



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

ZÁPORNÁ ELEKTRODA PRO SODNO-IONTOVÉ BATERIE

NEGATIVE ELECTRODE FOR SODIUM-ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Antonín Šimek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2022

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Antonín Šimek

ID: 203349

Ročník: 2

Akademický rok: 2021/22

NÁZEV TÉMATU:

Záporná elektroda pro sodno-iontové baterie

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se obecně s elektrochemickými články a sodno-iontovými bateriemi. Věnujte pozornost jejich historickému a současnému vývoji, operačnímu principu, klíčovým parametrům, výhodám a nevýhodám oproti jiným bateriovým technologiím. Důkladně prostudujte jednotlivé komponenty a materiály ze kterých se sodno-iontová baterie skládá. Zaměřte se na záporné (anodové) elektrodové materiály založené na sodno-titaničitých sloučeninách. Připravte záporný elektrodový materiál na bázi sodného titanátu ($\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$).

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2022

Termín odevzdání: 25.5.2022

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

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

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na vývoj záporných elektrodových materiálů pro sodno-iontové baterie. Obsahuje obecné seznámení s problematikou baterií, jejich stručný historický vývoj, základní operační principy, klíčové parametry a rozdělení. Pozornost je ve značné míře věnována bateriím lithium-iontovým, které patří v dnešní době mezi nejpoužívanější a z jejichž technologie vychází sodno-iontové baterie jako jejich potenciální náhrada zejména v oblasti ukládání energie z obnovitelných zdrojů. Nadějným kandidátem pro materiál záporné elektrody sodno-iontových baterií jsou sodné titanáty, jejichž syntéza a následná elektrochemická charakterizace elektrod využívajících sodný titanát jako aktivní materiál je náplní praktické části této práce.

Klíčová slova

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

Abstract

This master's thesis is focused on the research of negative electrode materials for sodium-ion batteries. It contains a general introduction to the issue of batteries, their brief historical development, basic operating principles, key parameters and classification. Attention is paid to lithium-ion batteries, which are the most used technology today. Sodium-ion batteries as their potential replacement, especially in the field of energy storage from renewable sources, are based on lithium-ion technology. Promising candidates for the material for the negative electrode of sodium-ion batteries are sodium titanates. Their synthesis and subsequent electrochemical characterization of electrodes using sodium titanate as the active material are included in the practical part of this work.

Keywords

Batteries, energy storage, renewable energy sources, lithium, sodium, negative electrode, graphite, sodium titanate, theoretical capacity, degradation.

Bibliografická citace

ŠIMEK, Antonín. *Záporná elektroda pro sodno-iontové baterie*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/142336>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	<i>Antonín Šimek</i>
VUT ID studenta:	203349
Typ práce:	<i>Diplomová práce</i>
Akademický rok:	2021/22
Téma závěrečné práce:	<i>Záporná elektroda pro sodno-iontové baterie</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 2022

.....
Podpis autora

Poděkování

Děkuji především vedoucímu mé diplomové práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a zejména odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této práce. Dále děkuji Ing. Ondřejovi Čechovi, Ph.D. za provedení rentgenové difrakční analýzy na připravených vzorcích sodných titanátů.

V Brně dne: 24. května 2022

.....
Podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM TABULEK.....	11
ÚVOD	12
1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY	13
1.1 ROZDĚLENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH ČLÁNKŮ	13
1.1.1 Primární články	13
1.1.2 Sekundární články.....	14
1.2 HISTORICKÝ VÝVOJ.....	14
2. LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE.....	16
2.1 NEDOSTATKY LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	16
2.2 PŘEDNOSTI LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	17
2.3 ZÁKLADNÍ ČÁSTI LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	17
2.3.1 Záporná elektroda.....	17
2.3.2 Kladná elektroda.....	18
2.3.3 Proudové kolektory.....	19
2.3.4 Porézní separátor.....	19
2.3.5 Elektrolyt.....	19
2.4 PRINCIP FUNKCE LITHIUM-IONTOVÝCH BATERÍ	20
2.5 ANODY NA BÁZI UHLÍKU	20
2.6 OXID TITANIČITÝ LITHNÝ	22
3. SODNO-IONTOVÉ BATERIE.....	24
3.1 POTENCIÁLNÍ VYUŽITÍ.....	24
3.2 CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI SODÍKU.....	25
3.3 MATERIÁLY PRO ZÁPORNÉ ELEKTRODY SODNO-IONTOVÝCH BATERÍ A JEJICH VÝVOJ.....	26
3.4 ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY NA BÁZI UHLÍKU	28
3.4.1 Problematika elektrolytů u materiálů na bázi uhlíku.....	29
3.4.2 Problematika pojiva u materiálů na bázi uhlíku	30
3.5 ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY NA BÁZI TITANU	31
3.5.1 Sodné titanáty.....	32
4. DEGRADAČNÍ MECHANISMY LI-ION BATERÍ	33
4.1 TVORBA VRSTVY SEI	34
4.2 POKOVOVÁNÍ LITHIEM	35
4.3 STRUKTURÁLNÍ ZMĚNY Kladné elektrody	35
4.4 FRAKTURY ČÁSTIC	36
5. POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	38
5.1 RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE	38
5.2 ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	40
6. POUŽITÉ MĚŘICÍ METODY.....	43
6.1 CYKLICKÁ VOLTAMETRIE.....	43

6.2	GALVANOSTATICKÉ CYKLOVÁNÍ S POTENCIÁLOVÝM OMEZENÍM.....	43
6.3	PROUDOVÁ ZATÍŽITELNOST.....	44
6.4	COULOMBICKÁ ÚČINNOST.....	44
7.	SYNTÉZA SODNÉHO TITANÁTU	45
7.1	VÝPOČET TEORETICKÉ KAPACITY SODNÝCH TITANÁTŮ	46
7.2	PŘÍPRAVA PRACOVNÍHO MÍSTĚ	47
7.3	PRVNÍ SADA VZORKŮ SODNÝCH TITANÁTŮ	48
7.3.1	<i>Vzorek č. 01/s. 01</i>	49
7.3.2	<i>Vzorek č. 02/s. 01</i>	54
7.3.3	<i>Vzorek č. 03/s. 01</i>	54
7.3.4	<i>Vzorek č. 04/s. 01</i>	55
7.3.5	<i>Vzorek č. 05/s. 01</i>	55
7.3.6	<i>Vzorek č. 06/s. 01</i>	56
7.4	DRUHÁ SADA VZORKŮ SODNÝCH TITANÁTŮ.....	57
7.4.1	<i>Vzorek č. 01/s. 02</i>	57
7.4.2	<i>Vzorek č. 02/s. 02</i>	58
7.5	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ SYNTÉZY SODNÝCH TITANÁTŮ.....	59
8.	PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ZÁPORNÝCH ELEKTROD.....	62
8.1	PŘÍPRAVA ELEKTRODOVÉ HMOTY	62
8.2	PŘÍPRAVA ELEKTROD	62
8.3	MONTÁŽ ELEKTROCHEMICKÝCH TESTOVACÍCH ČLÁNKŮ	63
8.4	ELEKTROCHEMICKÁ CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH ZÁPORNÝCH ELEKTROD.....	66
8.5	PRVNÍ SADA ELEKTROD – VZ. 01/S. 02.....	68
8.5.1	<i>Napětí naprázdno</i>	68
8.5.2	<i>Cyklická voltametrie</i>	68
8.5.3	<i>Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením</i>	70
8.5.4	<i>Coulombická účinnost</i>	72
8.5.5	<i>Proudová zatížitelnost</i>	73
8.6	DRUHÁ SADA ELEKTROD – VZ. 02/S. 02.....	75
8.6.1	<i>Napětí naprázdno</i>	75
8.6.2	<i>Cyklická voltametrie</i>	75
8.6.3	<i>Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením</i>	77
8.6.4	<i>Coulombická účinnost</i>	79
8.6.5	<i>Proudová zatížitelnost</i>	80
8.7	TŘETÍ SADA ELEKTROD – VZ. 9A.....	82
8.7.1	<i>Napětí naprázdno</i>	82
8.7.2	<i>Cyklická voltametrie</i>	82
8.7.3	<i>Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením</i>	84
8.7.4	<i>Coulombická účinnost</i>	86
8.7.5	<i>Proudová zatížitelnost</i>	87
8.8	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ ELEKTROCHEMICKÝCH MĚŘENÍ	89
9.	ZÁVĚR.....	93
	LITERATURA.....	94
	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	98
	SEZNAM PŘÍLOH.....	100

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Uspořádání: (a) Voltova sloupu [8]; (b) Olovené baterie [9]	15
2.1	Zobrazení základních částí a principu lithium-iontových baterií [12]	17
2.2	Zobrazení struktur kladných elektrod: (a) LiCoO_2 (LCO); (b) LiMn_2O_4 (LMO); (c) LiFePO_4 (LFP) [13]	19
2.3	Vyobrazení struktury grafitu se vzorem ABAB [17]	21
2.4	Vyobrazení struktury LTO [18]	23
3.1	Konstrukce a operační princip sodno-iontových baterií [18]	24
3.2	Klíčové milníky ve vývoji materiálů pro záporné elektrody sodno-iontových baterií [22]	27
3.3	Vyobrazení struktury: (a) grafitu; (b) měkkého uhlíku; (c) tvrdého uhlíku [24]	29
3.4	Vyobrazení struktury: (a) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$; (b) TiO_2 – Anatas [23]	31
3.5	Vyobrazení struktury: (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [23]	32
4.1	Zobrazení základních konstrukčních částí lithium-iontové baterie s vyznačenými degračními mechanizmy [26]	33
4.2	Zobrazení SEI vrstvy na grafitové záporné elektrodě lithium-iontové baterie [26]	34
4.3	Zobrazení vlivu strukturálních změn kladné elektrody lithium-iontové baterie [26]	36
4.4	Zobrazení vlivu fraktury částic aktivního materiálu na tvorbu nové vrstvy SEI [26]	37
5.1	Uspořádání goniometru: (a) Bragg-Brentano; (b) Konfigurace THETA:THETA; (c) konfigurace THETA:2THETA [28]	39
5.2	Zjednodušená konstrukce rastrovacího elektronového mikroskopu [30]	41
7.1	Zobrazení: (a) Pracoviště pro přípravu koloidní suspenze; (b) koncepční schéma elevátorové vakuové pece CLASIC převzaté ze štítku zařízení [autor]	48
7.2	Fotografie: (a) dna žíhací misky po provedení výpalu; (b) jedné vločky sodného titanátu; (c) achátové misky se sodným titanátem	49
7.3	Naměřené difrakční spektrum vzorku č. 01/s. 01 společně se spektry odpovídající jednotlivým zastoupeným fázím	51
7.4	Snímky povrchu vzorku č. 01/s. 01: (a) Zorné pole 415 μm (b) Zorné pole 41,5 μm ; (c) Zorné pole 20,8 μm ; (d) Zorné pole 10,4 μm	52
7.5	Naměřené energiově disperzní spektrum vzorku č. 01/s.01	53
7.6	Naměřené difrakční spektrum vzorku č. 01/s.02	57
7.7	Naměřené difrakční spektrum vzorku č. 02/s.02	59
7.8	Srovnání naměřených difrakčních spekter vzorků vz. 01/s. 02, vz. 02/s. 02 a vz. 9a	61
8.1	Zobrazení základních částí elektrochemické měřicí cely [34]	65
8.2	Napětí naprázdno záporné elektrody – vz. 01/s. 02	68
8.3	Cyklická voltametrie všech čtyř naměřených cyklů záporné elektrody – vz. 01/s. 02	69
8.4	Cyklická voltametrie druhého naměřeného cyklu záporné elektrody – vz. 01/s. 02 s vyznačenými oxidačními a redukčními píky	69
8.5	GCPL prvního až sedmého cyklu záporné elektrody – vz. 01/s. 02	71
8.6	GCPL prvních cyklů s vyznačenými horizontálními plateau záporné elektrody – vz. 01/s. 02	71
8.7	Vybíjecí a nabíjecí půl-cykly prvních pěti cyklů GCPL záporné elektrody – vz. 01/s. 02	72
8.8	Změna vybíjecí a nevratné kapacity a Coulombické účinnosti během cyklování záporné elektrody – vz. 01/s. 02	73
8.9	Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech při různých zatíženích záporné elektrody – vz. 01/s. 02	74
8.10	Nabíjecí a vybíjecí půl-cykly pro různá proudová zatížení záporné elektrody – vz. 01/s. 02	74
8.11	Napětí naprázdno záporné elektrody – vz. 02/s. 02	75
8.12	Cyklická voltametrie všech čtyř naměřených cyklů záporné elektrody – vz. 02/s. 02	76

