



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

TEPLOTNÍ ZÁVISLOST KAPACITY NEGATIVNÍ ELEKTRODY PRO SODNO – IONTOVÉ AKUMULÁTORY

TEMPERATURE DEPENDENCE OF NEGATIVE ELECTRODE CAPACITY FOR SODIUM - ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Dominik Šátek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Máca, Ph.D.

BRNO 2021



Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Dominik Šátek

ID: 186457

Ročník: 2

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Teplotní závislost kapacity negativní elektrody pro sodno – iontové akumulátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s akumulátory na bázi sodíku. Proveďte rešerši a shrňte stav vědění v oblasti materiálu elektrod pro sodno-iontové akumulátory, zaměřte se na zápornou elektrodu. Na základě rešerše vyberte a připravte vhodný elektrodový materiál. Elektrodové materiály proměřte v půlčlankovém zapojení se sodíkovou elektrodou při pokojové, zvýšené a snížené teplotě. Vyhodnoťte vliv teploty na kapacitu elektrodových hmot. Výsledky zpracujte a na jejich základě predikujte teplotní rozsah použitelnosti zvoleného systému.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle 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

Tato práce se zaměřuje na sodno-iontové akumulátory. Popisuje základní principy akumulátorů, více se zaměřuje na sekundární články, jejich elektrody, především pak záporné elektrody. Práce se lehce opírá o základy lithio-iontových akumulátorů. Praktickou částí práce je pak výroba záporných elektrod $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, které jsou dále měřeny při třech různých teplotách. Tato měření jsou následně vyhodnoceny.

Klíčová slova

Sodno iontové akumulátory, sekundární článek, interkalace, teoretická kapacita, sodík, anoda, záporná elektroda, SEI, GCPL, Coulombická účinnost, elektrolyt.

Abstract

This work focuses on sodium-ion batteries. It describes the basic principles of accumulators, focusing more on secondary cells, their electrodes, especially negative electrodes. The work is lightly based on the basics of lithium-ion batteries. The practical part of the work is the production of negative electrodes $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, which are further measured at three different temperatures. These measurements are then evaluated.

Keywords

Sodium ion accumulators, secondary cell, intercalation, theoretical capacity, sodium, anode, negative electrode, SEI, GCPL, Coulomb efficiency, electrolyte.

Bibliografická citace

ŠÁTEK, Dominik. Teplotní závislost kapacity negativní elektrody pro sodno – iontovém akumulátory [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134702>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Josef Máca.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>Dominik Šátek</i>
VUT ID studenta:	<i>186 457</i>
Typ práce:	<i>Diplomová práce</i>
Akademický rok:	<i>2020/21</i>
Téma závěrečné práce:	<i>Teplotní závislost kapacity negativní elektrody pro sodno – iontové akumulátory</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: 24. května 2021

podpis autora

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Josefu Mácovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této diplomové práce. Zvláště děkuji i za pomoc při řešení problémů vzniklými vládními opatřeními, která zpomalovala výrobu a měření elektrod.

V Brně dne: 24. května 2021

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM TABULEK.....	10
ÚVOD	11
1. AKUMULÁTORY	12
1.1 HISTORIE AKUMULÁTORŮ	12
1.2 SEKUNDÁRNÍ ČLÁNEK	13
1.3 REAKČNÍ MECHANISMY	14
1.4 TEORETICKÁ KAPACITA.....	14
1.4.1 1. Faradayův zákon.....	15
1.4.2 2. Faradayův zákon.....	15
1.5 LABORATORNÍ MĚŘENÍ AKUMULÁTORŮ	15
1.5.1 OCV (open circuit voltage) a CV (cyclic voltammetry)	16
1.5.2 GCPL (Galvanostatic Cycling with Potencial Limitation)	16
1.5.3 Coulombická účinnost.....	16
1.5.4 Rate capability	16
1.5.5 Vliv teploty	17
2. MATERIÁLY PRO SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	18
2.1 POROVNÁNÍ SODÍKU S LITHIEM	18
2.2 Kladné elektrody	18
2.2.1 Katody na bázi oxidů kovů	19
2.2.2 Katody na bázi polyaniontových sloučenin.....	19
2.2.3 Katody na bázi NASICON.....	20
2.3 Záporné elektrody	20
2.3.1 Anody založené na konverzních reakcích.....	20
2.3.2 Anody založené na legování.....	21
2.3.3 Anody založené na inzerčních reakcích	22
2.3.4 Metatitanát sodný.....	25
2.4 ELEKTROLYTY	27
2.5 SUPER P.....	28
2.6 SEI VRSTVA	28
3. VÝROBA ANODY NA₂Ti₃O₇.....	29
3.1 ELEKTRODOVÁ SMĚS.....	29
3.2 VYSEKÁVÁNÍ ELEKTROD.....	30
3.3 LISOVÁNÍ ELEKTROD.....	32
3.4 PŘÍPRAVA ELEKTROLYTU	32
3.5 SESTAVENÍ CELY	33
4. MĚŘENÍ	35
4.1 GCPL CHARAKTERISTIKY	36
4.2 VYBÍJECÍ KAPACITY	38
4.3 COULOMBICKÁ ÚČINNOST MĚŘENÝCH ELEKTROD.....	42
4.4 CELKOVÉ ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	45

5. ZÁVĚR.....	47
LITERATURA.....	48
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	51
SEZNAM PŘÍLOH.....	52

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Struktura akumulátoru [7]	13
1.2	Interkalace v lithio-iontovém akumulátoru [12]	14
2.1	Znázornění interkalace kationtů do struktury grafitu a grafenu [8]	23
2.2	Krystalická struktura TiO ₂ a) anatase; b) brookit c) rutile [22]	24
2.3	Oktaedra TiO ₆ [24]	25
2.4	Struktura Na ₂ Ti ₃ O ₇ [25]	25
2.5	GCPL charakteristika sodného titanátu [14]	26
2.6	CV charakteristika Na ₂ Ti ₃ O ₇ [14]	27
2.7	SEI vrstva [29]	28
3.1	Míchaná směs ve vialce [14]	29
3.2	Koutovací tyč [14]	30
3.3	Elektrodová směs po vysušení [14]	30
3.4	Výsečník [14]	31
3.5	Vysekávané elektrody a nástroje k vysekání elektrod	31
3.6	Špatné elektrody (levá-špatně vyseklá, pravá-opticky špatná)	31
3.7	Lisování elektrod	32
3.8	Elektrochemická měřicí cela [21]	34
3.9	Separátor o průměru 18 mm [14]	34
4.1	GCPL charakteristika; T = 20 °C; m = 1,96 mg; I = 23,5 μA	36
4.2	GCPL charakteristika; T = 60 °C; m = 1,82 mg; I = 27,7 μA	37
4.3	GCPL charakteristika; T = -10 °C; m = 0,77 mg; I = 10,16 μA	38
4.4	Vybíjecí kapacita a pokles kapacity pro T = 20 °C	39
4.5	Vybíjecí kapacita a pokles kapacity pro T = 60 °C	40
4.6	Vybíjecí kapacita a pokles kapacity pro T = -10 °C	41
4.7	Porovnání vybíjecích kapacit všech elektrod	42
4.8	Coulombická účinnost T = 20 °C	43
4.9	Coulombická účinnost T = 60 °C	44
4.10	Coulombická účinnost T = -10 °C	44

SEZNAM TABULEK

2.1	Vybrané vlastnosti sodíku ve srovnání s lithiem [14][20].....	18
3.1	Složení elektrodové směsi.....	29
4.1	Získané hodnoty z měření	46

ÚVOD

Akumulátory jsou dnes jedním z nejpoužívanějších zdrojů energie. Jsou v každém mobilním elektrickém zařízení. Dnes již každý má u sebe mobil, často k tomu bezdrátová sluchátka, nosíme si sebou často notebook a čas sledujeme na hodinkách. Automobilový průmysl se stále více zaměřuje na elektromobily a jen přibývá další elektronická zařízení, která jsou závislá na baterce. Z tohoto důvodu je důležité vyvíjet stále lepší akumulátory. Nemusí se však jednat o nejlepší akumulátory jen v kapacitě. Mezi nejlepší sekundární články patří lithio-iontové akumulátory, ale vzhledem k dostupnosti a ceně lithia, se začíná více zkoumat sodno-iontové akumulátory, které by mohly být levnější a dostupnější alternativou.

Tato práce se věnuje sodno-iontovým akumulátorům. Popisuje základní problematiku sekundárních článků, a cílí na vývoj záporných elektrod. Princip sodno-iontových akumulátorů je stejný jako u lithio-iontových akumulátorů, proto se vývoj opírá o získané informace z vývoje lithio-iontových akumulátorů a je s nimi porovnáván. I přesto, že sodno-iontové akumulátory jsou kapacitně horší než právě lithio-iontové akumulátory, nabízí velkou výhodu v dostupnosti a s ní související velmi nízké ceně.

Práce navazuje na bakalářskou práci *elektrody pro sodno-iontové akumulátory*, ze které byla vybrána anoda s nejlepšími výsledky $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, která dosáhla nejlepších výsledků ve složení s 20 % zvodivující složky SUPER P. Tato záporná elektroda z metatitanátu sodného bude z důvodu málo prozkoumaného vlivu teploty na sodné elektrody zkoumána právě při různých teplotách.

1. AKUMULÁTORY

Akumulátory, často nazývaný jako baterie, jsou zařízeními, která pomocí elektrochemických redoxních reakcí mezi aktivními materiály s rozdílnými elektrochemickým potenciálem produkují elektrickou energii. Podle vratných reakcí a nevratných reakcí se pak rozdělují akumulátory na primární články a sekundární články, kdy u primárních článků dochází k nevratným změnám a u sekundárních článků lze po vybití znova akumulátor dobít. [1]

1.1 Historie akumulátorů

Za pravděpodobně první baterií, je označována bagdádská baterie, která byla objevena archeology poblíž Bagdádu. Tento objev je z doby 1. století př. n. l. Přesto je objev baterií připisován dvěma vědcům Luigi Galvaniovi a Alessandro Voltovi, kteří žili v 18. století. [2]

Luigi Galvani je znám i právě díky jeho pokusu, kdy k žabí noze přiložil dva různé kovy, vlivem čeho se cukaly svaly v noze. Luigi Galvani se však domníval, že elektřina je spojena právě s tvory. V této teorii mu oponoval Alessandro Volta, který se i proto snažil dokázat, že elektrická energie je tvořena dvěma různými kovy. Svou teorii poté demonstroval na sestavě disků zinku a stříbra oddělené látkou namočenou v chloridu sodném. Vytvořil tak první galvanickou baterii známou jako Voltův sloup a jedná se tedy o první primární článek. Alessandro Volta významně napomohl ve vývoji akumulátorů i díky seřazení kovů podle jejich elektrochemického potenciálu, což je využíváno pro hledání ideálních materiálů pro akumulátory. [2]

Velmi významným objevem byl i první sekundární článek, který v roce 1801 vytvořil Francouz Nicholas Gautherot. Vedl proud z galvanické baterky mezi dvěma měděnými deskami ponořenými v kyselině sírové. Na krátkou dobu dokázali desky vést proud v opačném směru. Nechtěně tak objevil právě dobíjecí baterie, jejichž význam si v té době neuvědomoval. V roce 1859 Raymond Gaston Planté jeho pokus zopakoval s olověnými deskami. Tím vytvořil první olověné dobíjecí baterie. [3]

Významným objevem pak přispěl i francouzský inženýr Georges-Lionel Leclanché, který v roce 1866 vytvořil první alkalický akumulátor. Anodou byla zinková tyč, katodou uhlík s oxidy manganu a elektrolyt byl z chloridu sodného. Později v roce 1899 vznikl první patent na dobíjecí alkalický akumulátor, který vytvořil Švéd Waldemar Jungner. Zároveň to byla první baterie, která dokázala konkurovat olověným bateriím. [2][3]

Akumulátory dlouhou dobu zaostávali za technikou, pro které byly zapotřebí. Výraznému zlepšení došlo pak v 70. a 80. letech 20. století, kdy došlo k užití lithia. Vznikly tak první lithio-iontové akumulátory, které v některých odvětví výrazně překonali předchozí akumulátory. Na počátku vývoje lithio-iontových akumulátorů se vývoj zaměřoval i na sodno-iontové akumulátory, ty měly sice horší teoretické vlastnosti,

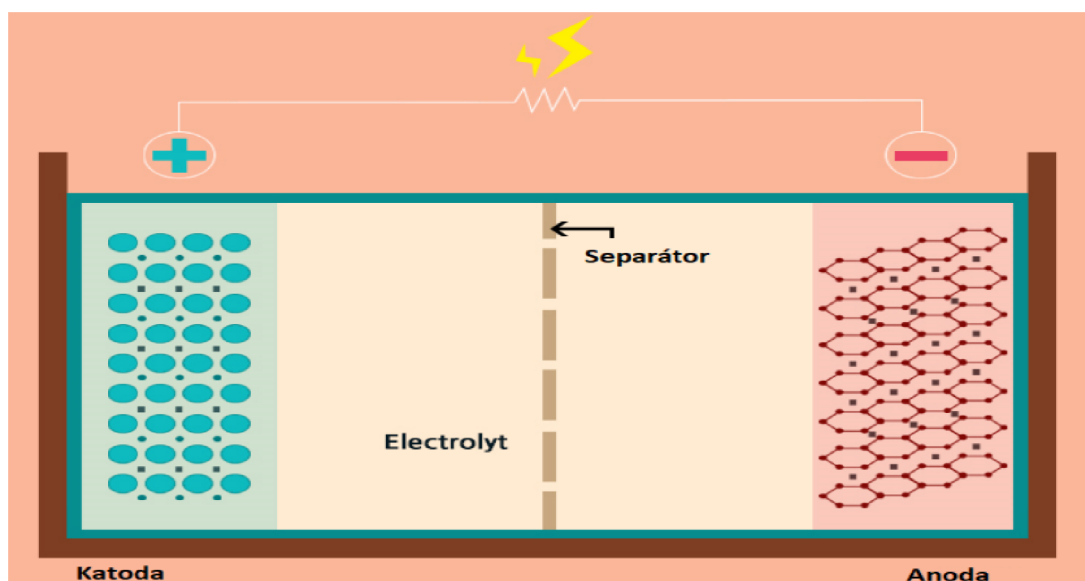
ale po lithiu se jednalo o nejlepší materiál. Dalším důležitým parametrem sodíku je i jeho lepší dostupnost. Lithio-iontové akumulátory měly tak velký úspěch, že zastínily sodno-iontové akumulátory, a vývoj sodno-iontových akumulátorů byl téměř zastaven. Vzhledem ke stále většímu zaměřování na ekologii, dostupnost zdrojů a cenně se však vývoj sodno-iontových akumulátorů opět výrazně zlepšil. [3]

1.2 Sekundární článěk

Princip sekundárního článku je stejný jako primárního článku, s rozdílem vratných změn. Akumulátor se skládá ze dvou elektrod, anody (záporná elektroda) a katody (kladná elektroda) a elektrolytu. V případě tekutého elektrolytu je v akumulátoru navíc separátor, který brání vyzkratování elektrod. Struktura je znázorněna na obrázku 1.1. [4]

Označení dvou elektrod jako katody a anody není ideální pro sekundární články. Důvodem je reakce, která probíhá při vybíjení a nabíjení. Na katodě probíhá redukce. Redukce spotřebovává elektrony. Na anodě probíhá oxidace, což je reakce, při které vznikají elektrony. Pokud se baterie vybíjí, dochází na kladné elektrodě k redukci a na záporné k oxidaci. Pokud se však baterie nabíjí, dochází k opačnému průběhu. Záporná elektroda se pak chová jako katoda a kladná elektroda jako anoda. Přesto se v praxi zůstává při sekundárních člancích u označení kladné elektrody jako katody a záporné elektrody jako anody. [5][6]

