



# 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

## ELEKTROLYTY PRO SODNO – IONTOVÉ AKUMULÁTORY S POUŽITÍM IONTOVÝCH KAPALIN

ELECTROLYTES FOR SODIUM - ION BATTERIES USING IONIC LIQUIDS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

**Bc. Stanislav Suský**

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

**Ing. Josef Máca, Ph.D.**

**BRNO 2021**

# Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Stanislav Suský

**ID:** 173750

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2020/21

## NÁZEV TÉMATU:

**Elektrolyty pro sodno – iontové akumulátory s použitím iontových kapalin**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte teorii iontových kapalin a proveďte rešerši o využití sodíku v moderních akumulátorech, elektrolytech a iontových kapalinách. Připravte vzorky elektrolytů a měřte měrné vodivosti směsí iontových kapalin a rozpouštědel s použitím sodných solí. Vyhodnoťte vliv poměru iontová kapalina – rozpouštědlo na měrné vodivosti elektrolytu. U směsi s největší měrnou vodivostí stanovte potenciálové okno. Výsledky zpracujte a stanovte nejvhodnější poměr pro použití v sodno – iontových akumulátorech.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 8.2.2021

**Termín odevzdání:** 24.5.2021

**Vedoucí práce:** Ing. Josef Máca, Ph.D.

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

## UPOZORNĚNÍ:

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

## **Abstrakt**

Obsah této práce se zabývá teoretickou rešerší baterií na bázi sodíku. První část práce obsahuje seznámení s problematikou baterií, obsahuje základní pojmy, principy funkce sekundárních baterií. V druhé části jsou podrobněji rozebrány základní tři rozdělení sodíkových baterií podle konstrukčních principů. Dále se zabývá teorií iontových kapalin. Jsou zde popsány jejich mechanické, teplotní a elektrické vlastnosti a metoda použitá pro měření elektrolytů. V praktické části je popsán postup měření, zobrazeny zaznamenané naměřené hodnoty a jejich vyhodnocení.

## **Klíčová slova**

Sodíková baterie, typy baterií, akumulátor, elektrolyt, spektroskopie

## **Abstract**

The content of this work deals with a theoretical search of sodium-based batteries. The first part of the work contains an introduction to the issue of batteries, contains basic concepts, principles of secondary batteries. In the second part, the basic three divisions of sodium batteries according to the design principles are discussed in more detail. He also deals with the theory of ionic liquids. Their mechanical, thermal and electrical properties and the method used to measure electrolytes are described here. The practical part describes the measurement procedure, displays the recorded measured values and their evaluation.

## **Keywords**

Sodium battery, battery types, accumulator, electrolyte, spectroscopy

## **Bibliografická citace**

SUSKÝ, Stanislav. *Iontové kapaliny jako elektrolyty pro sodné systémy* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131458>.

Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Josef Máca.

## Prohlášení autora o původnosti díla

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Jméno a příjmení studenta:</b> | <i>Stanislav Suský</i>  |
| <b>VUT ID studenta:</b>           | <i>173750</i>   |
| <b>Typ práce:</b>                 | <i>Diplomová práce</i>  |
| <b>Akademický rok:</b>            | <i>2020/21</i>  |
| <b>Téma závěrečné práce:</b>      | <i>Elektrolyty pro sodno – iontové akumulátory s použitím iontových kapalin</i> |

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: 21. května 2021

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Josefu Mácovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat mým spolužákům za pomoc a rady a své rodině za trpělivost a podporu během mého studia.

V Brně dne: 21.05.2021

# Obsah

|   |           |
|---|-----------|
| SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK.....   | 9         |
| SEZNAM OBRÁZKŮ.....   | 10        |
| SEZNAM TABULEK.....   | 11        |
| ÚVOD.....   | 12        |
| <b>1. SEZNÁMENÍ S PROBLEMATIKOU BATERÍ.....</b>                                 | <b>13</b> |
| 1.1 SEZNAM POJMŮ.....   | 13        |
| 1.2 PRIMÁRNÍ ČLÁNEK.....  | 14        |
| 1.3 SEKUNDÁRNÍ ČLÁNEK.....  | 15        |
| 1.4 POROVNÁNÍ LITHIA A SODÍKU.....  | 15        |
| 1.5 INTERKALAČNÍ REAKCE.....  | 16        |
| <b>2. NA-ION BATERIE.....</b>   | <b>18</b> |
| 2.1 ANODOVÉ MATERIÁLY PRO NA-ION BATERIE.....                                   | 19        |
| 2.1.1 Typy materiálů pro Anodu.....   | 19        |
| 2.2 KATODOVÉ MATERIÁLY PRO NA-ION BATERIE.....                                  | 20        |
| 2.2.1 Typy materiálů pro Katodu.....  | 21        |
| 2.3 ELEKTROLYTY PRO NA-ION BATERIE.....   | 23        |
| 2.3.1 Elektrická vodivost kapalných elektrolytů.....                            | 24        |
| 2.3.2 Sodné soli.....   | 25        |
| 2.3.3 Rozpouštědla.....   | 26        |
| 2.3.4 Iontové kapaliny.....   | 26        |
| <b>3. VYSOKOTEPLTNÍ SODÍKOVÉ AKUMULÁTORY.....</b>                               | <b>27</b> |
| 3.1 SODÍK-SÍRA (NAS) BATERIE.....   | 27        |
| 3.2 SODÍK-NIKL-CHLORID BATERIE (ZEBRA).....                                     | 29        |
| <b>4. SODÍKOVÉ BATERIE S PEVNÝM ELEKTROLYTEM.....</b>                           | <b>31</b> |
| 4.1 PEVNÉ ELEKTROLYTY A JEJICH MECHANISMY PŘENOSU.....                          | 31        |
| 4.2 KATODA A ANODA PRO BATERIE S PEVNÝM ELEKTROLYTEM.....                       | 33        |
| <b>5. IONTOVÉ KAPALINY.....</b>   | <b>34</b> |
| 5.1 VLASTNOSTI IONTOVÝCH KAPALIN.....   | 34        |
| 5.1.1 Mechanické vlastnosti.....  | 34        |
| 5.1.2 Tepelné vlastnosti.....   | 35        |
| 5.1.3 Elektrické vlastnosti.....  | 35        |
| 5.1.4 Charakteristika vlastností prvku pro střídavý průběh napětí a proudu..... | 37        |
| <b>6. POUŽITÉ METODY MĚŘENÍ.....</b>  | <b>39</b> |
| 6.1 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE.....                               | 39        |
| 6.2 LINEÁRNÍ VOLTMETRIE.....  | 40        |
| <b>7. PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>   | <b>42</b> |
| 7.1 PŘÍPRAVA MĚŘENÍ.....  | 42        |
| 7.2 PŘÍPRAVA ELEKTROLYTŮ.....   | 44        |
| 7.3 MĚŘENÍ VODIVOSTI ELEKTROLYTŮ A POTENCIÁLOVÉHO OKNA.....                     | 46        |

|       |  |           |
|-------|--|-----------|
| 7.4   | NASTAVENÍ MĚŘÍCÍCH PŘÍKAZŮ PROGRAMU EC-LAB.....          | 49        |
| 7.5   | NAMĚŘENÉ VÝSLEDKY .....                                  | 51        |
| 7.5.1 | <i>Měření sady elektrolytů s rozpouštědlem PC.....</i>   | <i>52</i> |
| 7.5.2 | <i>Měření sady elektrolytů s rozpouštědlem EC.....</i>   | <i>57</i> |
| 7.5.3 | <i>Měření sady elektrolytů s rozpouštědlem DMC .....</i> | <i>61</i> |
| 7.5.4 | <i>Potenciálové okno pro zvolené koncentrace .....</i>   | <i>66</i> |
|       | <b>ZÁVĚR.....</b>  | <b>68</b> |
|       | <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY: .....</b>                  | <b>70</b> |



# SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

## Zkratky:

|                  |   |
|------------------|---|
| LSV              | Lineární voltmetrie                                       |
| OCV              | Napětí otevřeného obvodu                                  |
| PEIS             | Potenciostatická elektrochemická impedanční spektroskopie |
| Na <sup>+</sup>  | Sodíkový iont   |
| PC               | Propylencarbonát  |
| EC               | Ethylencarbonát   |
| DMC              | Dimethylcarbonát  |
| DEC              | Diethylcarbonát   |
| EMC              | Ethylmethylcarbonát                                       |
| DME              | Dimethylether   |
| EMIM             | 1-Ethyl-3-methylimidazolium                               |
| SPE              | Polymerní elektrolyty v pevné fázi                        |
| ISE              | Anorganické elektrolyty v pevné fázi                      |
| CSE              | Kompozitní elektrody v pevné fázi                         |
| PEO              | Polyethylenoxid   |
| NASICON          | Pevný elektrolyt  |
| Fe <sup>3+</sup> | Železitý iont   |

## Symboly:

|            |                                 |                                    |
|------------|---------------------------------|------------------------------------|
| $U$        | napětí                          | [V]                                |
| $I$        | proud                           | [A]                                |
| $Z$        | impedance                       | [ $\Omega$ ]                       |
| $R$        | odpor                           | [ $\Omega$ ]                       |
| $X$        | reaktance                       | [ $\Omega$ ]                       |
| $M_W$      | molární hmotnost                | [g·mol <sup>-1</sup> ]             |
| $T_M$      | teplota tání                    | [°C]                               |
| $T_B$      | teplota varu                    | [°C]                               |
| $T_F$      | teplota vzplanutí               | [°C]                               |
| $\eta$     | dynamická viskozita             | [Pa·s]                             |
| $\sigma$   | vodivost                        | [mS·cm <sup>-1</sup> ]             |
| $\epsilon$ | permitivita                     | [-]                                |
| $n_i$      | koncentrace nosiče              | [m <sup>-3</sup> ]                 |
| $q$        | elektrický náboj                | [C]                                |
| $k$        | bolzmanova konstanta            | [-]                                |
| $\rho$     | hustota                         | [kg·m <sup>-3</sup> ]              |
| $\nu$      | kinematická viskozita           | [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ] |
| $\Phi$     | konstanta cely                  | [cm <sup>-1</sup> ]                |
| $\gamma$   | vypočítaná vodivost elektrolytu | [S]                                |

## SEZNAM OBRÁZKŮ

|  |    |
|--|----|
| Obrázek 1 - Princip funkce interkalační reakce [15].....                                     | 17 |
| Obrázek 2 - Schématické znázornění článku Na-iontové baterie [13].....                       | 18 |
| Obrázek 3 - Přehled vlastností Anod podle druhu použitého materiálu [22] .....               | 20 |
| Obrázek 4 - Přehled vlastností Katod podle druhu použitého materiálu [22] .....              | 23 |
| Obrázek 5 - Nákres idealizované struktury $\beta''$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [9]..... | 28 |
| Obrázek 6 - Schéma uspořádání článku na bázi Na-S [10].....                                  | 29 |
| Obrázek 7 - Schéma uspořádání článku na bázi Na-metalchlorid [10].....                       | 30 |
| Obrázek 8 - Transportní mechanismus Na <sup>+</sup> v PEO polymeru [27].....                 | 32 |
| Obrázek 9 - Příklad elektrochemického okna [20].....   | 36 |
| Obrázek 10 - Znázornění impedance jako komplexní veličiny [21].....                          | 37 |
| Obrázek 11 - Průběh lineární voltmetrie [25] .....   | 40 |
| Obrázek 12 - Vliv změny rychlosti skenovacího napětí na velikost proudu [25].....            | 41 |
| Obrázek 13 - Box s argonovou atmosférou .....  | 45 |
| Obrázek 14 - Přechodová komora do boxu s argonovou atmosférou .....                          | 45 |
| Obrázek 15 - Použitá digitální váha      Obrázek 16 - Pipeta pro přípravu vzorků.....        | 46 |
| Obrázek 17 - Nákres cely pro měření vodivosti KC503 [26].....                                | 47 |
| Obrázek 18 - Měřicí cela LV [26].....  | 48 |
| Obrázek 19 - Měřicí zařízení od firmy BioLogic .....   | 48 |
| Obrázek 20 - Nastavení experimentu PEIS .....  | 49 |
| Obrázek 21 - Nastavení přípravy měření.....  | 50 |
| Obrázek 22 – Nastavení pro měření potenciálového okna.....                                   | 50 |

## SEZNAM TABULEK

|  |    |
|--|----|
| Tabulka 1- Porovnání důležitých vlastností lithia a sodíku [3,4,7] .....                           | 16 |
| Tabulka 2 - Základní vlastnosti nejčastěji používaných Na-solí pro SIB elektrolyty [12] .....      | 25 |
| Tabulka 3 - Základní vlastnosti nejčastěji používaných rozpouštědel pro SIB elektrolyty [12] ..... | 26 |
| Tabulka 4 – Vlastnosti iontových kapalin [35] .....  | 26 |
| Tabulka 5 - Použité koncentrace roztoků .....  | 44 |
| Tabulka 6 - Základní vlastnosti cely KC503 .....   | 47 |
| Tabulka 7 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 1 .....               | 52 |
| Tabulka 8 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 2 .....               | 53 |
| Tabulka 9 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 3 .....               | 54 |
| Tabulka 10 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 4 .....              | 55 |
| Tabulka 11 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 5 .....              | 56 |
| Tabulka 12 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 6 .....              | 57 |
| Tabulka 13 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 7 .....              | 58 |
| Tabulka 14 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 8 .....              | 59 |
| Tabulka 15 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 9 .....              | 60 |
| Tabulka 16 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 10 .....             | 61 |
| Tabulka 17 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 11 .....             | 62 |
| Tabulka 18 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 12 .....             | 63 |
| Tabulka 19 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 13 .....             | 64 |

# ÚVOD

Tématem této práce je využití sodíku v moderních akumulátorech a zkoumání vzorků elektrolytů jako potenciální náhrady za lithium iontové baterie.

Toto téma nabývá v dnešní době zvláště na důležitosti kdy výrazně, narůstá poptávka po lithium iontových bateriích, které jsou potřeba do nových technologií a stále více se rozrůstání oborů lidské činnosti. Podle statistik evropské unie se podíl elektřiny na konečné spotřebě energie do roku 2050 přinejmenším zdvojnásobí a dosáhne 53 procent konečné poptávky po energii. Zároveň bude narůstat výroba elektřiny z obnovitelných zdrojů energie, kterou bude třeba skladovat a začlenit do energetické sítě. Dalším oborem kde bude potřeba rapidní nárůst kapacity výroby baterií, je automobilový průmysl, kde má činit jen evropská poptávka v roce 2028 až 400GWh baterií. Celosvětový trh s bateriemi by měl dosáhnout v roce 2040 kapacity až 4000GWh. Vysoká cena a vzácnost surovin u používaných lithium iontových baterií však limituje možnost takto rozsáhlého použití. Je proto třeba hledat nové materiály pro výrobu baterií mezi prvky více zastoupenými v zemské kůře.

Jedním z perspektivních materiálů pro výrobu baterií je sodík. Sodíkové baterie nabízejí atraktivní kombinaci vlastností, vhodné zvláště pro aplikace v energetice. Představují tak nízko-nákladové a ekologicky šetrné řešení pro ukládání energie z obnovitelných zdrojů. Velkým pozitivem baterií na bázi sodíku jsou jeho obrovské zásoby, které jsou rovnoměrně rozprostřeny po planetě ve formě chloridu sodného v mořské vodě. Obdobně, jako baterie na bázi lithia se baterie na bázi sodíku vyrábějí v různých formách, jako jsou Na-iontové, Na-all-solid-state, NaO<sub>2</sub> a NaS. To znamená, že můžeme využít již zavedené technologie výroby u lithiových baterií a převést je na výrobu sodíkových baterií.

Cílem této diplomové práce je pomoci ve výzkumu sodíkových baterií v oblasti elektrolytů a dospět tak k jejich zavedení do běžného používání.

# 1. SEZNÁMENÍ S PROBLEMATIKOU BATERÍÍ

Baterie je označení pro zařízení, které převádí chemickou energii na energii elektrickou. Baterie se skládá z článků. Může se skládat z jednoho nebo i více elektrochemických článků. Každý článek se skládá z tří nezbytných součástí. První dvě části článku jsou anoda a katoda, které jsou odděleny pomocí třetí části, často pomocí elektrolytu. Elektrody se skládají ze sběrače proudu, nosné mřížky nebo kovové folie, na kterých je nanesena aktivní hmota, jež zajišťuje funkci baterie. Elektrolyt je další součástí baterie a zajišťuje průchod iontů mezi elektrodami. Bývá ve skupenství pevném, kapalném nebo může mít formu gelovou. Elektrolyt bývá obvykle napuštěn v separátoru oddělující elektrody od sebe navzájem a zabraňuje tak jejich vzájemnému zkratu. Nejčastěji se vyskytuje pórovitý separátor napuštěn kapalnou formou elektrolytu. [1]

## 1.1 Seznam pojmů

**Baterie** – Baterie je zařízení skládající se z jednoho nebo více elektrochemických článků spojených dohromady. Pomocí chemické reakce v nich dochází ke generování výkonu. Baterie je možné dělit na primární (není možnost opětovného dobití) a sekundární (je možnost opětovného dobití).

**Článek** – Článek je základní stavební jednotkou baterie. Obvykle je článek složen z anody, katody, elektrolytu, separátoru a sběračů proudu.

**Katoda** – Je elektroda, u které dochází k redukci. Při redukci dochází k přijímání elektronů při vybíjení článků.

**Anoda** - Je elektroda, u které dochází k oxidaci. Při oxidaci dochází k uvolňování elektronů při vybíjení článků.

**Kladná elektroda** – U sekundárních článků je u vybíjení označována jako katoda a u nabíjení ji označujeme jako anodu. Během vybíjení článku elektroda přijímá elektrony a probíhá její redukce. Přijímaným konsenzem u sekundárních článků je označovat kladnou elektrodu jako katodu.

**Záporná elektroda** – U sekundárních článků je u vybíjení označována jako anoda a u nabíjení ji označujeme jako katodu. Během vybíjení článku elektroda uvolňuje elektrony a probíhá její oxidace. Přijímaným konsenzem u sekundárních článků je označovat zápornou elektrodu jako anodu.

**Oxidace** – Je reakce, při níž dochází ke zvýšení oxidačního čísla prvku. Při této reakci prvek ztrácí elektrony.

**Redukce** – Je reakce, při níž dochází ke snížení oxidačního čísla prvku. Při této reakci prvek získává elektrony.

**Kapacita** – Kapacita určuje jak velký elektrický náboj je baterie schopna akumulovat. Hodnota je vyjádřena jako mAh nebo Ah. Velikost kapacity závisí na chemii použité u baterie a na její velikosti.

**Specifická kapacita** – Specifická kapacita vyjadřuje množství náboje, které je schopna baterie akumulovat na jednotku hmotnosti aktivního materiálu. Hodnota je značena jako mAh/g a její velikost je určena chemií a strukturou použitého materiálu.

**Energetická hustota** – Energetická hustota udává množství energie na objem materiálu nebo zařízení. Energie je výsledkem napětí článku a jeho kapacitou na jednotku objemu. Vyjadřuje se jako Wh/l. Obdobně je vyjádřena specifická energetická hustota, kde je její hodnota vyjádřena jako energie na jednotku hmotnosti (Wh/kg).

**Výkonová hustota** – Výkonová hustota udává výkon na jednotku objemu. Výkon závisí na proudu a provozním napětí. Tyto parametry jsou určeny konstrukcí akumulátoru a provozním napětím. Výkonová hustota se vyjadřuje jako W/l. Obdobně je vyjádřena specifická výkonová hustota. Vyjadřuje se jako W/kg.

**Míra samovybití** – Míra samovybití se projevuje u každé baterie. Určuje, o kolik se sníží kapacita za určitý čas. Samovybití probíhá i bez zapojeného spotřebiče, protože elektrochemická reakce probíhá v baterii neustále. Velký vliv na samovybití má teplota (při vyšší teplotě je vyšší i samovybití).

**Cyklická životnost** – Životnost udává kolik cyklů nabíjení/vybíjení baterie vydrží, než dojde k snížení její kapacity na 80% její původní kapacity.

**Energetická účinnost** – Energetická účinnost baterie udává elektrické energie odebrané z baterie během vybíjení k elektrické energii dodané do baterie během předchozího nabití. [1,2]

## 1.2 Primární články

Primární baterie jsou někdy označovány jako jednorázové baterie nebo suché články. Elektrochemická energie zde vzniká rozkladem materiálu elektrody a elektrolytu. Nevýhodou tohoto typu baterie je že tento postup je nevratný a jakmile dojde k vybití baterie, je třeba ji vyměnit za novou. Z tohoto důvodu se nebudeme dále zabývat těmito bateriemi.