8.13	Cyklická voltametrie druhého naměřeného cyklu záporné elektrody – vz. 02/s. 02 s vyznačenými oxidačními a redukčními píky	76
8.14	GCPL prvního až sedmého cyklu záporné elektrody – vz. 02/s. 02.....	77
8.15	GCPL prvních cyklů s vyznačenými horizontálními plateau záporné elektrody – vz. 02/s. 02	78
8.16	Vybíjecí a nabíjecí půl-cykly prvních pěti cyklů GCPL záporné elektrody – vz. 02/s. 02.....	78
8.17	Změna vybíjecí a nevratné kapacity a Coulombické účinnosti během cyklování záporné elektrody – vz. 02/s. 02	79
8.18	Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech při různých zatíženích záporné elektrody – vz. 02/s. 02..	80
8.19	Nabíjecí a vybíjecí půl-cykly pro různá proudová zatížení záporné elektrody – vz. 02/s. 02	81
8.20	Napětí naprázdno záporné elektrody – vz. 9a.....	82
8.21	Cyklická voltametrie všech čtyř naměřených cyklů záporné elektrody – vz. 9a.....	83
8.22	Cyklická voltametrie druhého naměřeného cyklu záporné elektrody – vz. 9a s vyznačenými oxidačními a redukčními píky	83
8.23	GCPL prvního až sedmého cyklu záporné elektrody – vz. 9a.....	85
8.24	GCPL prvních cyklů s vyznačenými horizontálními plateau záporné elektrody – vz. 9a.....	85
8.25	Vybíjecí a nabíjecí půl-cykly prvních pěti cyklů GCPL záporné elektrody – vz. 9a.....	86
8.26	Změna vybíjecí a nevratné kapacity a Coulombické účinnosti během cyklování záporné elektrody – vz. 01/s. 02	87
8.27	Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech při různých zatíženích záporné elektrody – vz. 9a	88
8.28	Nabíjecí a vybíjecí půl-cykly pro různá proudová zatížení záporné elektrody – vz. 9a	88
8.29	Druhé cykly cyklické voltametrie všech tří sad záporných elektrod	90
8.30	Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech pro všechny tři sady záporných elektrod při konstantním proudovém zatížení 0,1C.....	91
8.31	Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech pro všechny tři sady záporných elektrod při měnícím se proudovém zatížení	92

SEZNAM TABULEK

3.1	Porovnání vybraných vlastností sodíku [20] s vlastnostmi lithia [21].....	26
5.1	Porovnání vybraných vlastností optického a elektronového mikroskopu [31].....	40
7.1	Základní údaje o látkách použitých při přípravě koloidní suspenze.....	45
7.2	Vypočtená teoretická kapacita pro $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pro různé počty elektronů n	47
7.3	Parametry první sady úspěšně připravených vzorků sodných titanátů.....	49
7.4	Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 01/s. 01.....	50
7.5	Krystalografické údaje o fázích obsažených ve vzorku č. 01/s. 01.....	50
7.6	Procentuální zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku č. 01/s. 01.....	53
7.7	Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 02/s. 01.....	54
7.8	Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 03/s. 01.....	55
7.9	Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 05/s. 01.....	55
7.10	Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 06/s. 01.....	56
7.11	Souhrnné fázové zastoupení dominantních fází sodných titanátů v jednotlivých připravených vzorcích.....	56
7.12	Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 02/s. 02.....	58
8.1	Složení elektrodové hmoty.....	62
8.2	Naměřené hmotnosti jednotlivých měděných koleček.....	63
8.3	Základní údaje o testovacích elektrochemických člancích.....	67
8.4	Pozice naměřených píků a jejich fázová příslušnost záporné elektrody – vz. 01/s. 02.....	69
8.5	Pozice naměřených píků a jejich fázová příslušnost záporné elektrody – vz. 02/s. 02.....	76
8.6	Pozice naměřených píků a jejich fázová příslušnost záporné elektrody – vz. 9a.....	83
8.7	Pozice a proudová odezva zjištěných píků při druhém cyklu cyklické voltametrie všech tří sad záporných elektrod.....	89

ÚVOD

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

Koncept sodno-iontových baterií vychází z konceptu lithium-iontových, neboť historicky byly studovány současně. Při vývoji tedy vycházíme z prověřených elektrodoých materiálů, které v případě lithium-iontových baterií fungují spolehlivě. Při implementaci sodíku do těchto elektrodoých materiálů ovšem dostáváme poměrně odlišné výsledky, jelikož ionty sodíku jsou mnohem větší než ionty lithia a výsledná kapacita je tak mnohem menší. Z tohoto důvodu se jeví sodno-iontové baterie jako potenciální náhrada lithium-iontových baterií zejména v oblasti ukládání energie z obnovitelných zdrojů energie, tedy ve velkých stacionárních úložištích, kde menší volumetrická a gravimetrická hustota energie není na první místě. Tímto krokem by mohlo dojít k ušetření lithia na aplikace, kde jsou jeho vlastnosti nezbytné. Například ve spotřební elektronice a neustále se rozvíjející elektromobilitě.

Cílem této diplomové práce je podat seznámení s obecnými vlastnostmi elektrochemických článků, popis jejich základních částí a stručný historický vývoj. Dále se zaměřuje na obecný princip lithium-iontových baterií, jejich výhody, nevýhody, základní konstrukční částí a zejména nejčastěji využívané elektrodoé materiály. Toto základní seznámení přechází na problematiku baterií sodno-iontových, uvedení základních milníků ve vývoji materiálů pro záporné elektrody těchto baterií a následně detailní rozbor již zkoumaných materiálů. Pozornost je věnována nejen materiálům na bázi uhlíku, ale i materiálům na bázi titanu, zejména pak sodným titanátům. V práci je uvedeno i stručné seznámení s degradačními mechanismy lithium-iontových baterií, které jak předpokládáme, jsou velmi obdobné i u baterií sodno-iontových. Praktická část diplomové práce vychází z předchozího výzkumu provedeného v rámci bakalářské práce [1] a je zaměřena na přípravu a charakterizaci sodných titanátů s cílem dosáhnout co největšího zastoupení jedné fáze sodného titanátu. Příprava sodného titanátu následně přechází na přípravu záporných elektrod, na kterých je provedena základní elektrochemická charakterizace a následně srovnání s dosaženými výsledky v bakalářské práci [1].

1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Základem všech elektrochemických zdrojů je elektrochemický článek tvořen dvojicí elektrod a iontově vodivým elektrolytem. Tato soustava je umístěna ve vhodné nádobě požadovaného tvaru. Elektrochemicky aktivní materiál se volí tak, aby na jedné elektrodě probíhala oxidace a na druhé straně redukce. Elektroda, na které probíhá oxidace, se nazývá anoda, elektroda na které probíhá redukce katoda. Funkce anody a katody se mění v závislosti na tom, zda dochází k vybití článku, nebo k jeho nabíjení. Obecně ale v elektrochemii existuje úzus, kdy kladné elektrody jsou označovány jako katody a záporné elektrody jako anody. To souvisí i s obecným označením katodové materiály (materiály kladných elektrod) a anodové materiály (materiály záporných elektrod). Tyto dvě elektrody se oddělují porézním separátorem, který zabraňuje vodivému kontaktu mezi elektrodami, ale současně umožňuje přechod nabitých iontů z jedné strany na druhou. [2]

1.1 Rozdělení elektrochemických článků

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

Dále můžeme elektrochemické zdroje rozdělit na galvanické články a elektrolytické články. Galvanický článek využívá energii uvolněnou během spontánní redoxní reakce k výrobě elektrické energie. Oproti tomu elektrolytický článek spotřebovává elektrickou energii z vnějšího zdroje a používá ji k vyvolání nespontánní, neboli nedobrovolné, redoxní reakce. [4]

1.1.1 Primární články

Primární články jsou takové, které nelze opětovně dobít a po vyčerpání jejich energie je nutné je vhodně zlikvidovat, případně provést jejich recyklaci za účelem opětovného získání výchozích surovin. Z toho plyne, že primární články mají pouze schopnost přeměnit chemickou energii na energii elektrickou. Akumulovat energii však neumí. Tyto články obvykle dosahují velké hustoty energie, mají velkou kapacitu a v porovnání s články sekundárními nejsou příliš drahé. Dále mají primární články oproti článkům sekundárním větší vnitřní odpor, menší rozměry a tím pádem i hmotnost. Tyto články jsou často nazývány jako suché články, jelikož jejich elektrolyt není v kapalně podobě. Mezi nejrozšířenějšího zástupce primárních článků patří alkalické baterie se zinkovou

anodou a uhlíkovou katodou. Své využití nachází primární články například v náramkových hodinkách, dětských hračkách, dálkových ovladačích a při mnoha dalších aplikacích, kde je nabíjení nepraktické případně nemožné. [5]