Pro sekundární články jsou důležité stejné parametry jako pro primární články. Sleduje se vodivost, elektrický potenciál a především kapacita. Pro sekundární články se navíc sleduje další parametr, stejně důležitý jako je kapacita, životnost. Životnost je zde chápána jako počet cyklů nabití a vybití, při kterých dokáže akumulátor stále využívat velkou část své kapacity. [4]



Obrázek 1.1 Struktura akumulátoru [7]

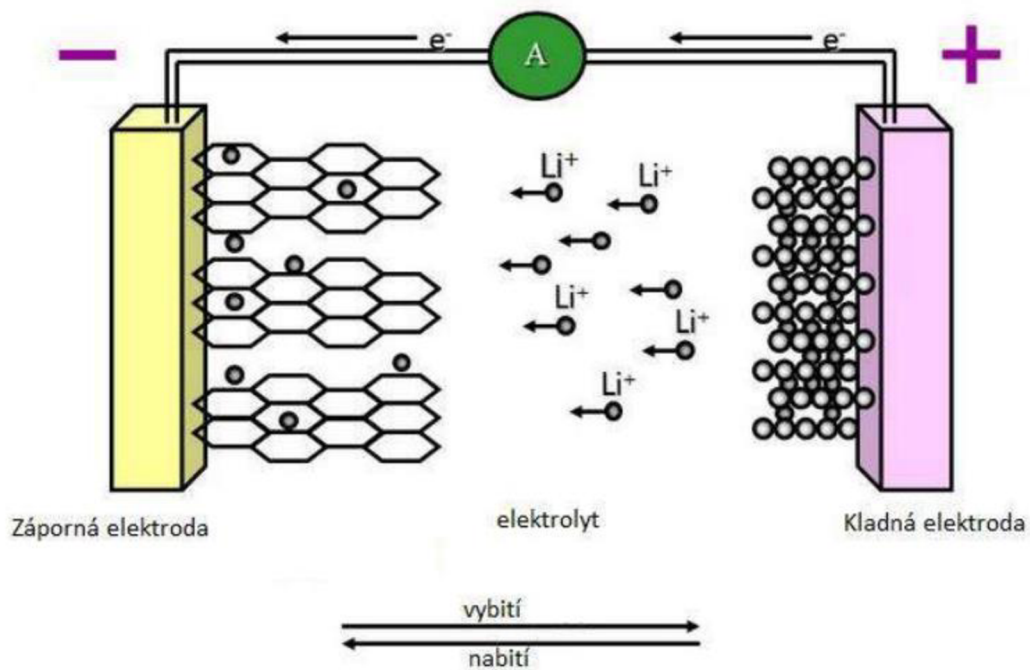
1.3 Reakční mechanismy

Při vybíjení a nabíjení dochází k určitým reakčním mechanismům v elektrodách. Jsou tři různé typy mechanismů, které probíhají podle materiálového složení v elektrodách.

Prvním typem je legovaná, nebo také slitinová reakce. Při těchto reakcích dochází k začleňování iontů do elektrod, za pomoci vytvoření slitiny. Elektrody s tímto reakčním mechanismem mívají vysoké kapacity. Velkou nevýhodou jsou však velké objemové změny, které dosahují i několikanásobného zvětšení. [8][9]

Druhým typem mechanismu je konverzní reakce. Tato reakce je také nazývána jako reakce podvojně změny. Vzniká spřezáním dvou substitučních reakcí, při které dochází k záměně atomů mezi složitějšími molekulami. Tato reakce je často nezvratná, proto se často provádí kombinace s legovacím mechanismem. [9][10]

Posledním reakčním mechanismem, využívaným v akumulátorech, je interkalační reakce. Při interkalaci dochází k vniku iontu, atomu, nebo malé molekuly do krystalové mřížky pevné látky. Výhodou je pak neměnná struktura mřížky. Typicky se tyto reakce využívají pro lithio-iontové akumulátory, který je znázorněn na obrázku 1.2. [11]



Obrázek 1.2 Interkalace v lithio-iontovém akumulátoru [12]

1.4 Teoretická kapacita

Při vývoji akumulátorů je důležité si zvolit materiál, který bude mít velmi dobrou kapacitu. Kapacita látek je závislá na potřebném množství elementárních nábojů nesených jako ionty v roztoku a na molární hmotnosti. Kapacita materiálu lze spočítat

podle 1. a 2. Faradayova zákona. Do skutečné kapacity se však započítává mnoho dalších vlivů, a tak teoretická kapacita nemusí vůbec odpovídat realitě. Výsledkem pak může být účinnost pouhých 10 % reálné kapacity od teoretické. [13]

Dalším sledovaným parametrem je životnost. Životnost akumulátorů je počet cyklů, kdy nabití a vybití je jeden cyklus, při kterém kapacita akumulátoru oproti prvnímu cyklu, neklesne na příliš nízkou hodnotu kapacity. Životnost je tedy další parametr, který pomocí Faradayových zákonů nezjistíme. Posledním bodem při výběru materiálu je pak cena a jeho dostupnost. Při zhodnocení těchto kritérií je pak hledán určitý kompromis. [14]

I přes nejasnost reálné kapacity z teoretické kapacity je výpočet teoretické kapacity dobrým odrazovým můstkem pro výběr dobrého materiálu.

1.4.1 1. Faradayův zákon

Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem a na čase, po který elektrický proud procházel.

$$m = A \cdot I \cdot t, \quad (1.1)$$

kde m je hmotnost chemicky přeměnné látky v gramech, A je elektrochemický ekvivalent látky v $\text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$, I je elektrický proud a t je čas, nebo také

$$m = A \cdot Q, \quad (1.2)$$

kde Q je elektrický náboj prošlý elektrolytem. [13]

1.4.2 2. Faradayův zákon

Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní neboli elektrochemický ekvivalent A závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky.

$$A = \frac{M_m}{F \cdot z}, \quad (1.3)$$

kde M_m je molární hmotnost atomu vyloučeného prvku, F je Faradayova konstanta ($F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) a z je počet elementárních nábojů nesených jako ionty v roztoku potřebných pro vyloučení jedné molekuly. [13]

1.5 Laboratorní měření akumulátorů

Pro měření akumulátorů nebo jen některých jejich částí je možné využívat mnoha způsobů i softwarů, které byly zvláště vytvořeny právě pro tuto problematiku. Pro tuto práci se využívá softwaru EC-Lab verze V11.34 od firmy BioLogic. Tento software nabízí několik možných měření, díky kterým lze provádět různá testování akumulátorů. [15]

1.5.1 OCV (open circuit voltage) a CV (cyclic voltammetry)

Při OCV není na článek přiveden žádný potenciál ani proud. Dochází pouze k měření naprázdno potenciálu článku. Využívá se často pro ustálení akumulátoru. [14]

Cyklická voltametrie patří do jedné ze základních metod měření článků. CV je cyklus, při kterém dochází k lineárnímu nárůstu potenciálu elektrody do jedné mezní hodnoty. Při tomto měření se zaznamenává proud, který je výsledkem oxidoredukčních reakcí. Po dosažení této mezní hodnoty dojde k následnému vrácení do původní mezní hodnoty. Z takového měření je pak získán graf, popisující závislost protékajícího proudu elektrodou na jejím potenciálu, poskytující informace o redoxních procesech. Tato charakteristika je využívána na seznámení se s proudovými reakcemi, pro která lze kvantifikovat jejich velikosti. [15][16]

1.5.2 GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation)

Galvanostatické cyklování je měření, které simuluje nabíjení a vybíjení akumulátoru. V měření lze nastavit počet cyklů i rychlost nabíjení a vybíjení, které je konstantní. Z měření lze pak získat mnoho informací, jako je například difúzní koeficient pohyblivosti iontů, stabilitu akumulátorů, nabíjecí a vybíjecí kapacitu. [14][17]

1.5.3 Coulombická účinnost

Coulombická účinnost se zjišťuje z měření GCPL. Z každého cyklu je získána hodnota vybíjecí kapacity a nabíjecí kapacity. Použitím těchto dvou hodnot pro každý cyklus lze zjistit ze vzorce (1.4) coulombickou účinnost. Coulombické účinnosti by v případě dobrých článků měly dosahovat 90 až 99 %. Pokud není těchto hodnot dosaženo, pravděpodobně se může jednat o špatnou kombinaci materiálu, špatné podmínky nebo může docházet teprve k ustálení akumulátorů a jeho vnitřních dějů. [14][18]

$$Q_{coul} = \frac{C_{vyb}}{C_{nab}} \cdot 100, \quad (1.4)$$

kde Q_{coul} je Coulombická účinnost v procentech, C_{vyb} je vybíjecí kapacita a C_{nab} je nabíjecí kapacita. [14]

1.5.4 Rate capability

Pro měření rate capability se využívá měření GCPL. Rozlišuje se symetrická a nesymetrická rate capability, kdy při symetrické rate capability je nabíjecí proud stejný jako vybíjecí. Při nesymetrické rate capability je jiný nabíjecí proud než vybíjecí. Smyslem rate capability je nasimulovat reálné využívání akumulátoru. Při nastavování GCPL se tedy záměrně nastavují cykly tak, aby se různě měnily vybíjecí nebo i nabíjecí proudy při přechodu z jednoho cyklu na druhý. Důležité je v tomto měření provést první a poslední cyklus ve stejném nastavení, aby se zjistilo, jaký vliv měly změny při rychlosti nabíjení a vybíjení. [14][19]

Nastavování proudu spočívá v určení kapacity článku a nastavení rychlosti vybíjení. Vybíjení a nabíjení je pak dáno hodnotami C, které udává jak rychle bude článek nabit nebo vybit. 1 C odpovídá rychlosti odpovídající nabití nebo vybití článku za jednu hodinu. Pokud se nabíjí článek rychlostí 0.1 C, je nabíjení nastaveno na 10 hodin a v případě nabíjení 10 C je nabití článku nastaveno na 0,1 hodiny. [14]

1.5.5 Vliv teploty

V případě lithio-iontových akumulátorů proběhla už spousta měření a ověřování funkčnosti akumulátorů za různých teplot. Z těchto měření lze předpokládat vliv teplot na měření elektrody $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Pro běžné lithio-iontové akumulátory je ideální teplotou pokojová teplota. Nejnižší ztráty kapacity, vlivem teploty, dochází při teplotách od 5 °C do 45 °C. Velmi negativní vliv však mají velmi nízké teploty. Lithio-iontové akumulátory při teplotě -20 °C ztrácí již 50 % své kapacity. Negativní vliv při nízkých teplotách lze předpokládat i v případě elektrolytu. Některé elektrolyty by mohly zamrznout a tak přijít zcela o vodivost. [18]

2. MATERIÁLY PRO SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Lithium je teoreticky kapacitně nejlepším materiálem pro akumulátory. Jeho hlavní nevýhodou je vysoká cena. Z tohoto důvodu se obnovil vývoj sodno-iontových akumulátorů, které mají sice teoretickou kapacitu nižší, ale stále velmi dobrou. Protože vývoj lithio-iontových akumulátorů trvá již velmi dlouhou dobu. Vývoj sodno-iontových akumulátorů následuje již ověřené materiály pro lithio-iontové akumulátory. [14]

2.1 Porovnání sodíku s lithiem

Základním důvodem, proč se dnes zaměřuje vývoj opět na sodno-iontové akumulátory, je jeho dostupnost a nízká cena. Je to dáno hlavně díky tomu, že jde o čtvrtý nejhojnější prvek na Zemi. Jedná se o velmi reaktivní neušlechtilý kov, patřící mezi alkalické kovy. Oproti jiným kovům je sodík měkký. Vzhledově může připomínat stříbro, je totiž lesklý a stříbrobílý. [14]

Ve srovnání s lithiem má sodík větší atomový poloměr, vyšší hustotu a větší atomovou hmotnost. Teplota tání i varu je oproti lithiu výrazně nižší. Elektrická vodivost je téměř dvojnásobná, potenciál vůči standardní vodíkové elektrodě je však nižší a teoretická kapacita je také nižší. Velmi výrazným a jedním z nejdůležitějších rozdílů je již zmíněná cena, která je mnohonásobně nižší než u lithia. Přehledný seznam těchto rozdílů je zapsán v tabulce 2.1. [21]

Tabulka 2.1 Vybrané vlastnosti sodíku ve srovnání s lithiem [14][20]

	Sodík	Lithium
Protonové číslo	11	3
Atomový poloměr	190 pm	167 pm
Teplota tání	97,81 °C	180,54 °C
Teplota varu	882,9 °C	1342 °C
Atomová hmotnost	22,98977 g/mol	6,941 g/mol
Hustota	0,968 g·cm ⁻³	0,535 g·cm ⁻³
Elektrická vodivost	2,01·10 ⁷ S·m ⁻¹	1,1·10 ⁷ S·m ⁻¹
Potenciál vůči SHE	-2,71 E ⁰ /V	-3,04 E ⁰ /V
Teoretická kapacita	1165 mAh/g	3829 mAh/g
Cena za tunu	230 €	14 400 €

2.2 Kladné elektrody

Stejně jako pro lithiové akumulátory jsou využívány vysoce reverzibilní katodové materiály založené na interkalačních mechanismech. Tyto materiály jsou dobré jak

v kapacitě, tak i v cyklovatelnosti. Tyto materiály lze dělit hlavně na oxidy, polyanionty a NASICON (Sodný super iontový vodič). Typy elektrod lze dále rozdělit i podle krystalové struktury na dvourozměrné a třírozměrné. [8]

Tyto katodové materiály mají výhodu minimálních strukturálních změn, což způsobuje právě velkou cyklovatelnost. Nevýhodou pro tyto materiály je samotný sodík. Prvním problémem jsou ionty sodíku, které jsou větší než ionty lithia. Tyto ionty mohou být příliš velké pro hostující materiál. Druhým problémem je velká hygroskopičnost, a to i při krátkodobém vystavení vzduchu. Při vystavení vzduchu pak dochází k tvorbě NaOH, který díky své izolaci následně zhoršuje vlastnosti elektrody. [8]

2.2.1 Katody na bázi oxidů kovů

Je mnoho testovaných elektrod na bázi oxidů. Mezi ně patří i oxidy železa $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$. Silnou stránkou takové elektrody je pak netoxičita a nízká cena. Nejedná se však o bezproblémový materiál, proto je doplňován dalšími prvky, které napravují některé problematické jevy této elektrody, jimiž je například vznik nevratných strukturálních změn. Řešením pro tento konkrétní příklad je pak příměs manganu, kdy je směs dána v poměru 1:1 železa s manganem. [8]

Mezi další materiály na bázi oxidů patří oxidy kobaltu $\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_2$. Tyto katodové materiály mohou najít díky svým vlastnostem využití v termoelektrických a supravodičových aplikacích. Reakční mechanismus těchto elektrod probíhá často při vysokých teplotách. Některé deriváty této elektrody dosahují vysoké vybíjecí kapacity až 30 C-rate. Dobrých výsledků dosahují tyto elektrody stejně jako elektrody na bázi železa s příměsí manganu. Takové elektrody pak dosahují dobrých kapacit s dobrou životností a nízkou degradační kapacitou. [8]

