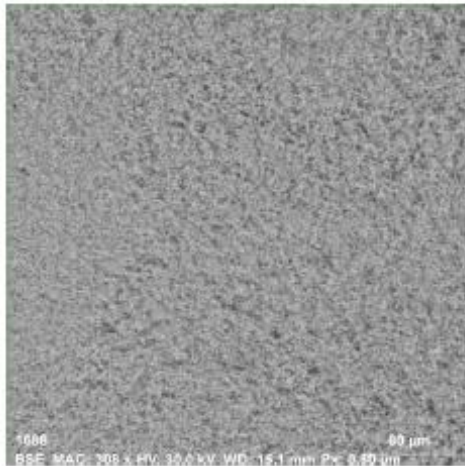
APPEARANCE (COLOR)	Colorless or White
APPEARANCE (FORM)	Powder or Crystals
TITRATION (T) HCL 1M	99.5 - 101.0 % (calc. to the dried substance)
LOSS ON DRYING	≤ 1.0 %
METAL TRACE ANALYSIS (ICP)	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS
ALUMINIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
BARIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
BISMUTH (ICP)	≤ 5 mg/kg
CALCIUM (ICP)	≤ 50 mg/kg
CADMIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
COBALT (ICP)	≤ 5 mg/kg
CHROMIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
COPPER (ICP)	≤ 5 mg/kg
IRON (ICP)	≤ 5 mg/kg
POTASSIUM (ICP)	≤ 50 mg/kg
LITHIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
MAGNESIUM (ICP)	≤ 50 mg/kg
MANGANESE (ICP)	≤ 5 mg/kg
MOLYBDENUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
NICKEL (ICP)	≤ 5 mg/kg
LEAD (ICP)	≤ 5 mg/kg
STRONTIUM (ICP)	≤ 5 mg/kg
ZINC (ICP)	≤ 5 mg/kg
ARSENIC TRACES (MHS-AAS)	≤ 0.1 mg/kg
TOTAL SULFUR AS SO ₄ (ICP)	≤ 50 mg/kg
VARIOUS GUARANTEE LABEL TRACES (ICP-OES)	Phosphate, Silikate (as SiO ₂) ≤ 50 mg/kg
CHLORIDE (CL)	≤ 50 mg/kg
TOTAL NITROGEN	≤ 10 mg/kg
SOLUBILITY (METHOD)	1M water
APPEARANCE (SOLUTION)	CLEAR COLORLESS
PH (SOLUTION)	~ 12.0 25C
RESIDUE (FILTER TEST)	NO RESIDUE
UV - ABS. AT 260 NM	≤ 0.01
UV - ABS. AT 280 NM	≤ 0.01
RECOMMENDED RETEST PERIOD	72 MONTHS

PŘÍLOHA D



X-Ray spectroscopy analysis

Department of electrical and electronic technology
FEEC Brno University of Technology



Spectrum: vz 143

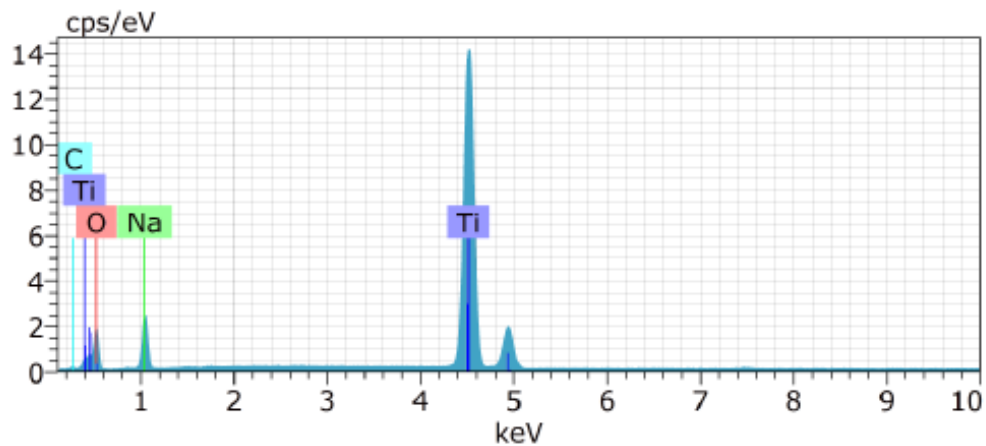
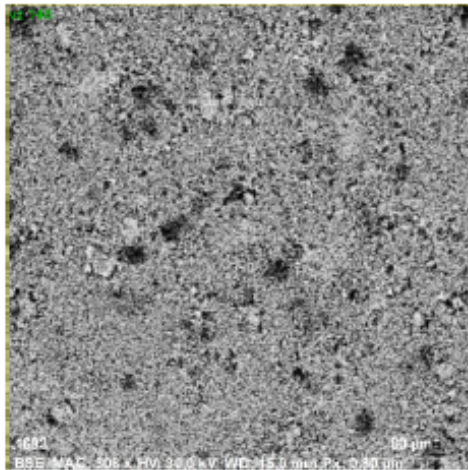
Element	AN	Series	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	6	K-series	6,21	10,98	2,08
Oxygen	8	K-series	44,89	59,59	10,68
Sodium	11	K-series	16,66	15,39	2,27
Titanium	22	K-series	29,15	12,93	1,61
Nickel	28	K-series	3,09	1,12	0,24
Total:			100,00	100,00	