1.1.2 Sekundární články

Sekundární články je možné oproti článkům primárním znovu dobíjet. Při tomto cyklu dochází k přijímání elektrické energie a jejímu uchování na elektrodách ve formě chemické energie. Při změně směru proudu tekoucím sekundárním článkem nedojde ke změně polaritě celého článku, ale pouze ke změně chemického děje. To znamená, že na elektrodě, kde probíhala redukce, bude probíhat oxidace a obráceně. Z tohoto důvodu se využívá označení kladná a záporná elektroda. Sekundární články umí tedy oproti článkům primárním akumulovat elektrickou energii. Často bývají sekundární články označovány jako články mokré, jelikož jejich elektrolyt je v kapalné podobě. Oproti článkům primárním mají články sekundární složitější design, větší hmotnost a často vyžadují velkou prvotní investici. Nejčastěji používanými sekundárními články jsou lithium-iontové baterie (Li-ion), nikl-metal hydridové baterie (NiMH) a nikl-kadmiové baterie (NiCd). Sekundární články mají na úkor možnosti opětovného dobíjení několik nevýhod. Jednou z nich je paměťový efekt, který je značný zejména u technologie NiCd. Další nevýhodou může být počet nabíjecích a vybíjecích cyklů, který je například u NiMH v řádu stovek. Na druhou stranu Li-ion baterie díky své technologii paměťovým efektem netrpí a jsou schopné realizovat až tisíce nabíjecích a vybíjecích cyklů. [5]

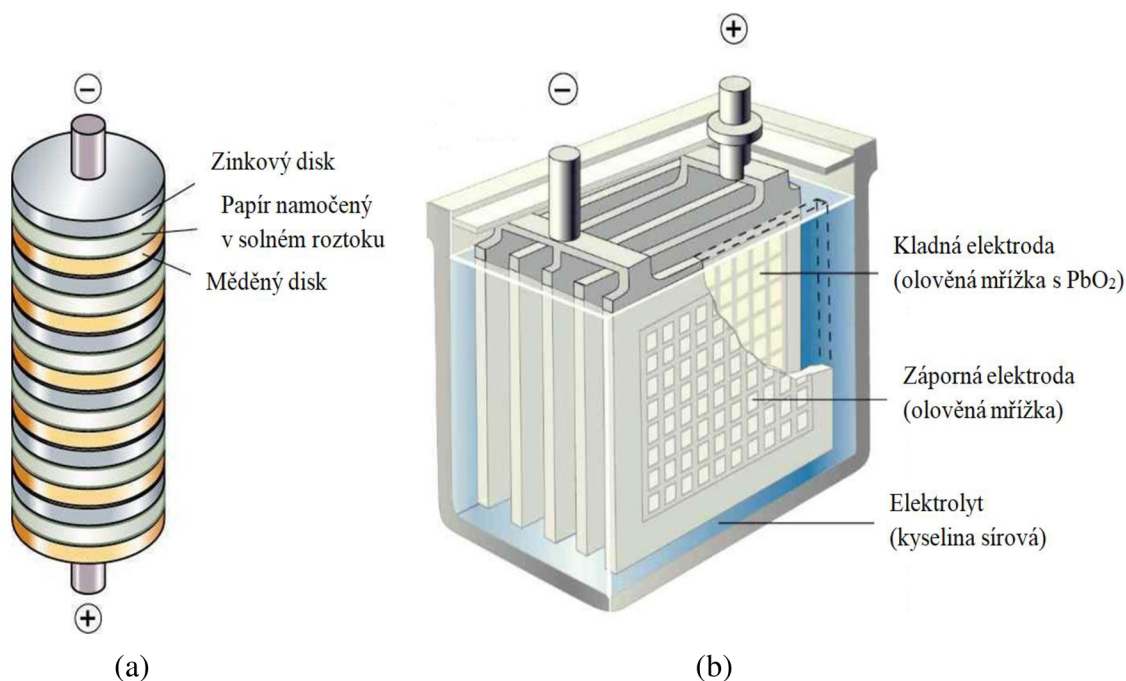
1.2 Historický vývoj

Historie elektrochemických článků pravděpodobně sahá již do doby před našim letopočtem. V roce 1983 objevila skupina archeologů hliněné nádoby v jedné vesnici poblíž Bagdádu, které obsahovaly měděné plechy obtočené kolem železné tyče. Jednalo se o velmi primitivní galvanický článek, který byl sestaven přibližně v roce 250 před našim letopočtem. Tento galvanický článek bývá často označován jako Bagdádská baterie. [6]

Poprvé bylo slovo baterie použito Benjaminem Franklinem až v roce 1748. Využil ho k popisu pole složeného z nabitých skleněných plátů, které fungovaly jako dnešní kapacitory. V roce 1780 Luigi Galvani pozoroval reakci žabí nohy po přiložení slabého elektrického výboje. Dokázal tím elektrickou povahu nervových systémů a poskytl tak základní kámen pro budoucí vynálezce. Později v roce 1800 Alessandro Volta sestrojil první prototyp baterie, který je dnes známý jako Voltův sloup. Tato baterie byla složena z měděných a zinkových disků, které byly odděleny látkou namočenou v solném roztoku. Uspořádání Voltova sloupu je vyobrazeno na obrázku číslo 1.1(a). Tento koncept byl schopný generovat až 0,76 V na každý článek. Proud těchto článků byl však velmi malý a nevydržel příliš dlouho, a tak v roce 1836 John F. Daniell vynalezl Daniellův článek, který používal dva elektrolyty a to síran měďnatý a síran zinečnatý. Tento článek

generoval až 1,1 V a našel své využití k napájení telegrafních sloupů, telefonů a domovních zvonků. Velký průlomový objev nastal v roce 1859, kdy Gaston Planté vynalezl olověnou baterii („Lead-acid Battery“), kterou bylo možné opakovaně dobíjet. Jak je z názvu patrné tak elektrody byly tvořené olovem a jako elektrolyt byla použita kyselina sírová. Uspořádání této baterie je zobrazeno na obrázku číslo 1.1(b). Tento typ baterie se dodnes používá v některých automobilech. V roce 1866 Georges Leclanche vynalezl zinko-uhlíkovou baterii („Zinc-carbon Battery“). Jednalo se o takzvaný mokrý článek, jelikož byl sestaven v porézní nádobě a tekutý elektrolyt prosakoval skrz nádobu ven. Později George Leclanche přišel na způsob utěsnění nádoby a vytvořil tak suchý článek. Další zajímavý objev byl učiněn v roce 1899, kdy Waldemar Jungner vynalezl nikl-kadmiovou (NiCd) baterii. Chvilí na to v roce 1901 Thomas Alva Edison sestrojil alkalickou baterii, která používala železo jako materiál anody a oxidy niklu jako materiál pro katodu. Malou alkalickou baterii Lew Urry vyvinul v roce 1949. Tato baterie vydržela pět až osm krát déle než její předchůdci. Roku 1960 proběhl návrh první lithium-iontové (Li-ion) baterie v Bellových laboratořích. První prodejnou verzi vyrobila společnost SONY Corporation až v roce 1991. [7]

V dnešní době se stále zdokonalují systémy na bázi lithium-iontových baterií. Zmenšují se jejich rozměry, zvyšuje se počet nabíjecích-vybíjecích cyklů, zlepšuje se stabilita, jejich celková odolnost a mnohé další parametry. Z ekologických a ekonomických důvodů se také zdokonalují koncepty baterií, které neobsahují lithium. Potenciál mají zejména baterie, které kvůli nedostatku a vysoké ceně lithia využívají jiné alkalické kovy, jako je například sodík nebo draslík. [7]



Obrázek 1.1 Uspořádání: (a) Voltova sloupu [8]; (b) Olověné baterie [9]

2. LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE

Lithium-iontové baterie (Li-ion) patří v dnešní době mezi nejčastěji používané baterie ve spotřební elektronice. Poprvé je na trh uvedla společnost SONY Corporation v roce 1991 jako baterii v digitální kameře. Jejich historie ovšem sahá až do 70. let 20. století, kdy byl zahájen jejich vývoj společně s bateriemi sodno-iontovými. Lithiové baterie ovšem vykazovaly mnohem lepší vlastnosti a tak vývoj sodno-iontových baterií téměř zanikl. V této době se komerčně vyráběly lithium-iontové primární články využívající kovové lithium. Tyto jednorázové baterie byly vyráběny pouze jako knoflíkové (Coin-type) a své uplatnění nalézaly zejména v hodinkách a kalkulátorech. V dnešní době, kdy se hojně využívají sekundární články, se s lithium-iontovými bateriemi můžeme setkat nejen v podstatě ve všech přenosných zařízeních jako jsou mobilní telefony, chytré hodinky, svítilny, akumulární nářadí a další, ale dokonce i v hybridních a elektrických automobilech. Své využití nalézají také v záložních zdrojích elektrické energie a to buď pro akumulaci přebytečné energie z obnovitelných zdrojů, nebo jako dočasný náhradní zdroj při výpadku distribuční elektrické sítě. [10]

Tento typ baterií poskytuje relativně vysoké napětí a výbornou elektrickou hustotu na jednotku hmotnosti a objemu. Nejčastěji využívaným materiálem pro výrobu záporných elektrod Li-ion baterií je grafit. Grafit byl jako materiál pro zápornou elektrodu využit již roku 1991 ve výše zmíněné digitální kameře od společnosti SONY Corporation a používá se až do dneška. Li-ion baterie ve srovnání s ostatními typy baterií jako jsou NiMH a NiCd disponují mnoha důležitými výhodami, ale bohužel i výraznými nedostatky. [10]

2.1 Nedostatky lithium-iontových baterií

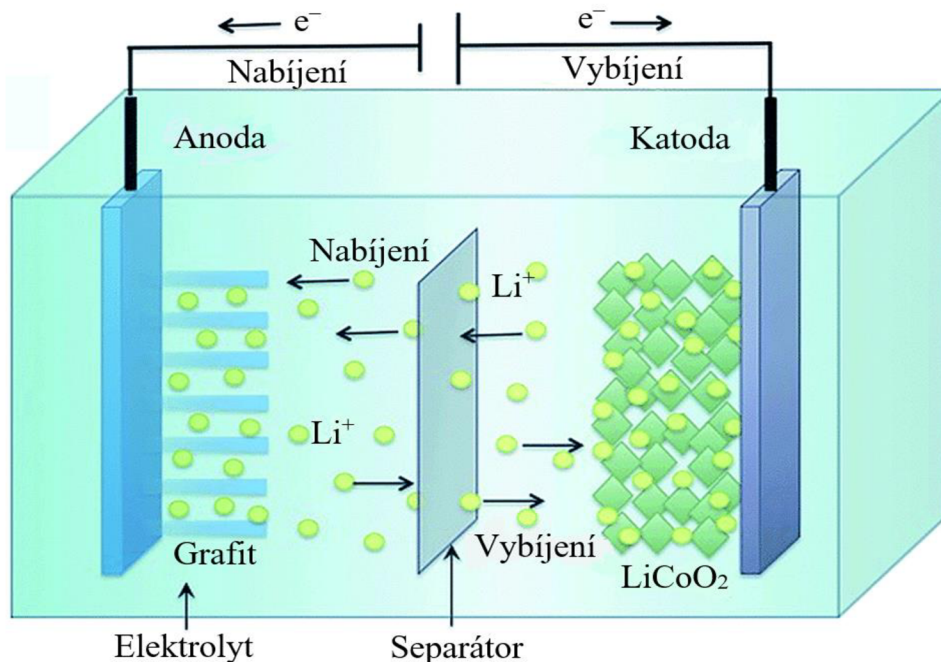
Hlavním nedostatkem je náchylnost Li-ion baterií na přebíjení a podvybíjení. Z tohoto důvodu musí obsahovat dodatečnou řídicí elektroniku, která ovšem zvedá jejich pořizovací cenu. Při vybíjení pod povolenou mez dochází k nenávratnému poškození baterie a tím k výraznému zhoršení parametrů, případně úplnému vypovězení funkce. Dalším nedostatkem je jejich minimální provozní teplota, která je přibližně $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. V porovnání s NiCd, kde je tato minimální provozní teplota až $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. U Li-ion baterií je nízká teplota obecně příčinou výrazného poklesu výkonu, neboť dochází k tuhnutí kapalného elektrolytu a tím ke značnému snížení jeho iontové vodivosti, nízké rychlosti difúze a pomalému přenosu náboje. Zásadním nedostatkem může být také cena samotného lithia, která je v porovnání s ostatními vhodnými materiály pro baterie výrazně vyšší. Případným kandidátem pro nahrazení lithia v sekundárních bateriích je sodík, jehož problematika implementace je náplní této práce. [10]