Elektrody na bázi oxidů niklu $\text{Na}_{1-x}\text{NiO}_2$ dosahují dobrých vybíjecích kapacit, naopak dosahují špatných životností. Opět se správným poměrem příměsí manganu, ale i kobaltu, se dosahuje lepších výsledků. Nejedná se jen o zlepšení životností z 20 cyklů až na hodnotu přesahující 300 cyklů, ale i o zvýšení kapacity ze 145 mAh/g na 157 mAh/g. [8]

Podle často používané příměsí manganu by se mohlo zdát, že ideálním katodovým materiálem jsou oxidy manganu Na_xMnO_2 . Tento materiál sice poskytuje vysokou kapacitu dosahující až $210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, ale trpí vysokou degradací, kvůli které se kapacita sníží už po 10 cyklech na 74 % své původní hodnoty. Je mnoho dalších materiálů na bázi oxidů, které lze použít. Patří mezi ně například oxidy titánie, vanadu, ruthenia a jejich deriváty. Za zmínku stojí i oxidy chromu $\text{Na}_{1-x}\text{CrO}_2$, které mají vysokou teoretickou kapacitu 250 mAh/g. [8]

2.2.2 Katody na bázi polyaniontových sloučenin

Katody na bázi polyaniontových sloučenin jsou s porovnáním s oxidy tepelně stabilnější, ale mají nižší elektrickou vodivost. Větším problémem pro tyto systémy elektrod je větší

pohlcování vlhkosti. [8]

První skupinou polyaniontových sloučenin jsou katody na bázi fosfátu a fluorofosfátu. Typickým představitelem je NaFePO_4 . Ten má vysokou vybíjecí kapacitu okolo 150 mAh/g, ale s nízkým pracovním napětím 2,4 V. Tato hodnota lze však zvýšit díky krystalografické struktuře až na 2,8 V. Tento typ katody opět ukazuje rozdíly sodíku oproti lithiu, vzniklé kvůli větší velikosti iontů sodíku. Difúze iontů do krystalické mřížky je pomalejší a migrační energie iontů je o 0,05 eV vyšší. Vývojem této elektrody se dosáhlo například elektrody založené na fluorofosfátu s použitím vanadu $\text{Na}_{1,5}\text{VPO}_{4,8}\text{F}_{0,7}$. Takováto katoda pak dosahovala kapacity 137 mAh/g a výborné životnosti dosahující 500 cyklů. [8]

Dále do polyaniontových sloučenin patří elektrody na bázi pyrofosfátů. Typickým představitelem je $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, který má kapacitu $97 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. I při různých úpravách se však nedosahuje výrazně lepších kapacit. Při dodržení stejné krystalické mřížky, ale při různých poměrech látek se dosáhlo elektrody $\text{Na}_{3,32}\text{Fe}_{2,34}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, čímž se dosáhlo kapacity 110 mAh/g. [8]

Některé elektrody byly pak vytvořeny spojením fosfátů $(\text{PO}_4)^{-3}$ s pyrofosfátů $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$. Díky tomuto smíchání fosfátů s pyrofosfáty se dosáhlo katod s nejlepším pracovním napětím, které dosahovalo v průměru 4,5 V. Příkladem takovéto katody je $\text{Na}_4[\text{Co}_{2,4}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{0,3}](\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Tato katoda pak dosahovala kapacity 103 mAh/g. Dalším úspěchem ve smíchání fosfátů s pyrofosfáty je elektroda $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)\text{PO}_4$, která má sice kapacitu pouze 90 mAh/g, ale i po 1000 cyklech byla kapacita na 78 %. [8]

2.2.3 Katody na bázi NASICON.

Jak již bylo zmíněno, NASICON je označení pro sodný super iontový vodič. Jedná se o speciálně upravené elektrody. Příkladem je elektroda $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, která byla upravena pomocí derivátů elektricky vodivých uhlíků. Díky tomu se zlepšila celkově kapacita a Coulombická kapacita přesahovala 98 %. Pomocí těchto úprav se dosáhlo katod, které dokázaly přesáhnout i 30 000 cyklů, a to s rychlostí nabíjení a vybíjení 40 C. [8]

2.3 Záporné elektrody

Záporná elektroda (anoda), je největším problémem pro sodno-iontové akumulátory. Co se týče hledání materiálu pro anodu, využívá se opět znalostí již ověřených elektrod pro lithio-iontové akumulátory. Tyto typy elektrod lze rozdělit podle reakčních mechanismů na konverzní, legovací a inzerční. [8]

2.3.1 Anody založené na konverzních reakcích

Některé přechodové oxidy kovů, sulfidy kovů a fosfidy kovů mohou přijímat kationty sodíku prostřednictvím konverzních reakcí. Tím narozdíl od inzerce a legování nedochází k dopravování iontů do krystalové mřížky, ale chemickou reakcí vznikne nová sloučenina. Kvůli vysokým teoretickým hodnotám kapacit se tyto druhy záporných elektrod zdály

jako ideálním materiálem pro sodno-iontové akumulátory. Velkou nevýhodou těchto elektrod se ukázaly velké objemové změny, které způsobují rychlou degradaci elektrod. Dále jsou opět problémem větší ionty sodíku, kvůli kterým je problém využít dostatečně teoretickou kapacitu. [8]

Příkladem přechodových oxidů kovů jsou oxidy železa. Při různých úpravách pomocí uhlíku se podařilo dosáhnout vysokých kapacit s vysokou životností. Syntézou extrémně malých teček Fe_3O_4 na hybridních uhlíkových nanoploškách se podařilo dosáhnout kapacity $416 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, s poklesem kapacity na 70 % až při 1000 cyklech. Použitím oxidů kobaltu Co_3O_4 se podařilo konverzními reakcemi dosáhnout kapacity až 447 mAh/g . Tato kapacita už po 50 cyklech klesla na 86 %. Dále byly zkoumány i elektrody na bázi oxidů cínu SnO_2 , při kterých docházelo ke kombinaci konverzních a legovacích reakcí. I přes vysokou teoretickou kapacitu 782 mAh/g se podařilo získat reálně pouze 339 mAh/g . Díky dobré dostupnosti a teoretické kapacitě byly zkoumány i oxidy mědi. I přes velkou objemovou změnu, která v těchto elektrodách vzniká, je životnost vysoká. Určitými úpravami se podařilo dosáhnout kapacity 402 mAh/g po uplynutí 600 cyklů. [8]

Přechodové sulfidy kovů mají oproti přechodovým oxidům kovů slabší vazby, lepší mechanické vlastnosti a díky menším objemovým změnám jsou stabilnější. Tyto konverzní reakce jsou často kombinovány s inzerčními nebo s legovacími reakcemi. Jedním z takových přechodových sulfidů kovů je sulfid kobaltu CoS . Tímto anodovým materiálem se po určitých úpravách dosáhlo 540 mAh/g s retencí 88 % po 1000 cyklech. Další úspěšnou zápornou elektrodou je i elektroda na bázi sulfidu molybdenu. Zde se podařilo dosáhnout kapacity 350 mAh/g . Tato elektroda byla stabilní i po 1500 cyklech. Lepší kapacity, ale horší životnosti, se dosáhlo při použití sulfidů železa, u kterého se dosáhlo kapacity 400 mAh/g a životnosti 400 cyklů. Úspěšným materiálem pro tento typ elektrod byly sulfidy cínu. Při určitých úpravách se podařilo dosáhnout kapacity 568 mAh/g s retencí 97 % po 80 cyklech. [8]

Poslední kategorií konverzních reakcí jsou přechodové fosfidy kovu. Největším problémem těchto materiálů je samotný fosfor, který se při sodiačních a desodiačních procesech drtí. Částečně je tento problém řešen spojením konverzní reakce s legovací reakcí. Tohoto se využilo u sloučeniny cínu s fosforem Sn_4P_3 . Díky tomu se dosáhlo kapacity 718 mAh/g a životností 100 cyklů. Díky dodatečným úpravám se navíc podařilo zvýšit životnost až na 400 cyklů. [8]

2.3.2 Anody založené na legování

Elektrody založené na legovacích mechanismech výrazně trpí na objemové změny, které jsou ještě větší než u lithio-iontových akumulátorů, kvůli větším iontům sodíku. Kvůli velkým objemovým změnám může dojít k rozlomení nebo k rozdrčení akumulátoru. Pro tyto reakce jsou vybírány prvky ze 14. a 15. skupiny prvků. [8]

Jedním z uvažovaných prvků ze 14. skupiny je křemík. Ten je pro ukládání lithia velmi dobrý, a teoreticky na sebe váže 4,4 kationtu lithia na atom křemíku. Pro sodno-

iontové akumulátory je to pouze jeden kationt sodíku na atom křemíku. Proto není křemík dobrým materiálem pro tyto elektrody. Přesto se však podařilo vytvořit elektrodu s kapacitou 279 mAh/g, která se po 100 cyklech snížila jen na 248 mAh/g. Germánum má podobnou chemii jako křemík, také váže pouze jeden iont sodíku na jeden atom. Při určité úpravě se pak podařilo dosáhnout kapacity 350 mAh/g, čímž se dosáhlo téměř teoretické kapacity 369 mAh/g. Z hlediska teoretické kapacity se velmi dobře jevila elektroda z cínu $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ s teoretickou kapacitou 847 mAh/g. Při procesu legování však tato elektroda postupně expanduje o 450 %, čímž dojde ke zničení s ztrátou elektrického kontaktu. I zde se však dosáhlo za pomoci různých úprav, zahrnujících grafen uhlíku, dosáhnout použitelné elektrody. Ta pak dosahovala kapacity 413 mAh/g a životnosti 100 cyklů. [8]

I v 15. skupině prvků je největším omezením objemová změna. Jedním z těchto prvků je antimon. Elektroda založená na antimonu Na_3Sb . V této anodě dochází při legování k expanzi až 390 %. Proto i zde bylo nutné nalézt způsob úpravy, který by zabránil zničení akumulátoru. Za pomoci speciální úpravy s grafenem se dosáhlo kapacity 452 mAh/g s životností přesahující 200 cyklů. [8]

Teoreticky jako nejlepší materiál pro anodu sodno-iontových akumulátorů je fosfor. Reakcí fosforu se sodíkem vznikne Na_3P s teoretickou kapacitou 2596 mAh/g. Fosfor existuje ve třech hlavních alotropických modifikacích, bílý, červený a černý. Bílý je velmi nestabilní, a proto je pozornost směřována k červenému a černému fosforu. Fosfor však dosahuje obří expanze dosahující až 490 %. Přesto se však podařilo vytvořit několik upravených elektrod. Jedna z nich dosáhla kapacity 2077 mAh/g, tato kapacita po 60 cyklech klesla na hodnotu 1700 mAh/g. [8]

Dalším zkoumaným prvkem 15. skupiny prvků je bismut. Ten byl považován za výborného adepta pro zápornou elektrodu díky své vrstevnaté krystalové struktuře s velkými mezerami mezi vrstvami. Při legování dochází k tvorbě Na_3Bi a tak je teoretická kapacita 385 mAh/g. V této elektrodě navíc neprobíhá pouze legování ale i interkalace. [8]

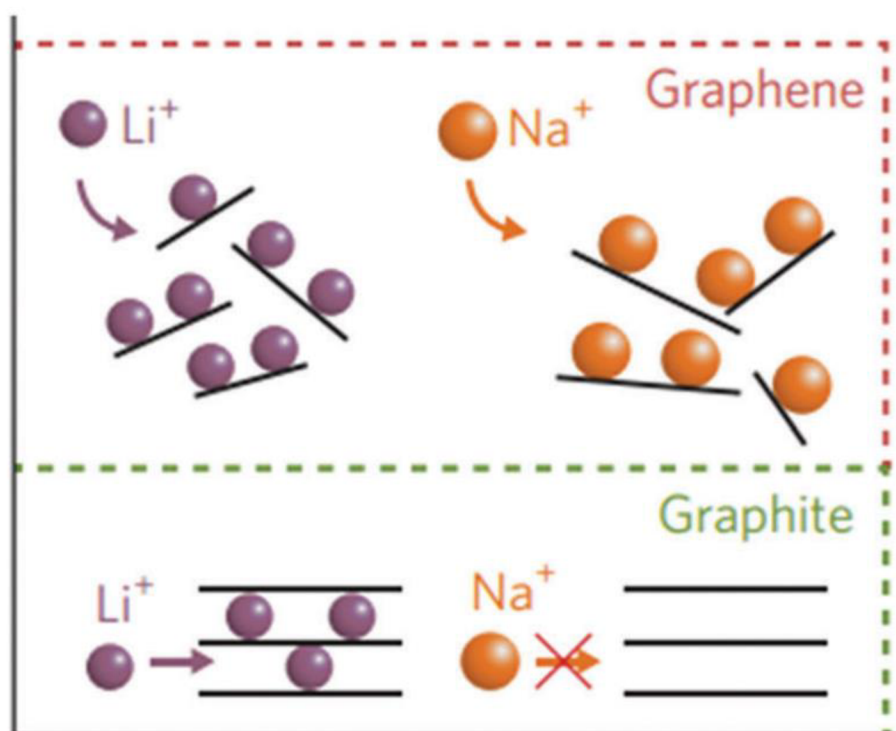
2.3.3 Anody založené na inzerčních reakcích

Materiály, používány pro inzerční reakce v sodno-iontových akumulátorech, jsou založeny na uhlíku nebo na oxidech titanu. Výběr těchto materiálů se opět opírá o zkušenosti s elektrodami používaných v lithio-iontových akumulátorech. Jejich hlavní výhodou oproti elektrodám založených na konverzních a legovacích reakcích je, že nedochází k velkým objemovým změnám, které by mohly zničit elektrodu. [8]

Grafit, jako jeden ze zkoumaných materiálů pro anodu sodno-iontových akumulátorů, má velký problém s ukládáním kationtů sodíku. Jak je znázorněno na obrázku 2.1, iont sodíku je větší než lithia, a proto se nedokáže, narozdíl od lithia, dostat do krystalické mřížky. Skutečná kapacita takovéto elektrody se pak výrazně liší od teoretické kapacity dosahující 284 mAh/g. V bakalářské práci *Záporné elektrody pro sodno-iontové*

akumulátory byly tyto elektrody měřeny a nejvyšší kapacita, které se dosáhlo bylo pouhých 24,68 mAh/g, což neodpovídá ani 10 % z teoretické kapacity. Použitím přírodního grafitu a správného elektrolytu lze však reálnou kapacitu výrazně posunout blíže k teoretické kapacitě, a to na hodnotu 150 mAh/g. Takováto elektroda pak může dosáhnout vysoké životnosti přesahující 2500 cyklů. [8][14]

Grafen, jedna z nejpevnějších látek s jedinečnou dvourozměrnou strukturou a skvělými fyzikálními i chemickými vlastnostmi, je pro využití jako elektrody výhodný hlavně díky výborné elektrické vodivosti. Další velkou výhodou oproti grafitu je jeho struktura elektrody, znázorněna na obrázku 2.1. Tato neuspořádaná struktura umožňuje bezproblémové skladování i pro ionty sodíku. Tato elektroda dosáhla kapacity 141 mAh/g s životností 1000 cyklů. [8]



Obrázek 2.1 Znázornění interkalace kationtů do struktury grafitu a grafenu [8]