### 1.3 Sekundární článek

Sekundární článek též známí jako akumulátor, umožňuje opětovné nabíjení baterie. Tedy má schopnost opětovného přijetí energie z jiného zdroje elektrické energie. Při nabíjení a vybíjení dochází také k chemickým změnám složení baterie podobně jako u primárních baterií. V případě přiložení vnějšího napětí u sekundárních článků je však tato chemická reakce vratná. [1]

Mezi dnešní používané typy sekundárních baterií patří:

- Olověný akumulátor – je nejstarší typ dobíjecí baterie. Výhodou těchto baterií je nízká cena a robustnost. Nevýhodou je nízká specifická hustota energie, malý počet cyklů a toxicita olova. Využívá se například jako záložní zdroj napájení.
- Nikl-Kadmium – je velmi odolným typem baterie. Mezi výhody tohoto typu baterie patří dlouhá životnost, vysoký vybíjecí proud a odolnost proti extrémním teplotám. Z důvodu jedovatosti kadmia se od používání tohoto typu baterie ustupuje.
- Nikl-metal-hydrid – Tento typ baterie je náhradou za baterie Nikl-Kadmium. Obsahuje totiž jen mírně toxické kovy a má i vyšší specifickou hustotu energie.
- Lithium-ion – Lithium iontové baterie nahrazují všechny předchozí typy baterií ve většině aplikací. Z bezpečnostních důvodů obsahují Li-ion baterie ochranný obvod. Výhodou Li-ion baterií je jejich nízká údržba a vysoký počet cyklů. Nevýhodou baterií je jejich vyšší cena. [5]

### 1.4 Porovnání lithia a sodíku

Jelikož se v této práci budeme zabývat sodíkovými bateriemi, které jsou analogickou obdobou lithiových akumulátorů, je vhodné porovnat jejich chemické a fyzikální vlastnosti. Oba porovnávané prvky se v periodické tabulce prvků nacházejí v první skupině periodické tabulky. Jmenovitě to jsou Lithium (Li), Sodík (Na), Draslík (K), Rubidium (Rb), Cesium (Cs) a Francium (Fr). Těmto prvkům se říká alkalické kovy, protože při reakci s vodou vznikají takzvané alkálie. Alkálie jsou silné zásady schopné neutralizovat kyseliny. Společnými vlastnostmi, které mají alkalické kovy, jsou vysoká tažnost, vysoká kujnost, vynikající vodivost elektřiny, vynikající vodivost tepla a nízké teploty tání. Alkalické kovy snadno reagují s vodními parami a kyslíkem. [6]

Tabulka 1- Porovnání důležitých vlastností lithia a sodíku [3,4,7]

|                                   | <b>Lithium</b>                             | <b>Sodík</b>                               |
|-----------------------------------|--|--|
| <b>Koncentrace v zemské kůře</b>  | 20 až 60 ppm                               | 23 600 až 26 000 ppm                       |
| <b>Relativní atomová hmotnost</b> | 6.941                                      | 22.99                                      |
| <b>Atomový poloměr</b>            | 152 pm                                     | 186 pm                                     |
| <b>Teplota tání</b>               | 180,54 °C                                  | 97,72 °C                                   |
| <b>Teplota varu</b>               | 1342 °C                                    | 883 °C                                     |
| <b>Hustota</b>                    | 0,534 g/cm <sup>3</sup>                    | 0,968 g/cm <sup>3</sup>                    |
| <b>Elektrická vodivost</b>        | 1,17×10 <sup>7</sup> S/m                   | 2,1×10 <sup>7</sup> S/m                    |
| <b>Teoretická kapacita</b>        | 3860mAh/g                                  | 1166mAh/g                                  |
| <b>Molární objem</b>              | 13,02×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol | 23,78×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol |
| <b>Elektroodový potenciál</b>     | -3,0401 V                                  | -2,713 V                                   |
| <b>Elektronegativita</b>          | 0,98                                       | 0,93                                       |

Podobné vlastnosti prvků lithia a sodíku nám dává možnost pokusit se využít již známé technologie lithiových baterií a použít je u sodíkových baterií. Podobnost vlastností prvků však nezaručuje vlastnosti stejné a proto se i vlastnosti baterií budou lišit. Lišit se mohou velikostí kapacity, energetickou a výkonovou hustotou, mírou samovybíjení, počtem cyklů nebo energetickou účinností. Jiné vlastnosti mohou způsobit, že některé známé technologie nebudou reálně použitelné nebo naopak se výrazně usnadní výroba nových typů baterií. Tím nám vznikají obdobné nebo nové typy baterií, jako jsou Sodíkovo-iontové baterie, baterie s kapalnými elektrodami NaS (sodíkovo-sírová) nebo (sodíkovo-niklová), kyslíkové baterie NaO<sub>2</sub> a polovodičové (solid-state) baterie.

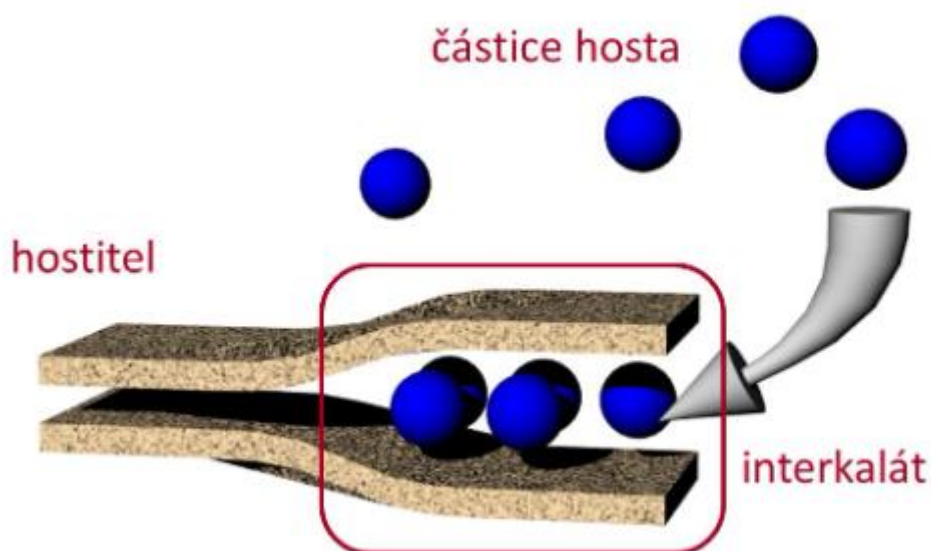
## 1.5 Interkalační reakce

U aktivních materiálů Na-ion baterií dochází k procesu implementace a extrakce iontů sodíku, který je nazýván interkalační proces. Tento proces popisuje pochod při, kterém je iont nebo molekula umístěn do hostitelské mřížky. Struktura hostitele zůstává nebo se mění jen mírně v kombinaci host-hostitel. Této kombinaci se říká interkalát. Interkalační



reakce bývá často chemicky nebo tepelně vratná. V ideálním případě si dvojice materiálů zachovává svou makroskopickou a mikroskopickou stavbu.

U baterií probíhá chemická reakce tak, že při nabíjení částice hosta zaplňují elektrodu hostitele, v opačném případě se při vybíjení hostující částice přesouvá do druhé elektrody. To znamená, že baterie v nabitém má kladný elektrodový materiál oxidován a záporný materiál je redukován. Při této reakci se vlastnosti elektrolytu nemění, což zajišťuje dlouhou životnost baterie. [15, 16]

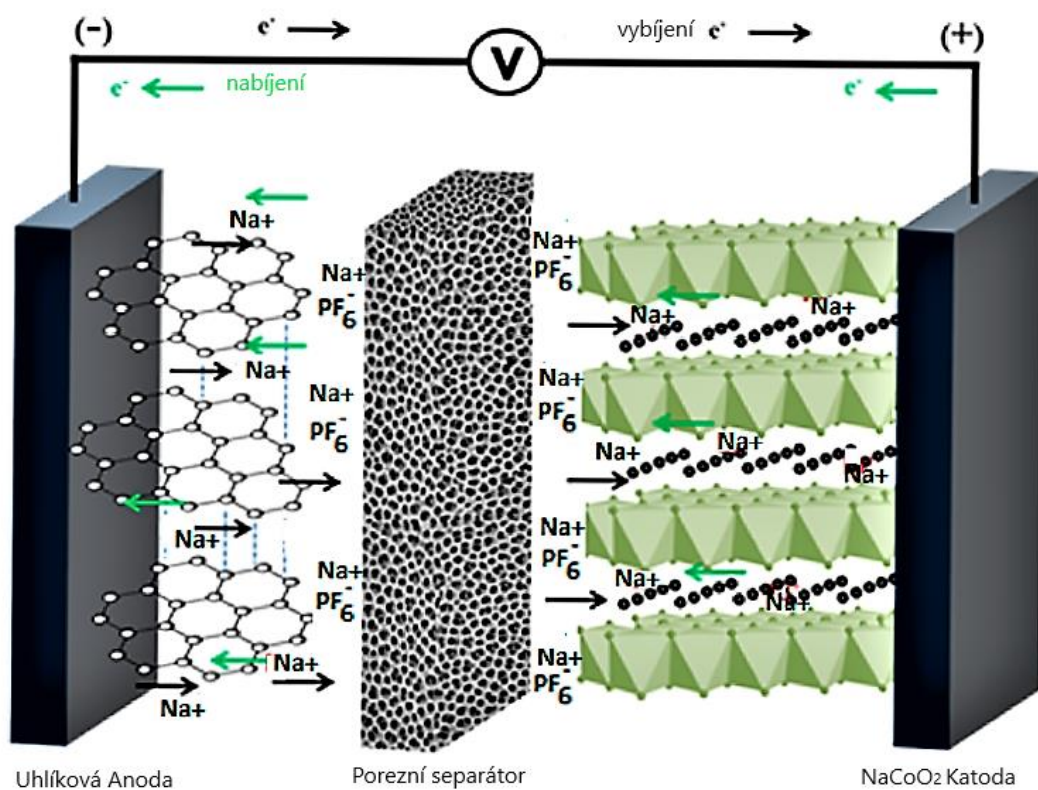


Obrázek 1 - Princip funkce interkalační reakce [15]

## 2. NA-ION BATERIE

Jak už bylo zmíněno hlavním důvodem nahrazení litium-iontových baterií, je nedostatek materiálů k pokrytí stále rostoucí potřeby nových baterií. Sodíko-iontové baterie se jeví jako perspektivní materiál pro jejich náhradu. Nicméně se s novým prvkem a jeho vlastnostmi přichází nevyhnutelné snížení maximální dosažitelné kapacity, či případné vyloučení použití grafitu jako anody, kvůli neschopnosti interagovat se sodíkovými ionty.

Princip funkce u Na-ion baterií je podobný jako u Li-ion baterií. Při vybíjení dochází u Na-ion baterií k deinterkalaci iontů sodíku ze záporné elektrody a zároveň dochází k interkalaci iontů sodíku do kladné elektrody. V případě vybíjení je proces opačný. Dochází k interkalaci iontů sodíku do záporné elektrody a k deinterkalaci iontů sodíku z kladné elektrody. [14]



Obrázek 2 - Schématické znázornění článku Na-iontové baterie [13]

## 2.1 Anodové materiály pro Na-ion baterie

Anoda známa jako záporná elektroda pro správnou funkci musí splňovat několik podmínek:

- Musí obsahovat prvek s nízkou atomovou hmotností, nízkou hustotou, musí být schopen pojmout velké množství iontů sodíku a mít dobrou cyklovatelnost. Tyto parametry jsou důležité pro stabilní a objemovou kapacitu.
- Potencionál anodového materiálu musí být co nejbližší potencionálu kovového sodíku, který se nemění se změnou obsahu sodíku. To je nezbytné proto, aby nebylo celkové pracovní napětí nižší než napětí katody.
- Nesmí reagovat nebo vykazovat tendenci k rozpuštění v rozpouštědle elektrolytu.
- Anodový materiál musí být levný, ekologický a musí mít vysokou elektronickou a iontovou vodivost. [23]

### 2.1.1 Typy materiálů pro Anodu

**Materiály na bázi uhlíku** jsou první volbou jako anoda pro sodíko-iontové baterie. Tento typ materiálu má výhody v podobě nízkého napětí vůči sodíku a jsou chemicky a tepelně stabilní. Komerčně využívaný anodový materiál grafit nelze využít u tohoto typu baterií z důvodu neschopnosti interkalovat ionty sodíku s grafitem. Problémem je, že ionty sodíku se kvůli svému velkému iontovému poloměru nevejdou mezi vrstvy grafitu. Náhradou za grafit se ukazují jako slibné jiné materiály na bázi uhlíku, které mají větší rozestup mezi svými vrstvami. Mezi tyto materiály patří expandovaný grafit, negrafický uhlík, uhlíkové nanomateriály a uhlíkové materiály na bázi kovové organické kostry.

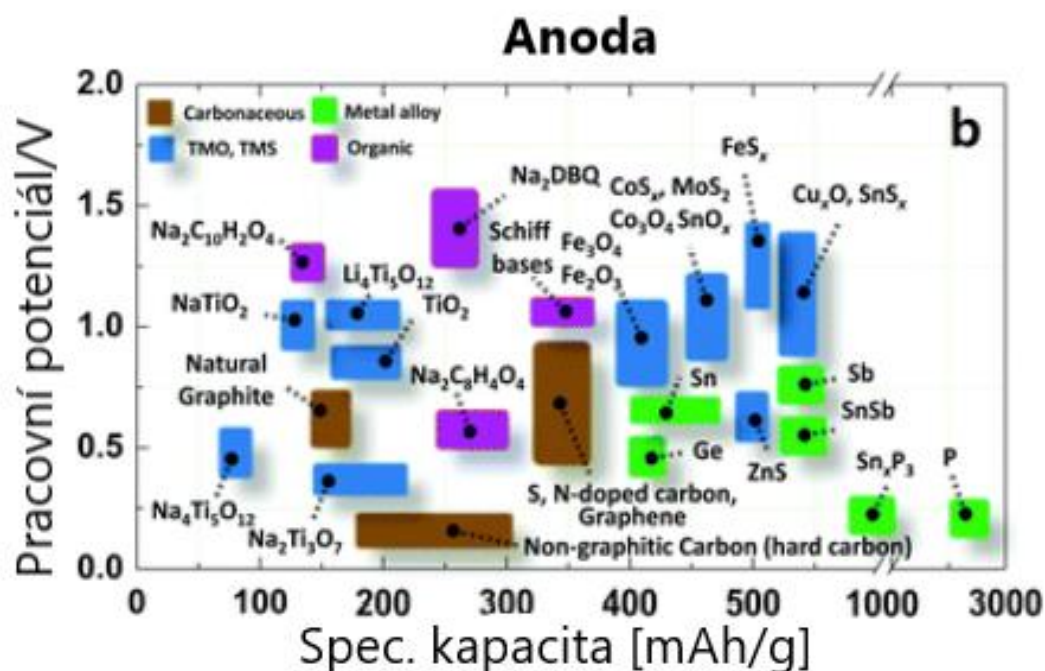
Například expandovaný grafit, u kterého mají grafenové vrstvy o  $4,7^\circ$  větší rozestup, vykazuje vyšší reverzibilní kapacitu  $280\text{mAhg}^{-1}$  při proudové hustotě  $20\text{mA}\text{g}^{-1}$  a s nízkou počáteční kolumbickou účinností 49,5%. Stejná elektroda při proudové hustotě  $100\text{mA}\text{g}^{-1}$  vykazovala reverzibilní kapacitu  $180\text{mAhg}^{-1}$  a udržela si 70% kapacity po 2000 cyklech. Zlepšení se přičítá právě zvětšenému odstupu jednotlivých vrstev, který prospívá reverzibilní interakci iontů sodíku. [23]

**Oxidy kovů** u anodových materiálů fungují na principu přechodu kovu na novou sloučeninu chemickou transformací. V závislosti na typu kovu přítomného v těchto sloučeninách tyto materiály procházejí inzerací nebo legováním spolu s konverzní reakcí, ale schopnost ukládat více než jeden atom Na vede k velkým objemovým změnám. Tyto změny lze překonat inženýrskou morfologií, začleněním uhlíkových materiálů nebo úpravou elektrolytu, aby se získala stabilní vrstva SEI (mezifázová vrstva pevného elektrolytu). Oxidy kovů obvykle trpí nízkou elektronickou vodivostí a ztrátou

elektrického kontaktu při cyklování v důsledku práškování. Potažení uhlíkem nebo začlenění uhlíkových nanomateriálů může tento problém účinně řešit. [23]

**Slitiny.** Sodík může vytvořit slitiny s prvky ze skupiny 14 a 15 (Křemík, Germánium, Cín, Olovo, Fosfor, Antimon a Bismut) proto mohou být tyto materiály použity jako anody pro sodíko-iontové baterie. Jeden atom z těchto prvků může dokonce vázat a vytvářet slitinu s více než jedním atomem iontu sodíku. Ve výsledku jsou vykazovány vysoké teoretické kapacity na úkor obrovským objemovým změnám. [23]

**Organické materiály** jsou zajímavé hlavně z pohledu pro vývoj udržitelných, flexibilních a levných zelených baterií s vysokým elektrochemickým výkonem díky multielektronovým reverzibilním redoxním reakcím. Organické materiály používané pro anodu klasifikujeme jako malé organické molekuly a polymery. Mezi tyto materiály patří konjugované karnoxylátové organické sloučeniny, polymery Schiffovy báze, polyamidy, polychinony. [23]



Obrázek 3 - Přehled vlastností Anod podle druhu použitého materiálu [22]

## 2.2 Katodové materiály pro Na-ion baterie

Katoda známá i jako kladná elektroda. Tyto elektrody určují energetickou hustotu, napětí a rychlostní schopnost celého článku, které jsou hlavně omezeny teoretickou kapacitou a termodynamikou materiálu katody. Navíc je to nejdražší součást baterie. Pro správnou funkci musí splňovat několik podmínek:

- Stabilní struktura. Po podstoupení iontu sodíku opakovanou interkalací/deinterkalací nesmí docházet na katodě k žádným změnám.
- Musí mít ve struktuře snadno redukovatelný / oxidovatelný iont přechodného kovu.
- Možnost skladovat co největší množství iontů sodíku. Alespoň jeden iont sodíku na atom přechodného kovu. Katoda by měla mít i vysoké napětí, nejlépe kolem 4V což vede k vysoké kapacitě.
- Katoda by měla být dobrým elektrickým vodičem. Nejlépe kov s minimálním množstvím neaktivních vodivých ředidel, což vede ke snížené celkové hustoty energie [23]

### 2.2.1 Typy materiálů pro Katodu

#### Dvourozměrné vrstvy oxidů přechodových kovů

Uvedené prototypové sloučeniny jsou složeny z dvojrozměrných a trojrozměrných krystalových struktur. Výzkum oxidů dvourozměrných vrstev provedli Delmas a Hagemmuller na začátku 80. Let. Definovali krystalovou strukturu vrstvených sloučenin v závislosti na pořadí skládaných alkalických iontů mezi vrstvami. Oxidy přechodného kovu na sodíku,  $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$  (M: přechodný kov) klasifikovali je do dvou hlavních skupin, typu O3 a typu P2. Tyto krystalové struktury obsahují listy oktaedrických vrstev  $\text{MO}_6$  se sdílením okrajů, které jsou vloženy mezi iontové vrstvy sodíku, do kterých jsou iontové druhy vloženy v oktaedrickém (O) nebo hranolovém (P) prostředí. Počet (O2, O3, P2 a P3) označuje počet balení sodíkovo-iontových oktaedrických nebo hranolových vrstev v každé jednotkové buňce. [22]

Typ O3 je stabilní, když je hodnota  $x$  vysoká v  $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$ , ve kterém je průměrný oxidační stav M blízky 3+. Elektrochemická de-/sodace struktury O3 postupuje s reverzibilní strukturální transformací  $\text{O3} \leftrightarrow \text{O}'3 \leftrightarrow \text{P3} \leftrightarrow \text{P}'3$ . Ionty  $\text{Na}^+$  energeticky upřednostňují prizmatické prostředí, když jsou ionty  $\text{Na}^+$  částečně extrahovány z krystalové struktury, což vytváří volná místa. Zároveň tato extrakce vyvolává silné odpuzování kyslíku ve vrstvách Na a vzdálenost mezivrstvy se tak rozšiřuje.  $\text{Na}^+$  k difúzi dochází rychleji ve fázi P'3 kvůli větší vzdálenosti mezivrstvy ve srovnání s O3. Po těchto přechodech následuje klouzání desky  $\text{MO}_2$  bez porušení vazeb M – O [22]

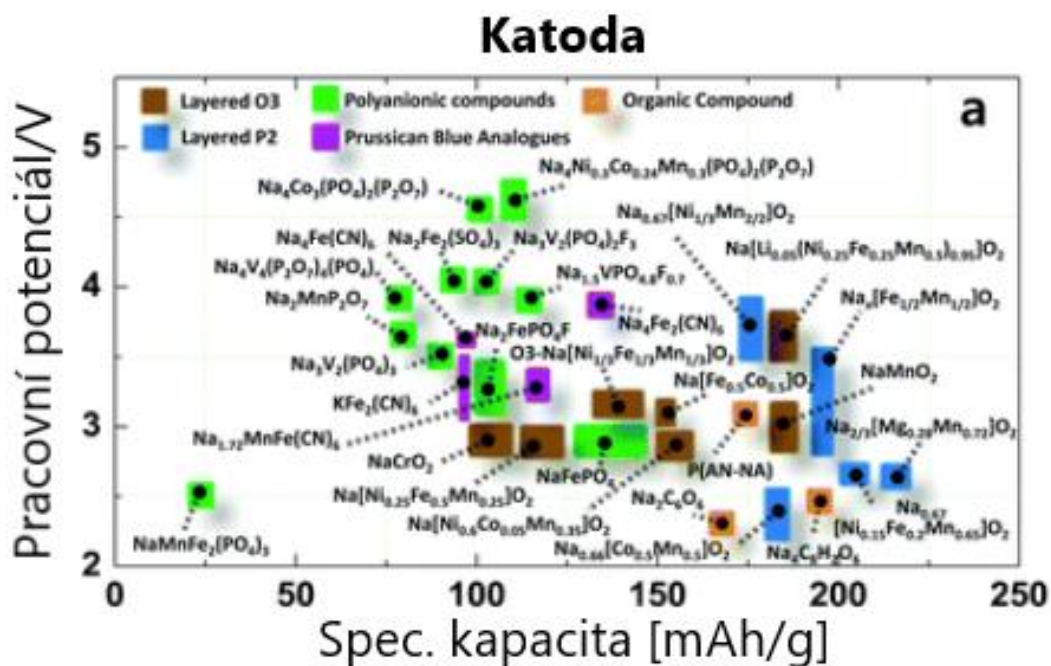
Typ P2 má odlišné optimální prostředí pro Na ve srovnání s typem O3. Struktura je zejména stabilní když je obsah sodíku v rozmezí 0,3–0,7 v  $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$ . Přičemž průměrný oxidační stav je M je nad 3,3+. Přítomnost volných míst ve struktuře způsobuje silné odpuzování kyslíku ve vrstvách Na, což vede k rozšíření vzdálenosti mezivrstvy. To vede k tomu, že ionty  $\text{Na}^+$  zabírají prizmatická (P) místa kvůli velké iontové velikosti sodíku. [22]