2.2 Přednosti lithium-iontových baterií

Nejvýznamnější předností Li-ion baterií je jejich vysoké pracovní napětí, které je v případě katodového materiálu LiCoO_2 rovno 3,7 V. Dále nabízí výhodný poměr energie na jednotku hmotnosti a s tím spojenou vysokou hustotu energie a vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů, který při správné hloubce vybíjení a nabíjení dosahuje až řádově tisíců. Důležitým parametrem je také nízké samovybíjení, jelikož při vhodném skladování činí pokles kapacity přibližně 8-10 % za měsíc. Mezi výhodu se řadí také fakt, že není nutné baterie plně nabíjet a následně plně vybíjet, jelikož netrpí paměťovým efektem. Naopak při dlouhodobém skladování Li-ion baterií je vhodné udržovat jejich stav nabití přibližně na poloviční hodnotě, jelikož při minimálním a maximálním nabití jsou nejvíce náchylné k degradaci. [10]

2.3 Základní části lithium-iontových baterií

Li-ion baterie jsou jako většina baterií složeny ze dvou elektrod, záporné (anody) a kladné (katody). Dále z porézního separátoru, elektrolytu a dvou proudových kolektorů, kladného a záporného [11]. Tyto základní konstrukční části Li-ion baterie jsou zobrazeny na obrázku číslo 2.1.



Obrázek 2.1 Zobrazení základních částí a principu lithium-iontových baterií [12]

2.3.1 Záporná elektroda

Záporná elektroda je nejčastěji tvořena materiálem na bázi uhlíku, zejména přírodním nebo syntetickým grafitem. Díky vrstvené struktuře grafitu mohou kladné ionty lithia snadno interkalovat (včleňovat se) a deinterkalovat (vystupovat) do a ze struktury záporné

elektrody. Grafit je detailněji popsán v kapitole 2.5. Dalším materiálem, který je používán pro výrobu záporných elektrod Li-ion baterií je $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, neboli LTO (Lithium Titanate Oxide = oxid titaničitý lithný). Tento materiál disponuje zejména velkou strukturální a teplotní stabilitou. LTO je následně detailněji charakterizován v kapitole 2.6. [11]

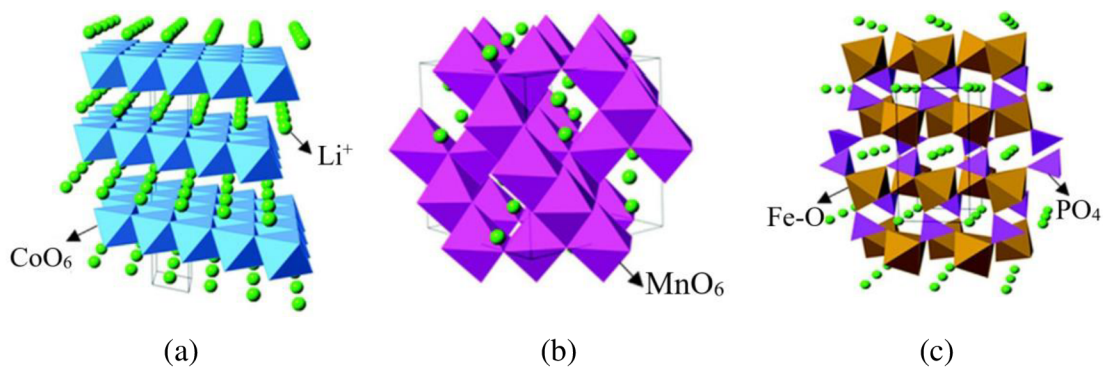
2.3.2 Kladná elektroda

Materiály kladné a záporné elektrody hrají zásadní roli ve vlastnostech a chování celé baterie, jelikož fyzikální a chemické vlastnosti používaných aktivních materiálů přímo určují výsledné vlastnosti baterie. Z tohoto důvodu je jejich návrh nezbytně důležitý a musí být náležitě zkoumán. [12]

Stejně jako záporné elektrody jsou i kladné elektrody Li-ion baterií založeny na interkalačním principu. Tyto interkalační katody fungují jako hostující sítě, které mohou uchovávat hostující ionty, neboli kladné ionty lithia Li^+ . Hostitelskou sítí bývají kovové chalkogenidy, oxidy přechodných kovů nebo polyaniontové sloučeniny. Tyto interkalační sloučeniny lze rozdělit do několika krystalových struktur, jako jsou vrstvené, spinelové, olivínové a tavoritové. V současnosti je ovšem pozornost nejvíce zaměřena na oxidy přechodných kovů a na polyaniontové sloučeniny, a to zejména kvůli jejich vyššímu provoznímu napětí a schopnosti ukládat větší množství energie. Interkalační katody typicky dosahují specifické kapacity $100\text{--}200 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a napětí v rozsahu $3\text{--}5 \text{ V}$ oproti Li/Li^+ . [13]

První a komerčně nejúspěšnější formou vrstvených katod z oxidů přechodných kovů je LiCoO_2 (LCO), který objevil John B. Goodenough. Tento katodový materiál je dodnes hojně využíván ve většině komerčních Li-ion baterií, a to kvůli relativně vysoké specifické kapacitě ($274 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), nízkému samovybití, vysokému napětí ($3,7 \text{ V}$) a dobré cyklovatelnosti. Nevýhodou tohoto materiálu je jeho relativně vysoká cena a také nízká tepelná stabilita, která se projevuje na bezpečnosti výsledné baterie. Struktura tohoto materiálu je uvedena na obrázku číslo 2.2a. Mezi další materiály na bázi přechodných kovů se řadí LiNiO_2 (LNO), který dosahuje podobných parametrů jako LCO, ovšem kvůli absenci kobaltu je jeho cena nižší. Slibným materiálem může být i vrstvený LiMnO_2 (LMO), nebo spinelový LiMn_2O_4 (rovněž LMO), jelikož mangan je ve srovnání s kobaltem i niklem výrazně levnější. Na obrázku číslo 2.2b je struktura LiMn_2O_4 uvedena. [13]

Mezi nejvýznamnějšího zástupce polyaniontových katodových materiálů patří LiFePO_4 (LFP), který se vyznačuje vysokou teplotní stabilitou a vysokou specifickou kapacitou ($170 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Nevýhodou tohoto materiálu může být jeho nižší potenciál, který dosahuje přibližně $3,3 \text{ V}$. Struktura tohoto materiálu je uvedena na obrázku číslo 2.2c. [13]



Obrázek 2.2 Zobrazení struktur kladných elektrod: (a) LiCoO_2 (LCO); (b) LiMn_2O_4 (LMO); (c) LiFePO_4 (LFP) [13]

2.3.3 Proudové kolektory

Záporný proudový kolektor je vytvořen z mědi, jelikož měď dle Beketovy řady kovů dosahuje elektrodového potenciálu $+0,34$ V oproti vodíkové elektrodě. Oproti tomu kladný proudový kolektor je tvořen hliníkem, který dle Beketovy řady kovů dosahuje potenciálu $-1,66$ V oproti vodíkové elektrodě. Záporný proudový kolektor při procesu nabíjení přijímá volné elektrony uvolněné z pozitivního proudového kolektoru. Při vybíjení baterie je funkce kolektorů opačná. Proudové kolektory také zajišťují homogenní rozložení náboje na elektrodách. [11]

2.3.4 Porézní separátor

Porézní separátor umožňuje iontům lithia Li^+ přechod od anody ke katodě a obráceně. Jeho další funkcí je blokování toku volných elektronů uvnitř bateriového článku, čímž zabraňuje vnitřnímu zkratu článku. Tento separátor je nejčastěji tvořen syntetickými pryskyřicemi, jako jsou například polypropylen (PP), polyetylen (PE), polyvinylidenfluorid (PVDF), případně jejich kombinace. Dále mohou být využívány separátory na bázi skelných vláken. Mezi základní parametry porézních separátorů patří jejich nasákavost elektrolytu na jednotku hmotnosti, teplotní odolnost, změna rozměrů při zvýšené teplotě (tzv. smršťivost), iontová vodivost a další. [12]

2.3.5 Elektrolyt

Využívají se nejčastěji látky složené z aprotických solí lithia (LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4), aprotických organických rozpouštědel a různých dalších přísad (retardéry hoření, přísady zvyšující iontovou vodivost, případně polymerní matrice vytvářející gelový elektrolyt v lithium-polymerových bateriích). Mezi často používaná rozpouštědla patří $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ (ethylen karbonát = EC), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (dimethyl karbonát = DMC), $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (propylen karbonát = PC), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (dimethyl formamid = DMF) a další. Výsledný elektrolyt musí disponovat velkou iontovou vodivostí, aby byl zajištěn snadný pohyb iontů lithia od anody ke katodě a obráceně. Elektrolyt pro Li-ion musí být aprotický, tedy použité

substance mohou obsahovat vodík ve své molekule, ale nesmí jej během reakce uvolňovat. Porézni separátor společně s elektrolytem určují bezpečnost výsledné baterie, a proto je nutné i tomuto při návrhu baterií věnovat dostatečnou pozornost. [12]

2.4 Princip funkce lithium-iontových baterií

Jak je uvedeno na obrázku číslo 2.1, tak princip fungování Li-ion baterií spočívá v opakovaném přenosu lithných iontů mezi anodou a katodou, tedy na schopnosti elektrodoých materiálů přijímat a uvolňovat nabité ionty do a ze své struktury (interkalační a deinterkalační princip). V porovnání například s olověnými bateriemi tedy během nabíjení a vybíjení nedochází k chemickým reakcím mezi elektrodami a elektrolytem, ale pouze k přenosu lithných iontů mezi elektrodami. [12]

Při vybíjení baterie elektrolyt přenáší přes porézni separátor kladně nabité ionty lithia uvolněné ze záporné elektrody (anody) směrem ke kladné elektrodě (katodě) [12]. Pohybem těchto iontů vznikají v anodě volné elektrony, které zapříčiní vznik náboje na kladném proudovém kolektoru. Vzniklý elektrický proud protéká z kladného proudového kolektoru přes napájené zařízení do záporného proudového kolektoru. Naopak při nabíjení baterie je proces opačný. Ionty lithia jsou uvolňovány kladnou elektrodou a elektrolytem jsou přes porézni separátor přeneseny zpět do struktury záporné elektrody. Současně jsou pro vyrovnání náboje na obou stranách dodávány elektrony z nabíjecího zařízení do záporné elektrody. [14]