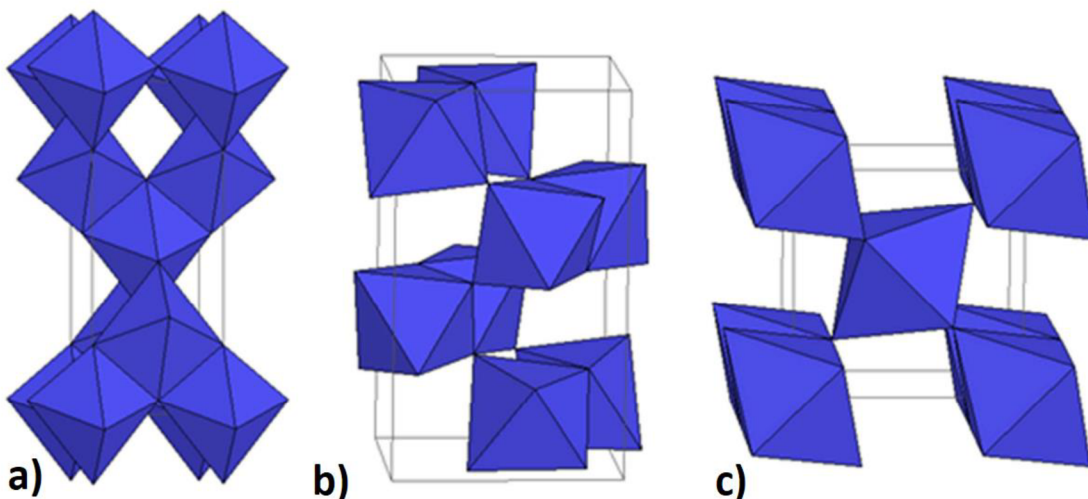
Jednou z možností, jak získat anodu fungující na principu interkalačních reakcí, je dopování heteroatomem do tvrdého uhlíku nebo do grafenu. Díky tomuto způsobu získání elektrody vznikla elektroda, složená z filmu s porézními nanovláknými dotovaného dusíkem. Tato elektroda dosáhla kapacity 212 mAh/g s retencí 99 % i po 7000 cyklech. [8]

Další typy elektrod, pracujících s inserčními reakcemi, jsou na bázi titanu. Titan je šedý až stříbrně lehký a tvrdý kov. Patří k deseti nejrozšířenějším kovům zemské kůry. Velkými výhodami tohoto kovu je jeho cena, teplotní a elektrochemická stabilita a nízká

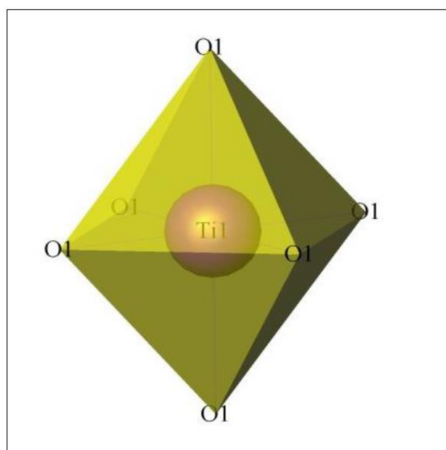
objemová roztažnost. Významnou vlastností tohoto prvku je i chemická stálost a netoxičita. [22][23]

Pro elektrody jsou využívány polymorfy oxidu titaničitého. Známych těchto polymorfů je 11. V přírodě se vyskytují především tři z nich a to rutil, anatas a brookit. Strukturu těchto polymorfů lze vidět na obrázku 2.2. Základním stavebním kamenem těchto polymorfů je oktaedra TiO_6 , která je na obrázku 2.3. Tyto elektrody jsou zajímavé nejen kvůli již zmíněným vlastnostem titanu, ale i díky nízkému pracovnímu napětí. Další výhodou je i ukládání iontů sodíku, které je zde překvapivě bezproblémové i přes velikost iontů sodíku. [8][22][23]

Při hledání ideální elektrody na bázi oxidu titanu TiO_2 se podařilo sestavit anodu, která při 50 cyklech měla stále kapacitu 160 mAh/g s retencí 83,1 % po 200 cyklech. Tato elektroda měla krystalickou mříž rutile. Další vývoj v tomto typu elektrod byl zaměřen na řešení pomalé kinetiky velkých iontů sodíku. Za pomoci potažení uhlíkem TiO_2 s krystalickou strukturou anatase. [8]



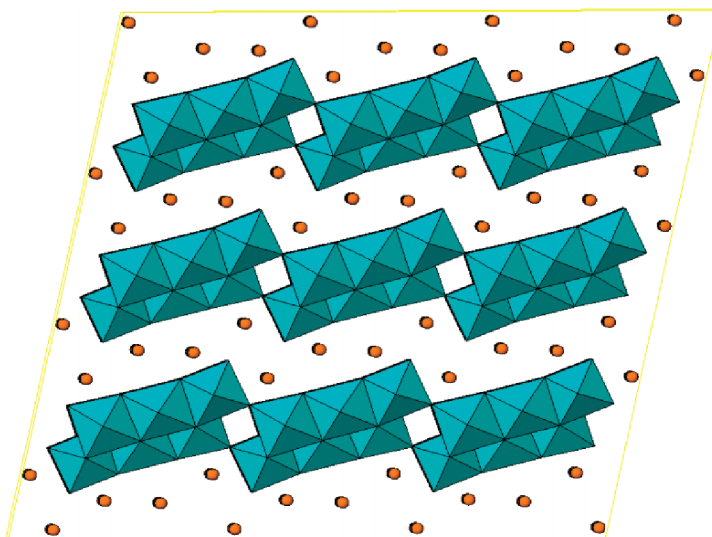
Obrázek 2.2 Krystalická struktura TiO_2 a) anatase; b) brookit c) rutile [22]



Obrázek 2.3 Oktaedra TiO_6 [24]

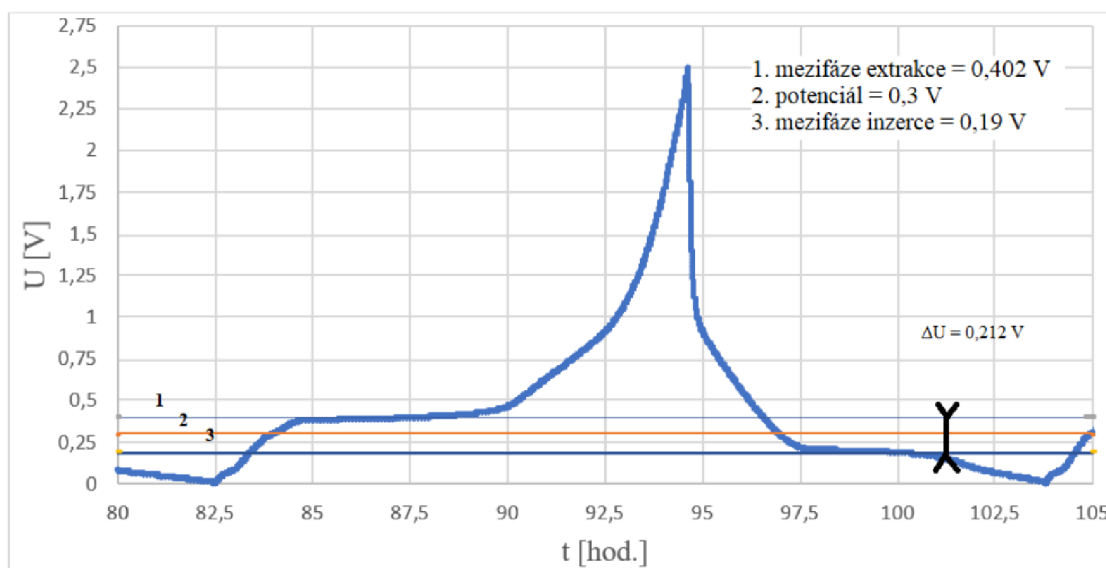
2.3.4 Metatitanát sodný

Metatitanát sodný $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, je vytvořen na základu monoklinického oxidu titaničitého $\text{TiO}_2(\text{B})$, označován jako oxid titaničitý s bronzovou strukturou. Stejně jako rutil nebo anatase je složen z oktaeder TiO_6 a ze schodovitých vrstev těchto oktaeder, které sdílejí vrcholy nebo hrany. Tato struktura je oproti rutilu nebo anatase objemově otevřenější, má menší hustotu. Z tohoto základu lze pak sestavit délku schodu podle určeného poměru množství alkalického kovu A^+ a Ti^{4+} iontů. Z toho pak plyne struktura $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, kdy v případě metatitanátu sodného $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ je $n = 3$. Jeho schodovitá struktura je znázorněna na obrázku 2.4. [23]



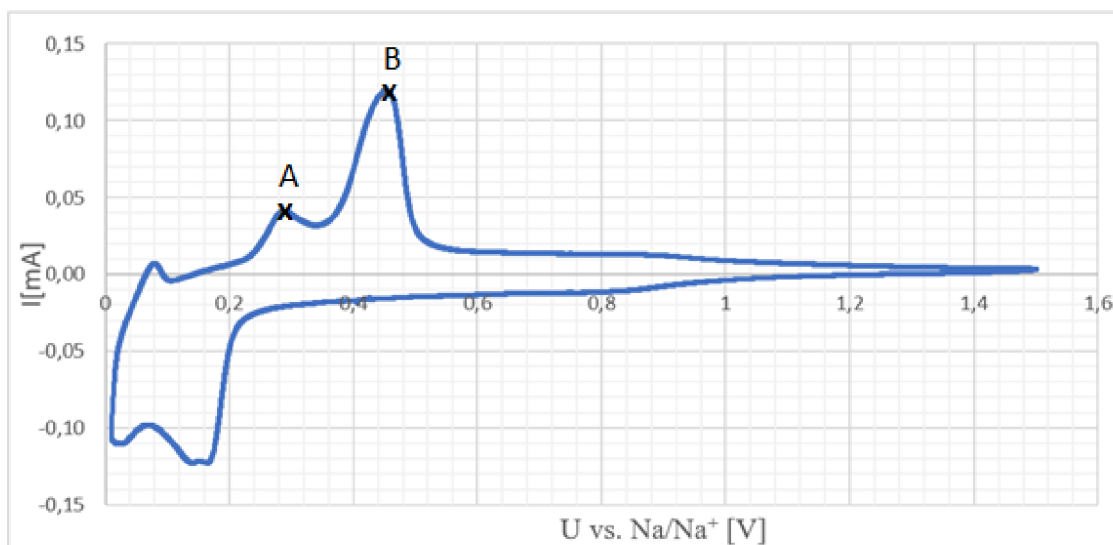
Obrázek 2.4 Struktura $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [25]

Tato anoda je zkoumána hlavně kvůli nejnižšímu provoznímu napětí v sodno-iontových akumulátorech. Na každou jednotku vzorce jsou absorbovány 2 moly iontu. Teoretická kapacita této elektrody pak dosahuje 177 mAh/g. Při sodiačním a desodiačním procesu dochází k mezifázím, které jsou popsány reakcemi (2.1) a (2.2). Tato mezifáze lze vidět v grafu z galvanostatického cyklování (GCPL) na obrázku 2.5. Průběh těchto mezifází se pohybuje u napětí 0,3 V, toto napětí je znázorněno na grafu přímkou 2. Když dochází k extrakci, dosáhne hodnota určitého bodu (na grafu označeno přímkou 1), ze kterého po určitém čase dojde k výraznému nárůstu, který dosáhne až k maximu. Při inzerci je proces velmi podobný. Napětí klesá do určité hodnoty (na grafu vyznačené přímkou 3), na které po nějaký čas zůstane, jedná se o mezifázi. Po dosažení určitého času dojde k úplnému poklesu až na hodnotu 0 V. Rozdíl potenciálů mezifáze při extrakci a inzerci dosahuje rozdílu $\Delta U > 0,2$ V. [8][14]



Obrázek 2.5 GCPL charakteristika sodného titanátu [14]

Na tuto elektrodu se lze podívat i z pohledu CV. CV charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zobrazena na obrázku 2.6 lze spojit s GCPL charakteristikou. Při srovnání je dobré se zaměřit na dva typické peaky pro $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, které jsou vyznačené v grafu body A a B. Při srovnání s GCPL charakteristikou lze vidět, že bod A je spojen s mezifází. Bod B pak poukazuje na následné ukončení mezifáze a rychlý nárůst napětí v GCPL charakteristice.



Obrázek 2.6 CV charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [14]

2.4 Elektrolyty

Elektrolyt je soustavou minimálně dvou látek, kdy jedna z nich je oproti druhé ve výrazném nadbytku. Složka, která je právě v nadbytku je obvykle rozpouštědlem, které rozkládá neutrální molekuly na kationty a anionty (kladné a záporné ionty). Rozkládání těchto neutrálních molekul je nazýváno disociace. Tyto pohyblivé ionty, které jsou vodiči druhého řádu, umožňují vedení elektrického proudu. [26]

Elektrolyty lze dále rozdělit na několik druhů, jako například na tuhé, gelové nebo kapalně. Kapalně se pak ještě mohou dělit na vodné roztoky, roztavené soli a bezvodné roztoky. Právě elektrolyty z bezvodných roztoků jsou velmi často využívány právě na popisované elektrody. Tyto elektrody jsou z organických rozpouštědel. Používají se právě tam, kde by elektrolyt na bázi vody mohl poškodit elektrody. V případě sodíku, ale i lithia, jsou vodné roztoky velmi reaktivní a došlo by ke zničení elektrod. [26]

Pokud se hledá správný elektrolyt pro použití elektrod, musíme tedy volit podle několika kritérií. Jak se už ukázalo, je potřeba zaručit chemickou stabilitu. Dále je potřeba mít elektrochemicky stabilní, tepelně stabilní s nízkou teplotou tání a vysokou teplotou varu, iontově vodivý, netoxický a nízkonákladový elektrolyt. Těmto parametrům vyhovují nejvíce dva známé elektrolyty, které jsou odvozeny od elektrolytů používaných pro lithio-iontové akumulátory. Jsou to NaPF_6 a NaClO_4 . [8]

Na výběr je několik možných rozpouštědel, která se běžně používají v sodno-iontových akumulátorech. Patří sem ethylenkarbonát (EC), který se často kombinuje s dimethylkarbonát (DMC). Je však několik dalších rozpouštědel, která se běžně užívají

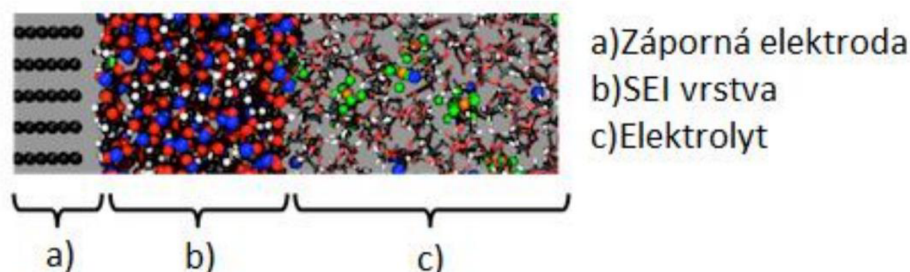
jako například diethylkarbonát (DEC) propylenkarbonát (PC) nebo vinylenkarbonát (VC). [8]

2.5 Super P

Super P se využívá pro výrobu anod i katod v sekundárních člancích, především pro lithio-iontové akumulátory. V případě primárních článků se využívá pouze pro záporné elektrody. Super P je využíváno jako vodivé aditivum. Tento materiál je tvořen vodivými sazemi černého uhlíku. SUPER P je velmi čistý. Je kompatibilní s většinou elektrodových systémů a napomáhá k rychlejšímu vysušení elektrodového materiálu. Optimálně vstřebává elektrolyt. Pro dostatečnou vodivost není potřeba velkého zastoupení této složky. [27][28]

2.6 SEI vrstva

Solid electrolyte interface (SEI) je vrstva, která vzniká na rozhraní elektrolytu a elektrody, jak je znázorněno na obrázku . Jedná se o elektronový nevodivý polymerní film. Chemické a fyzikální vlastnosti se mohou lišit v závislosti na pracovním potenciálu elektrody. Tento film vzniká při prvním nabíjecím cyklu a označuje se jako formátování. Tento proces dokáže spotřebovat 15 – 45 % celkové kapacity. Velikost pohlcení kapacity je dána i poměrem plochy a tloušťky elektrody. SEI vrstva má i velký vliv na stabilitu článku. Při poškození této vrstvy dochází k dalšímu formátování poškozených míst a tak dochází k dalším úbytkům kapacity. [29]



Obrázek 2.7 SEI vrstva [29]

Tato vrstva byla podrobněji zkoumána na lithio-iontových akumulátorech pomocí rastrovací elektronové mikroskopii a metodou Fourierovy transformace infračervené spektroskopie. Zjistilo se, že při použití elektrolytu LiPF_6 založeném na EC, je SEI vrstva tvořena především z $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$. V případě elektrolytu LiPF_6 založeném PC byla hlavní složkou SEI vrstvy R-C- OCO_2Li . Pokud by byl předpokládán stejný průběh pro elektrolyt NaPF_6 , byla by v případě EC vrstva tvořena $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Na})_2$ a při použití PC je pravděpodobné, že SEI vrstva bude tvořena R-C- OCO_2Na . [29]

3. VÝROBA ANODY $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

3.1 Elektrodová směs

Pro výrobu anody byl zvolen materiál titanát sodný $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Procentuální zastoupení látek pro výrobu elektrodové směsi bylo vybráno podle bakalářské práce *Záporné elektrody pro sodno-iontové akumulátory*. Rozhoduje se procentuální množství SUPER P na úkor aktivní složky. Nejlepších výsledků se dosáhlo při 20 % SUPER P. Celková hmotnost elektrodové směsi byla nastavena na 0,2 g. Použité látky i s jejich množstvím je v tabulce 3.1.