## **Oxidy a fluoridy přechodných kovů ve dvou nebo trojrozměrných vrstvách**

Deficit Na v oxidech přechodových kovů nebo oxidy přechodných kovů bez Na jsou zajímavé kvůli jejich reverzibilní inserci a extrakci iontů sodíku. Tyto sloučeniny mají obvykle otevřenou strukturu, která umožňuje ionty sodíku vkládat do své krystalové struktury. Zejména v trojrozměrných strukturách se mohou ionty sodíku difundovat ve všech třech směrech. Rychlá migrace  $\text{Na}^+$  je možná ve vztahu k dvourozměrným strukturám. Mnoho z těchto sloučenin je syntetizováno při nízkých teplotách, takže jejich velký povrch s malými částicemi přispívá k neočekávaně vysokému výkonu. Kvůli větší iontové velikosti  $\text{Na}^+$  oproti  $\text{Li}^+$  musí být hostitelská struktura dostatečně tuhá nebo mít větší velikost tunelů pro snadnější vstup velkých iontových druhů. Bez těchto splněných podmínek by se mohla krystalová struktura opakovaným vkládáním nebo extrakcí sodíku zhroutit. Tyto elektrody jsou aktivní ve srovnání s Na kovy. Hlavní obtíž spočívá v tom, že pro konstrukci celé buňky je sodná anoda. [22]

## **Trojrozměrné polyaniontové sloučeniny**

Ve srovnání s oxidovými a fluoridovými systémy vykazovaly polyaniontové materiály přechodných kovů významnou tepelnou stabilitu, kterou podporuje přítomnost kovalentních vazeb, jako jsou P a O. Materiály na bázi polyaniontu obvykle vykazují nižší elektrickou vodivost ve srovnání s oxidy, takže povrchové úpravy pomocí elektricky vodivých uhlíků, přispívají k dramatickému zvýšení elektrické vodivosti a zlepšují tak elektrochemický výkon. Základní forma sloučeniny začíná na NaFePO. Zlepšení stability v krystalové struktuře systému Na můžeme docílit několika faktory. 1) Změnou počtu nosičů Na v Na lokalitách, 2) Částečným nebo úplným nahrazením železa jiným přechodovým kovem, 3) smíšením aniontového systému s F, OH a  $\text{CO}_2$ , 4) Prodloužením na směsný fosfát nebo pyrofosfát. Nevýhodou je že v těchto polyaniontových systémech dochází, k snadné absorpci vlhkosti což může vést k tvorbě NaOH na povrchu částic. Heterogenní povrchy mohou navíc vést k nesprávné interpretaci výkonu elektrod v aprotických elektrolytech obsahujících sodík. [22]



Obrázek 4 - Přehled vlastností Katod podle druhu použitého materiálu [22]

### 2.3 Elektrolyty pro Na-ion baterie

Elektrolyt je kontaktní médium mezi katodou a anodou usnadňující transport iontů porézním separátorem. Vedení elektrického proudu elektrolytem závisí na pohybu elektrického náboje. Pohyb elektrického náboje je umožněn usměrněným pohybem částic vlivem působení elektrického pole nebo polarizací. Velikost elektrického pole však nesmí překročit určitou velikost, aby v době srážek mezi ionty a okolními částicemi nebyla kinetická energie větší nebo srovnatelná s energií tepelných kmitů  $u = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$ . Po překročení této hranice začíná platit Ohmův zákon. V případě nepřekročení velikosti elektrického pole tuto hranici je měrná vodivost určena součinem koncentrace nosičů nábojem a pohyblivostí. [31]

$$\sigma = n_i \cdot q \cdot \mu \quad [\text{Sm}^{-1}]$$

|      |       |  |                    |
|------|-------|--|--------------------|
| Kde: | $n_i$ | $[\text{m}^{-3}]$                        | koncentrace iontů  |
|      | $q$   | $[\text{C}]$                             | elektrický náboj   |
|      | $\mu$ | $[\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$ | pohyblivost nosičů |

Při polarizaci dochází k pohybu náboje v závislosti na typu polarizace. Rozeznáváme polarizaci elektronovou a polarizaci orientační. U elektronové polarizace dochází k vychýlení obalů atomů ve směru působícího elektrického pole. Dochází tak k vytvoření

elektrických dipólových momentů. Některé látky vytváří dipólové momenty samostatně bez působení vnějšího elektrického pole. V těchto případech jsou dipóly orientovány chaoticky čímž se výsledný dipólový moment, jeví jako nulový. V případě vystavení takovéto látky vnějšímu elektrickému poli jsou dipólové momenty stočeny ve směru jeho působení a hovoříme o polarizaci orientační. Pohyb náboje vlivem polarizace se projevuje pouze při změnách působení elektrického pole. Polarizační jevy také ovlivňují permitivitu roztoku. [31]

Elektrolyty pro Na-ion baterie lze dělit na silné a slabé. V případě silných elektrolytů dochází ke kompletnímu rozložení na ionty (byly kompletně disociovány). U slabých elektrolytů disociace neprobíhá úplně a elektrolyt obsahuje zároveň ionty a nedisociované molekuly. V Na-iontových bateriích jsou využívány bezvodé roztoky. Ty jsou tvořeny směsí organických rozpouštědel, ve kterých je disociovaná vhodná sůl. Využití bezvodých roztoků je nezbytné, kvůli způsobení prudké reakce sodíkových částí baterií při kontaktu s vodou. Využívány jsou rozpouštědla jako dimethylkarbonát, propylenkarbonát, dimethylformamid a podobně. V rozpouštědlech jsou rozpuštěny elektrolytické soli jako například NaPF<sub>6</sub>. [29]

### 2.3.1 Elektrická vodivost kapalných elektrolytů

**Iontová vodivost** – Iontová vodivost je způsobena dvěma druhy vodivosti. Vlastní vodivostí způsobenou pohybem iontů při disociaci molekul a nevlastní vodivostí způsobenou pohybem iontů příměsí a nečistot. Matematickým popisem mechanismu přenosu náboje je model dvojité potenciálové jámy. Částice se tedy pohybuje skokem mezi dvěma rovnovážnými polohami. Významný vliv na velikost vodivosti má teplota, s kterou vzrůstá driftová pohyblivost iontů. Při vyšší teplotě také klesá viskozita elektrolytu, která způsobuje snadnější pohyb iontů a tím zvyšuje vodivost. [29]

**Elektronová vodivost** – Elektronová vodivost je způsobena schopností elektronu volně se pohybovat krystalem. Vzniká tak v krystalu takzvaný elektronový plyn. V případě kdy není krystal ovlivňován elektrickým polem, je pohyb jednotlivých elektronů chaotický. Vliv vnějšího elektrického pole způsobí usměrnění elektronů a způsobí vznik elektrického proudu. [31]

**Elektroforetická vodivost** – Je typ vodivosti, u které jsou nositeli náboje shluky molekul takzvaných koloidních částic. Elektroforetická vodivost se projevuje u kapalin, které se skládají z více fází. Označujeme je jako suspenzi a emulzi. Suspenze je tvořena pevnou nerozpuštěnou látkou rozptýlenou v kapalném disperzním prostředí. Emulze je soustava dvou kapalných látek, které nejsou kompletně sloučeny. V takovém případě je jedna z fází rozptýlená ve druhé. Stabilitu emulze a suspenze zajišťují elektrické náboje na koloidních částicích dispergované fáze. Při vystavení soustavy elektrickému poli začne docházet k elektroforéze. Na rozdíl od elektrolyzy se na elektrodách nevyklučují nové



látky, ale vznikají elektrochemickým dějem při průchodu proudem elektrolytem. Ve skutečnosti se elektroforetická vodivost vyskytuje zároveň s iontovou vodivostí. [30]

Pro správnou funkci elektrolytů je potřeba:

1. Chemicky stabilní – Nesmí docházet k žádným chemickým reakcím elektrolytu se separátorem, elektrodami, použitými sběrači proudu a obalovými materiály.
2. Elektrochemicky stabilní – Je třeba docílit velké separace nízkých a vysokých počátečních potencionálů pro redukci nebo rozklad.
3. Tepelně stabilní – elektrolyt musí být kapalný ve velkém rozsahu teplot. Bod tání a bod varu musí být mimo vnitřní provozní teplotu.
4. Iontově vodivé a elektronicky izolační – Potřeba docílit snadného transportu iontů  $\text{Na}^+$  a minimalizace samovybíjení článku
5. Ekologické – Elektrolyt nesmí během výroby nebo při likvidaci zatěžovat životní prostředí.
6. Finanční náklady – snaha o co nejnižší náklady na výrobu [12]

### 2.3.2 Sodné soli

Tabulka 2 - Základní vlastnosti nejčastěji používaných Na-solí pro SIB elektrolyty [12]

| Sůl                      | Mw [g·mol <sup>-1</sup> ] | T <sub>m</sub> [°C] | σ [mS·cm <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|
| <b>NaClO<sub>4</sub></b> | 122.4                     | 468                 | 6,4                      |
| <b>NaBF<sub>4</sub></b>  | 109.8                     | 384                 | neznámé                  |
| <b>NaPF<sub>6</sub></b>  | 167.9                     | 300                 | 7,98                     |
| <b>NaFSI</b>             | 172.1                     | 248                 | neznámé                  |
| <b>NaTFSI</b>            | 303.1                     | 257                 | 6,2                      |
| <b>NaTF</b>              | 203.3                     | 118                 | neznámé                  |

### 2.3.3 Rozpouštědla

Tabulka 3 - Základní vlastnosti nejčastěji používaných rozpouštědel pro SIB elektrolyty [12]

| Rozpouštědla | T <sub>m</sub> [°C] | T <sub>b</sub> [°C] | T <sub>f</sub> [°C] | η [cP]25°C | ε [-]°C |
|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------|---------|
| EC           | 36.4                | 248                 | 160                 | 1,9 (40°C) | 89,78   |
| PC           | -48.8               | 242                 | 132                 | 2,53       | 64,92   |
| DMC          | 4,6                 | 91                  | 18                  | 0,59       | 3,107   |
| DEC          | -74.3               | 126                 | 31                  | 0,75       | 2,805   |
| EMC          | -53                 | 110                 | ----                | 0,65       | 2,958   |
| DME          | -58                 | 84                  | 0                   | 0,46       | 7,18    |
| Diglyme      | -64                 | 162                 | 57                  | 1,06       | 7,4     |
| Triglyme     | -46                 | 216                 | 111                 | 3,39       | 7,53    |

### 2.3.4 Iontové kapaliny

Iontové kapaliny vykazují jedinečnou kombinaci fyzikálně chemických vlastností, díky kterým jsou ideálními kandidáty pro aplikaci elektrolytů. [35]

Tabulka 4 – Vlastnosti iontových kapalin [35]

| Iontové kapaliny     | Celý název  | M <sub>w</sub> [g·mol <sup>-1</sup> ] | T <sub>m</sub> [°C] |
|----------------------|---|---------------------------------------|---------------------|
| EMIM BF <sub>4</sub> | 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate                 | 197,97                                | 14                  |
| EMIM FSI             | 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (fluorosulfonyl) imid         | 291,29                                | -13                 |
| EMIM TFSI            | 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid  | 391,3                                 | -18                 |
| BMIM BF <sub>4</sub> | 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborát                    | 226,02                                | ---                 |
| BMIM TSFI            | 1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluormethylsulfonyl) imid | 422,4                                 | ---                 |

### 3. VYSOKOTEPLTNÍ SODÍKOVÉ AKUMULÁTORY

Vysokoteplotní sodíkové akumulátory jsou typem velkoobjemové baterie. Tyto baterie mají velký potenciál pro použití u distribučních a přenosových služeb. Jejich výhodou je jejich dlouhá a stabilní vybíjecí křivka. Uplatnění najdou především v podpoře integrace nestabilních obnovitelných zdrojů elektrické energie. Zatím jsou známy dva typy sodíkových baterií. Sodium-sulfur (NaS) a Sodium-nickel-sulfur. Baterie mají stejnou konstrukci jako ostatní elektrochemické zdroje s tím rozdílem, že kladná a záporná elektroda je v kapalném stavu a elektrolyt je ve stavu pevném. Tento rozdíl je dán jejich vysokou provozní teplotou, která se pohybuje od 270°C až po 350°C. [8]

#### 3.1 Sodík-Síra (NaS) baterie

Baterie obsahující sodík a síru funguje na základě elektrochemické reakce mezi sodíkem a sírou a tvorbě polysulfidu sodného. Při vybíjení záporná elektroda tedy kovový sodík v anodovém prostoru oxiduje na ionty sodíku. Na rozhraní elektrolytu a elektrody se začnou vytvářet ionty Na<sup>+</sup>. Tyto ionty migrují přes pevný elektrolyt, který tvoří oxid hlinitý což je izomorfní forma oxidu hlinitého umožňující průchod iontů. Na kladné elektrodě dochází k redukci, při němž vzniká polysulfid sodný (Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>). [9]



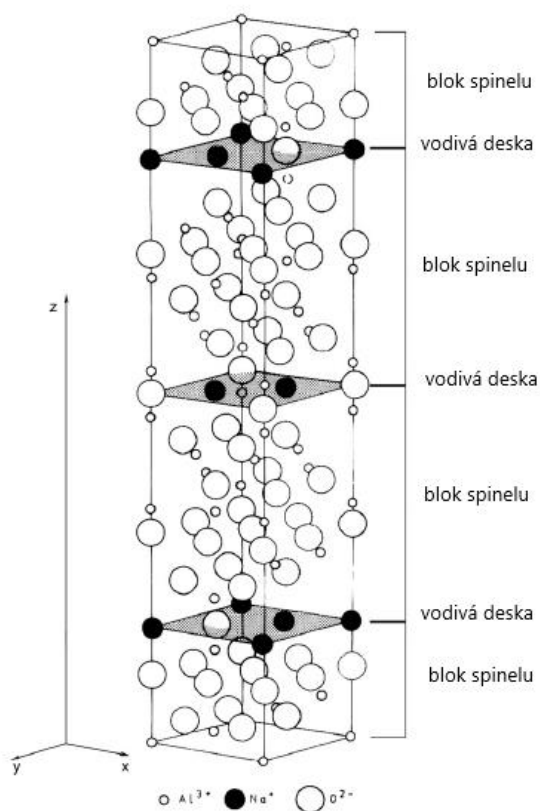
Jak je vidět z výše zmíněných rovnic mohou se tvořit různé sloučeniny, u kterých se liší počet atomů síry v molekule při stejném množství atomů sodíku. Během nabíjení dochází k reverzní reakci při, které dochází k rozkladu polysulfidu sodného na sodík a síru, které se vrací do anodového a katodového prostoru. Sodíko-sírová baterie pracuje v rozpětí teplot 300°C až 350°C. Při této teplotě se sodík, síra i reakční polysulfid nacházejí v kapalném stavu, což zajišťuje vysokou reaktivitu elektrod. Napětí článku naprázdno při teplotě 350°C je 2,075V. Sodíko-sírové baterie vykazuje vysoký výkon, vysokou hustotu energie, teplotní stabilitu nízké náklady a dobrou bezpečnost. Specifická hustota energie dosahuje u tohoto typu baterie 760Wh/kg. Mezi další výhody baterie patří absence samovybíjení. Teoreticky je tedy možné dosáhnout 100% coulombické účinnosti. Dále neexistuje přechodná reakce a lze realizovat účinnost konverze až 85%. Takto vysokou účinnost umožňuje absence výměníků, ventilů a čerpadel. [9]

Hlavní faktor určující výkon článků NaS je jejich vnitřní odpor. Vnitřní odpor je u tohoto článku tvořen především keramickým elektrolytem β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Malý odpor článku je žádoucí ve dvou případech. V prvním případě je malý odpor z důvodu dosáhnutí

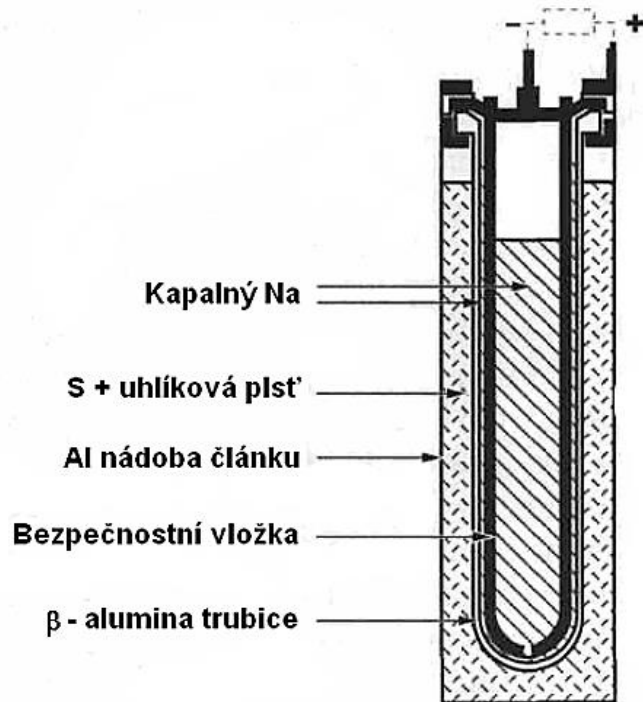
vysokého poměru výkonu na hmotnosti. V druhém případě je žádoucí minimalizace množství tepla produkovaného při vybíjení. Hodnota odporu elektrolytu vyrobeného z  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  je tedy nejdůležitějším faktorem pro stanovení celkového výkonu baterie. Z toho důvodu elektrolyt obsahuje atomy sodíku ve vodivých vrstvách pro zvýšení vodivosti. Podle různého poměru obsahu sodíku/hliníku rozlišujeme dva typy elektrolytu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Elektrolyt  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  má mnohem větší obsah sodíku ve vodivé vrstvě než má elektrolyt  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a proto má také vyšší vodivost. Pro větší stabilitu elektrolytu mohou být přidány příměsi v podobě lithia nebo hořčíku, které nahrazují v keramické struktuře elektrolytu atomy hliníku. [9]

Důležitými parametry pro elektrolyt  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  u NaS baterie jsou:

- Vysoká vodivost sodíkových iontů ( $5\text{--}6\Omega\text{cm}^{-1}$  při  $300^\circ\text{C}$ )
- Vysoká relativní hustota
- Vysoká mechanická pevnost
- Nízké číslo elektronového přenosu



Obrázek 5 - Nákres idealizované struktury  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9]



Obrázek 6 - Schéma uspořádání článku na bázi Na-S [10]

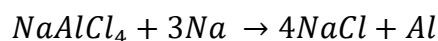
### 3.2 Sodík-nikl-chlorid baterie (ZEBRA)

Konstrukce sodík-nikl-chlorid baterie vychází z konstrukci sodíko-sírové baterie. Obdobně jako u sodíko-sírové baterie je anoda tvořena roztaveným sodíkem. Elektrolyt je opět tvořen oxidem hlinitým  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Rozdíl oproti předchozímu typu baterie NaS je katoda, která je tvořena chloridem nikelnatým ( $\text{NiCl}_2$ ). Při vybíjení baterie se na záporné elektrodě začnou sodíkové ionty měnit příchodem elektronů na sodík. Na katodě dochází k přeměně niklu a chloridu sodného na ionty sodíku a chloridu nikelnatého přičemž tato reakce uvolní dva elektrony. [11]

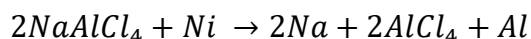


Teoretická specifická kapacita baterie je 788Wh/kg. Baterie je provozována v přibližném teplotním rozsahu od 250°C do 300°C. Chemická reakce uvnitř buňky při teplotě 300°C poskytuje napětí naprázdno 2,58V. Klíčový prvek vnitřní bezpečnosti článku Na- $\text{NiCl}_2$  je sekundární elektrolyt ve formě tekuté soli  $\text{NaAlCl}_4$ , který je přidáván do katodové komory. Bod tání  $\text{NaAlCl}_4$  je určujícím parametrem minimální provozní teploty článku, který je 158°C. Po dosažení této teploty se sloučenina  $\text{NaAlCl}_4$  začíná dělit na iont sodíku ( $\text{Na}^+$ ) a chlorid hlinný ( $\text{AlCl}_4^-$ ). Za běžných podmínek se sekundární

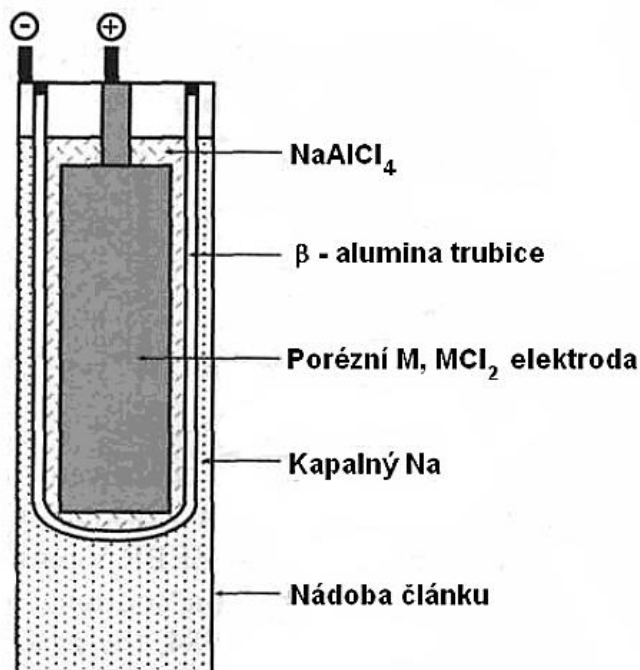
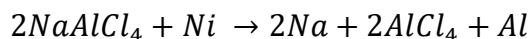
elektrolyt neúčastní reakcí vybíjení a nabíjení, ale má pravděpodobnou roli v případě selhání sodíkové buňky porušením  $\beta$ -oxidu hlinitého ( $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sekundární elektrolyt odděluje prostor mezi kladnou a zápornou elektrodou podobně jako  $\beta$ -oxid hlinitý. V případě narušení omezuje sekundární elektrolyt vliv vzniklé exotermické reakce a reaguje se sodíkem a vznikají produkty chlorid sodný a kovový hliník pomocí reakce. [11]



Výsledné produkty nejsou nebezpečné, reaktivní nebo korozivní. Teplo vytvořené exotermickou reakcí nevytváří dostatečnou sílu k poškození konstrukce článku. Vytvořený hliník vytvoří zkrat mezi anodou a katodou čímž se vnitřní odpor článku sníží na zanedbatelnou hodnotu. U sériově zapojených článků tento zkrat sníží celkové napětí baterie a tím i výkon. V důsledku ale mohou ostatní články v baterii pokračovat v bezpečném provozu. Další výhodou sodík-nikl-chlorid baterie oproti sodíko-sírové baterie je odolnost proti přebíjení. Odolnost je způsobena sekundárním elektrolytem  $\text{NaAlCl}_4$ , který poskytuje rezervu sodíku prostřednictvím reakce. [11]



Při nadměrné vybití je chemická reakce:



Obrázek 7 - Schéma uspořádání článku na bázi Na-metalchlorid [10]

## 4. SODÍKOVÉ BATERIE S PEVNÝM ELEKTROLYTEM

Vývoj sodíkových baterií je snahou vyřešit problém nižší hustoty energie a bezpečnosti kapalných sodíkovo-iontových baterií. Vhodná náhrada těchto baterií by mohli být polovodičové sodíkové kovové baterie. Jejich výhodou je vysoká hustota elektrické energie, vysoká bezpečnost při jejich používání, absence nebezpečných nebo toxických materiálů jako jsou organické elektrolyty. Existuje předpoklad, že baterie s tuhým elektrolytem budou umožňovat rychlejší nabíjení, vyšší napětí a delší životnost cyklu. Nevýhodou tohoto typu baterií se nachází v použití pevných elektrolytech, které mají často nízkou iontovou vodivost, špatnou kompatibilitu rozhraní a nižší stabilitu mezi tuhým elektrolytem a elektrodami. Pevné elektrolyty jsou obvykle iontové krystaly s poruchami v iontové mřížce. Ty umožňují pohyb iontů krystalem a způsobují tak jejich vodivost. Nutno zdůraznit, že tento typ baterií se teprve dostává do výroby a to převážně s obsahem lithia než sodíku, který je teprve na začátku výzkumu. Souběžně se provádí intenzivní výzkum na zlepšení parametrů těchto baterií. [27, 29]

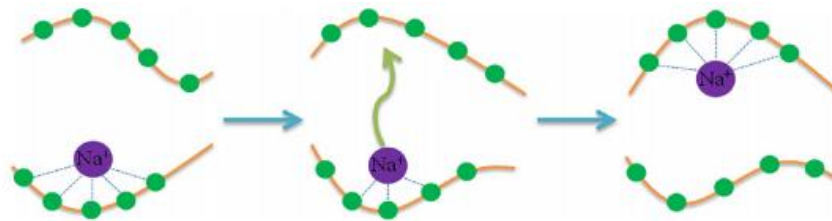
### 4.1 Pevné elektrolyty a jejich mechanismy přenosu

Ze známých mechanismů transportu iontů a chemického složení pevného elektrolytu lze elektrolyty rozdělit do tří hlavních kategorií.