Kromě mechanismů vstupu a výstupu iontů lithia do a ze struktur elektrod jsou přítomny ještě další mechanismy, které značným způsobem ovlivňují celkový výkon baterie. Mezi parametry, které určují výkon baterie, patří zejména reverzibilní (nevratná) kapacita, proudová zatížitelnost a Coulombická účinnost. Zásadní vliv na tyto vlastnosti má tvorba vrstvy pevné elektrolytové mezifáze, nebo též rozhraní (SEI = Solid Electrolyte Interphase/Interface), která se vytváří při prvním nabíjecím a vybíjecím cyklu v důsledku interakce mezi tuhým materiálem elektrod a kapalným elektrolytem. Tato vrstva je v principu nezbytná, jelikož napomáhá pohybu lithných iontů a zároveň zabraňuje kontaktu mezi elektrolytem a rozpouštědly obsaženými v elektrodoých materiálech. Formování této vrstvy tedy nevratně spotřebovává určité množství lithia a zvyšuje tak celkovou nevratnou kapacitu. Z tohoto důvodu je nutné s formováním SEI počítat již při návrhu baterie. [12]

2.5 Anody na bázi uhlíku

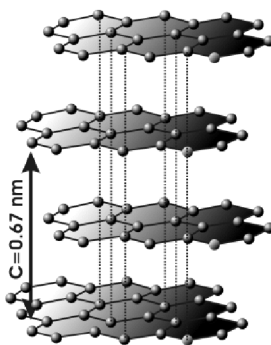
Záporné elektrody na bázi uhlíku umožnily značný rozvoj komerčních Li-ion baterií. Komerční uhlíkové anody lze rozdělit na grafitové uhlíky a na tvrdé uhlíky. Tvrdý uhlík má malá grafitická zrna s neuspořádanou orientací a jsou mnohem méně náchylné k exfoliaci od proudového kolektoru. Oproti tomu grafitové uhlíky mají grafitová zrna velká a mohou dosahovat větší teoretické kapacity. Tento typ ovšem během lithiace

podléhá mechanickému namáhání vlivem objemové změny během přijímání Li^+ , což vede k poškození SEI vrstvy a tím ke ztrátě kapacity vlivem její regenerace. [13]

Grafit jako takový je jednou ze dvou přírodně se vyskytujících krystalických forem uhlíku, tou druhou je diamant. Grafit je měkký šedavě černý minerál s kovovým leskem. Grafit je také výborným vodičem tepla a elektřiny a je relativně inertní, jelikož není ovlivněn většinou chemikálií. Své vlastnosti si je schopen udržet i při extrémních teplotách vyšších než $3\,500\text{ }^\circ\text{C}$. [15]

Grafit je tvořen z vrstev atomů uhlíku, které jsou propojeny do šestiúhelníkové krystalové mříže. To znamená, že ke každému uhlíku jsou pomocí kovalentní vazby připojeny další tři atomy uhlíku. Jednu tuto vrstvu, složenou z šestiúhelníků, je možné označit jako grafen (2D struktura). Stohovací vzor jednotlivých vrstev je ABAB, což znamená, že každá vrstva odděluje dvě identicky orientované vrstvy, jak je zobrazeno na obrázku 2.3. Meziatomová vzdálenost (uhlík-uhlík) v jednom šestiúhelníku je $0,142\text{ nm}$, vzdálenost mezi jednotlivými grafenovými vrstvami je $0,337\text{ nm}$ (vzdálenost mezi identicky orientovanými vrstvami je $0,674\text{ nm}$). Vyskytuje se ještě další forma grafitu, která má stohovací vzor ABCABC, tedy že každá čtvrtá vrstva je identicky orientována. Tato forma není ovšem v přírodě příliš častá. Vazba mezi jednotlivými vrstvami je pomocí van der Waalsových sil, tudíž není zdaleka tak pevná jako vazba mezi atomy uhlíku v šestiúhelníku a má tak zásadní vliv na mechanické vlastnosti grafitu, zejména pak na jeho štěpnost. [16]

Elektrochemická aktivita uhlíkatých elektrod je dána možností interkalace Li^+ mezi grafenové roviny, které disponují 2D mechanickou stabilitou, elektrickou vodivostí a možností transportu iontů Li^+ . Mezi grafenové vrstvy je možné uložit jeden iont Li^+ na 6 atomů uhlíku, čímž vzniká sloučenina LiC_6 . Grafit jakožto anodový materiál tedy disponuje nízkou cenou, velkou dostupností, nízkým delithiačním potenciálem oproti lithiu, vysokou difuzivitou Li^+ (10^{-11} - $10^{-7}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), vysokou elektrickou vodivostí a relativně malou objemovou změnou během lithiace a delithiace (do 10 %). Gravimetrická kapacita uhlíkových elektrod je větší než u většiny katodových materiálů (tvrdý uhlík dosahuje až $372\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), ovšem volumetrická (objemová) kapacita komerčních grafitových elektrod je menší (330 - $430\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$). [13]



Obrázek 2.3 Vyobrazení struktury grafitu se vzorem ABAB [17]

Rozlišujeme dva základní typy grafitu a to přírodní a syntetický. Syntetický grafit má ale mnohem horší vlastnosti než přírodní. Vlastnosti syntetického grafitu je možné složitým výrobním procesem přiblížit tomu přírodnímu, ovšem tento proces je velmi nákladný. V přírodě se grafit vyskytuje ve třech základních formách, a to jako mikrokrytalický, vločkový nebo žilní. [15]

Mikrokrytalický grafit

Mikrokrytalický (amorfní) grafit je nejméně cennou, ale zato nejhojnější formou grafitu a tvoří přibližně 60 % grafitového trhu. V porovnání s ostatními formami přírodního grafitu obsahuje mnohem více popela a přibližně 70-75 % uhlíku. Je používán převážně pro výrobu maziv, oceli a těsnění. [15]

Vločkový grafit

Vločkový grafit (flake graphite) je neznámější přírodní formou grafitu a tvoří přibližně 40 % grafitového trhu. Tato forma grafitu obsahuje 80-98 % grafitového uhlíku. Vločkový grafit má výrazně šupinatou morfologii, která se projevuje jako diskrétní vločky o velikostech v řádech mikronů až do 2-3 metrů. Tato velikost vločky je velmi důležitým obchodním hlediskem, jelikož z velké vločky lze vyrobit vločky malé, ale obráceně to možné není. [15]

Žilní grafit

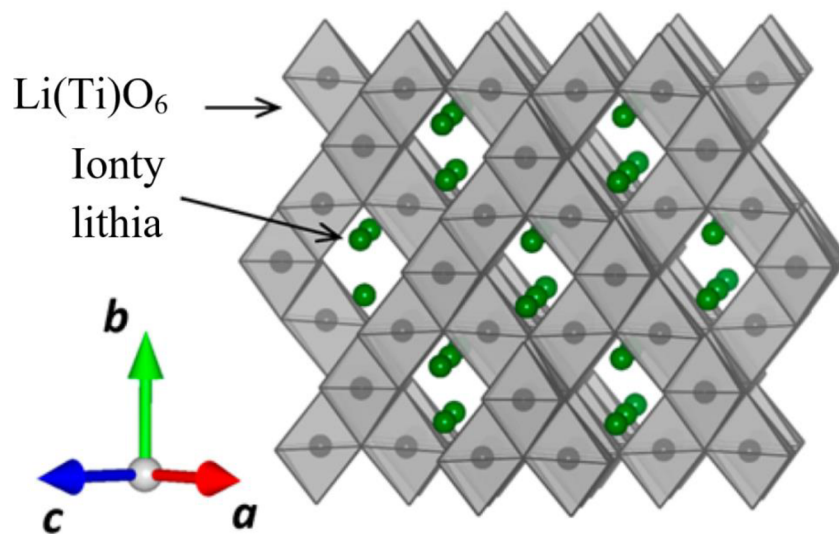
Žilní grafit (vein/lump graphite) je nejvzácnější a nejcennější formou přírodního grafitu. V této formě je největší zastoupení krystalické struktury a má tedy ze všech forem největší čistotu. Právě kvůli této vysoké čistotě je žilní grafit velmi cenný, jelikož vyšší stupeň čistoty znamená menší náklady na další zpracování jako je mletí a rafinace. [15]

2.6 Oxid titaničitý lithný

Oxid titaničitý lithný, neboli $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (dále jen LTO) patří mezi elektrodové materiály pro záporné elektrody na bázi titanu. Tento anodový materiál disponuje dobrou tepelnou stabilitou, velkou rychlostí difúze, relativně velkou objemovou kapacitou a minimální změnou objemu během lithiace/delithiace (0,20 %). Díky těmto vlastnostem dosahuje dlouhé životnosti i pro vysoko výkonové aplikace. Nevýhodou tohoto materiálu může být vyšší cena titanu, nižší napětí a nižší teoretická kapacita (gravimetrická 175 mA.h.g^{-1} a volumetrická 600 mA.h.cm^{-3}). [13]

Nejčastěji je studován jeho spinelový typ $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. Tato struktura je klasifikována jako kationem řízená fáze kamenné soli, kde jedna čtvrtina iontů lithia a všechny ionty titanu jsou umístěny v osmistěnu. Tyto osmistěny jsou spojeny přes jejich hrany a vytváří tak trojrozměrnou čtyřstrannou tunelovou strukturu. Zbylé ionty lithia jsou umístěny v těchto vzniklých tunelech. Vyobrazení této struktury je uvedeno na obrázku číslo 2.4. [18]