Prvním úkolem je navázat pojivo polyvinylidenfluorid (PVDF). Ten byl vložen do vialky (obrázek 3.1), do které bylo následně nakapáno 1300 μl rozpouštědla n-methyl 2 pyrrolidonu (NMP). Tuto směs bylo potřeba míchat minimálně 15 minut. Dále byla přidána zvodivující složka SUPER P. Směs byla dále míchána 24 hodin. Po uplynutí této doby, byla přidána aktivní složka $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Tato směs pak byla dále míchána 1 týden.

Tabulka 3.1 Složení elektrodové směsi

	Aktivní složka	SUPER P	PVDF	Celková hmotnost
m [%]	70	20	10	100
m [g]	0,14	0,04	0,02	0,2



Obrázek 3.1 Míchaná směs ve vialce [14]

Po dostatečně dlouhém míchání směsi je směs nanášena na měděnou fólii. Tuto fólii je potřeba dobře očistit, aby nedošlo ke kontaminaci. Elektrodová směs je nanášena za pomoci koutovací tyče (obrázek 3.2), která vytvoří určenou tloušťku po celé ploše. Byla

zvolena tyč s tvorbou šířky 100 μm . Tuto směs je pak nutné vysušet minimálně 24 hodin při teplotě 60 °C.



Obrázek 3.2 Koutovací tyč [14]

3.2 Vysekávání elektrod

Po vysušení elektrodové směsi (obrázek 3.3) je nutné vysekat elektrody, aby je bylo možné měřit. Pro vysekávání byl použit výsečník (obrázek 3.4) s průměrem 18 mm. Při vysekávání je nutné dbát opatrného zacházení s vyseknutými elektrodami, aby nedošlo k poškození nebo odlupování materiálu od měděné fólie. Proto je nutné pracovat například s pinzetou, kterou se mohou elektrody bez porušení ukládat do nějaké nádoby. Při vysekávání byla vybírána místa, která se opticky jeví v pořádku (obrázek 3.5 a 3.6).



Obrázek 3.3 Elektrodová směs po vysušení [14]



Obrázek 3.4 Výsečník [14]



Obrázek 3.5 Vysekané elektrody a nástroje k vysekání elektrod

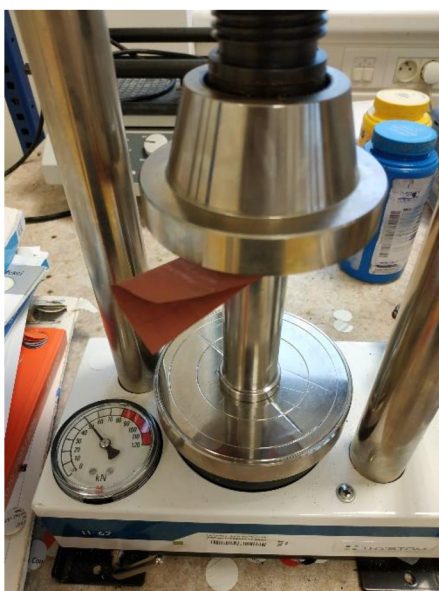


Obrázek 3.6 Špatné elektrody (levá-špatně vyseklá, pravá-opticky špatná)

3.3 Lisování elektrod

Vysekané elektrody byly dále lisovány silou 50 kN (obrázek 3.7) po dobu 20 s. Pomocí lisování se zvyšuje odolnost elektrody proti odpadávání elektrodové směsi z měděné fólie. Při lisování je nutné vložit elektrody do měděné fólie. Pokud by byla použita hliníková fólie, mohlo by dojít k přilepení části elektrody k fólii, a došlo by pak k jejímu nevratnému poškození.

Po vylisování elektrod je nutné nechat elektrody opět vysušit a zabránit možnému navlhání. Z tohoto důvodu byly elektrody uloženy do pece v gloveboxu, ve kterém je inertní plyn argon. Pec je nastavena na 60 °C.



Obrázek 3.7 Lisování elektrody

3.4 Příprava elektrolytu

K měření anody je nutné sestavit článek, ke kterému je nutné připravit i elektrolyt. Pro elektrodu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se použije tekutý elektrolyt jednomolární hexafluorofosfát NaPF_6 . Elektrolyt je namíchán v rozpouštědle, namíchaném 1:1 ethylen karbonátu s dimethylkarbonátem (EC : DMC). Ke správnému složení elektrolytu bylo nutné použít vzorec (3.1) k výpočtu váhy, aby se namíchal potřebný objem.

$$m = M_m \cdot c \cdot V, \quad (3.1)$$

kde m je hmotnost, M_m je celková molární hmotnost NaPF_6 , c je koncentrace molu a V je objem v litrech. Po dosazení do rovnice (3.1) pak dostaneme:

$$m = 167,95 \cdot 1 \cdot 0,003 = 0,50385 \text{ g}$$

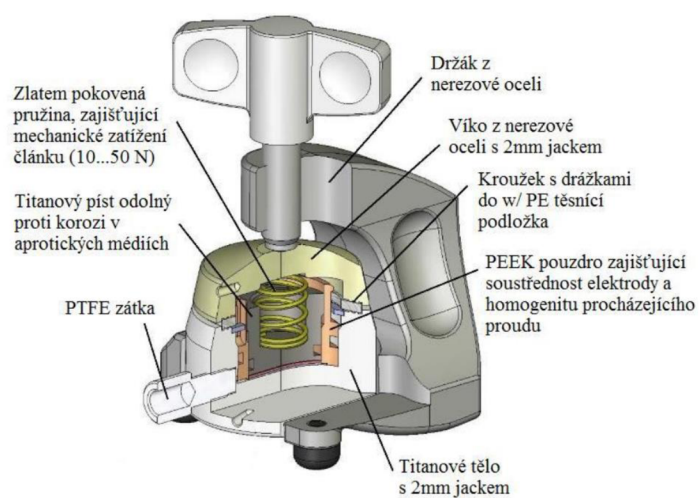
Výběr tohoto složení je kompromis mezi relativní permitivitou a nízkou viskozitou. Dimethylkarbonát má nízkou viskozitu a ethylenkarbonát poskytuje vysokou relativní permitivitu. Objem 0,003 l byl vybrán z již získaných zkušeností, kdy při použití objemu 0,005 l nebyla využita ani polovina. [14]

3.5 Sestavení cely

Aby bylo možné elektrody měřit, je nutné sestavit z nich článek. Ten je sestaven v elektrochemické měřicí cele (obrázek 3.8). Než dojde k samotnému sestavování, je nutné připravit si všechny potřebné nástroje k výrobě. Je potřeba připravit celu, a především všechno očistit, aby nemohlo dojít ke kontaminaci. Při manipulaci s kovovým sodíkem, který je potřebný k sestavení cely, dochází i v gloveboxu k oxidaci. Z tohoto důvodu je nutné si co nejvíce věcí připravit dopředu. Proto je část cely sestavena před vstupem do gloveboxu, což zahrnuje i omotání těsnící podložky parafilmem.

Při samotném sestavování článku je potřebné dbát velké opatrnosti, aby nedošlo k poškození rukavic gloveboxu nebo jiným nehodám. Sestavování začíná kovovým sodíkem. Ten i přes skladování v gloveboxu je pokryt oxidovou vrstvou, kterou je nutné očistit odříznutím zoxidované vrstvy na povrchu. Poté je uříznut co nejtenčí plátek z této kostky sodíku. Plátek je následně vyseknut výsečnickem o průměru 16 mm a vložen opatrně do cely, tak aby se nedotkl sodík stěny cely. Pokud by se sodík dotkl stěny, mohlo by dojít k přilepení části sodíku ke stěně, které by následně mohlo vytvořit zkrat.

Dále je vložen separátor (obrázek 3.9) o průměru 18 mm. Na něj je rovnoměrně nakapáno 130 μl elektrolytu NaPF_6 . Nyní je možné vložit anodu. Tu je však nutné před vložením zvážit, aby se znalo množství aktivní látky. Po zvážení je anoda vložena do cely. Tato cela se pak uzavře a tím i utěsní. Po sestavení cely je pak možné začít měřit vlastnosti elektrody.



Obrázek 3.8 Elektrochemická měřicí cela [21]



Obrázek 3.9 Separátor o průměru 18 mm [14]

4. MĚŘENÍ

Pro měření elektrody v půlčlankovém zapojení byl použit program EC-Lab verze V11.34 od firmy BioLogic. Pro možnost měření bylo nutné spočítat hmotnost aktivní složky elektrody. Ke zjištění aktivní složky se využilo logického odvození. Elektroda byla zvážena při sestavování půlčlánku. Z hmotnosti elektrody byla odečtená hmotnost nosné měděné fólie, která je pro tuto velikost s průměrem 18 mm 0,0277 g. Rozdíl se poté vynásobil podle procentuálního zastoupení aktivní složky, která je v tomto případě 70 %. Toto řešení je popsáno v rovnici (4.1) pro elektrodu použitou pro měření v pokojové teplotě.

$$m_{AS} = (m_{VE} - m_{Cu}) \cdot AS = (30,5 - 27,7) \cdot 0,70 = 1,96 \text{ mg}, \quad (4.1)$$

kde m_{AS} je hmotnost aktivní složky, m_{VE} je hmotnost vyseknuté elektrody, m_{Cu} je hmotnost vyseknuté měděné fólie a AS je procentuální poměr aktivní složky.

Po tomto výpočtu je známa váha aktivní složky. Dále je však potřeba zjistit, jaká je teoretická kapacita měřené elektrody. Tento údaj se snadno vypočítá vynásobením hmotností aktivní hmoty s teoretickou kapacitou měřené elektrody, která je pro $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 177 mAh/g. Díky těmto výpočtům známe teoretickou kapacitu měřené elektrody. Dalším nutným údajem pro měření je i plocha elektrody, která je vypočítaná ze vzorce pro výpočet plochy kruhu.

Díky těmto údajům je známo všechno, co je potřebné ke spuštění měření. Dále je potřeba určit rychlost nabíjení a vybíjení. Pro měření byla zvolena rychlost 0,1 C, aby nebylo nabíjení příliš rychlé, ale zároveň ani nebylo příliš pomalé.

První spuštěný proces v programu EC-Lab byl OCV, který byl spuštěn na 10 hodin. Tento proces měl ustálit článek. Další informaci, kterou lze z tohoto měření získat, je správnost sestavení článku. Pokud by byl článek špatně sestaven a vznikl by při sestavování například zkrat, mohlo by se ihned poznat, že je článek nepoužitelný.

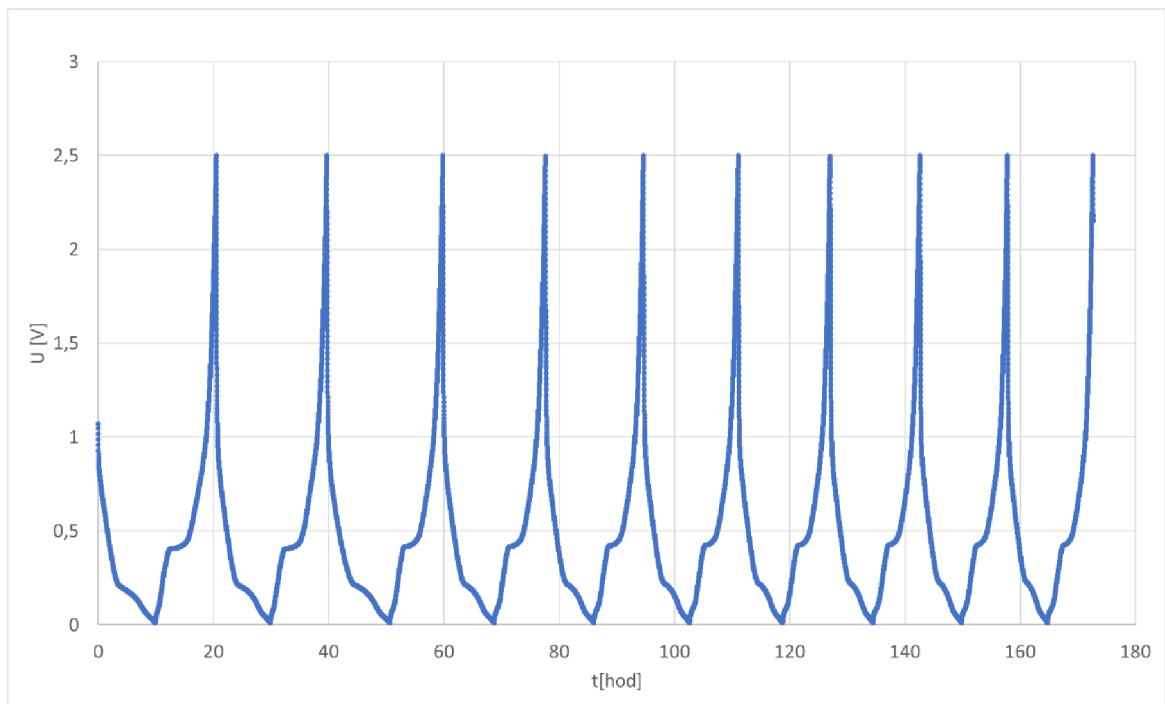
Dále bylo pokaždé nastaveno GCPL. Nastavovali se 3 cykly nabíjení a vybíjení. Toto měření se opět spouští z důvodu stabilizování článku a ověření jeho správného fungování, ale i správného nastavení. Při tomto průběhu nastával jeden důležitý jev: tvorba SEI vrstvy. Tato tvorba SEI vrstvy výrazně snížila kapacitu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ z kapacity mírně přesahující 160 mAh/g na kapacitu v rozmezí 140 – 145 mAh/g.