- Polymerní elektrolyty v pevné fázi (SPE)
- Anorganické elektrolyty v pevné fázi (ISE)
- Kompozitní elektrolyty v pevné fázi (CSE)

#### Polymerní elektrolyty v pevné fázi

Mezi výhody polymerních pevných elektrolytů patří snadná zpracovatelnost, nízký mezifázový odpor a dobrá flexibilita. Výroba polymerních elektrolytu probíhá rozpouštěním solí alkalického kovu v hostiteli polymeru s vysokou molekulární hmotností. Polární funkční skupiny jsou velmi důležité pro rozpouštění solí kovů a transport iontů alkalických kovů. Transport iontů alkalických kovů v polymerních elektrolytech probíhá hlavně v amorfní oblasti polymerní matrice, ve které je pohyb segmentů s dlouhým řetězcem snazší než v krystalických částech. Jak je uvedeno níže sodíkové ionty se mohou koordinovat s polárními skupinami poly(ethylenoxidu) působením elektrického pole. Pohyby segmentů s dlouhým řetězcem vytvářejí dostatečně volný objem pro migraci sodíkových iontů. [27]



Obrázek 8 - Transportní mechanismus  $\text{Na}^+$  v PEO polymeru [27]

### Anorganické pevné polymery

V porovnání s polymerními tuhými elektrolyty mají anorganické tuhé elektrolyty vysokou iontovou vodivost při pokojové teplotě ( $\geq 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), vysoké číslo přenosu sodíkových iontů, široké elektrochemické okno ( $\geq 4,5\text{V}$ ) a vysoký modul smyku. Navíc vykazují anorganické elektrolyty vysokou pevnost, která účinně brání růstu dendritů sodíku. Nevýhodou tohoto typu elektrolytu je špatná mezifázová kompatibilita/stabilita mezi elektrodami a tuhými anorganickými elektrolyty, která značně omezuje mezifázový transport iontů sodíku a způsobuje vedlejší reakce, které vedou k velkému mezifázovému odporu. Překážkou v použití anorganických elektrolytů je tedy kompatibilita rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem. [27]

Nosiči náboje jsou u tohoto typu elektrolytu bodové poruchy v krystalové mřížce. Migrační mechanismy se v krystalických anorganických tuhých elektrolytech můžeme rozdělit na tři typy.

1. Vakanční difuzní mechanismus – sodíkové ionty migrují nebo přeskakují z jednoho volného uzlu v krystalové mřížce do druhého volného uzlu v krystalové mřížce.
2. Přímý intersticiální mechanismus – sodíkové ionty s malou velikostí přeskakují z jednoho intersticiálního místa do neobsazeného intersticiálního místa.
3. Korelovaný intersticiální mechanismus – sodíkový iont v intersticiální poloze může vstoupit do sousedního místa substitucí sousedního mřížkového iontu.

Koncentrace defektů, difuzní typ použití, koncentrace defektů a migrační dráha výrazně ovlivňují termodynamiku a kinetiku sodíkových iontů vedených v krystalových strukturách anorganických pevných elektrolytů. [27]

### Kompozitní elektrolyty v pevné fázi

Kompromis mezi využitím polymerních tuhých elektrolytů a jejich flexibility s anorganickými tuhými elektrolyty s jejich dobrou iontovou vodivostí se snaží sloučení dvou předchozích tuhých elektrolytů do kompozitních materiálů. [27]



**NASICON** – je zkratka pro super iontové vodiče z rodiny pevných látek s chemickým vzorcem  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  pro  $0 < x < 3$ . Sloučeniny typu NASICON mají vysoké iontové vodivosti, řádově  $10^{-3}\text{S/cm}$ , které konkurují kapalným elektrolytům. Vysoká vodivost je způsobena přeskokováním iontů sodíku mezi intersticiálními místy v krystalové mřížce. NASICON se proto jeví jako potencionálně ideální pevný elektrolyt v sodíkových bateriích. Některé materiály NASICON vykazují nízký koeficient tepelné roztažnosti a proto nezpůsobují výrazné pnutí v konstrukci baterie. [32]

## 4.2 Katoda a Anoda pro baterie s pevným elektrolytem

Výhodou baterií s pevným elektrolytem je možnost vytvořit anodu bez hostujících látek nutných k udržení atomů sodíku, jako je uhlík poskytující strukturu pro udržení sodíku. Tím také vzniká možnost využití nových katodových materiálů. [34]

### Katodové materiály

Výzkum anod pro sodíkové baterie s pevným elektrolytem není příliš rozšířený, o čemž svědčí i naprosté minimum článků zabývajících se tématem. Pro začínající výzkum katod sodíkových baterií pro by šlo využít poznatků z výzkumu lithiových baterií s pevným elektrolytem. Případně je možné použít i katody ze sodíko-iontových a lithium-iontových baterií. Příkladem může být vývoj publikovaný skupinou BMW. Který ukazuje výzkum na katodových materiálech na bázi lithia. Jak lze zjistit podobné sloučeniny existují i na bázi sodíku. Např.  $\text{NaFeBO}_3$ ,  $\text{NaMnO}_4$  (manganistan sodný),  $\text{NaNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  [34]

### Anodové materiály

Jako materiál pro sodíkové baterie s pevným elektrolytem se používají sodíkové kovové anody, které lze reverzně pokovovat/stripovat. Velkým problémem anod v bateriích je prozatím prorůstání dendritů z anody skrz elektrolyt. Další snaha se upíná k vytvoření mezivrstvy mezi anodou a elektrolytem, která by bránila růstu dendritů. Příkladem materiálu Anody pro použití v bateriích s pevným elektrolytem je Tetrahydridohlinitan sodný ( $\text{NaAlH}_4$ ), který je ekvivalentní sloučeninou zkoumanou pro lithiové baterie s pevným elektrolytem Tetrahydridohlinitanem lithným ( $\text{NaAlH}_4$ ). Výzkum anod pro sodíkové baterie s pevným elektrolytem také není příliš rozšířený, o čemž svědčí i naprosté minimum článků zabývajících se tématem. [33]

## 5. IONTOVÉ KAPALINY

Mezi iontové kapaliny řadíme takové látky, které jsou složeny z organického kationtu a anorganického nebo organického aniontu. Iontové kapaliny mají bod tání nižší než 100 °C. Pro použití v elektrolytech baterií jsou nejlepší iontové kapaliny, které jsou kapalné při pokojové teplotě. Mezi největší výhody iontových kapalin patří prakticky nulová tenze par, nízká toxicita, velmi široké teplotní rozmezí v, kterém jsou v kapalném stavu (až 300°C), unikátní solvatační vlastnosti, vysoká termostabilita a nehořlavost. Dají se tedy využít jako prostředí k provádění chemických reakcí a jako náhrada těkavých organických rozpouštědel, které mají nevýhodu právě v těkavosti, jenž může způsobovat emise do ovzduší. [17]

Předchůdcem iontových kapalin byly v minulosti anorganické soli s nízkou teplotou tání a jejich eutektické směsi, které se používali jako elektrolyty v bateriích. Jejich teplota tání dosahuje i v nejnižších případech více jak 100 °C. Proto byl v 70. letech minulého století iniciován výzkum sloučenin, které mají iontový charakter a zároveň nízký bod tání. Tuto podmínku obecně splňují soli, v nichž nedochází ke koordinaci mezi kationtem a aniontem. [17]

### 5.1 Vlastnosti iontových kapalin

Vlastnosti iontových kapalin můžeme rozdělit podle fyzikálních principů na mechanické, tepelné, elektrické a dielektrické vlastnosti.

#### 5.1.1 Mechanické vlastnosti

U kapalin souvisí elektrické vlastnosti s vlastnostmi mechanickými, jako je např. viskozita. Viskozita nebo také vazkost je fyzikální veličina, která charakterizuje vnitřní tření kapaliny a závisí především na přitažlivých silách mezi částicemi. Větší přitažlivá síla mezi částicemi způsobuje větší viskozitu. Větší viskozita poté zpomaluje pohyb kapaliny nebo těles v tekutině. Vliv na viskozitu má teplota, chemická povaha látek a koncentrace roztoku. Rozlišujeme dva typy viskozit a to kinematickou a dynamickou. [20]

- Kinematická viskozita – je podíl dynamické a hustoty kapaliny. Pokud známe hustotu kapaliny je možné v případě potřeby vypočítat kinematickou viskozitu z dynamické viskozity a naopak.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Kde  $\nu$  je kinematická viskozita,  $\eta$  je dynamická viskozita a  $\rho$  je hustota

- Dynamická viskozita – udává odpor, který kladou dvě sousední vrstvy kapaliny vzájemnému pohybu.

$$\eta = \eta_s \cdot \exp\left(-\frac{x_{CS}}{a}\right)$$

Kde  $\eta_s$  je dynamická viskozita čisté iontové kapaliny,  $x_{CS}$  je molární zlomek rozpouštědla,  $a$  je konstanta s hodnotou v rozmezí (0,19 – 0,23)

V případech vysoké viskozity rozpouštědel probíhají chemické reakce v iontových kapalinách pomaleji. V difuzně kontrolované řízené reakci je tedy rychlostní konstanta nepřímo úměrná viskozitě rozpouštědla. [20]

### 5.1.2 Tepelné vlastnosti

**Teplota tání** – Teplotu tání lze snížit zvětšením velikosti a vnitřní pružnosti iontů. Teplota tání se naopak zvyšuje se zvyšujícími se disperzními interakcemi mezi alkylovými řetězci. V případech kationtů s krátkým alkylovým řetězcem ( $C_n \leq 3$ ) mají vysokou teplotu tání. Delší řetězce ( $4 \leq C_n < 12$ ) mají potom teplotu tání nižší. Pokud počet uhlíku v řetězci překročí  $C_n > 12$  začínají se v roztoku tvořit kapalné krystalické fáze, které způsobí nárůst teploty tání. [20]

**Tlak par** - v případě iontových kapalin je za pokojové teploty tlak par téměř neměřitelný. Z pohledu aplikací iontových kapalin je tlak par zanedbatelný. Pro stanovení tlaku par se zjišťuje teplotní stabilita, jež závisí na výběru kationtu a aniontu. Iontové kapaliny se v plynné fázi jeví jako neutrální molekuly. Samotné anionty a kationty se zde nevyskytují. [20]

**Bod varu** – stanovení bodu varu iontových kapalin je obtížné. Teplotu varu lze zjistit pomocí dvou metod. První metodou je extrapolace křivky závislosti tlaku. Druhou metodou pomocí teplotní závislosti povrchového napětí. Hodnoty každé metody se ale mohou výrazně lišit. [20]

**Výparná entalpie** – je kvůli silné iontové interakci výrazně vyšší než u molekulových kapalin. Jedná se o důležitou složku pro tvorbu termodynamických rovnic pro skupenství čistých iontových kapalin a jejich směsí a pro formování měření molekulárních interakcí v kapalinách. [20]

### 5.1.3 Elektrické vlastnosti

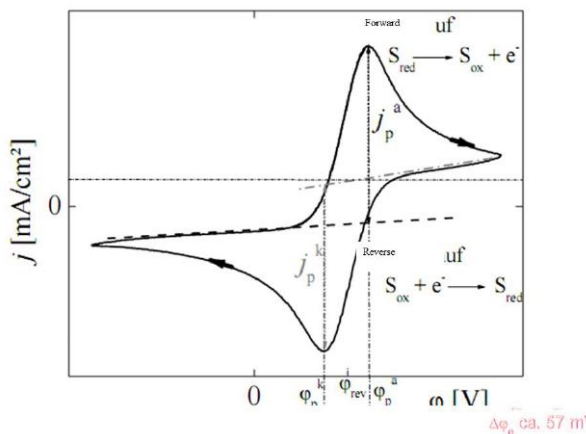
**Elektrický proud** – je uspořádaný pohyb nosičů elektrického náboje. Elektrický proud můžeme jako napětí dělit na stejnosměrný, jehož průběh se s časem nemění a střídavý, u

kterého se průběh s časem mění. Proud je označován písmenem A a jednotkou je ampér (A). [20]

**Elektrické napětí** - vzniká mezi dvěma místy s rozdílným elektrickým potencionálem elektrického pole. Je to tedy práce nutná k přenesení jednotkového náboje mezi dvěma body. Napětí dělíme na stejnosměrné, u kterého se napětí s časem nemění a střídavé napětí, u něhož se hodnota s časem mění. Napětí je označováno písmenem U a jednotkou je volt (V). [20]

**Elektrická vodivost** – je schopnost látky vést elektrický proud. Vyjadřuje velikost elektrického proudu procházejícího vodičem při jednotkovém napětí na jeho koncích. Symbolem vodivosti je písmeno G a jednotkou je siemens (S). [20]

**Elektrochemické okno** – je výraz používaný pro zjištění hodnot potencionálů a jejich odlišností. Hodnotu elektrochemického okna lze získat jako rozdíl potencionálů baterie v redukovaném stavu a v oxidovaném stavu. Problémem při zjišťování elektrochemického okna je nevratná elektrochemická reakce aniontů a kationtů obsažených v iontových kapalinách. [20]



Obrázek 9 - Příklad elektrochemického okna [20]

**Ekvivalent elektrické vodivosti** – slouží k analýze naměřené hodnoty elektrické vodivosti pomocí koncentrace roztoků. Z rovnice vyplývá, že s rostoucí koncentrací roztoku klesá ekvivalent elektrické vodivosti. Hodnota ekvivalentu vodivosti stanoví jako poměr vodivosti a koncentrace, která udává složení směsi.

$$\lambda = \frac{G}{\eta}$$

Kde  $\lambda$  je ekvivalent vodivosti, G je vodivost a  $\eta$  je koncentrace.

#### 5.1.4 Charakteristika vlastností prvku pro střídavý průběh napětí a proudu

**Impedance** – je pojem, který rozšiřuje elektrický odpor na situace, kdy obvodem prochází střídaví elektrický proud. Impedance je tedy základní vlastností, kterou je nutné znát pro pochopení vlastností prvků ve střídavém proudu. Impedance je komplexní veličinou proto má reálnou a imaginární část. Napětí a proud ve střídavém obvodě bývají obvykle fázově posunuty.

$$Z = R + jX = \frac{U}{I}$$

Kde  $Z$  je impedance,  $R$  je velikost odporu a  $jX$  je velikost reaktance.

Fázový úhel  $\varphi$  lze vypočítat jako argus-tangens z podílu reaktance a rezistence.

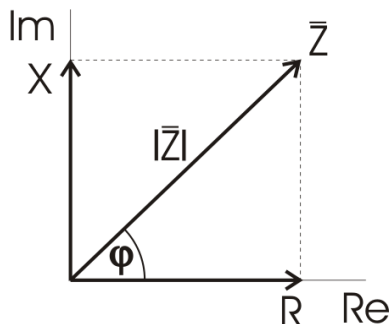
$$\varphi = \arctan \frac{X}{R}$$

Kde  $\varphi$  je fázový úhel,  $R$  je velikost odporu a  $jX$  je velikost reaktance.

Absolutní hodnota impedance se vypočítá použitím pythagorovy věty.

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$$

Kde  $Z$  je velikost impedance,  $R$  je velikost odporu a  $jX$  je velikost reaktance.



Obrázek 10 - Znáznornění impedance jako komplexní veličiny [21]

**Induktance** – je imaginární část impedance vycházející z indukčnosti prvků. Značí se  $X_L$  a je přímo úměrná indukci prvku.

$$X_L = 2\pi fL$$

Kde  $X_L$  je induktance,  $f$  je frekvence a  $L$  je indukčnost.

**Kapacitance** – je imaginární část impedance vycházející z kapacity prvků. Značí se  $X_C$  a je nepřímo úměrná kapacitě prvku.

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C}$$

Kde  $X_C$  je kapacitance,  $f$  je frekvence a  $C$  je kapacita.

**Admitance** – je převrácenou hodnotou impedance prvků. Admitance popisuje zdánlivou vodivost prvků a fázový posun napětí oproti procházejícího proudu.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R + jX} = G + jB$$

Kde  $Y$  je admitance,  $R$  je velikost odporu,  $jX$  je velikost reaktance,  $G$  je vodivost a  $B$  je susceptance.

## 6. POUŽITÉ METODY MĚŘENÍ

V této kapitole jsou popsány a vysvětleny principy funkce dvou použitých měřících metod.

### 6.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie je metoda pro výzkum objemových a mezifázových elektrických vlastností pevných a kapalných materiálů spojených s vhodným elektrochemickým převodníkem. Využití metody v různých procesech je velmi obsáhlé. Nejčastěji je metoda používána pro kontrolu baterií, monitorování koroze a ochranných povlaků před korozi, kontrole polovodičů v technologii tenkých filmů. [19]

Princip elektrochemické impedanční spektroskopie je založen na měření střídavé složky proudové odezvy vyvolané střídavým napětím o určité amplitudě, které je přivedeno na měrnou elektrodu. Frekvence střídavého napětí se s časem mění. Měření různých frekvencí se provádí od nejvyšších frekvencí k nejnižším frekvencím. Tento postup je nutný z důvodu omezené stability některých systémů. Z měřených dat je tedy známé přivedené napětí a změřená proudová odezva a po dosazení těchto hodnot do vzorce získáme komplexní impedanci pro určitou frekvenci. Měření je poté provedeno vícekrát pro získání hodnot impedance při různých frekvencích. Různé frekvence mohou být vkládány po jednotlivých frekvencích nebo po více frekvencích najednou. Z toho důvodu rozlišujeme single-line techniku a multi-line techniku. U single-line techniky dosahujeme vyšší kvality naměřených dat, možnosti měřit vyšší frekvence. U multi-line techniky je výhodou vyšší rychlost měření a schopnost měřit i méně stabilní systémy. Pro odseparování jednotlivých signálů se používá Fourierova transformace. [18]

$$Z^* = \frac{U}{I^*} = R + iX$$

Ze zjištěných hodnot reálné a imaginární složky impedance, případně absolutní hodnoty impedance a fázového posunu lze sestavit zobrazení vysvětlující rysy systému. Mezi nejpoužívanější způsoby zobrazení patří Nyquistův graf a Bodeův graf. U Nyquistova grafu vynášíme imaginární složku impedance (osa y) proti její reálné složce (osa x). Graf tedy neobsahuje proměnnou – frekvenci. U Bodeova grafu je vynášena absolutní hodnota impedance proti frekvenci, nebo se vynáší fázový posun proti frekvenci. [18]

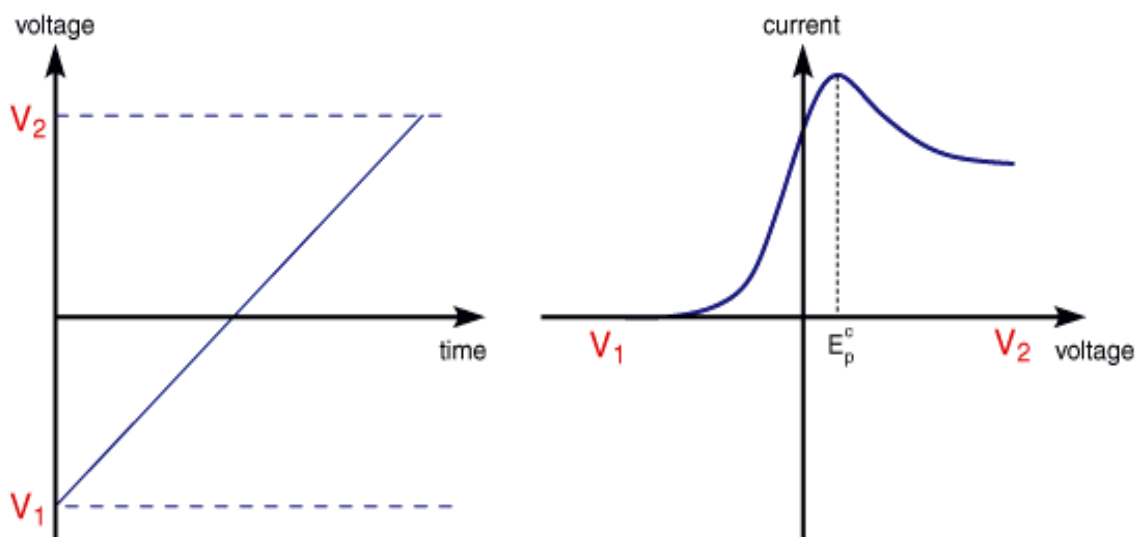
## 6.2 Lineární voltmetrie

Voltmetrie je elektroanalytická metoda, u níž se využívá elektrochemických článků. Elektrochemické články jsou sestaveny z nepolarizovatelné (referenční) elektrody a polarizovatelné (pracovní) elektrody. Na polarizovatelnou elektrodu je přiveden elektrický potenciál, který se definovaným způsobem mění s časem a je měřena závislost na protékajícím proudu elektrodou. V přítomnosti analytu (depolarizátoru) je velikost protékajícího proudu závislá koncentraci analytu. Voltmetrie se dělí na mnoho poddruhů. Pro naše použití nás bude zajímat pouze voltmetrie lineární. [28]