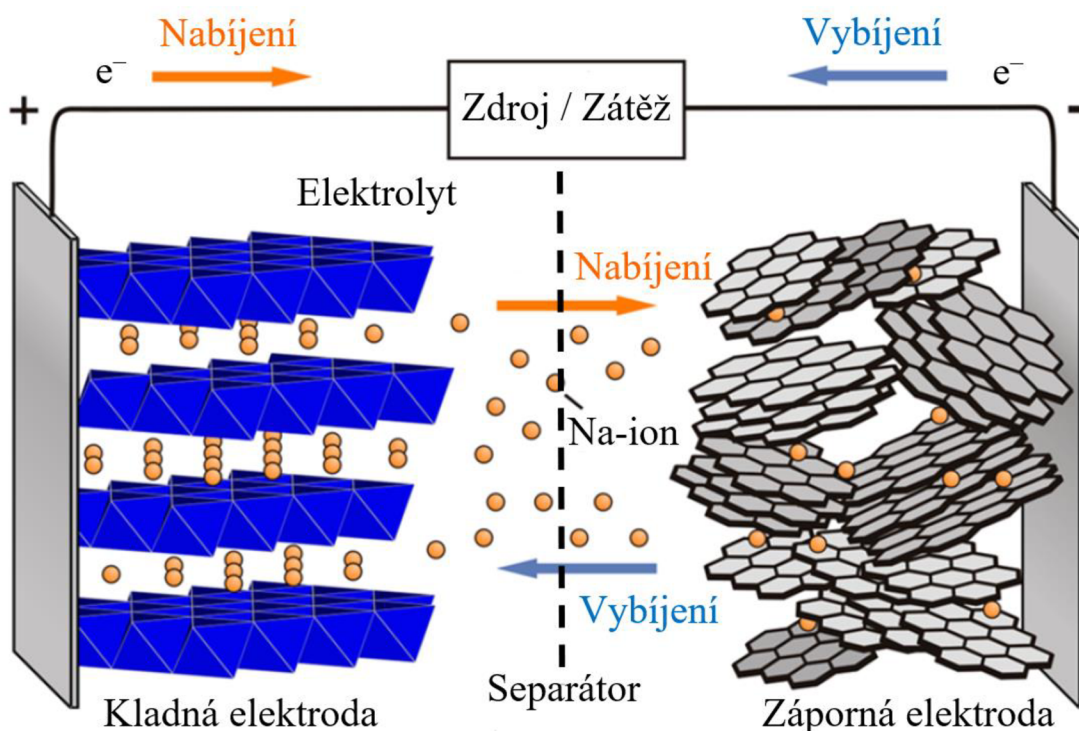
Při elektrochemické interkalaci kladných iontů lithia do struktury LTO dochází k migraci těchto kladných iontů ze čtyřstranného tunelu do sousední osmistěnné struktury a vytváří tak $\text{Li}_2[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. Tento proces je doprovázen redukcí iontů titanu z Ti(IV) na Ti(III). Nejzajímavějším znakem této struktury je zachování téměř stejného objemu struktury i po vložení iontů lithia, což je označováno jako elektrodový materiál s tzv. nulovým napětím (anglicky zero-strain). Tento znak je v elektrodových materiálech velmi výhodný zejména pro dlouhodobé cyklování. Kromě toho je potenciál $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ roven 1,55 V oproti redoxnímu páru Li/Li^+ . V této struktuře tedy nedochází k rozkladu elektrolytu, k pokovování lithiem a tím pádem ani k dendritickému růstu. Nevýhodou tohoto materiálu je nižší hustota energie než u uhlíkatých materiálů. [18]



Obrázek 2.4 Vyobrazení struktury LTO [18]

3. SODNO-IONTOVÉ BATERIE

Sodno-iontové baterie (Na-ion) byly vyvíjeny již v 70. a 80. letech 20. století současně s bateriemi Li-ion. Výzkum Na-ion baterií byl však kvůli nižší kapacitě a složitějším technologickým postupům téměř přerušen. Při současném stavu využívání baterií se kvůli velké dostupnosti a relativně nízké ceně sodíku oproti lithiu vracíme zpět k výzkumu Na-ion baterií, který vychází z poznatků a znalostí výzkumu baterií Li-ion. Operační princip Na-ion baterií společně s jejich základními částmi je tedy velmi podobný jako u baterií Li-ion. Zobrazení konstrukce a základního operačního principu Na-ion baterie je zobrazeno na obrázku 3.1. [19]



Obrázek 3.1 Konstrukce a operační princip sodno-iontových baterií [18]

3.1 Potenciální využití

V dnešní době neustále roste poptávka po pokročilých technologiích ke skladování elektrické energie, a to v rámci podpory trvale udržitelného rozvoje, k jehož docílení je třeba zvýšit využívání energie z obnovitelných zdrojů energie, jako jsou fotovoltaické panely, větrné elektrárny a další. Některé společnosti již vyvinuly stacionární úložiště založené na Li-ion bateriích, které dosahují kapacit až řádově megawatthodin (MWh). Tyto úložiště jsou ovšem velmi nákladná a pro jejich výstavbu je nutné velké množství materiálů, zejména lithia, kobaltu a manganu. Dalším důvodem je i neustále se rozvíjející elektromobilita, která vede ke stále většímu využívání Li-ion baterií, jelikož disponují

relativně velkou volumetrickou a gravimetrickou hustotou energie a jsou kompatibilní s rychlým nabíjením a vybíjením. Relativní množství lithia v zemské kůře dosahuje přibližně 20 ppm (0,002 %). Oproti tomu zastoupení sodíku v zemské kůře dosahuje přibližně 23 600 ppm (2,36 %), což je přibližně o tři řády více než lithia. Z tohoto důvodu se jeví Na-ion baterie jako potenciální náhrada Li-ion baterií zejména ve stacionárních úložištích elektrické energie, čímž by došlo k ušetření lithia na aplikace, kde je jejich vlastností potřeba. [18]

3.2 Charakteristické vlastnosti sodíku

Průměrný obsah sodíku v zemské kůře činí 2,36 %, což z něho dělá čtvrtý nejrozšířenější kov a šestý nejrozšířenější prvek na Zemi. Dále má své zastoupení v mořské vodě, kde je obsažen v množství 1,06 %, a tudíž se významně podílí i na složení hydrosféry. Z těchto důvodů disponuje nízkou cenou oproti lithiu a je tak velmi vhodný pro výzkum baterií. Jeho latinský název je Natrium, z čehož je odvozena jeho chemická značka Na. Patří do první skupiny periodické tabulky prvků a čímž se řadí mezi alkalické kovy. Do této skupiny patří také lithium (Li), draslík (K), rubidium (Rb), cesium (Cs) a francium (Fr). Na vzduchu je sodík velmi nestálý a pokrývá se vrstvou hydroxidu sodného (NaOH). Jako všechny alkalické kovy je sodík vysoce reaktivní a snadno se slučuje s řadou ostatních prvků. Také proto se sodík v přírodě vyskytuje pouze ve formě chemických sloučenin. Protonové číslo sodíku je 11, relativní atomová hmotnost činí $22,98977 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a jeho hustota je $0,971 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Teplota tání je $97,81 \text{ }^\circ\text{C}$, bod varu nastane při $882,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Elektrická vodivost je $2,01\cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, tepelná vodivost je $142 \text{ W}\cdot\text{mK}^{-1}$. Velikost jeho atomového poloměru činí 190 pm. [20]

Nevýhodou sodíku pro přípravu elektrod jsou jeho větší rozměry a větší hmotnost ve srovnání s lithiem. Standardní elektrodový potenciál sodíku vůči vodíkové elektrodě (dle Beketovy řady kovů) je $-2,71 \text{ E}^\circ\cdot\text{V}^{-1}$ u lithia je tento potenciál $-3,04 \text{ E}^\circ\cdot\text{V}^{-1}$ (rozdíl $0,33 \text{ E}^\circ\cdot\text{V}^{-1}$). Kvůli větší váze je i teoretická kapacita sodíku oproti lithiu významně nižší. Teoretická kapacita u lithia je $3\ 829 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, u sodíku pouze $1\ 165 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Hlavním důvodem pro využívání sodíku je tedy jeho hojnost v zemské kůře a s tím spojená i jeho relativně nízká cena, která je přibližně $20\times$ menší než u lithia. Porovnání vybraných vlastností sodíku s vybranými vlastnostmi lithia je uvedeno v tabulce 3.1. [20; 21]

Tabulka 3.1 Porovnání vybraných vlastností sodíku [20] s vlastnostmi lithia [21]

Vlastnost/údaj	Sodík	Lithium	Jednotky
Chemická značka	Na	Li	-
Protonové číslo	11	3	-
Perioda	3	2	-
Relativní atomová hmotnost	22,98977	6,941	g.mol ⁻¹
Atomový poloměr	190	167	pm
Iontový poloměr	102	76	pm
Elektronegativita	0,93	0,98	-
Elektrodotový potenciál (proti SHE ⁽¹⁾)	-2,71	-3,04	E°V ⁻¹
Elektronová konfigurace	[Ne]3s1	[He]2s1	-
Hustota	0,971	0,534	g.cm ⁻³
Teplota tání	97,81	180,54	°C
Teplota varu	882,9	1 342	°C
Tepelná vodivost	142	84,8	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Elektrická vodivost	2,01.10 ⁷	1,17.10 ⁷	S.m ⁻¹
Teoretická kapacita	1 165	3 829	mA.h.g ⁻¹
Cena za tunu	3 870 ⁽²⁾	72 420 ⁽³⁾	US\$

⁽¹⁾SHE = Standard Hydrogen Electrode = Standardní vodíková elektroda

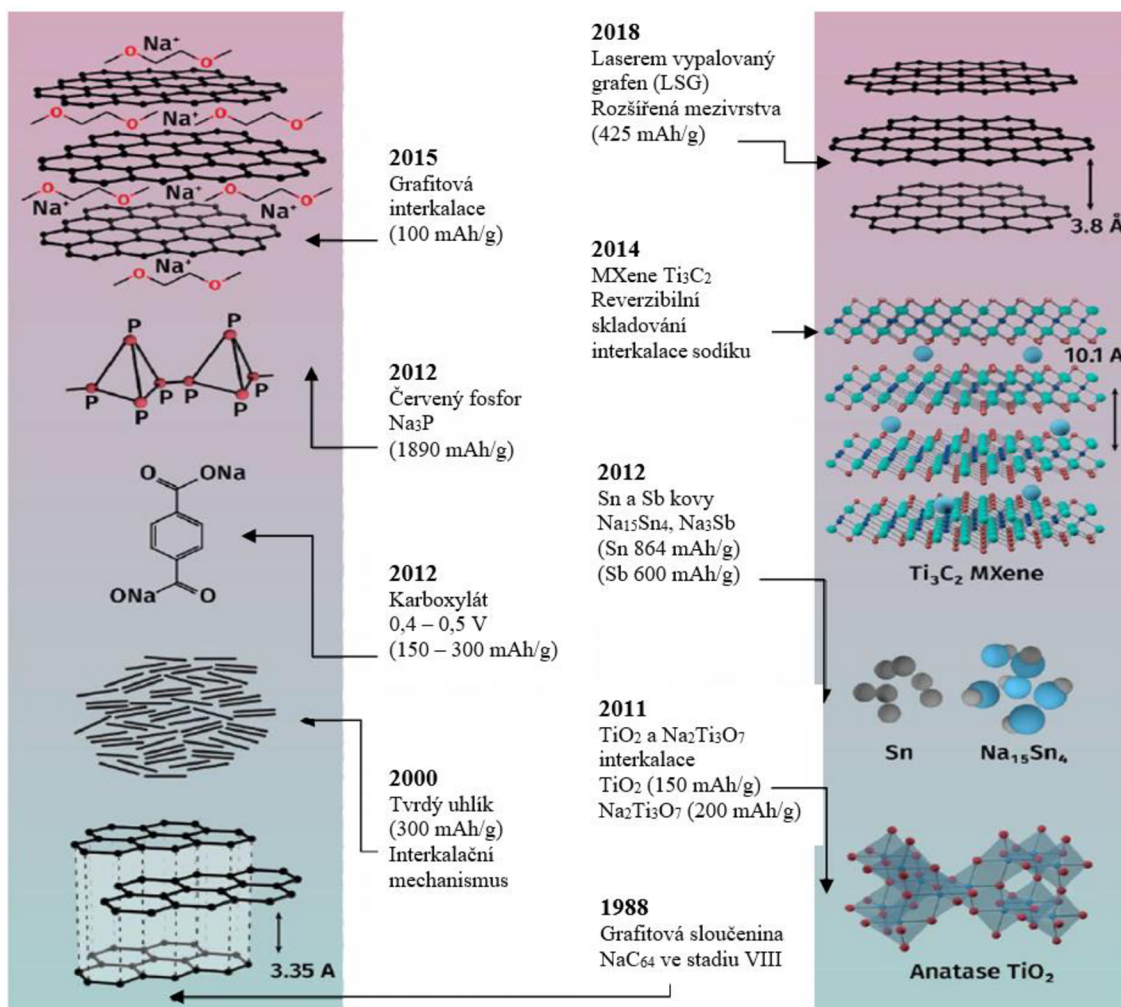
⁽²⁾Cena ke dni 23.04.2022 uvedená na www.metal.com. Dostupné z: <https://www.metal.com/Other-Minor-Metals/201102250465>