PŘÍLOHA E



X-Ray spectroscopy analysis

Department of electrical and electronic technology
FEEC Brno University of Technology



Spectrum: vz 148

Element	AN	Series	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (3 Sigma) [wt. %]
Oxygen	8	K-series	42,49	60,61	11,07
Sodium	11	K-series	12,52	12,43	1,82
Titanium	22	K-series	41,11	19,59	2,35
Carbon	6	K-series	3,88	7,37	1,54
Total:			100,00	100,00	

PŘÍLOHA F

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Poly(vinylidene fluoride) – average M_w ~534,000 by GPC, powder

Product Number:

182702

CAS Number:

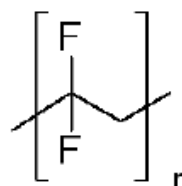
24937-79-9

MDL:

MFCD00084470

Formula:

(C₂H₂F₂)_x-



TEST

Specification

Appearance (Color)

White

Appearance (Form)

Powder

Infrared spectrum

Conforms to Structure

Loss on Drying

≤ 2.00 %

Specification: PRD.0.ZQ5.10000022742

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

PŘÍLOHA G



TECHNICAL DATA SHEET



SUPER C65

Conductive Carbon Black as Conductive Additive for Lithium-Ion Batteries

General Characteristics

Formula: Carbon
Aspect: Fine black powder
CAS number: 1333-86-4

Standard Packaging

7.5 kg multiply paperbags, 46 bags on one pallet (345 kg net)
(10 pallets in 20 ft. ctr. and 20 pallets in 40 ft. ctr.)

Guaranteed Values

<i>Property</i>	<i>Test Method</i>	<i>Unit</i>	<i>Value</i>
Volatile Content (1)	Internal Method 02	%	0.15 max
Toluene Extract	ASTM D4527-99	%	0.1 max
Ash content (600 °C)	ASTM D1506-99	%	0.025 max
Grit content >45 microns	ASTM D1514-04	ppm	5 max
Grit content >20 microns	ASTM D1514-04	ppm	25 max
Iron (total)	Internal Method 20	ppm	7 max

Typical Values

<i>Property</i>	<i>Test Method</i>	<i>Unit</i>	<i>Value</i>
BET Nitrogen surface area	ASTM D3037-89	m ² /g	62
Absorption stiffness value (2)	Internal Method 01	ml/5g	32
Moisture (as packed)	ASTM D1509-95	%	0.1
Density (in the bag)	Internal Method 26	kg/ m ³	160
Sulphur Content	ASTM D1619-03	%	0.02
Iron (3)	Internal Method 20	ppm	2
Nickel (3)	Internal Method 20	ppm	1
Vanadium (3)	Internal Method 20	ppm	<1
Chromium (3)	Internal Method 20	ppm	<1
Copper (3)	Internal Method 20	ppm	<1
Ash content (600 °C)	ASTM D1506-99	%	0.01
pH	ASTM D1512-05	-	10
Grit content >45 microns	ASTM D1514-04	ppm	<2
Grit content >20 microns	ASTM D1514-04	ppm	12

(1) Weight loss during heating between 105 and 950°C

(2) Water with 10% acetone on 5 g carbon

(3) Induced Coupled Plasma Measurement

DOC.3.01.4.8765

Version 11/09

This product is in compliance with the EC Directive 2002/95/CE (Restriction Of Hazardous Substances, ROHS).

The information contained herein is believed to be correct. However, no warranty is made, either expressed or implied regarding the accuracy or the results to be obtained from the use of such information.

The user assumes all risk and liability for loss, damage or injury to property or others resulting from the use of the material.

No statement is intended or should be construed as recommendation to infringe any existing patent.

TIMCAL Group
TIMCAL Ltd., CH-6743 Bodio, Switzerland
Phone: +41 91 873 20 10 – Fax: +41 91 873 20 19 – <http://www.timcal.com>



PŘÍLOHA H

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

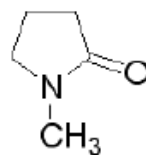
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
1-Methyl-2-pyrrolidinone – anhydrous, 99.5%

Product Number: 328634
CAS Number: 872-50-4
MDL: MFCD00003193
Formula: C₅H₉NO
Formula Weight: 99.13 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Colorless
Appearance (Form)	Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Purity (GC)	≥ 99.45 %
Water (by Karl Fischer)	≤ 0.005 %

Specification: PRD.0.ZQ5.10000011265

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1