Při této metodě se lineárně mění potenciál mezi polarizovatelnou pracovní elektrodou a nepolarizovatelnou referenční elektrodou. Napětí se mezi elektrodami mění v zadaném rozsahu a odečítá se proud na pracovní elektrodě. Rychlost skenovacího napětí ( $v$ ) určuje sklon přímky. Rychlost skenovacího napětí lze změnit změnou celkového času skenování. Tím se zvýší sklon skenované a zvýší krok změny napětí. Začátek oxidace nebo redukce v materiálu je zaznamenána jako vrchol nebo prohlubeň v grafu. [25]

Zaznamenané charakteristiky lineárního voltogramu závisí na řadě faktorů:

- Rychlosti reakce elektronového přenosu
- Chemické reaktivitě elektroaktivních látek
- Rychlost skenovacího napětí

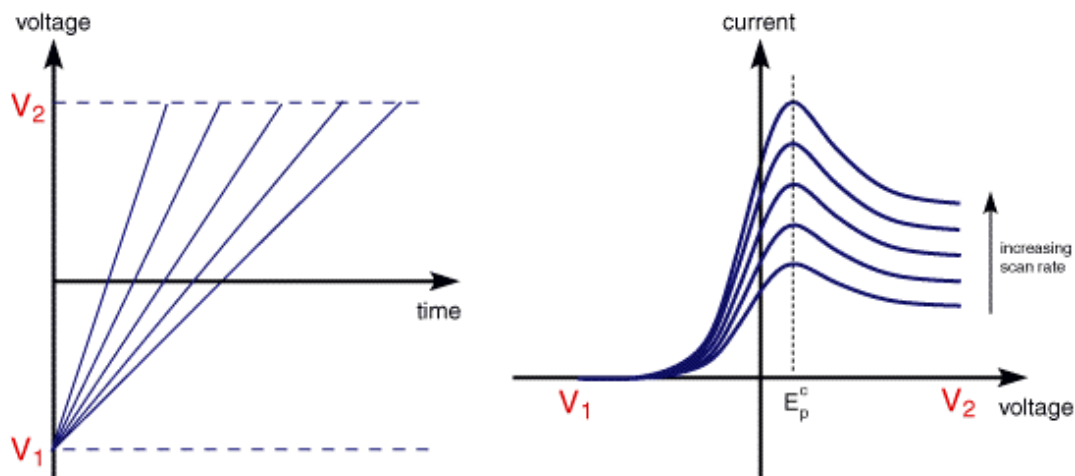


Obrázek 11 - Průběh lineární voltmetrie [25]

Proud stoupá, se zvyšujícím se napětím. Zvyšující se proud je důsledkem přivádění více reaktantu k elektrodě. Vrchol nastává, protože v určitém okamžiku difúzní vrstva dostatečně narostla nad pracovní elektrodou, takže další tok reaktantu k elektrodě už není dostatečně rychlý, aby uspokojil to, co vyžaduje Nernstova rovnice.



Proto se proud začne snižovat. Výše uvedený voltmogram byl zaznamenán při jedné rychlosti skenování. Pokud je rychlost skenování změněna, změní se také aktuální odpověď. Na následujícím obrázku je řada lineárních voltmogramů lineárního rozmítání zaznamenaných při různých rychlostech skenování pro roztok elektrolytu obsahující pouze **Fe<sup>3+</sup>**.



Obrázek 12 - Vliv změny rychlosti skenovacího napětí na velikost proudu [25]

Každá křivka má stejnou formu, ale je zřejmé, že celkový proud se zvyšuje se zvyšující se rychlostí skenování. Je to způsobeno závislostí velikosti difúzní vrstvy a času potřebného k zaznamenání skenování. Velikost difúzní vrstvy nad povrchem elektrody se bude lišit v závislosti na použité rychlosti snímání napětí. Při pomalém skenování napětí bude difúzní vrstva růst mnohem dále od elektrody ve srovnání s rychlým skenováním. V důsledku toho je tok na povrch elektrody při nízkých rychlostech skenování podstatně menší než při vyšších rychlostech. Protože proud je úměrný toku směrem k elektrodě, bude velikost proudu nižší při pomalých rychlostech skenování a vyšší při vysokých rychlostech. To zdůrazňuje důležitý bod při zkoumání lineární voltmetrie (a cyklických voltamogramů), ačkoli na grafu není žádná časová osa, rychlost skenování napětí (a tedy i doba potřebná k zaznamenání voltamogramu) silně ovlivňuje pozorované chování. Posledním bodem, kterého je třeba si všimnout z obrázku, je poloha aktuálního maxima, je zřejmé, že vrchol se vyskytuje při stejném napětí a to je charakteristika elektronových reakcí, které mají kinetiku rychlého přenosu elektronů. Tyto rychlé procesy se často označují jako reverzibilní reakce přenosu elektronů. [25]

## 7. PRAKTICKÁ ČÁST

V této části práce je popsána práce na výrobě a jejich testování elektrolytů, průběhy měření a naměřené hodnoty.

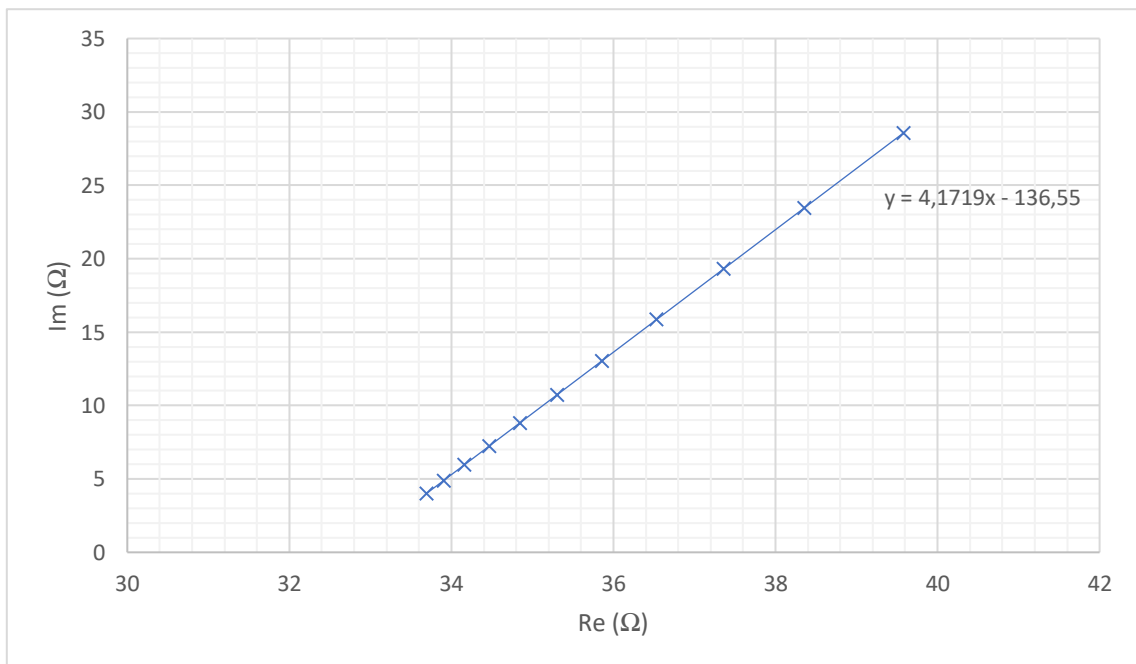
### 7.1 Příprava měření

Před přípravou měření byly kalibrovány cely pro měření elektrolytů pomocí roztoku o známé koncentraci KCl. 1Mol KCL je 74,5513g. Výpočet množství chloridu draselného v 10ml de-ionizované vody pro kalibraci cel je zobrazeno v rovnici:

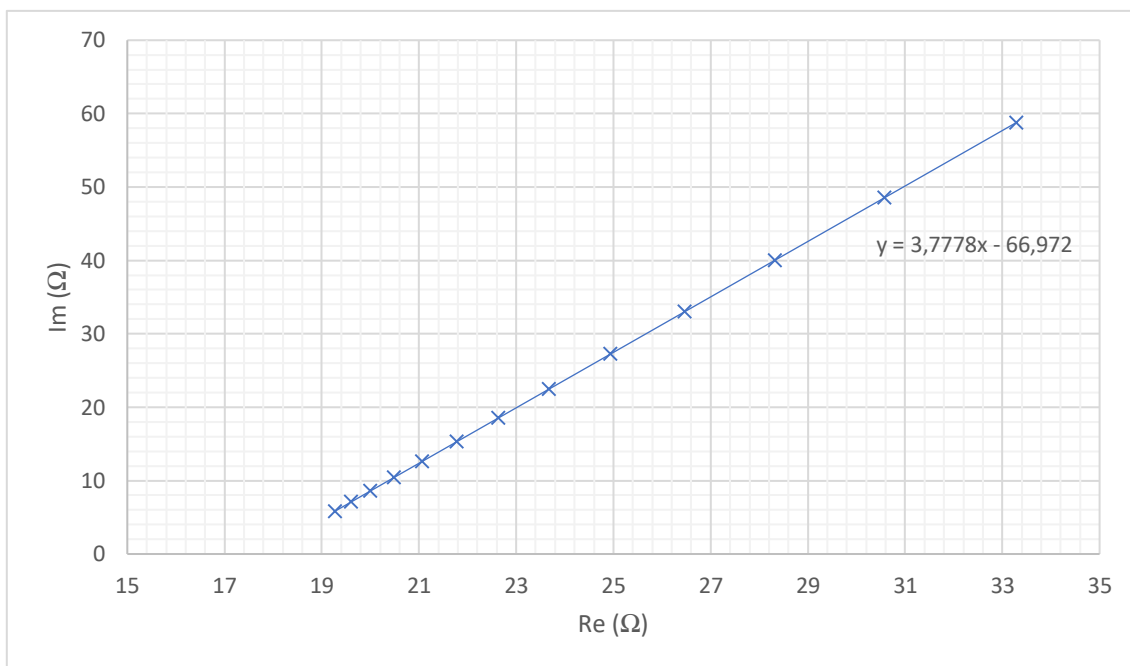
$$m = M * c * V = 74,5513 * 1 * 0,01 = 0,745513g$$

Pomocí kalibrace jsme zjistili odpor 1mol roztoku chloridu draselného v 10ml demineralizované vody pro každou z měřených cel. Z příloženého návodu k cele KC503 jsme odečetli tabulkovou hodnotu vodivosti roztoku KCL. Ze známých hodnot jsme poté vypočetli vodivostní konstanty cel. Teplota v laboratoři byla vždy přibližně 23°C.

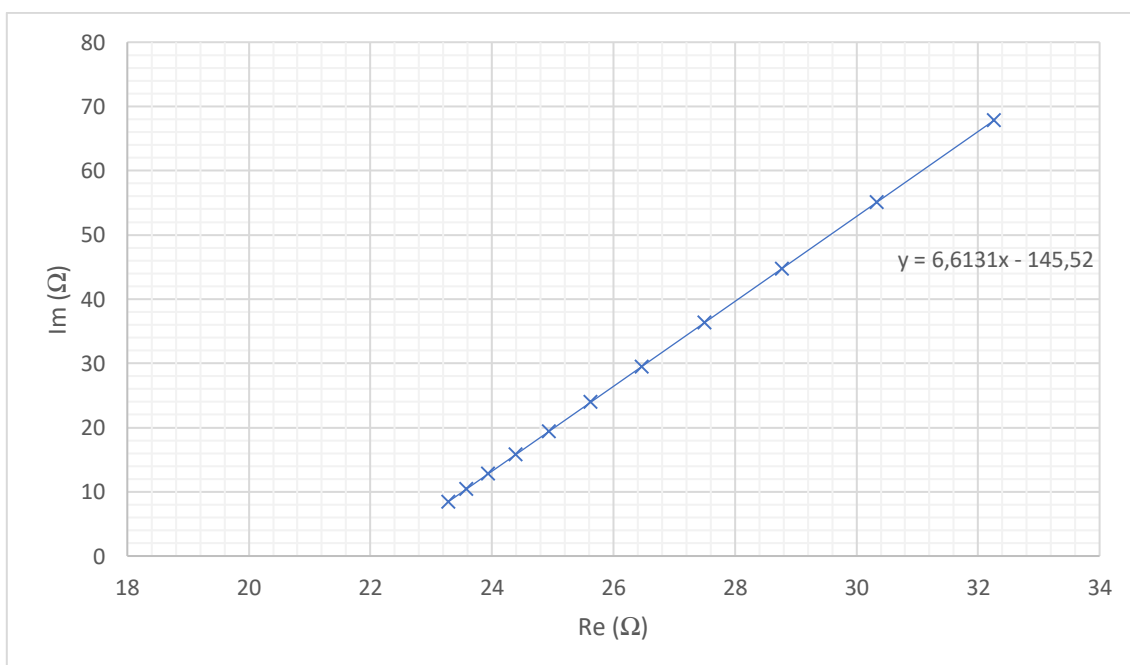
Kalibrace cely B = 32,73Ω.



Kalibrace cely  $C = 17,73\Omega$ .



Kalibrace cely  $C$  (korekce) =  $22,01\Omega$ .



### ***Příklad výpočtu pro celu B***

$$\Phi_B = R_{KCL} * \gamma_{KCL} = 32,73 * 107,54 * 10^{-3} = 3,5197cm^{-1}$$

### ***Příklad výpočtu pro celu C***

$$\Phi_C = R_{KCL} * \gamma_{KCL} = 17,73 * 107,54 * 10^{-3} = 1,9067cm^{-1}$$

### ***Příklad výpočtu pro celu C<sub>korekce</sub>***

$$\Phi_{Ckor} = R_{KCL} * \gamma_{KCL} = 22,01 * 107,54 * 10^{-3} = 2,3669cm^{-1}$$

## **7.2 Příprava elektrolytů**

Zvolené hodnoty pro různé koncentrace rozpouštědla a iontové kapaliny 1 – ethyl – 3 methylimidazolium tetrafluorborát (EMIM BF<sub>4</sub>). Do všech vzorků byla přidána i anorganická sloučenina soli s chemickým vzorcem Na[PF<sub>6</sub>] a to ve stejném množství 0,03359g. Použitá rozpouštědla byla PC (Propylencarbonate), EC (Ethylencarbonate) a DMC (Dimethylcarbonate).

Tabulka 5 - Použité koncentrace roztoků

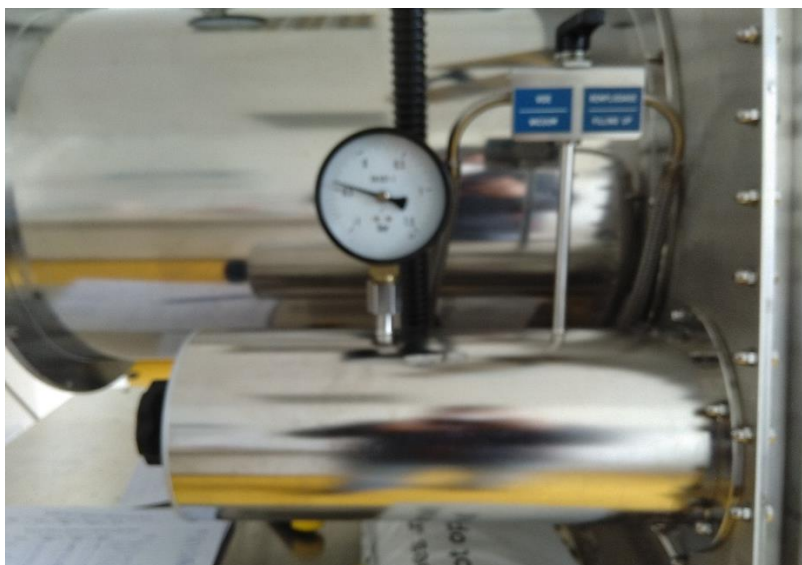
| <b>PC + EMIM [μl]</b> | <b>EC + EMIM [μl]</b> | <b>DMC + EMIM [μl]</b> |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| <b>200 + 800</b>      | 200 + 800             | 200 + 800              |
| <b>400 + 600</b>      | 400 + 600             | 400 + 600              |
| <b>600 + 400</b>      | 600 + 400             | 600 + 400              |
| <b>800 + 200</b>      | 800 + 200             | 800 + 200              |
| <b>1000 + 0</b>       | 1000 + 0              | 1000 + 0               |

Podle zvolených hodnot byly jednotlivé elektrolyty namíchány ve speciálním boxu s argonovou atmosférou, kvůli odstranění vlivu kyslíku, který by ovlivnil výsledné hodnoty měřených elektrolytů.



Obrázek 13 - Box s argonovou atmosférou

Potřebné zařízení a nástroje byly vkládány do boxu pomocí speciální vakuové komory. Umístěné naboku zařízení.



Obrázek 14 - Přechodová komora do boxu s argonovou atmosférou

Po vložení potřebných předmětů, je vakuová komora uzavřena a dochází k odčerpání vzduchu, které trvá přibližně 5 minut. Poté je nádoba napuštěna argonem z plynové bomby a celý proces se opakuje ještě dvakrát. Vyjmutí předmětů z boxu probíhá vložení předmětů do nádoby, jejím uzavřením a kontrolou vzduchotěsnosti vytvořením slabého vakua. Poté je možné předměty vyjmout.



Obrázek 15 - Použitá digitální váha



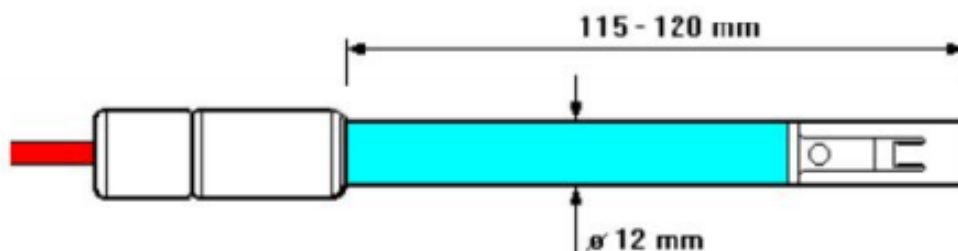
Obrázek 16 - Pipeta pro přípravu vzorků

Prvním krokem v přípravě elektrolytů bylo přidání požadované hmotnosti soli do skleněné lahvičky na vzorky pomocí velmi přesné laboratorní digitální váhy OHAUS. Poté pomocí pipety byl přidán požadovaný objem rozpouštědla a iontové kapaliny EMIM. Takto namíchaný roztok byl odložen přibližně na dva až tři dny, než došlo k rozpuštění anorganické soli v roztoku, a byl připraven k měření.

### 7.3 Měření vodivosti elektrolytů a potenciálového okna

Vzorek elektrolytu, u něhož došlo k rozpuštění soli, změříme pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie jeho komplexní impedanční charakteristiku pro rozsah frekvencí od 1MHz po 100Hz. Měření probíhalo tak, že do měřeného roztoku je vložena Cella THETA '90 s označením KC503, která měří impedanci roztoku mezi elektrodami. Naměřené informace jsou zpracovány univerzální elektrochemickou pracovní stanicí

Potenciostat VSP od firmy BioLogic a zobrazeny na počítači v programu EC-Lab. Pro měření byl využit příkaz PEIS.

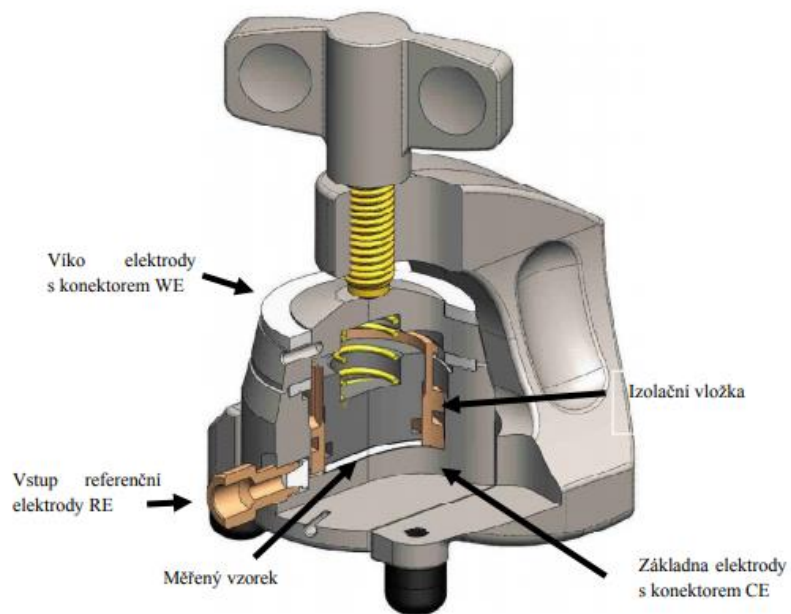


Obrázek 17 - Nákres cely pro měření vodivosti KC503 [26]

Tabulka 6 - Základní vlastnosti cely KC503

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| <b>Odporová konstanta cely</b>    | <b>1,0 cm<sup>-1</sup> +/-20%</b>                                 |
| <b>Materiál elektrod</b>          | Platina   |
| <b>Rozsah měření</b>              | 0,1 μS.cm <sup>-1</sup> až 250 mS.cm <sup>-1</sup> (40Hz až 4kHz) |
| <b>Teplotní koeficient měření</b> | A <sub>20</sub> = 2,2%/°C při 20°C                                |

V další části práce byly z naměřených výsledků elektrolytů vybrány vzorky s nejnižším odporem pro každý typ rozpouštědla. Tyto vzorky byly poté použity pro měření potenciálového okna elektrolytů. Příprava vzorku k měření byla provedena v inertní atmosféře a vzorek elektrolytu nasáklého do separátoru byl umístěn do speciálního zařízení pro měření vlastností částí baterií. Měření bylo provedeno pomocí metody lineární voltametrie. Měřenou veličinou je zde proudová hustota (A·cm<sup>-2</sup>). Mezní napětí je odečteno v případě překročení hodnoty 6μA·cm<sup>-2</sup>. Toto hledané napětí odpovídá maximálnímu použitelnému napětí pro elektrolyt než začne docházet k poškození elektrolytu.