Po těchto procesech se článek připravil na další měření. Byly mu nastavené správné teplotní podmínky, které byly zvoleny tak, aby byla elektroda zkoumána v teplotě pod 0 °C, v pokojové teplotě a při znatelně zvýšené teplotě. Tyto teploty jsou tedy -10, 20 a 60 °C. Znova byly tyto články stabilizovány 10 hodinovým OCV.

Další měření GCPL bylo nastaveno opět na 0,1 C pro nabíjení i vybíjení pro 10 cyklů. Z tohoto měření byla pak získaná data pro vyhodnocení vlivu teploty na elektrody $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pro sodno-iontové akumulatory. Z důvodu přípravy článků na měření je první hodnotou měření reálně již 4. cyklus článku.

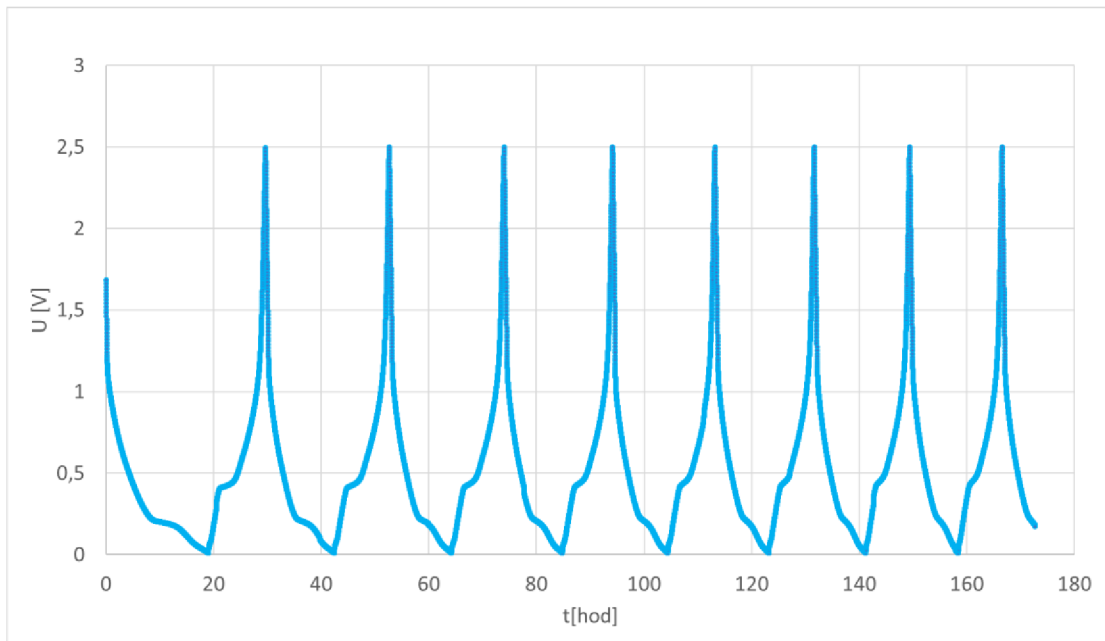
4.1 GCPL charakteristiky

První otestovaná elektroda byla testována v pokojové teplotě 20 °C. Váha aktivní složky této elektrody je 1,96 mg. Nabíjena a vybíjena byla tato elektroda proudem 23,5 μA . Výsledný graf je na obrázku 4.1. Z grafu lze vidět, že průběh odpovídá očekávání. Na každém cyklu lze vidět mezifázi jak při extrakci tak při inzerci. Na grafu si lze všimnout, že se krátí časy cyklů, což nasvědčuje tomu, že se postupně snižovala kapacita elektrody. Délka prvního cyklu je 20,5 hodiny. Poslední cyklus trvá 14,8 hodin.



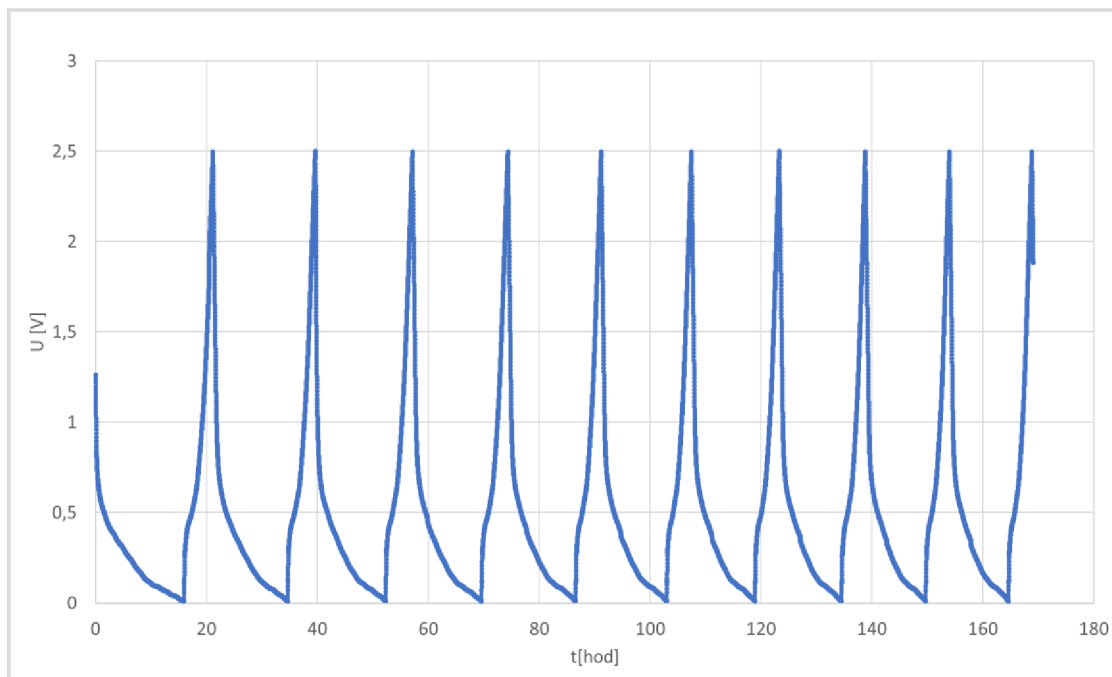
Obrázek 4.1 GCPL charakteristika; $T = 20\text{ °C}$; $m = 1,96\text{ mg}$; $I = 23,5\text{ }\mu\text{A}$

Další testovanou elektrodou byla elektroda měřená v teplotě 60 °C. Hmotnost této elektrody byla spočítána na 1,82 mg. Nabíjení a vybíjení probíhalo za stáleho proudu $I = 27,7\text{ }\mu\text{A}$. Při měření došlo ke špatnému nastavení počtu cyklů a proto je místo 10 cyklů pouze 9 cyklů. Vzhledem k tomu, že největších změn dochází na začátku, je poslední chybějící cyklus zanedbatelný. Výsledný graf je na obrázku 4.2. Z tohoto grafu lze vyzorovat stejné chování jako u předchozího grafu, i zde lze vidět průběh mezifáze. Pokud by došlo i k poslednímu průběhu, pravděpodobně by desátý cyklus překonal 180 hodin měření. Z tohoto lze soudit, že by mohly být kapacity při této vyšší teplotě lepší, než při pokojové teplotě. Při pohledu na první a poslední cyklus se však tento předpoklad zdá jako špatný. První cyklus trval 20 hodin a poslední 11 hodin.



Obrázek 4.2 GCPL charakteristika; $T = 60\text{ °C}$; $m = 1,82\text{ mg}$; $I = 27,7\text{ }\mu\text{A}$

Poslední měřená elektroda byla měřena v teplotě -10 °C . Váha aktivní složky této elektrody je $0,77\text{ mg}$. Byla nabíjena a vybíjena proudem $10,16\text{ }\mu\text{A}$. Z grafu, který je na obrázku 4.3, lze sledovat, že se téměř ztrácí znatelná mezifáze elektrod $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Tento průběh poukazuje pravděpodobně na horší kapacity. První cyklus trval 14 hodin a poslední 10 hodin. Na průběhu si lze všimnout, že nabíjení trvá zantelně déle, než vybíjení. Elektroda před vložením do této teploty byla ověřena, takže je potvrzeno, že elektroda je v pořádku a půlčlánek byl správně složen. Proto lze předpokládat, že nízká teplota má vliv na rychlé vybíjení a pravděpodobně by docházelo i k samovolnému vybíjení.

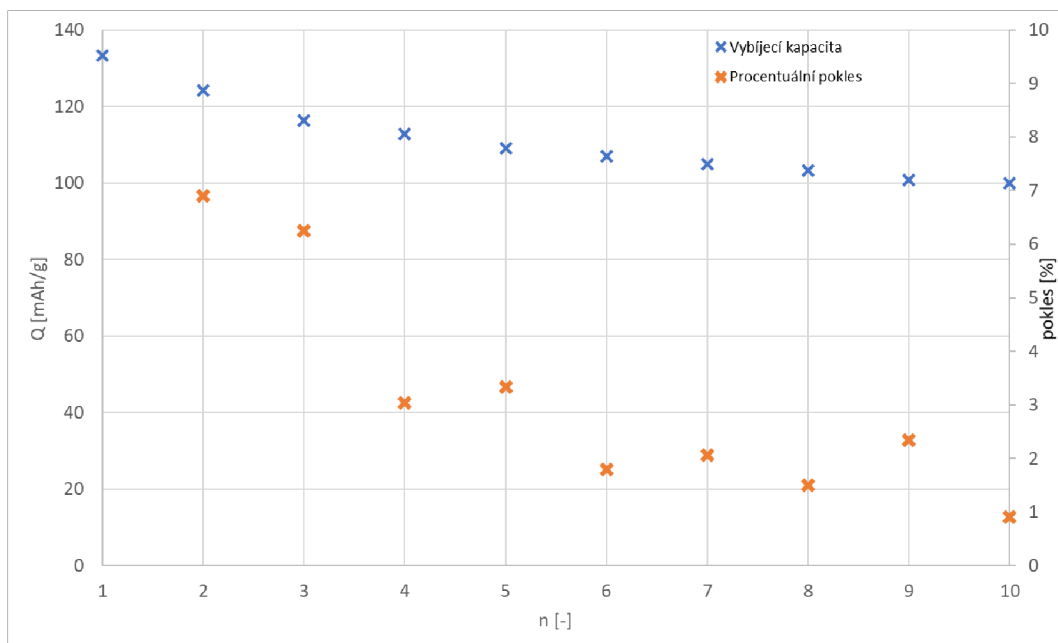


Obrázek 4.3 GCPL charakteristika; $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m = 0,77\text{ mg}$; $I = 10,16\text{ }\mu\text{A}$

4.2 Vybíjecí kapacity

Ze získaných dat měření GCPL byly získány hodnoty vybíjecí kapacity. Kromě hodnot kapacit je užitečné sledovat, jaký je pokles kapacity oproti kapacitě předchozího cyklu. Z tohoto důvodu jsou v grafech vybíjecí kapacity zaneseny i procentuální hodnoty poklesu kapacit.

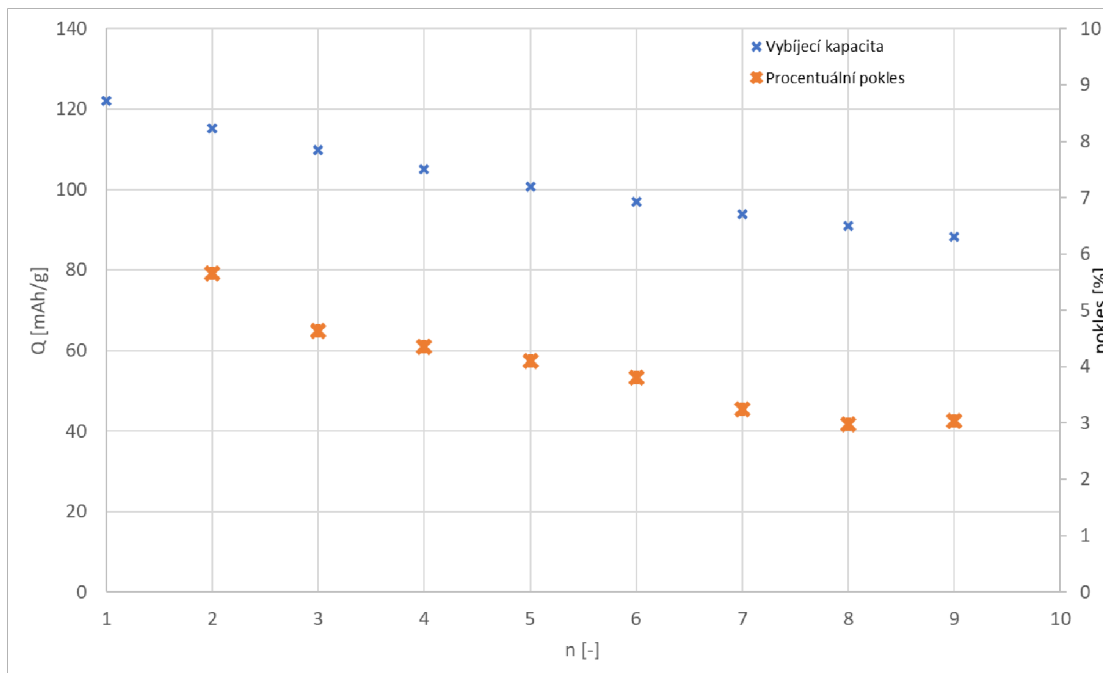
První graf, na obrázku 4.4, je při pokojové teplotě. Nejvyšší dosažená hodnota, která byla při prvním cyklu, dosáhla kapacity 133 mAh/g. Poslední a nejnižší kapacita dosáhla 100 mAh/g. Nejvíce se snížila kapacita po prvním cyklu a to o téměř 7 %. Po pátém cyklu se snižuje kapacita už pouze o necelá 3 %. Celkově se kapacita elektrody po deseti cyklech zhoršila o 25 %. V šestém cyklu se dá hovořit o ustáleném stavu článku. Ke zhoršování kapacity dochází pravděpodobně nejvíce z důvodů dotváření SEI vrstvy. Tyto elektrody $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ trpí na velký vliv SEI vrstvy, která se sice vytváří především v prvním cyklu, který proběhl před vyhodnocovaným měřením, ale může se stále ještě částečně dotvářet. SEI vrstva je navíc v tomto typu elektrody velmi nestabilní a tak může mít větší vliv i po delší dobu. [8]



Obrázek 4.4 Vybíjecí kapacita a pokles kapacity pro $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