⁽³⁾Cena ke dni 23.04.2022 uvedená na www.metal.com. Dostupné z: <https://www.metal.com/Chemical-Compound/201102250059>

3.3 Materiály pro záporné elektrody sodno-iontových baterií a jejich vývoj

Vzhledem k výhodám sodíku ve srovnání s lithiem je zde velká snaha pro vývoj nákladově efektivních Na-ion baterií pro ukládání energie získané z obnovitelných zdrojů jako je větrná a solární energie. U Li-ion baterií je použit měděný proudový kolektor, který v případě Na-ion baterií lze nahradit kolektorem vyrobeným z hliníku, jelikož sodík nevytváří s hliníkem slitiny. Potenciál redoxního páru Na/Na⁺ (-2,71 V) je pouze o 330 mV vyšší než u redoxního páru Li/Li⁺ (-3,04 V), což umožňuje potenciální rozvoj „vysokonapěťových“ Na-ion baterií. Iontový poloměr u sodíku je 1,02 Å, což je mnohem více než 0,76 Å u lithia. Z tohoto důvodu je velmi obtížné najít vhodný krystalický materiál, který by přijal sodík a zároveň vykazoval dostatečnou kapacitu a dobrou stabilitu při cyklování. [22]

Cílem při zkoumání anodových materiálů je docílení vysoké kapacity, vysoké cyklické stability, vysoké počáteční Columbické účinnosti (ICE = Initial Coulombic Efficiency), dostatečně nízký nabíjecí/vybíjecí potenciál a omezení růstu sodných dendritů. Samotný kovový sodík má vysokou teoretickou kapacitu ($1\,165\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). I přes relativně vysokou teoretickou kapacitu způsobuje problém s tuhým elektrolytovou mezifází (SEI) a růst sodných dendritů nízkou energetickou hustotu záporných elektrod. Během posledních desetiletí dosáhly anodové materiály pro Na-ion baterie významného pokroku. Klíčové milníky jsou uvedeny na obrázku 3.2. [22]



Obrázek 3.2 Klíčové milníky ve vývoji materiálů pro záporné elektrody sodno-iontových baterií [22]

Grafit jakožto úspěšný anodový materiál, pro Li-ion baterie má teoretickou kapacitu $372\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. V roce 1988 bylo ovšem zjištěno, že grafit společně s ionty sodíku může vytvořit pouze sloučeninu NaC_{64} , což vede k nízké energetické hustotě a tím i k nízké teoretické kapacitě. Dále bylo v roce 2001 prokázáno, že grafit pro Na-ion baterie poskytuje pouze kapacitu $35\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Tento neuspokojivý výsledek spustil výzkum

negrafitových uhlíkových materiálů a dalších legujících a konverzních anodových materiálů. Později se však ukázalo, že využitím tvrdého uhlíku s mnohem větší mezivrstvou mezerou k tvorbě anody lze dosáhnout kapacity až 300 mA.h.g^{-1} . Od této doby až do roku 2010 bylo jen několik prací zaměřeno na anody tvořené tvrdým uhlíkem. Byly ovšem zkoumány i další uhlíkaté materiály pro záporné elektrody, jako je měkký uhlík a materiály na bázi grafenu. Tyto materiály dosahovaly kapacit v rozmezí od 200 mA.h.g^{-1} až po 500 mA.h.g^{-1} . V roce 2011 byla demonstrována amorfní TiO_2 nanotrubičky jako relativně účinná záporná elektroda pro Na-ion baterie s teoretickou kapacitou přibližně 150 mA.h.g^{-1} . V roce 2012 byly použity cín (teoretická kapacita 847 mA.h.g^{-1}) a antimon (teoretická kapacita 660 mA.h.g^{-1}) jako materiály pro anody. Později v roce 2012 byl použit červený fosfor, který má vysokou reverzibilní kapacitu 1890 mA.h.g^{-1} . Tyto záporné elektrody vykazovaly vysoké kapacity, navzdory nižší stabilitě cyklů. Experimentálně a výpočetně byl v roce 2014 prozkoumán Ti_3C_2 , který vykazoval kapacitu 100 mA.h.g^{-1} . Poté v roce 2015 byla realizována grafitová záporná elektroda ponořením do elektrolytu na bázi etheru, kde rozpouštědlo a ionty sodíku společně interkalují do struktury grafitu. Posledním průlomovým objevem bylo v roce 2018 objevení laserem popsaného grafenu (LSG = Laser Scribed Graphene) odvozeného od polyamidu s obsahem dusíku ve výši 13 % a mezivrstvou mezerou $3,8 \text{ \AA}$. Tento elektrodový materiál vykazoval kapacitu 425 mA.h.g^{-1} . Za povšimnutí stojí zejména fakt, že grafitová sloučenina použitá v roce 1988 je svými vlastnostmi velmi obdobná, jako struktura laserem vypalovaného grafitu použitá v roce 2018. Zásadní rozdíl je pouze ve vzdálenosti grafenových vrstev, která byla kvůli zajištění lepší interkalace iontů sodíku zvětšena přibližně o $0,45 \text{ \AA}$, tedy o 45 pm . [22]

Jelikož potenciál elektrod je velmi nízký, obecně v rozmezí od 0 do 1 V, oproti rozmezí od -3 V do -2 V pro redoxní pár Na/Na^+ , je rozklad elektrolytu na záporné elektrodě velmi závažným problémem z hlediska dlouhé životnosti. Výběr pojiv, aditiv a samotného elektrolytu má proto velmi významný dopad na elektrochemické chování záporných elektrod, zejména na tvorbu povrchových pasivačních vrstev (SEI). Jednou z možností odstranění těchto problémů je konstrukce Na-ion baterií bez využití kovového sodíku. [18]

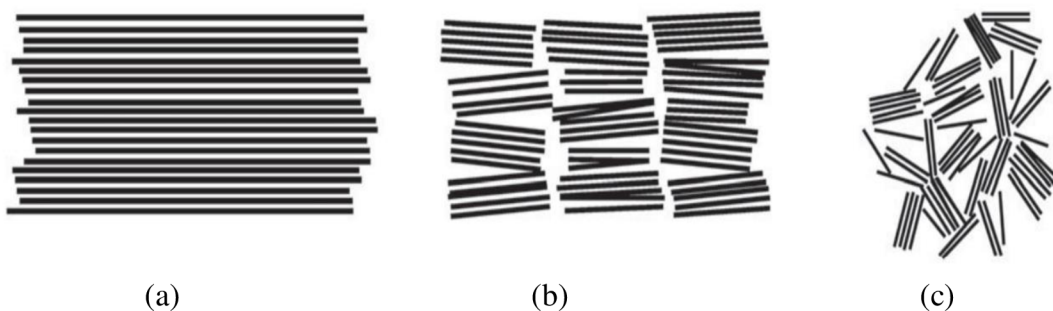
3.4 Elektrodové materiály na bázi uhlíku

Pro Li-ion baterie je široce využíván grafit jako materiál pro záporné elektrody, který ve srovnání s ostatními uhlíkatými materiály disponuje vysokou gravimetrickou a volumetrickou kapacitou. Jak již bylo zmíněno, grafitové elektrody vykazují reverzibilní kapacitu větší než 360 mA.h.g^{-1} . Tato kapacita je srovnatelná s teoretickou kapacitou, která dosahuje hodnoty 372 mA.h.g^{-1} . Elektrochemickou redukcí jsou kladné ionty lithia vloženy do Van der Waalsovy mezery mezi grafenovými vrstvami čímž vznikne lithium-grafitová interkalační sloučenina (GIC = Li-graphite Intercalation Compound). Na konci tohoto procesu jsou všechny vrstvy grafitu zaplněny a společně

s lithiem tvoří LiC_6 . V případě vkládání iontů sodíku do grafitu ale nastává problém, jelikož grafit je méně elektrochemicky aktivní než sodík. Z tohoto důvodu i při zahřívání uhlíku společně se sodíkem v heliové nebo vakuové atmosféře dojde pouze k malému vniku iontů sodíku do struktury grafitu. Výsledkem této reakce je tvorba NaC_{64} , z čehož plyne, že interkalace iontů sodíku do struktury grafitu je o poznání menší než v případě lithia. [23]

Nižší krystalické uhlíky, jako je měkký a tvrdý uhlík, vykazují mnohem větší elektrochemickou aktivitu. Měkký uhlík je obecně tvořen z narušené struktury, která po karbonizaci při teplotě 600-700 °C poskytuje větší reverzibilní kapacitu než grafit používaný v Li-ion bateriích. I přes tuto vysokou kapacitu byla pozorována velká nevratná kapacita způsobená rozkladem elektrolytu na povrchu měkkého uhlíku. [18]

Tvrdý uhlík má velmi podobnou strukturu jako uhlík měkký. Podrobná struktura obou typů uhlíku je však velmi diskutována, jelikož se mění podle podmínek syntézy, jako je zdroj uhlíku a teplota karbonizace. Ve všech případech je ale složena ze dvou uhlíkových vrstev a mikropórů vytvořených mezi narušenými vrstvami uhlíku. Podrobné struktury, velikost domén, fragmenty uhlíkových vrstev a mikropóry v tvrdém uhlíku velmi závisí také na podmínkách karbonizace. V některých případech reverzibilní kapacita tvrdého uhlíku přesahuje teoretickou kapacitu grafitu. Záporné elektrody vytvořené z tvrdého uhlíku dosahují přibližně 300 mA.h.g⁻¹ reverzibilní kapacity v sodíkových člancích. Na rozdíl od grafitu je možné do struktury tvrdého uhlíku vložit mnohem větší množství iontů sodíku. Rozdíly ve struktuře grafitu, měkkého uhlíku a tvrdého uhlíku jsou zobrazeny na obrázku číslo 3.3. [23]



Obrázek 3.3 Vyobrazení struktury: (a) grafitu; (b) měkkého uhlíku; (c) tvrdého uhlíku [24]