Obrázek 18 - Měřící cela LV [26]

Naměřené informace jsou zpracovány univerzální elektrochemickou pracovní stanicí Potenciostat VMP3 od firmy BioLogic a zobrazeny na počítači v programu EC-Lab. Pro měření byl využit příkaz OCV a LSV.



Obrázek 19 - Měřící zařízení od firmy BioLogic



## 7.4 Nastavení měřících příkazů programu EC-Lab

### PEIS – Potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy

Experiment PEIS provádí měření impedance do potenciostatického režimu aplikací sinusu kolem potenciálu  $E$ , který lze nastavit na pevnou hodnotu nebo relativně k potenciálu rovnováhy buňky.

The screenshot shows the configuration window for a PEIS experiment. It is divided into several sections:

- Excitation signal mode:** Set to "Single sine".
- Set  $E_{we}$  to  $E$ :** Value is 0,000 0 V vs. Ref. For  $t_E$ , 0 h, 0 mn, 10,000 s. There is a checkbox for "Record every  $dI$ " (0,000 mA) or "or  $dt$ " (0,000 s).
- Scan parameters:** Scan from  $f_i$  = 1 000,000 kHz to  $f_f$  = 100,000 Hz with  $N_d$  = 10 points per decade in Logarithmic spacing. Sinus amplitude  $V_a$  = 5,0 mV ( $V_{rms} \sim 3,54$  mV). Wait for  $p_w$  = 1,00 period before each frequency. Average  $N_a$  = 5 measure(s) per frequency. Drift correction is unchecked. Repeat  $n_c$  = 4 time(s).
- Limits:** E Range = -10 V; 10 V (Resolution = 305,18  $\mu$ V). I Range = Auto. Bandwidth = 5 - medium (~ 2mn05s / scan).
- Sequence settings:** "Go back to seq.  $N_s$ " = 0 (9999 ends technique). For  $n_r$  = 0 time(s) (0 for next sequence). There is a checkbox for "increment cycle number".

Obrázek 20 - Nastavení experimentu PEIS

### OCV – Open circuit voltage

Napětí otevřeného obvodu (OCV) spočívá v období, během kterého nemůže na pracovní elektrodě protékat žádný proud a nesmí na ni být přiveden žádný potenciál. Buňka je odpojena od výkonového zesilovače. Na buňce je k dispozici měření potenciálu. Proto

lze zaznamenat vývoj klidového potenciálu. Toto období se běžně používá jako předběžný připravovací čas nebo k tomu, aby systém dosáhl termodynamické rovnováhy.

Rest for  $t_R$  = 10 h 0 mn 30,000 s  
 Limit  $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt$  = 0,0 mV/h  
 Record every  $dE_R$  = 0,0 mV  
 or  $dt_R$  = 2,000 s  
 E Range = -5 V; 5 V  
 Resolution = 200  $\mu V$

Obrázek 21 - Nastavení přípravy měření

### LSV – Linear sweep voltammetry

Technika voltmetrie lineárního tažení je standardním elektrochemickým protokolem. Na rozdíl od cyklické voltametrie se neprovádí žádné zpětné prohledávání, pouze dopředné prohledávání. Tato technika je speciálně věnována vyšetřování RDE (rotující disková elektroda) nebo RRDE (rotující prstencová disková elektroda), které uživatelům umožňují provádět měření v hydrodynamických ustálených podmínkách. To vede k určení redoxního potenciálu a kinetických parametrů.

Rest for  $t_R$  = 0 h 0 mn 5,000 s  
 Limit  $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt$  = 0,0 mV/h  
 Record every  $dE_R$  = 0 mV  
 or  $dt_R$  = 1,000 s

Scan  $E_{we}$  with  $dE/dt$  = 0,500 mV/s  
 from  $E_i$  = 0,010 V vs. Ref  
 to  $E_L$  = 4,200 V vs. Ref

Record <I>  
 over the last 50 % of the step duration  
 average  $N$  = 10 voltage steps

E Range = -5 V; 5 V  
 Resolution = 200  $\mu V$   
 I Range = Auto  
 Bandwidth = 5 - medium

Obrázek 22 – Nastavení pro měření potenciálového okna

## 7.5 Naměřené výsledky

V prvním kroku jsme prováděli měření vodivosti elektrolytů. Z těchto měření poté vycházíme pro výběr vhodných elektrolytů pro měření potenciálového okna. Pro všechny vzorky měřených elektrolytů byla použita sůl NaPF<sub>6</sub> a iontová kapalina 1 – ethyl – 3 methylimidazolium tetrafluorborát (EMIM BF<sub>4</sub>). V níže popsané rovnici je použit výpočet potřebné hmotnosti soli NaPF<sub>6</sub> pro vzorek elektrolytu.

$$m = M * c * V = 167,9539 * 0,2 * 0,001 = 0,03359g$$

Výpočet vodivosti iontové kapaliny byla provedena podle následujícího vzorce:

$$\gamma = \frac{\Phi}{R}$$

R – odpor změřený pomocí cely KC503 ( $\Omega$ )

$\Phi$  – konstanta cely KC503 ( $\text{cm}^{-1}$ )

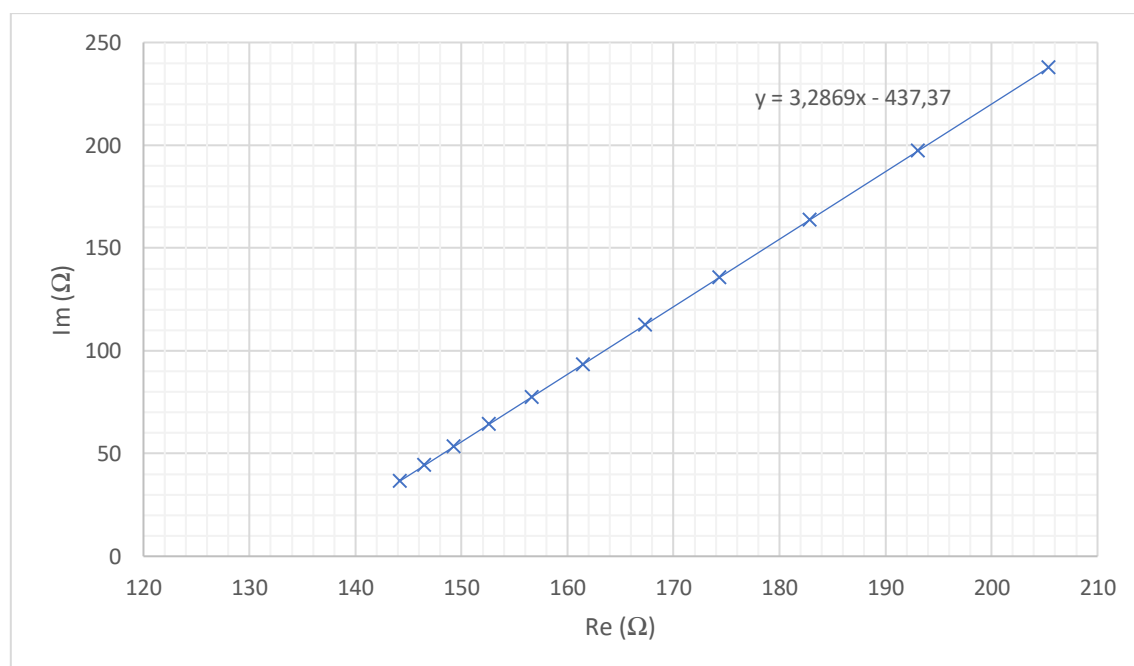
$\gamma$  – vypočtená vodivost elektrolytu (S)

### 7.5.1 Měření sady elektrolytů s rozpouštědlem PC

Roztok  
PC+EMIM BF4  
200 $\mu$ l + 800 $\mu$ l  
Měření bylo provedeno celou B

Tabulka 7 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 1

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 144,218   | 36,66152  |
| 146,5158  | 44,21419  |
| 149,2787  | 53,29549  |
| 152,6053  | 64,22987  |
| 156,6334  | 77,46969  |
| 161,4714  | 93,37183  |
| 167,3352  | 112,6458  |
| 174,3571  | 135,726   |
| 182,8673  | 163,6982  |
| 193,1055  | 197,3503  |
| 205,4084  | 237,789   |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 133,1 $\Omega$ .

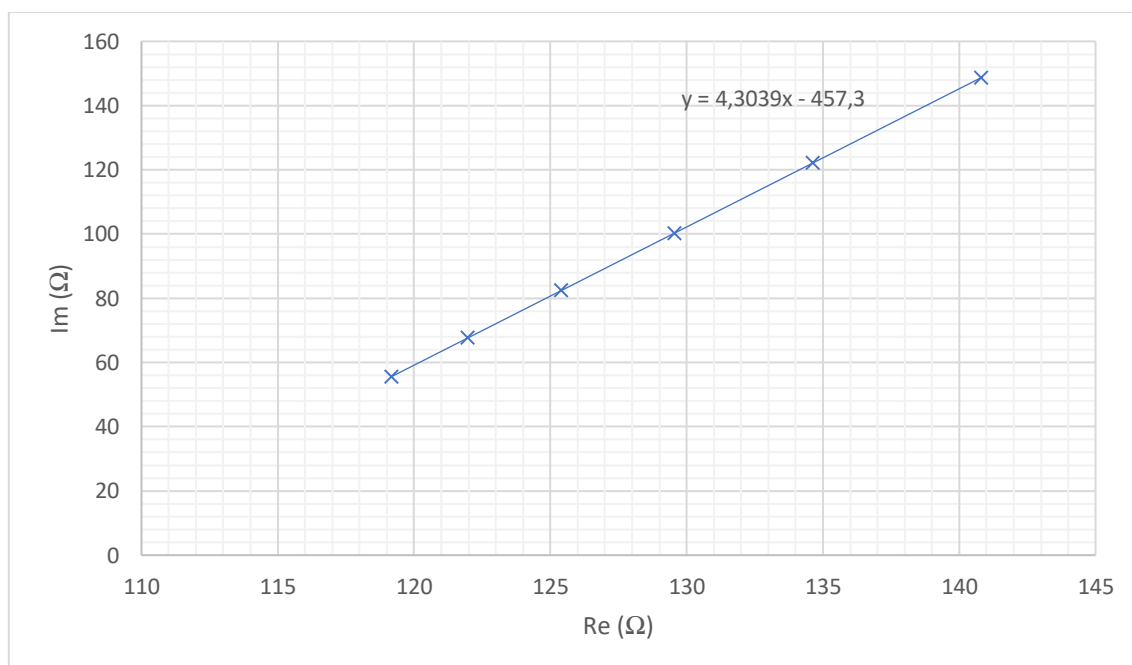
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\phi}{R} = \frac{3,5197}{133,1} = 26,444mS$$

Roztok  
PC+EMIM BF4  
400 $\mu$ l + 600 $\mu$ l  
Měření bylo provedeno celou C

Tabulka 8 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 2

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 119,1678  | 55,57808  |
| 121,972   | 67,64715  |
| 125,4044  | 82,41992  |
| 129,5553  | 100,2848  |
| 134,6357  | 122,1501  |
| 140,8081  | 148,7152  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 106,3 $\Omega$ .

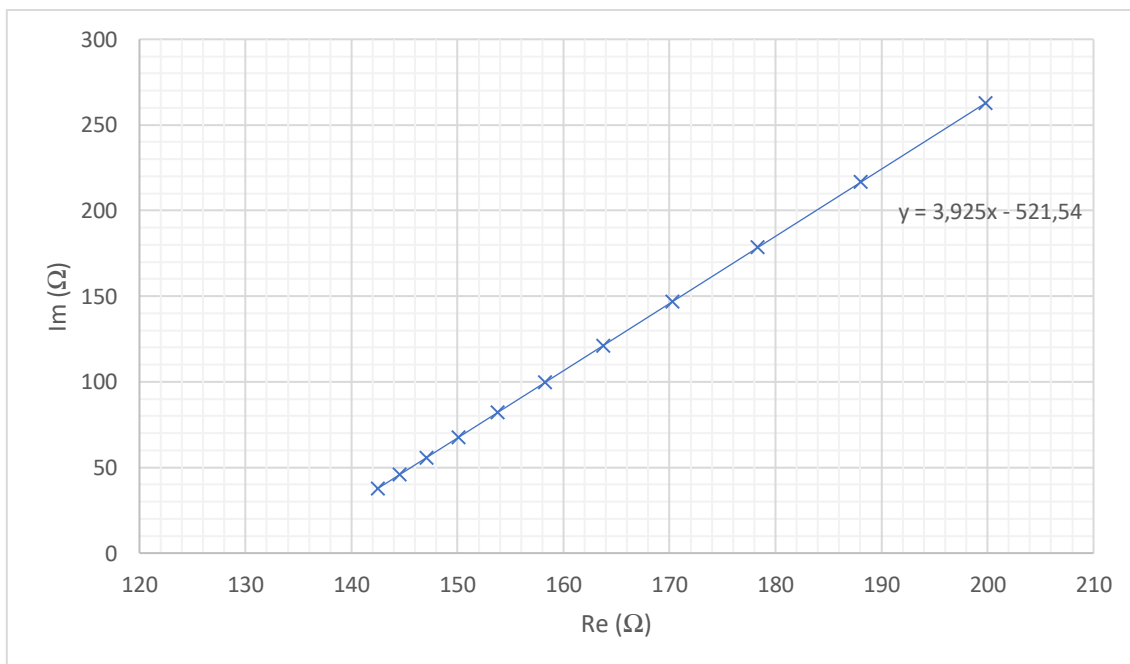
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\varnothing}{R} = \frac{1,9067}{106,3} = 17.9369mS$$

Roztok  
PC+EMIM BF4  
600μl + 400μl  
Měření bylo provedeno celou B

Tabulka 9 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 3

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 142,525   | 37,88014  |
| 144,5919  | 45,99266  |
| 147,0939  | 55,81296  |
| 150,1267  | 67,71681  |
| 153,8237  | 82,2278   |
| 158,2941  | 99,77433  |
| 163,749   | 121,185   |
| 170,3252  | 146,9969  |
| 178,3491  | 178,491   |
| 188,0675  | 216,6357  |
| 199,8244  | 262,782   |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 132,9Ω.

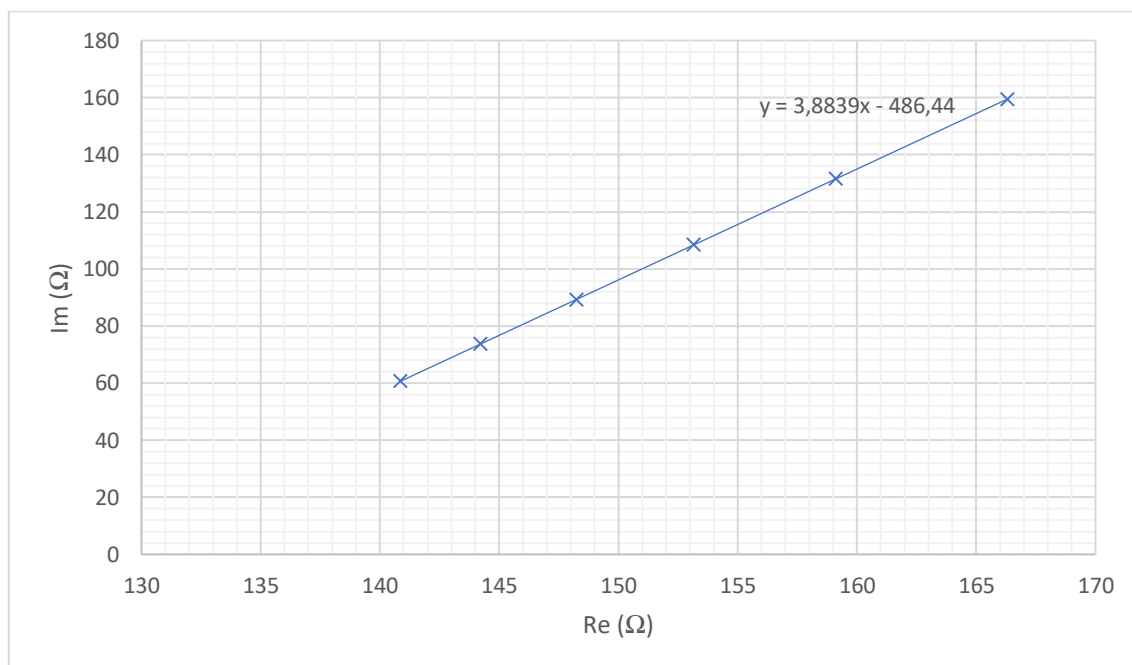
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\sigma}{R} = \frac{3,5197}{132,9} = 26,4838mS$$

Roztok  
PC+EMIM BF<sub>4</sub>  
800μl + 200μl  
Měření bylo provedeno celou C

Tabulka 10 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 4

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 140,8727  | 60,70208  |
| 144,2195  | 73,70077  |
| 148,2527  | 89,36572  |
| 153,172   | 108,472   |
| 159,1279  | 131,6044  |
| 166,3305  | 159,5788  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 125,2Ω.

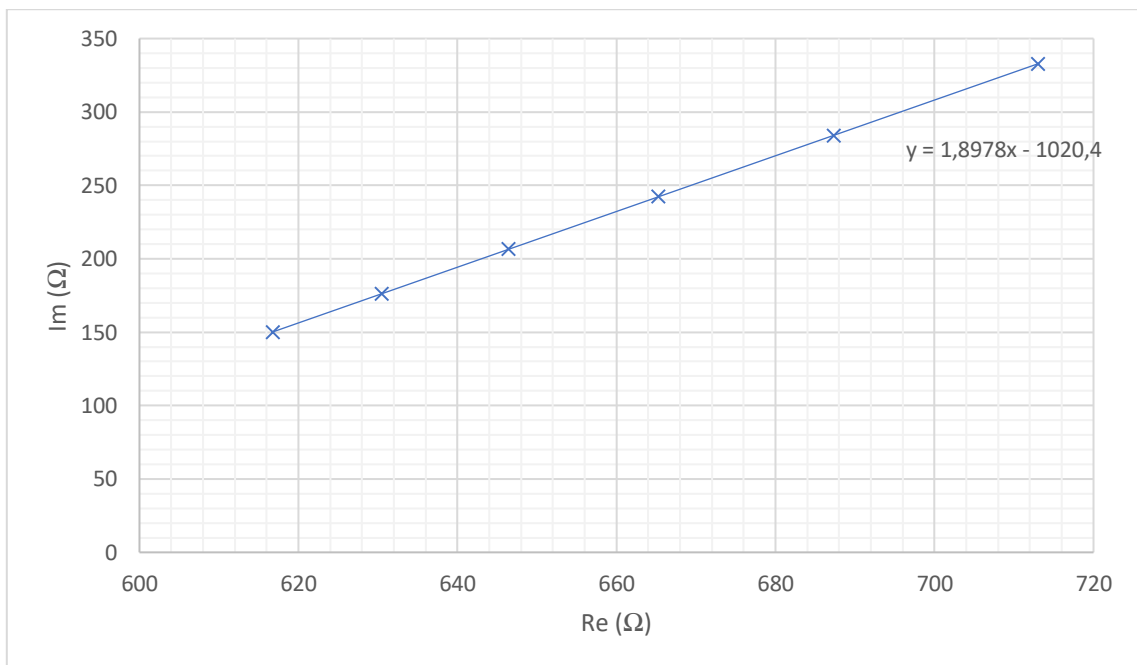
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\phi}{R} = \frac{1,9067}{125,2} = 15,2292mS$$

Roztok  
PC+EMIM BF<sub>4</sub>  
1000μl + 0μl  
Měření bylo provedeno celou C

Tabulka 11 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 5

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 616,806   | 150,2369  |
| 630,5193  | 176,2625  |
| 646,4906  | 206,5733  |
| 665,3167  | 242,3021  |
| 687,344   | 284,1062  |
| 713,0892  | 332,9661  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 537,6Ω.

Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\varnothing}{R} = \frac{1,9067}{537,6} = 3,5466mS$$



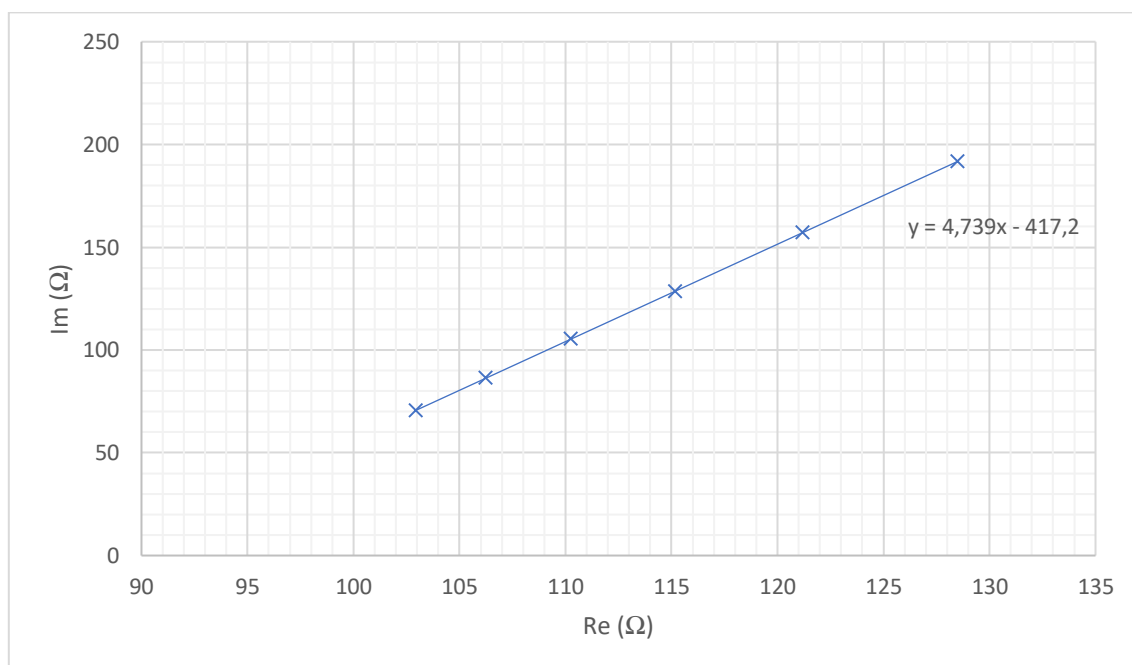
### 7.5.2 Měření sady elektrolytů s rozpouštědlem EC

Roztok  
EC+EMIM BF<sub>4</sub>  
200μl + 800μl

Měření bylo provedeno celou C

Tabulka 12 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 6

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 102,9369  | 70,61582  |
| 106,2454  | 86,29466  |
| 110,2584  | 105,3119  |
| 115,1846  | 128,657   |
| 121,1875  | 157,1047  |
| 128,4939  | 191,7294  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 88,04Ω.