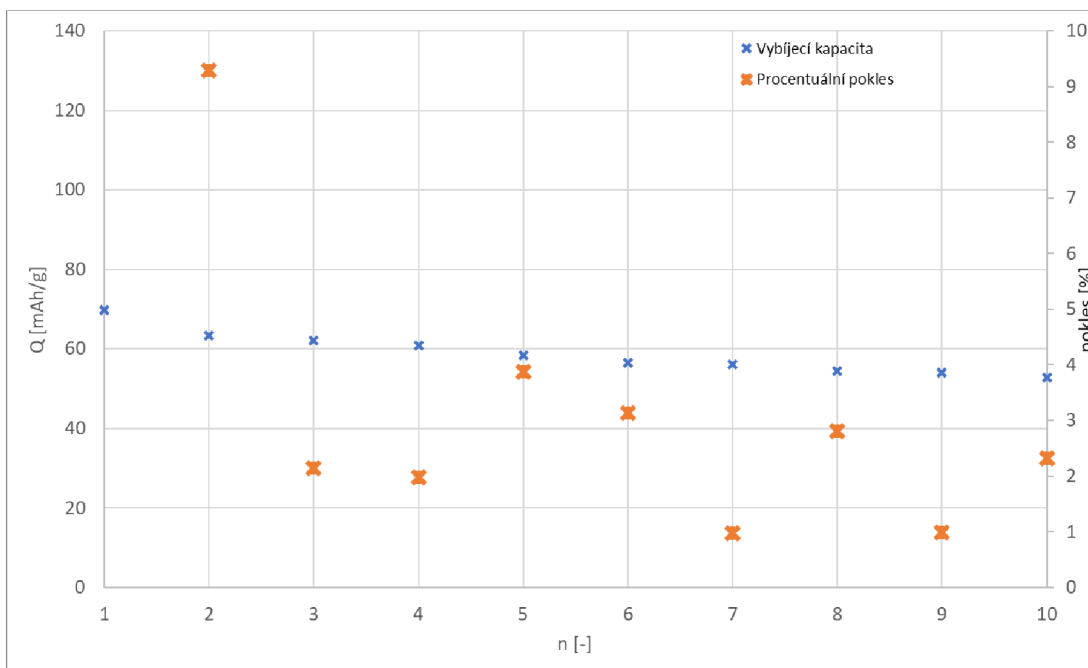
Druhý graf popisující vybíjecí kapacitu a procentuální pokles kapacity (obrázek 4.5), odpovídá elektrodě měřené při teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z výsledného grafu je možné sledovat téměř lineární pokles kapacity. Nejvyšší hodnota dosahuje 122 mAh/g . Nejnižší hodnota dosahuje pouze 88 mAh/g . Lze odhadnout, že při stejném průběhu by bylo dosaženo maximální vybíjecí kapacity 86 mAh/g . Při zhodnocení procentuálního úbytku kapacity lze sledovat také téměř lineární pokles. Po prvním cyklu dojde ke snížení kapacity o $5,6\%$ a po posledním cyklu dochází ke snížení kapacity o 3% . Celkové snížení kapacity je o $27,7\%$. Při předpokladu, že bude průběh stejný i v desátém cyklu, dosáhl by pokles kapacity hodnoty 30% . Podle těchto výsledků lze předpokládat, že vlivem vyšší teploty dochází k větší degradaci elektrody.

V případě proložení procentuálního poklesu lineární přímkou, dosáhlo by se nulového poklesu v 17. cyklu. Tento bod lze pak považovat za ustálený stav. Hodnota vybíjecí kapacity tohoto bodu by se pohybovala pravděpodobně v okolí 65 mAh/g . Tento předpoklad však má několik nedostatků. Pokles kapacity by asi nikdy nebyl na 0% . Dále lze označit za ustálený stav již vyšší hodnotu poklesu, pohybující se například okolo $1,5\%$.



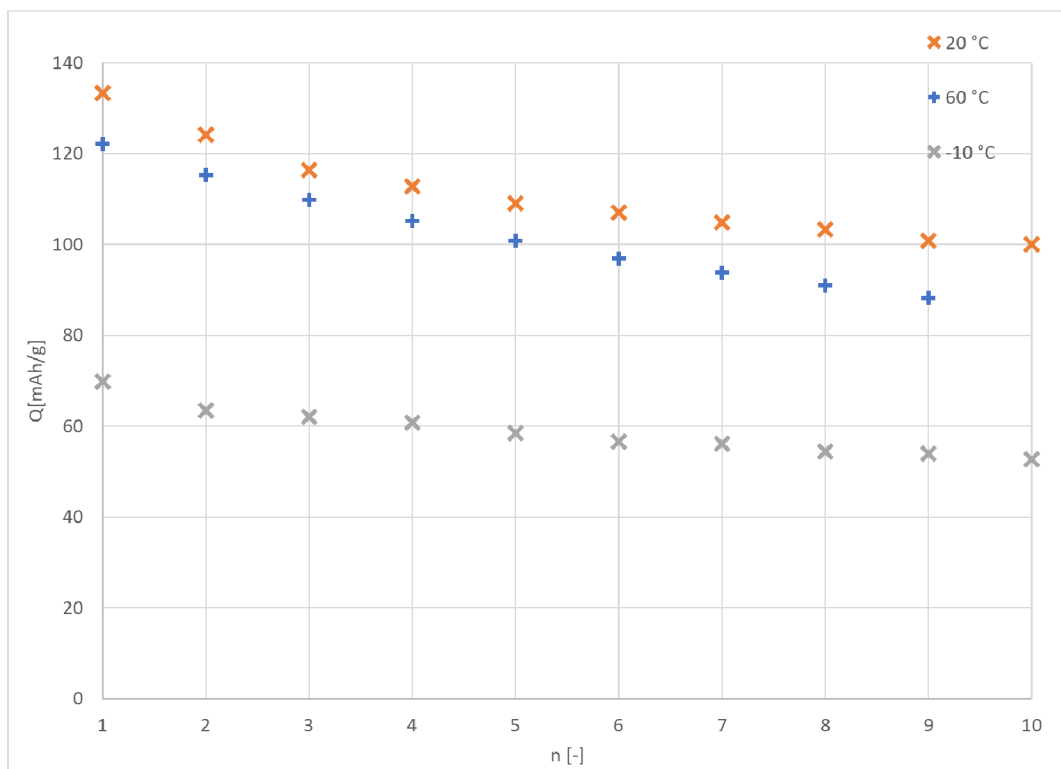
Obrázek 4.5 Vybíjecí kapacita a pokles kapacity pro $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Poslední vybíjecí kapacita a pokles kapacity deseti cyklů elektrody je zaznamenán z měření při teplotě $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jak lze vidět v grafu (obrázek 4.6) je kapacita velmi nízká. Nejvyšší hodnota kapacity dosahuje pouze 70 mAh/g . Poslední a nejnižší hodnota dosahuje pouze 53 mAh/g . Kapacita prvního cyklu je tedy nižší než kapacity posledních cyklů předchozích měření. Krom prvního, více jak 9% poklesu, jsou ostatní hodnoty poklesu dosahující od 1% do 4% . Celkový pokles posledního cyklu od prvního je téměř 33% . Reálně sice nedošlo ani k poklesu o 20 mAh/g , ale vzhledem k již tak nízké první hodnotě je toto číslo velké. Příliš nízká teplota pravděpodobně zhoršuje pohyb iontů ve struktuře elektrody $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a zamezuje využití celé elektrody. Zároveň pravděpodobně nízká teplota degraduje elektrodu.



Obrázek 4.6 Vybíjecí kapacita a pokles kapacity pro $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$

Výsledné vybíjecí kapacity všech třech měření byly vloženy pro přehledné porovnání do jednoho grafu (obrázek 4.7). Z tohoto grafu lze snadno zhodnotit, která teplota je pro tento typ elektrody nejvhodnější. Při pokojové teplotě dosahuje elektroda nejvyšší kapacity. Nejstabilnější se zdá být na tomto grafu elektroda při teplotě $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tento pohled je však zkreslený a z předchozího detailního zhodnocení je zřejmé, že je při teplotě $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabilita elektrody nejhorší. Nejstabilnější je tedy elektroda při pokojové teplotě. Při ostatních teplotách se elektrody ještě pravděpodobně nestabilizovaly.

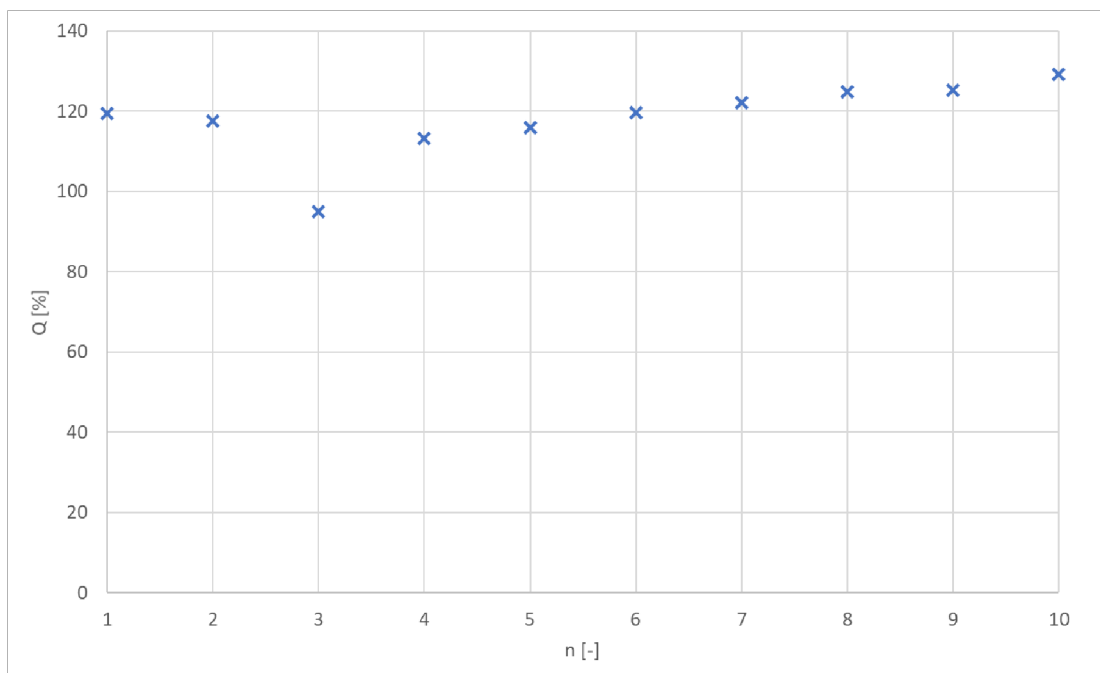


Obrázek 4.7 Porovnání vybíjecích kapacit všech elektrod

4.3 Coulombická účinnost měřených elektrod

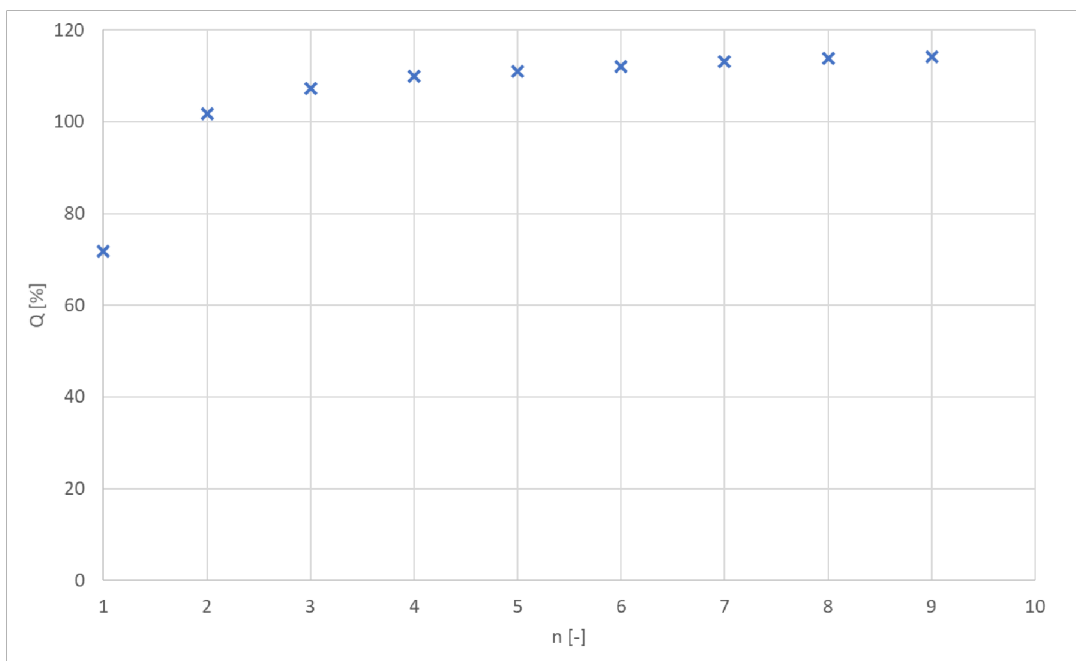
Aby se dosáhlo co nejlepšího porovnání vlivů teploty, jsou elektrody zhodnoceny i pomocí coulombické účinností. Tím se dosáhne ještě lepší výpovědi o výsledcích měření. Naměřené hodnoty byly použity pro výpočet vzorce (1.4) pro každý cyklus. Z vypočítaných hodnot byl pak proveden pro každou elektrodu graf.

Coulombická účinnost elektrody v pokojové teplotě (obrázek 4.8) se krom třetího cyklu drží nad hodnotou 100 %. Hodnoty se pohybují okolo 120 %. Teoreticky by tato hodnota měla být pod 100 %. Z toho plyne, že baterka poskytuje více kapacity, než jakou jí je dodána. Způsobeno by to mohlo být prvními třemi cykly, které proběhly před měřením sledovaných 10 cyklů. Při prvních třech cyklech provedených pro ověření funkčnosti článku byla dodaná kapacita výrazně vyšší než kapacita při vybití. Největší vliv by na to měla mít tvorba SEI vrstvy. Postupně při dalších cyklech je však možné, že některou tuto pohlcenou kapacitu při dalších cyklech nějakým způsobem uvolní a tak je kapacita vybití vyšší než kapacita nabití. Z tohoto důvodu bylo ověřeno, zda nedošlo k tomu, že i s předchozími cykly nepoužitými pro srovnání vlivu teplot není celková kapacita vybití větší než kapacita nabití. Ověřením se potvrdilo, že celkově byl článek více nabíjen než vybíjen.



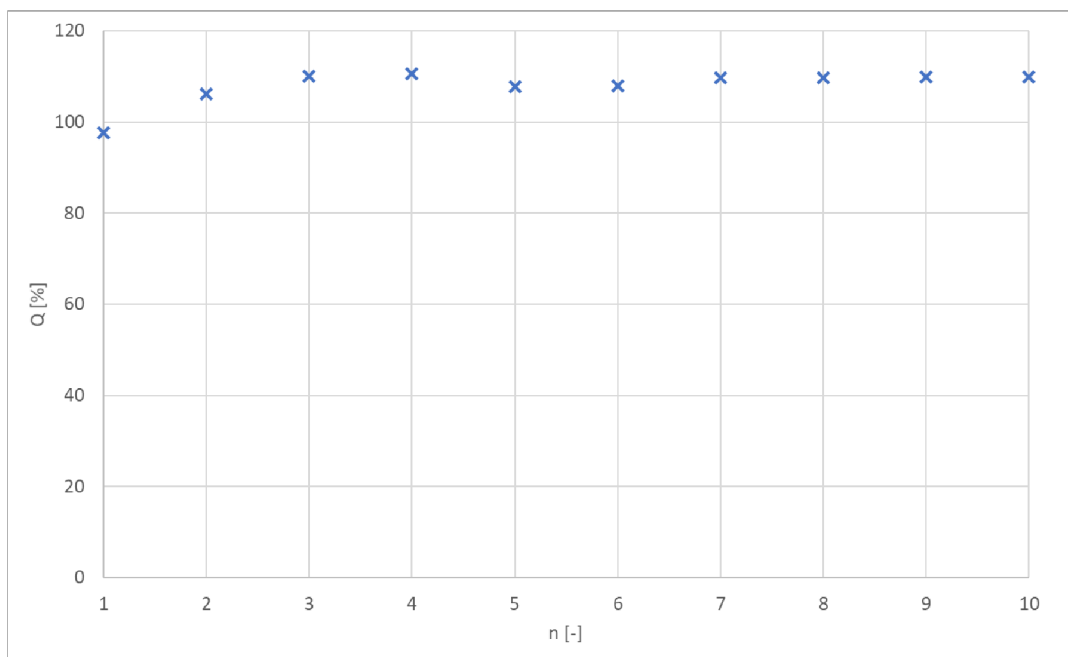
Obrázek 4.8 Coulombická účinnost $T = 20\text{ °C}$

Coulombická účinnost elektrody v teplotě 60 °C (obrázek 4.9) je krom první hodnoty také nad hodnotou 100% . Při prvním cyklu je Coulombická účinnost necelých 72% . Pravděpodobně vyšší teplota umožnila iontům pohyb do vrstev struktury, kam se za pokojové teploty nemohly dostat. Při vybíjení se již tyto ionty nedokázaly dostat ven ze struktury anody. Po prvním cyklu jsou již účinnosti nad 100% . Průběh je možné označit za logaritmický, kdy se průběh přibližuje asi 115% . Pravděpodobně lze předpokládat stejné vnitřní děje jako pro elektrodu při pokojové teplotě.