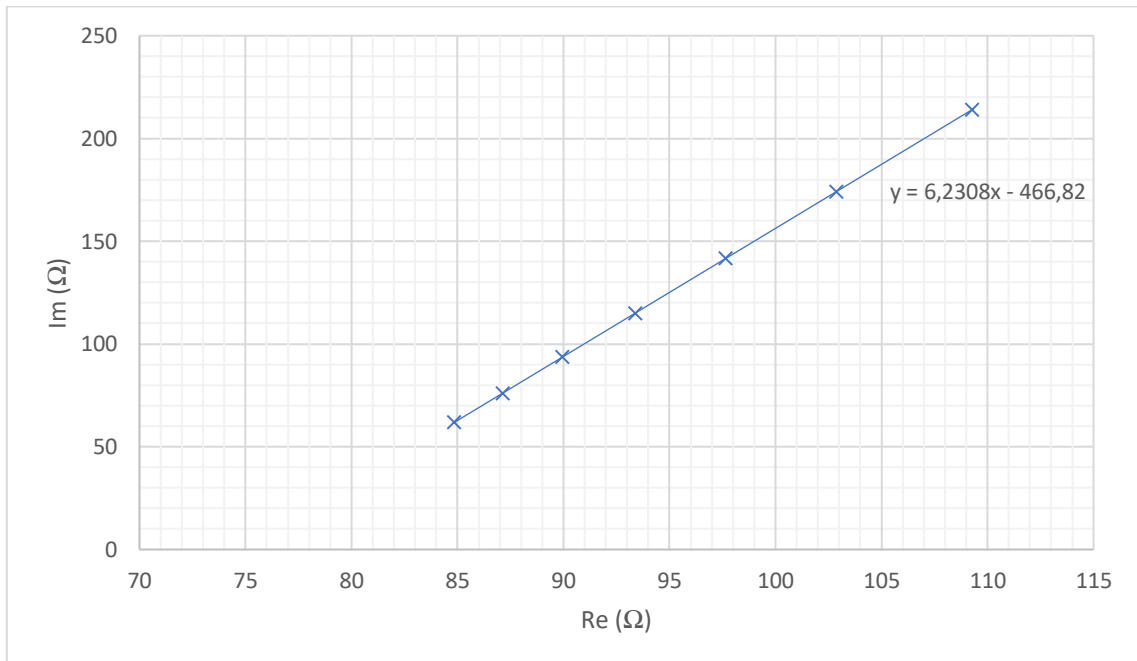
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\varnothing}{R} = \frac{1,9067}{88,04} = 21,6572mS$$

Roztok  
EC+EMIM BF<sub>4</sub>  
400μl + 600μl  
Měření bylo provedeno celou B

Tabulka 13 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 7

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 84,85329  | 61,87937  |
| 87,13291  | 76,08318  |
| 89,95168  | 93,6463   |
| 93,39519  | 115,1021  |
| 97,65271  | 141,6298  |
| 102,8781  | 174,1883  |
| 109,2838  | 214,1005  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 74,92Ω.

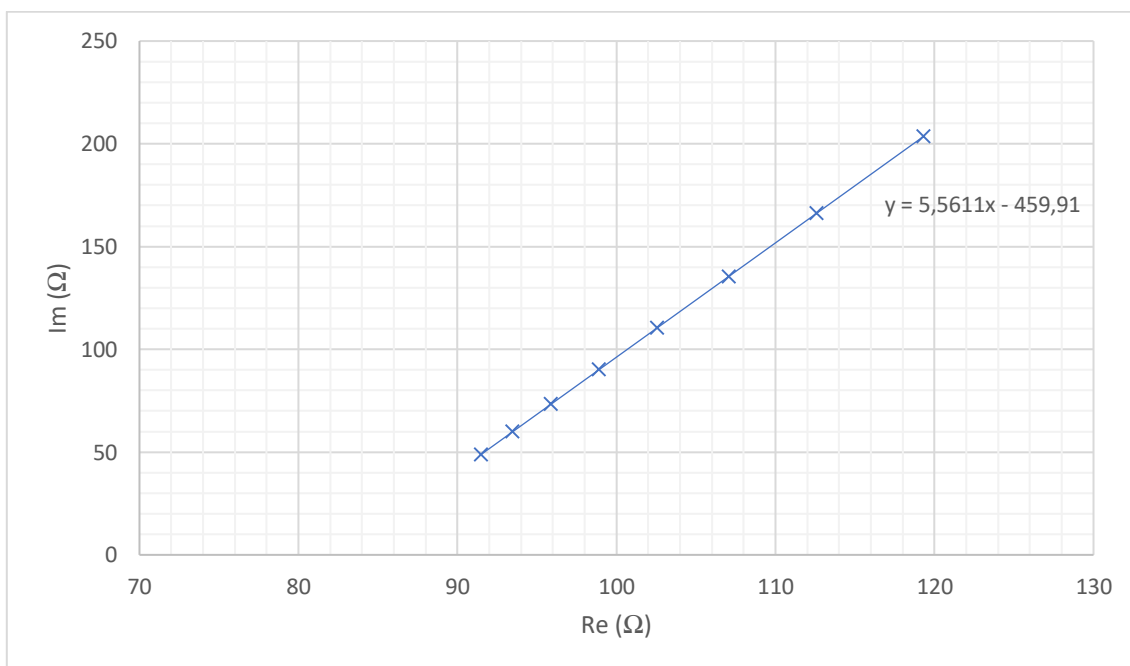
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\sigma}{R} = \frac{3,5197}{74,92} = 46,9794 \text{ mS}$$

Roztok  
EC+EMIM BF4  
600 $\mu$ l + 400 $\mu$ l  
Měření bylo provedeno celou C

Tabulka 14 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 8

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 91,47395  | 48,78608  |
| 93,46642  | 59,86652  |
| 95,90112  | 73,4062   |
| 98,90337  | 90,10205  |
| 102,5609  | 110,4422  |
| 107,0707  | 135,5215  |
| 112,5904  | 166,2176  |
| 119,3383  | 203,7435  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 82,7 $\Omega$ .

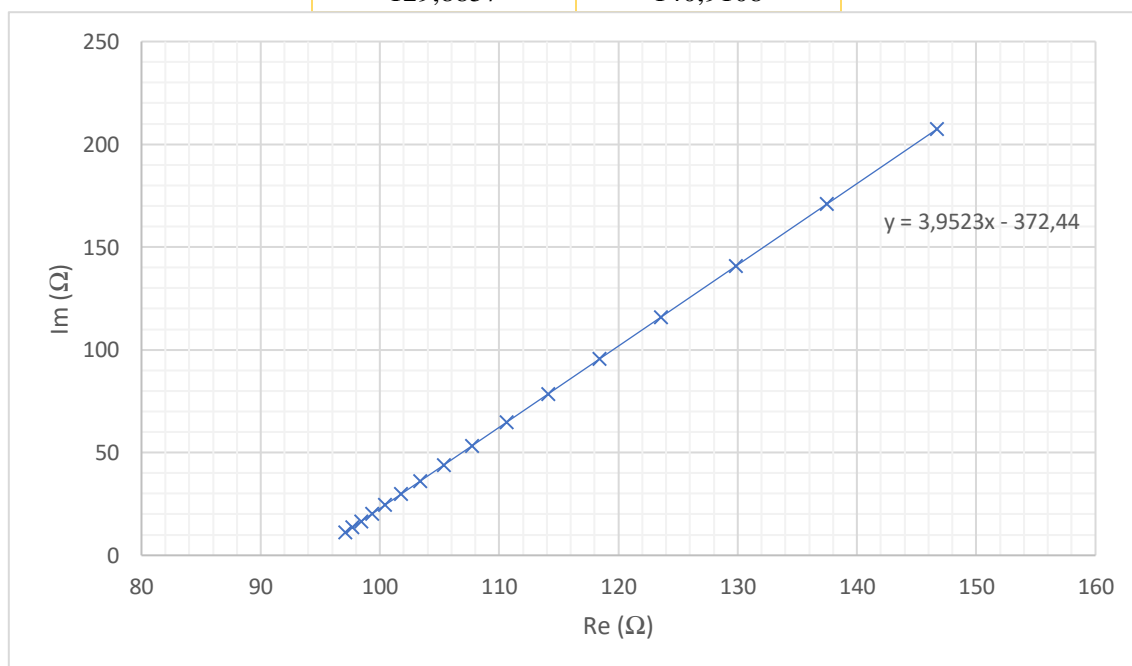
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\phi}{R} = \frac{1,9067}{82,7} = 23,0556mS$$

Roztok  
EC+EMIM BF4  
800 $\mu$ l + 200 $\mu$ l  
Měření bylo provedeno celou B

Tabulka 15 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 9

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 97,09869  | 11,3251   |
| 97,71202  | 13,74919  |
| 98,45432  | 16,68299  |
| 99,35682  | 20,24999  |
| 100,4559  | 24,59401  |
| 101,7849  | 29,84675  |
| 103,4044  | 36,24762  |
| 105,3654  | 43,99782  |
| 107,7429  | 53,39465  |
| 110,6418  | 64,85229  |
| 114,1481  | 78,71014  |
| 118,4275  | 95,62389  |
| 123,5879  | 116,0195  |
| 129,8857  | 140,9108  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 94,23 $\Omega$ .

Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\sigma}{R} = \frac{3,5197}{94,23} = 37,3522mS$$

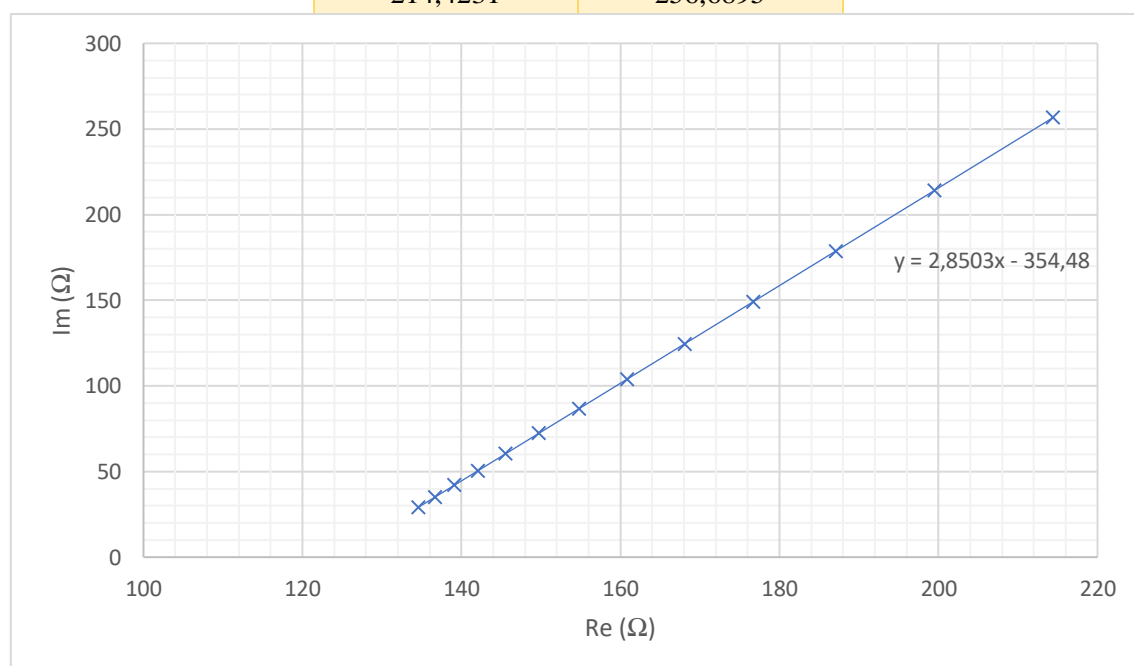
### 7.5.3 Měření sady elektrolytů s rozpouštědlem DMC

Roztok  
DMC+EMIM BF<sub>4</sub>  
200μl + 800μl

Měření bylo provedeno celou B

Tabulka 16 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 10

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 134,6519  | 29,3197   |
| 136,6952  | 35,14365  |
| 139,1337  | 42,094    |
| 142,0664  | 50,453    |
| 145,5709  | 60,44197  |
| 149,7647  | 72,39539  |
| 154,8115  | 86,78004  |
| 160,8358  | 103,9509  |
| 168,0924  | 124,6344  |
| 176,7287  | 149,2503  |
| 187,1312  | 178,9002  |
| 199,5689  | 214,3509  |
| 214,4231  | 256,6895  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 124,4Ω.

Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

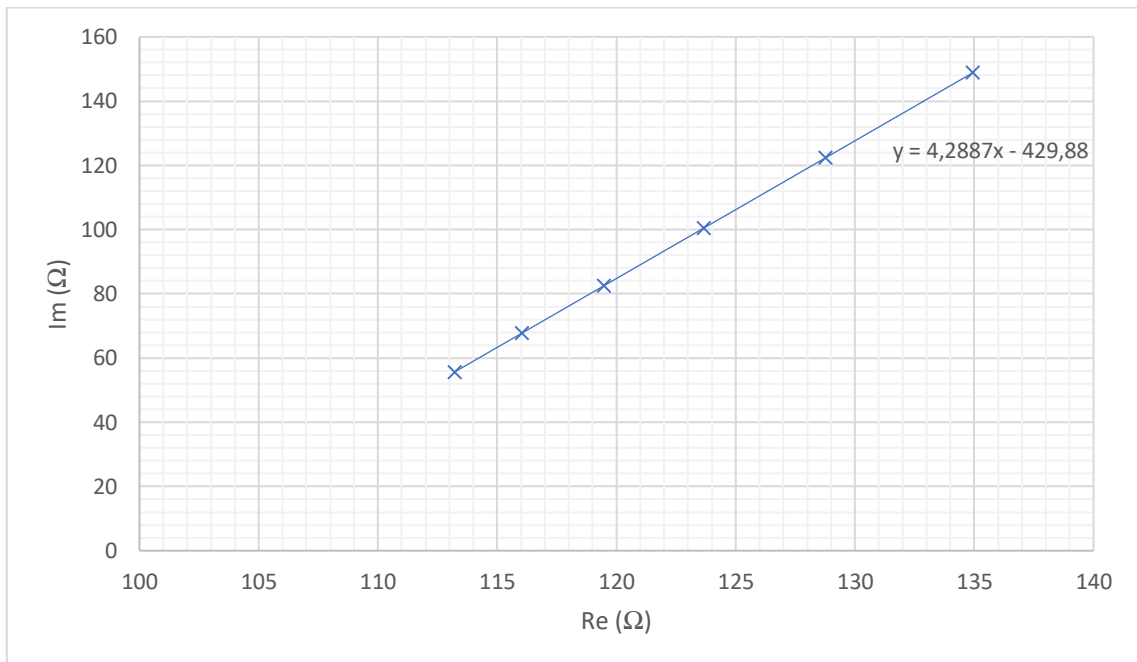
$$\gamma = \frac{\sigma}{R} = \frac{3,5197}{124,4} = 28,2934mS$$

Roztok  
DMC+EMIM BF4  
400 $\mu$ l + 600 $\mu$ l

Měření bylo provedeno celou C kalibrace

Tabulka 17 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 11

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 113,2253  | 55,70045  |
| 116,0598  | 67,85651  |
| 119,4871  | 82,5553   |
| 123,6815  | 100,5434  |
| 128,7768  | 122,3955  |
| 134,9594  | 148,9104  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 100,2 $\Omega$ .

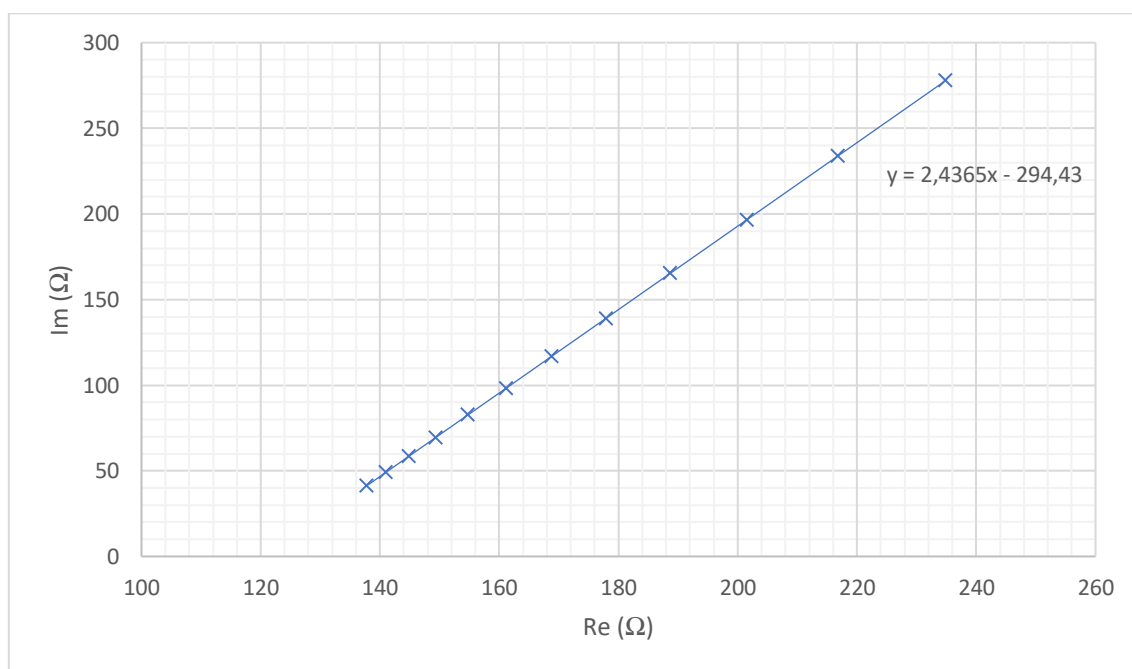
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\phi}{R} = \frac{2,3669}{100,2} = 23,62176mS$$

Roztok  
DMC+EMIM BF4  
600 $\mu$ l + 400 $\mu$ l  
Měření bylo provedeno celou B

Tabulka 18 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 12

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 137,8136  | 41,35932  |
| 141,0164  | 49,16326  |
| 144,8392  | 58,47752  |
| 149,3726  | 69,52342  |
| 154,7564  | 82,64134  |
| 161,186   | 98,30736  |
| 168,8027  | 116,8656  |
| 177,9077  | 139,0503  |
| 188,6614  | 165,2521  |
| 201,5159  | 196,5726  |
| 216,7684  | 233,7359  |
| 234,8461  | 277,7832  |



Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 120,8 $\Omega$ .