Obrázek 4.9 Coulombická účinnost $T = 60\text{ °C}$

Coulombická účinnost elektrody v teplotě -10 °C je podobná průběhem předchozí elektrodě v teplotě 60 °C , jsou zde však menší rozdíly účinností. Jak lze vidět na grafu (obrázek 4.10), v prvním cyklu se hodnota drží pod 100% na téměř 98% . Další cykly jsou již nad hodnotou 100% a drží se na hodnotách od 106 do 110% .



Obrázek 4.10 Coulombická účinnost $T = -10\text{ °C}$

4.4 Celkové zhodnocení výsledků

Všechny získané hodnoty z měření a výpočtů třech elektrod měřených při třech různých teplotách deseti cykly při nabíjení a vybíjení 0,1 C jsou zaznamenány v tabulce 4.1. Ze změřených hodnot lze usoudit, že nejlepších výsledků dosahuje elektroda při pokojové teplotě. Dosahuje nejlepších vybíjecích kapacit, je nejústálenější. Elektroda měřená při teplotě 60 °C měla horší výsledky, nižší kapacitu a nebyla ani po 9. cyklu dostatečně ustálená. Při této teplotě docházelo k větší degradaci elektrody. Přesto lze elektrodu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ považovat za schopnou elektrodu pro užití při vyšší teplotě. Nejhorších výsledků dosáhla elektroda v teplotě -10 °C. Vybíjecí kapacita prvního cyklu nedosahuje ani poloviny teoretické kapacity, celkový procentuální pokles kapacity během 10 cyklů byl zde nejhorší. Při této teplotě se téměř vytrácí pro tuto elektrodu její typická mezifáze. Tuto elektrodu není tedy vhodné používat v prostorách, kde klesá teplota výrazně pod bod mrazu.

Výsledky odpovídají předpokladům, kdy se očekával podobný průběh jako u lithio-iontových akumulátorů. Nejlepších výsledků se dosáhlo při pokojové teplotě. Při výrazně vyšší teplotě se vlastnosti elektrody mírně zhoršily a při teplotě pod bodem mrazu byla kapacita výrazně nižší a nedosahovala ani 50 % teoretické kapacity.

Při vyšší teplotě dochází vlivem vyšší teploty k větší degradaci elektrody. S vyšší teplotou však dochází k pomalému zhoršování vlastností elektrody a je tedy pravděpodobné, že by tato elektroda mohla dostatečně pracovat i při ještě vyšších teplotách. Hraničním bodem by tedy mohla být pravděpodobně teplota, při které by mohlo docházet ke změně skupenství látky.

Elektroda měřená v teplotě -10 °C může dosahovat tak špatných výsledků především vlivem dvou jevů. Problémem může být vysoké poškození elektrody. Pravděpodobně by došlo k poškození SEI vrstvy. Ta by se však vytvářela nová a výsledkem by měla být tvorba nové SEI vrstvy. Následkem by měla být velmi nízká Coulombická účinnost. Z naměřených hodnot je však zjištěno, že Coulombická účinnost není nízká. Proto je spíše pravděpodobné, že se špatnými výsledky je spojen například pomalý pohyb iontů. Ten pravděpodobně neumožní iontům sodíku dopravit se do hlubší struktury elektrody. Dalším velkým problémem by však mohlo být i zamrzávání elektrolytu. Z výsledků lze usoudit, že snížení teploty ještě o dalších 10 nebo 20 °C by mohlo být pro elektrodu fatální.

Tabulka 4.1 Získané hodnoty z měření

	VYBIJECÍ KAPACITA [mAh/G]			NABÍJECÍ KAPACITA [mAh/G]		
	T = 20 °C	T = 60 °C	T = -10 °C	T = 20 °C	T = 60 °C	T = -10 °C
1	133,30	122,13	69,85	111,53	170,00	71,55
2	124,10	115,23	63,36	105,57	113,23	59,70
3	116,33	109,89	62,01	122,43	102,51	56,33
4	112,80	105,10	60,78	99,59	95,65	54,97
5	109,03	100,79	58,43	94,10	90,78	54,20
6	107,07	96,95	56,60	89,46	86,50	52,43
7	104,86	93,80	56,05	85,80	82,95	51,09
8	103,29	91,01	54,47	82,70	79,98	49,66
9	100,87	88,25	53,94	80,61	77,31	49,11
10	99,96		52,68	77,40		47,95
	POKLES KAPACITY [%]			COULOMBICKÁ ÚČINNOST [%]		
	T = 20 °C	T = 60 °C	T = -10 °C	T = 20 °C	T = 60 °C	T = -10 °C
1				119,52	71,83	97,63
2	6,90	5,65	9,29	117,56	101,76	106,12
3	6,26	4,63	2,14	95,02	107,20	110,07
4	3,04	4,36	1,97	113,26	109,87	110,57
5	3,34	4,10	3,87	115,87	111,02	107,80
6	1,80	3,81	3,14	119,69	112,07	107,95
7	2,06	3,24	0,97	122,21	113,08	109,69
8	1,50	2,98	2,81	124,90	113,79	109,68
9	2,35	3,03	0,98	125,14	114,15	109,82
10	0,91		2,33	129,15		109,86

5. ZÁVĚR

Tato práce se věnovala sodno-iontovým akumulátorům. Popisuje základní problematiku sekundárních článků, a cílí na vývoj záporných elektrod. Princip sodno-iontových akumulátorů je stejný jako u lithio-iontových akumulátorů, proto se vývoj opírá o získané informace z vývoje lithio-iontových akumulátorů a je s nimi porovnáván.

Práce udává základní informace ohledně akumulátorů, zaměřeným na sekundární články. Více se zaměřuje na typy lithio-iontových a především sodno-iontových akumulátorů a jejich reakčním mechanismům.

Druhá část práce se zaměřuje na konkrétní materiály pro sodno-iontové akumulátory. Porovnává sodík s lithiem a poukazuje na výhody a nevýhody sodíku. Dále je představeno několik možných typů kladných elektrod i s jejich největšími problémy nebo výhodami a sledováním jejich dosažitelných kapacit a životností. Podobným způsobem je proveden přehled záporných elektrod, které jsou rozděleny podle reakčních mechanismů. I zde jsou uvedeny různé výhody a nevýhody různých materiálů a jejich teoretické i reálně dosažené kapacity s životností elektrod.

V návaznosti na bakalářskou práci *elektrody pro sodno-iontové akumulátory*, byla vybrána elektroda s nejlepšími výsledky $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 20 % zvodivující složky SUPER P, pro další prozkoumání vlastností tohoto anodového materiálu. Tato elektroda byla sestavena do cely jako půlčlánekové zapojení a měřena za pomoci programu EC-Lab od firmy BioLogic. Elektroda byla testována pro různé teploty a to pro pokojovou teplotu, pro 60 °C a pro -10 °C.

Ze získaných grafů a hodnot bylo zjištěno, že záporná elektroda $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ má nejlepší výsledky při pokojové teplotě. Při teplotě 60 °C dochází k mírnému zhoršení vlastností. Při teplotě -10 °C dochází k výraznému zhoršení především vybíjecí kapacity a klesá pod 50 % teoretické kapacity. Vzhledem k tomu, že výzkum sodno-iontových akumulátorů vychází ze znalosti lithio-iontových akumulátorů, tak se předpokládaly velmi podobné výsledky.

LITERATURA

- [1] HONČ, Jiří. *Charakterizace elektrochemických vlastností hořčíkových baterií při modifikaci elektrolytu*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/123857>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jaromír Wasserbauer.
- [2] SCROSATI, Bruno. *History of lithium batteries: J Solid State Electrochem. Springer. 2011, , 8. Dostupné z: doi:10.1007/s10008-011-1386-8.*
- [3] History of Technology. *Electropaedia Battery and Energy Technologies* [online]. [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://www.mpoweruk.com/history.htm>
- [4] KULHAVÝ, Miloslav *Elektrické vlastnosti modifikovaných iontových kapalin*: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2016. 64 s. Vedoucí práce byl Ing. Josef Máca
- [5] MALIJEVSKÝ, Anatol a Josef P. NOVÁK. *Breviář fyzikální chemie* [online]. VŠCHT v Praze, 2001 [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>
- [6] Bibik, M. *Expandovaný grafit jako záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 68 s., Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [7] The Four Components of a Li-ion Battery. *SAMSUNG SDI* [online]. [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://www.samsungsdi.com/column/technology/detail/55272.html?listType=gallery>
- [8] Chem Soc Rev. *ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY* [online]. 2017, 46(12), 3485-3856 [cit. 2018-12-14]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/is/content/articlepdf/2017/cs/c6cs00776g>
- [9] JAŠŠO, Kamil. *Elektrochemické zdroje elektrické energie* [online]. , 69 [cit. 2020-12-18]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/284611/mod_resource/content/1/P%C5%99edn%C3%A1%C5%A1ka%20-%20Elektrochemick%C3%A9%20zdroje.pdf
- [10] MAREČEK, Aleš a Jaroslav HONZA. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. Díl 1. 3., opr. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 1998. ISBN 80-7182-055-5
- [11] VONDRÁK, Jiří. *Interkalační pochody v chemických zdrojích proudu*. Nakladatelství VUTIUM - Vysoké učení technické v Brně [online]. [cit. 2020-12-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/vutium/spisy?action=ukazka&id=871&publikace_id=319
- [12] Bibik, M. *Expandovaný grafit jako záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a

- komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 68 s., Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [13] BUREŠOVÁ, Lucie. *Systém pro efektivní elektrolýzu vody* [online]. Plzeň, 2014 [cit. 2020-12-18]. Dostupné z: https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/15379/1/DP-Lucie_Buresova.pdf. Diplomová práce. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ KATEDRA ELEKTROMECHANIKY A VÝKONOVÉ ELEKTRONIKY. Vedoucí práce Ing. Jan Molnár, Ph.D.
- [14] ŠÁTEK, Dominik. *Záporné elektrody pro sodno-iontové akumulátory* [online]. Brno, 2019 [cit. 2020-12-18]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119570>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Josef M.
- [15] *EC-Lab Software User's Manual: Version 10.38 – August 2014* [online]. [cit. 2021-5-22]. Dostupné z: <https://mmrc.caltech.edu/BioLogic%20Echem/ECLab%20Manuals/EC-Lab%20software%20user%27s%20manual.pdf>
- [16] KAŇA, M. *Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 73 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D..
- [17] Bibliografická citace Libich, J. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 108 s., Brno, 2015. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [18] KUTHAN, Jiří. *Vliv teploty na parametry lithium - iontových článků* [online]. Brno, 2019 [cit. 2021-05-19]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/120233>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Josef Máca.
- [19] KAŇA, M. *Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody lithium-iontového akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 101 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich, Ph.D..
- [20] VANĚK, Martin. *Příprava a charakterizace keramických aktivních materiálů pro sodno-iontové akumulátory* [online]. Brno, 2016 [cit. 2020-12-18]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/59916>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ondřej Čech.
- [21] NEJEDLÝ, L. *Elektrody pro lithno-iontové baterie na bázi kobaltitanu lithného*. Brno, 2011. 61 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. FEKT VUT v Brně

- [22] BEDNÁRKOVÁ, J. *Hybridní vrstvy oxidu titaničitého a křemičitého na polymerních nosičích*. Brno, 2013. 59 s. Bakalářská práce na fakultě Vysokého učení technického v Brně, ústav Chemie a chemické technologie. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.
- [23] ČECH, O. *Elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2015. 113 s., 6 s. příloh. Dizertační práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [24] 3.3. *Ionty*. MUNI [online]. [cit. 2021-05-16]. Dostupné z: https://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola3/img33_17.html
- [25] K. PRADHAN, Swapan a Yuanbing MAO. *Atomic-Scale Structure of Nanosized Titania and Titanate: Particles, Wires, and Tubes* [online]. September 25, 2007, 2007, , 7 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: http://people.cst.cmich.edu/petko1vg/chmat_tio2.pdf
- [26] 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.
- [27] 50g Super P Conductive Carbon Black For Lithium Ion Battery. *MSE Supplies: We Enable Inovation* [online]. [cit. 2021-5-23]. Dostupné z: <https://www.msесupplies.com/products/timcal-super-p-conductive-carbon-black-powder-for-lithium-ion-battery?variant=31819778162746>
- [28] VILHELM, O. *Kompozitní elektrodové materiály pro lithium-iontové akumulátory na bázi LiFePO₄*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 50 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Čech.
- [29] PAULOVICS, P. *Přírodní grafit jako záporný elektrodový materiál pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2016. 71 s (3 příl.). Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

CV	cyclic voltammetry
DEC	diethylkarbonát
DMC	dimethylkarbonát
EC	ethylenkarbonát
GCPL	galvanostatic cycling with potencial limitation
LiPF ₆	hexafluorofosforečnan lithný
Na ₂ Ti ₃ O ₇	metatitanát sodný
NaClO ₄	chloristan sodný
NaPF ₆	hexafluorofosforečnan sodný
NASICON	sodíkový superiontový vodič
NMP	n-methyl 2 pyrrolidonu
OCV	open circuit voltage
PC	propylen karbonát
PVDF	polyvinylidenfluorid
SEI	solid electrolyte interface
VC	vinylenkarbonát

Symbols:

A	elektrochemický ekvivalent	(kg·C ⁻¹)
c	koncentrace molu	(mol·dm ⁻³)
C_{nab}	nabíjecí kapacita	(mAh/g)
C_{vyb}	vybíjecí kapacita	(mAh/g)
F	Faradayova konstanta	(C·mol ⁻¹)
I	proud	(A)
M_m	molární hmotnost	(kg·mol ⁻¹)
Q	elektrický náboj	(C)
Q_{Coul}	Coulombická účinnost	(%)
T	teplota	(°C)
U	napětí	(V)
V	Objem	(l)
z	počet elementárních nábojů	(-)

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA A - PRODUCT SPECIFICATION $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	53
--	----

Příloha A - Product specification $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Sodium metatitanate – –200 mesh

Product Number: 401307
CAS Number: 12034-36-5
MDL: MFCD00014243
Formula: $\text{Na}_2\text{O}_7\text{Ti}_3$
Formula Weight: 301.58 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Powder
ICP Major Analysis Confirms Na and Ti Components	Confirmed
Size Average Particle Size	\leq 75.0 micron

Specification: PRD.0.ZQ5.10000021934

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