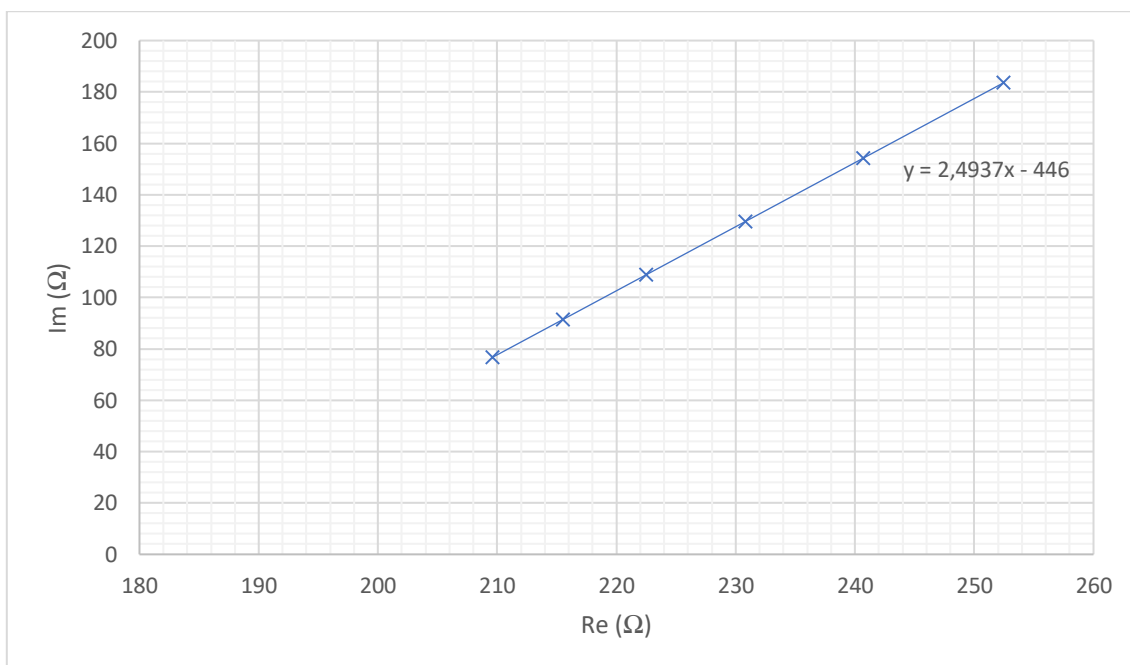
Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\sigma}{R} = \frac{3,5197}{120,8} = 29,3659 \text{ mS}$$

Roztok  
DMC+EMIM BF<sub>4</sub>  
800μl + 200μl  
Měření bylo provedeno celou B

Tabulka 19 - Naměřené hodnoty pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie 13

| Re(Z)/Ohm | Im(Z)/Ohm |
|-----------|-----------|
| 209,636   | 76,77099  |
| 215,5237  | 91,45313  |
| 222,4857  | 108,8144  |
| 230,8176  | 129,5919  |
| 240,7156  | 154,2747  |
| 252,461   | 183,5643  |



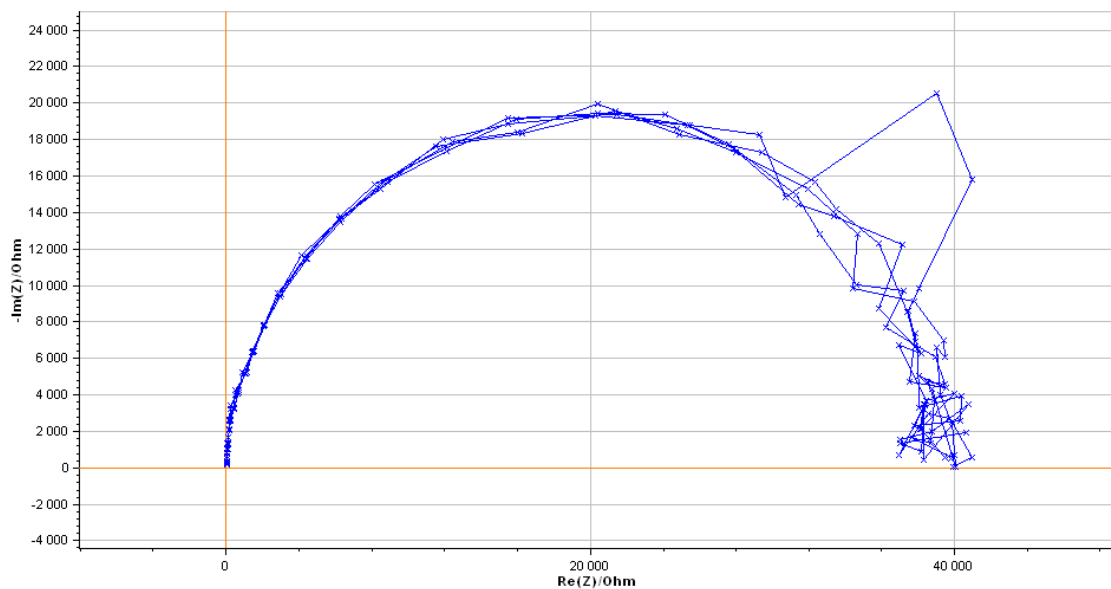
Pomocí náhradního obvodu v počítačové simulaci byl zjištěn odpor elektrolytu 178,9Ω.

Výpočet vodivosti iontové kapaliny:

$$\gamma = \frac{\sigma}{R} = \frac{3,5197}{178,9} = 19,6741mS$$

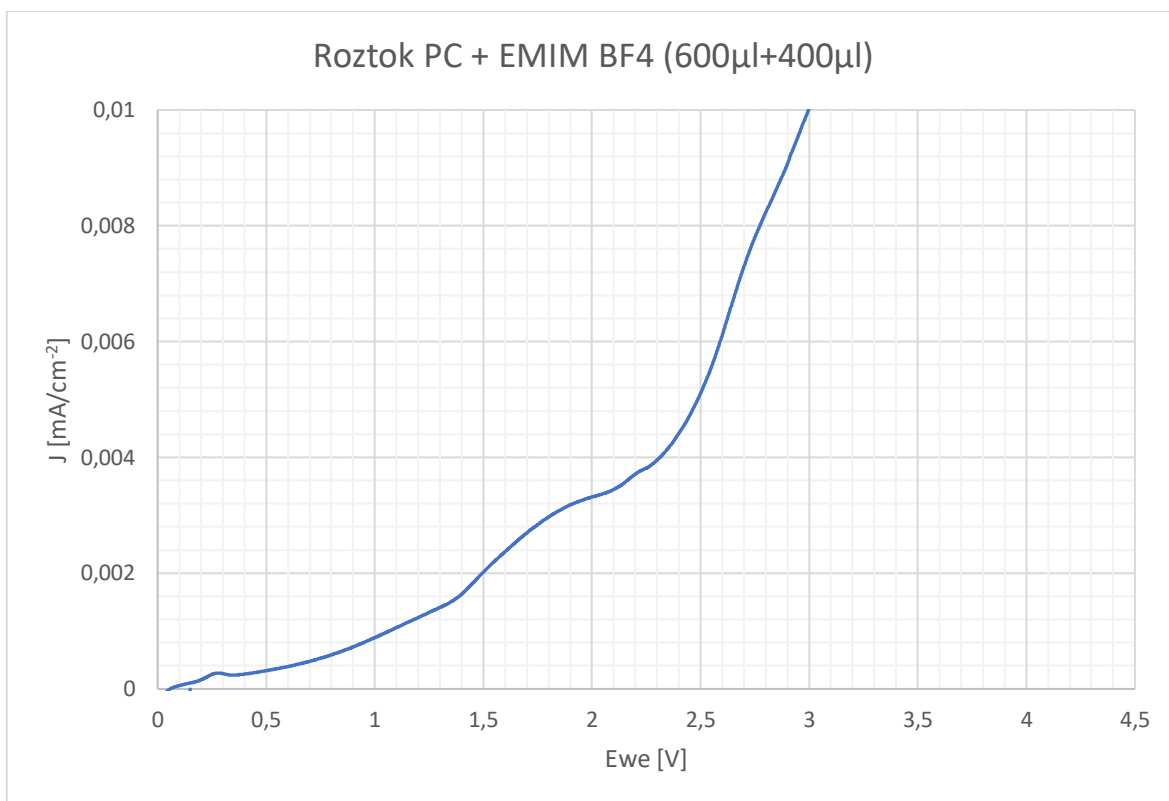


Roztok  
DMC+EMIM  
1000 $\mu$ l + 0 $\mu$ l  
Měření bylo provedeno celou B

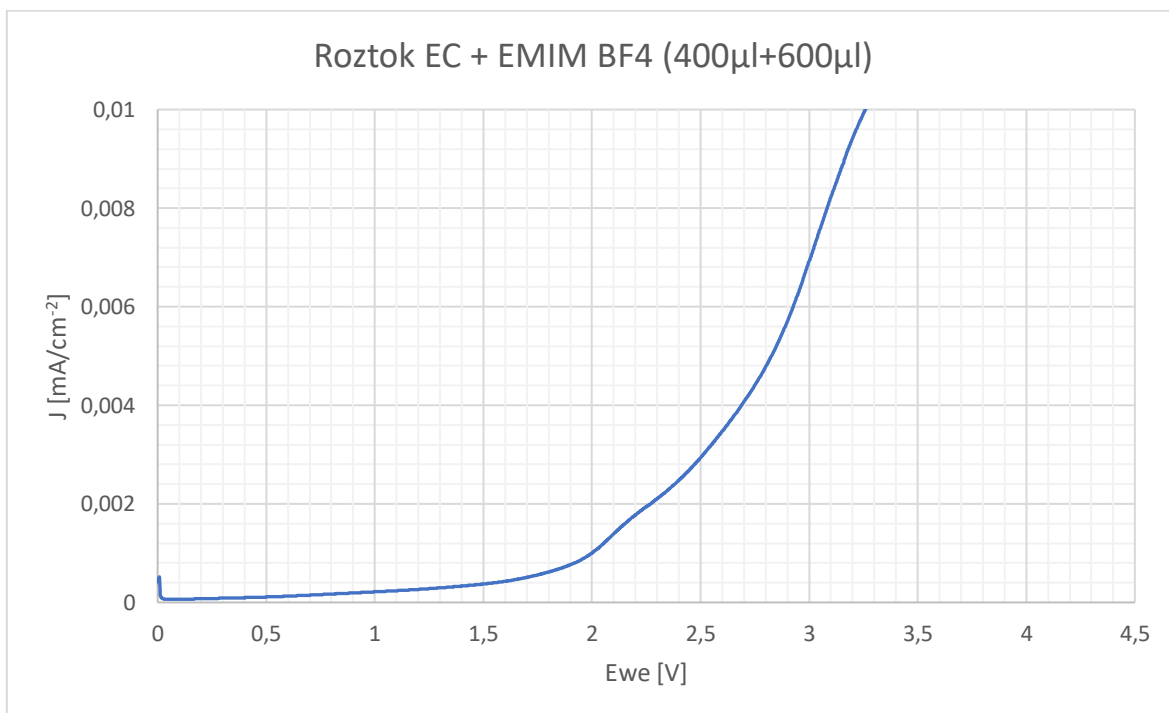


I po opakovaném měření a kontrole správnosti zapojení kabelů a měřících zařízení jsou naměřené hodnoty považovány za správné. Vzhledem k výsledkům nelze určit vodivost elektrolytu přesně. Lze však předpokládat že vodivost bude velmi nízká kvůli vysokému odporu při nejnižších frekvencích měření.

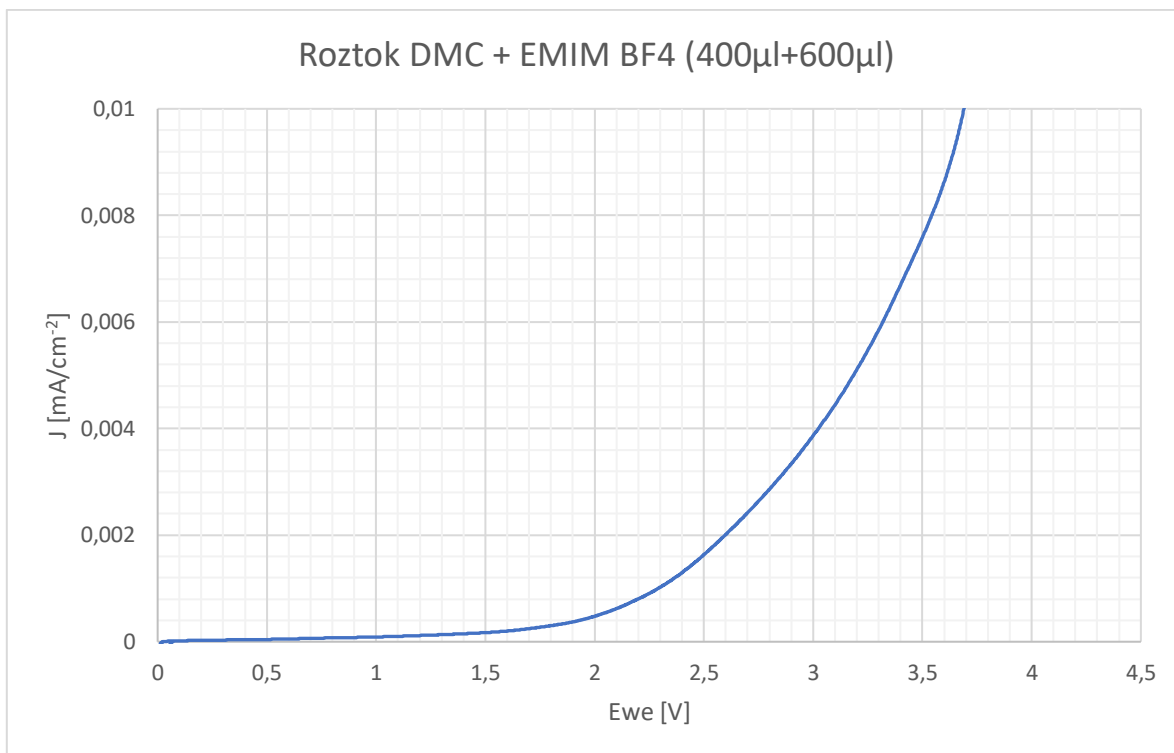
#### 7.5.4 Potenciálové okno pro zvolené koncentrace



Potenciálové okno je pro roztok PC + EMIM BF4 při proudové hustotě 6 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> stanoveno na 2,591017V.



Potenciálové okno je pro roztok EC + EMIM BF4 při proudové hustotě 6 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> stanoveno na 2,926822V.



Potenciálové okno je pro roztok DMC + EMIM BF4 při proudové hustotě  $6\mu\text{A}/\text{cm}^2$  stanoveno na 3,318893V.

## ZÁVĚR

V teoretické části byly kromě použitých technologií popsány a rozebrány rozdíly mezi použitým materiálem a jeho vlastnostmi pro aplikaci u lithiových a sodíkových baterií. Dále byly rozepsány známé nebo vyvíjené typy sodíkových baterií a popsány vlastnosti iontových kapalin. Mezi hlavní oblasti výzkumu patří sodíko-iontové baterie jako náhrada lithium-iontových baterií. Dále pak sodíkové baterie s pevným elektrolytem a vysoko teplotní sodíkové baterie. Z odporných textů vyplývá, že hlavní snahou je využití již známých znalostí v oboru lithiových baterií a jejich implementace na baterie sodíkové.

Praktická část měření probíhala v laboratoři v zařízení s inertní argonovou atmosférou. Ve které nedochází k interakci nežádoucích prvků s připravenými vzorky a neovlivňují tak jejich složení. Nejdříve byly Cely KC503 měřící vodivost kalibrovány v roztoku KCL. Měření bylo provedeno pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie. Z naměřených hodnot jsme zjistili vodivost roztoků s různými typy a poměry rozpouštědel a iontových kapalin. Vodivost byla zjištěna pro 13 z 15 připravených vzorků. Dva vzorky nebyly vyhodnoceny. První roztok z důvodu zamrznutí směsi se stoprocentní koncentrací rozpouštědla EC (ethylencarbonát), které zamrzá již při pokojové teplotě. Druhý vzorek se stoprocentní koncentrací rozpouštědla DMC (dimethylcarbonátu), u něhož nebylo možné vypočítat přesný ani přibližný odpor elektrolytu pomocí programu EC-Lab. Z naměřených vodivostí u roztoků vyplývá, že i malé množství iontové kapaliny způsobuje výrazný nárůst vodivosti elektrolytu. U dalšího zvyšování poměru iontové kapaliny již nelze průkazně stanovit vliv na vodivost elektrolytu kvůli přílišné variabilitě získaných hodnot. Tím je stanovení nejvhodnějšího poměru rozpouštědla a iontové kapaliny pro použití v sodno-iontových akumulátorech velmi problematické. Nejvyšší hodnoty vodivosti byly nalezeny u poměrů (600 $\mu$ l PC + 400 $\mu$ l EMIM BF<sub>4</sub>), (400 $\mu$ l EC + 600 $\mu$ l EMIM BF<sub>4</sub>) a (600 $\mu$ l DMC + 400 $\mu$ l EMIM BF<sub>4</sub>). Variabilitu hodnot lze přičíst možným vlivům okolí, jako je vliv složení vodivostních cel, opotřebení a poškození vodivostních cel (cela C byla poškozena a musela být znovu kalibrována), opotřebení měřící techniky a kabelů, míra vysušení použitých separátorů, přesnost přípravy roztoků a čistota použitých chemikálií a nástrojů. Pro průkaznější získání vodivosti elektrolytů je nutné provést více přesnějších měření s větším množstvím poměrů pro rozpouštědla a iontové kapaliny a snahu eliminovat výše zmíněné nedostatky.

V posledním bodě práce bylo změřeno potenciálové okno pro roztoky s nejvyšší vodivostí. Velikost potenciálového okna jsme stanovili pro proudovou hustotu 6 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Potenciálové okno pro roztok iontové kapaliny EMIM BF<sub>4</sub> a rozpouštědla PC (Propylencarbonate) bylo stanoveno při proudové hustotě 6 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> na 2,591017V, pro roztok s iontovou kapalinou EMIM BF<sub>4</sub> a rozpouštědlo EC (Ethylencarbonate) bylo stanoveno potenciálové okno při proudové hustotě 6 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> na 2,926822V. Poslední

potenciálové okno bylo stanoveno pro roztok iontové kapaliny EMIM BF<sub>4</sub> a rozpouštědla DMC (Dimethylcarbonate) ale pro poměr (400μl DMC + 600μl EMIM BF<sub>4</sub>) kvůli opětovnému nenalezení lahvičky s roztokem s potřebným poměrem. Při proudové hustotě 6μA/cm<sup>2</sup> bylo potenciálové okno stanoveno na 3,318893V.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY:

- [1] KAZDA, Tomáš. *MODIFIKACE MATERIÁLŮ PRO KLADNÉ ELEKTRODY LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ* [online]. BRNO, 2015 [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace?zp\\_id=87396](https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace?zp_id=87396). Disertační práce. Vysoké učení technické Brno. Vedoucí práce Prof. Ing. Jirí Vondrák, DrSc.
- [2] MORAVEC, Jakub. *Lithium, jeho vlastnosti a využití v technologické praxi* [online]. Pardubice, 2018 [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/71762>. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice Fakulta chemicko – technologická. Vedoucí práce Frolich, Karel.
- [3] Lithium. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Lithium>
- [4] Sodík. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Sod%C3%ADk>
- [5] *BATTERY UNIVERSITY* [online]. Kanada: Neznámé, 2019 [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: [https://batteryuniversity.com/learn/article/secondary\\_batteries](https://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries)
- [6] Alkali metal. In: *Britannica: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Encyclopædia Britannica, 2020 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/alkali-metal/Formation-of-complexes>
- [7] Alkali Metal Anodes for Rechargeable Batteries. *CellPress* [online]. 2019, **2018**(Chem 5), 1-26 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451929418305229>
- [8] *Oenergetice* [online]. Třebíč: Neznámé, 2015 [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/elektrina/sodikove-baterie-konstrukce-princip-cinnosti-a-aplikace>
- [9] Research on sodium sulfur battery for energy storage. *ScienceDirect* [online]. 2008, **2008**(svazek 179, čísla 27-32), 1-5 [cit. 2020-12-07]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273808000842>

- [10] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vítězslav NOVÁK. *Alternativní zdroje energie*. 1. BRNO: FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, 2006.
- [11] KOEHLER, Uwe. Chapter 2 - General Overview of Non-Lithium Battery Systems and their Safety Issues. *ScienceDirect* [online]. 2019, **2019**(None), 21-46 [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63777-2.00002-5
- [12] PONROUCH, A., D. MONTI, A. BOSCHIN, B. STEEN, P. JOHANSSON a MR. PALACIN. *Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries* [online]. 2014, **2015**(3), 22-42 [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: doi:10.1039 / C4TA04428B
- [13] ABRAHAM, KM. How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts? *ACP Publication* [online]. 2020, **2020**(5), 3522-3547 [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acseenergylett.0c02181>
- [14] ŠAŠEK, M. Charakterizace elektrolytů na bázi směsi iontová kapalina a aprotické rozpouštědlo. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 83 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca.
- [15] *Interkalační sloučeniny* [online]. Pardubice: Univerzita Pardubice Fakulta chemicko- technologická, 2020 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://fcht.upce.cz/fcht/slchpl/vyzkum/interkalacni.html>
- [16] JIRÁK, T. Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [17] HANUSEK, Jiří. Iontové kapaliny - nový směr v zelené chemii. *Chemické listy*. 2005, **2005**(99), 263-294.
- [18] PICKOVÁ, Barbora. *Elektrochemická příprava polymerních materiálů*. Plzeň, 2017. Bakalářská práce. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. Vedoucí práce Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.
- [19] TATARKOVIČ, Michal, Gabriela BRONCOVÁ a Martin KRONĎÁK. Iontové kapaliny - nový směr v zelené chemii. *Chemické listy*. 2012, **2012**(106), 1067-1074.
- [20] PLESNÍKOVÁ, L. Studium elektrických a dielektrických vlastností iontových kapalin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 44 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

- [21] Impedance. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Impedance>
- [22] HWANG, Jang-Yeon, Seung-Taek MYUNG a Yang-Kook SUN. Sodium-ion batteries: present and future. *Royal society of chemistry* [online]. 2017, **2017**(46), 3529-3614 [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: doi:10.1039/C6CS00776G
- [23] PERVEEN, Tahira, Muhammad SIDDIQ, Nadia SHAHZAD, Rida IHSAN, Abrar AHMAD a Muhammad Imran SHAHZAD. Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review. *ScienceDirect* [online]. 2020, **2020**(119), None [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2019.109549
- [25] Department of Chemical Engineering and Biotechnology: Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles. <https://www.cam.ac.uk/> [online]. Cambridge: Cambridge University, 2021 [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles>
- [26] MAHDALOVÁ, K. Vzájemné působení elektrodové hmoty a vybraných elektrolytů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca.
- [27] LI, Zhaopeng, Pei LIU, Kunjie ZHU, Zhaoyuan ZHANG, Yuchang SI, Yijing WANG a Lifang JIAO. *Solid-State Electrolytes for Sodium Metal Batteries* [online]. 2021, **2021**(?), 1-17 [cit. 2021-5-23]. ISSN Energy & Fuel. Dostupné z: doi:doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00347
- [28] KOVÁČ, M. Katalyzátory pro kladnou elektrodu kyslíko-vodíkového palivového článku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 59 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.
- [29] Bajer, M. Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [30] ŠTICHOVÁ Z. Kapalné elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 63 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..



- [31] KRIŠTOFÍK, F. Stabilita aprotických elektrolytů v lithno-iontových akumulátorech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 124 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
- [32] ABBAS, Qaisar, Mojtaba MIRZAEIAN, Abdul-Ghani OLABI a Des GIBSON. Solid State Electrolytes. *ScienceDirect* [online]. 2020, 2020, **2020**(?), x [cit. 2021-5-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11740-0>
- [33] ZHOU, Weidong, Yutao LI, Sen XIN a John B. GOODENOUGH. Rechargeable Sodium All-Solid-State Battery. *ACS Publications* [online]. 2017, **2017**(?), 1-6 [cit. 2021-5-23]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00321>
- [34] *Solid-State Battery Landscape* [online]. San Jose, California: Quantum space, 2021 [cit. 2021-5-23]. Dostupné z: <https://www.quantumscape.com/blog/solid-state-battery-landscape/>
- [35] *Proionic* [online]. Raaba-Grambach, Rakousko: proionic, 2021 [cit. 2021-5-23]. Dostupné z: <https://proionic.com/company/downloads.php>