3.4.1 Problematika elektrolytů u materiálů na bázi uhlíku

Zvýšení hustoty energie, výkonu elektrody a zlepšení celkové doby životnosti elektrod na bázi uhlíku lze docílit použitím lepšího elektrolytu. V případě Li-ion baterií byly dosud testovány různé elektrolyty, jako je organický elektrolytový roztok, elektrolyt na bázi pevného polymeru, gelový elektrolytový roztok na bázi polymeru, roztavená sůl s iontovou kapalinou, vodný roztok a další. Jedním z nejúspěšnějších elektrolytových médií je organický elektrolyt na bázi polárních rozpouštědel esterů uhličitanu, kde se lithiové soli rozpustí s malými podíly funkčních přísad. Tento elektrolyt disponuje

širokým potenciálovým oknem, vysokou iontovou vodivostí, dobrou teplotní odolností a nízkou toxicitou. Z těchto důvodů se předpokládá, že roztok na bázi uhličitanového esteru obsahující sodné soli je jedním z nejvhodnějších elektrolytových médií pro aplikace na Na-ion baterie. [18]

3.4.2 Problematika pojiva u materiálů na bázi uhlíku

Neopomenutelný vliv na celkový výkon elektrod má také výběr pojiva. Již od roku 1991, kdy se Li-ion baterie staly komerčně dostupnými, je široce používán polyvinylidenfluorid (PVDF) jako pojivo k vytvoření elektrodové vrstvy z práškových elektrodových materiálů na kovové fólii a to díky své dobré dlouhodobé chemické a elektrochemické stabilitě. Tento polymer je ovšem relativně nákladný a vyžaduje použití organických těkavých rozpouštědel, jako je N-methylpyrrolidinone (NMP), pro výrobu kašovitě pasty, která je při zpracování toxická. Oproti tomu ve vodě rozpustná pojiva, jako je sodná sůl karboxymethylosy (CMC), poskytují ekologickou a nákladově efektivní výrobu baterií. Dále pojivo CMC účinně zlepšuje elektrodový výkon Na-ion baterií s elektrodou na bázi tvrdého uhlíku, kvůli tvorbě jednotné pasivační vrstvy na povrchu částic uhlíku. [23]

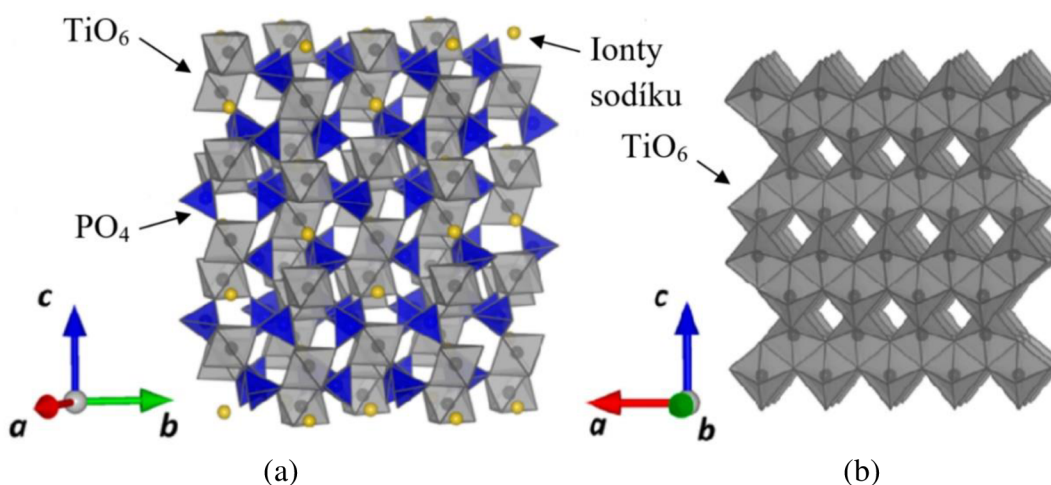
Výše bylo uvedeno, že rozpouštědla, elektrolytové soli, aditiva a pojiva velmi ovlivňují elektrodový výkon tvrdého uhlíku, případně i dalších elektrodových materiálů. Tyto rozdíly ve výkonu pochází z rozkladu elektrolytů a s tím spojené tvorby povrchového filmu, ideálně pasivačního. Pasivace hraje velkou roli při realizaci stabilních cyklů elektrodového materiálu s vysokou reverzibilitou. V současné době existuje mnoho poznatků o pasivaci pro záporné elektrody v Li-ion bateriích, již zmiňované pevné elektrolytové mezifázi (SEI). Vytvořením tenké stabilní vrstvy na povrchu materiálů na bázi uhlíku dojde k potlačení dalšího rozkladu elektrolytu. U alkalických kovů a kovů alkalických zemin je jejich povrch vždy pokryt touto povrchovou vrstvou. SEI má dvě základní funkce: 1) chránit přímý a volný kontakt mezi elektrodou a roztokem, 2) zajistit, aby elektrony neprocházely mezifází, a ta zůstala čistým kationovým vodičem. Hlavním problémem je ovšem neúplná pasivace povrchu ušlechtilých kovů a rozpouštění samotné pasivační vrstvy v sodíkovém systému. Rozpustnost elektrochemických produktů elektrolytů na bázi uhličitanových esterů je v sodíkovém systému mnohem větší než v systému lithiovém. To znamená, že sodík a uhlík s vloženými ionty sodíku trpí korozí, neboli chemickou oxidací, v důsledku nedostatečné pasivace, a tím pádem je elektrochemická reverzibilita mnohem menší než u lithia. [23]

3.5 Elektrodové materiály na bázi titanu

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

Sloučeniny na bázi titanu, zejména oxidy titanu jako například TiO_2 nebo lithiový titaničitan typu spinel ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$), neboli LTO, byly velmi intenzivně studovány jako potenciální anodový materiál pro Li-ion baterie. Oproti tomu pro sodík byly nalezeny pouze dva druhy materiálů na bázi titanu, které jsou vhodné pro využití v Na-ion bateriích. Jedním z těchto materiálů je $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ typu „nasicon“, který vykazuje velkou iontovou vodivost. Tento materiál je vyobrazen na obrázku 3.4(a), kde ionty sodíku jsou znázorněny žlutou kuličkou, TiO_6 pravidelným šedým osmistěnem a PO_4 pravidelným modrým čtyřstěnem. Druhým objeveným materiálem je TiS_2 (disulfid titanu). [23]

Nejznámější a v přírodě se vyskytující modifikací oxidu titaničitého je anatas oxidu titaničitého. Jedná se o čtverečný minerál, který je charakteristický protažením jednotlivých krystalů. Struktura této modifikace je zobrazena na obrázku 3.4(b). Anatas TiO_2 dokáže reverzibilně ukládat přibližně 0,5 mol lithiových iontů na vzorec. I přes skutečnost, že difúzní bariéra pro ionty sodíku i lithia je podobně malá, anatas o rozměrech v řádech mikrometrů je elektrochemicky neaktivní pro sodíkové ionty. Zkrácením migrační délky pro interkalaci iontů sodíku do struktury anatasu byla dosažena reverzibilní kapacita více než $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, což odpovídá přibližně vložení 0,5 mol sodíku na vzorec, tedy stejně jako u lithia. V rozmezí od 0 do 2,0 V (vztaženo k redoxnímu páru Na/Na^+) i přes velkou plochu anatasu dochází k nízké Columbické účinnosti v počátečním cyklu, která dosahuje hodnoty přibližně 42 %. [23]

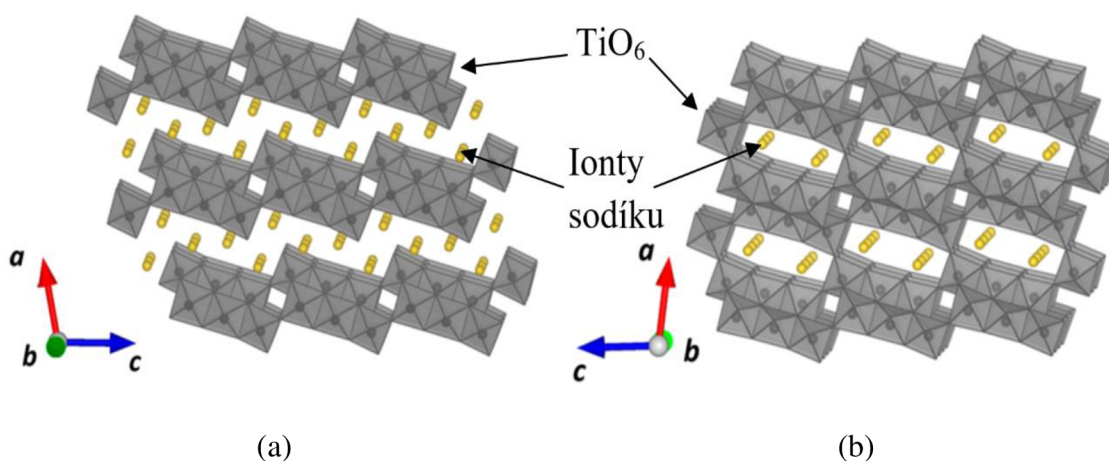


Obrázek 3.4 Vyobrazení struktury: (a) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$; (b) TiO_2 – Anatas [23]

3.5.1 Sodné titanáty

Nedílnou součástí materiálů na bázi titanu jsou sodné titanáty. Všechny tyto sloučeniny jsou tvořeny oxidy sodíku (Na_2O) společně s oxidem titaničitým (TiO_2). Jako hostitelský materiál pro interkalaci sodíkových iontů byl převážně studován kompozit se základním vzorcem $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$. Po dosazení za $n = 3$ dostaneme $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Disodium trititanate = Sodium Metatitanate = metatitanát sodný), který je detailně zobrazen na obrázku 3.5(a). Základní jednotka je složena z dvourozměrných plátů $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$, které jsou tvořeny spojením hran osmistěnu TiO_6 . Mezi tyto dvě vrstvy jsou umístěny ionty sodíku. Tento materiál má schopnost reverzibilně pojmout dva ionty sodíku Na^+ na jednotku vzorce, což odpovídá 0,67 dílům sodíku na díl titanu s kapacitou přibližně $200 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ při napěťové hladině (plateau) kolem 0,3 V. Zásadním pokrokem pro oxidy s nízkým potenciálem by bylo snížení nevratné kapacity v počátečním cyklu a prodloužení životnosti jednotlivých cyklů. Pozorovaná velká nevratná kapacita v počátečním cyklu je spojena s rozkladem elektrolytu a procesem tvorby SEI na povrchu oxidu titaničitého. [18]

Po dosazení za $n = 6$ do základního vzorce dostaneme $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Oproti předchozí variantě jednotka $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ sdílí každý roh osmistěnu TiO_6 a tvoří tak strukturu ve tvaru tunelu. Struktura je schopna pojmout 0,85 mol sodíku na jednotku vzorce a poskytuje kapacitu více než $65 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ při napěťové hladině kolem 0,8 V. Detailně je tato struktura zobrazena na obrázku 3.5(b). Kompozitní elektrody $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ s uhlíkovými přísadami vykazují stabilní cyklování a dobrý výkon, který lze použít pro 5 000 cyklů při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ s minimálním poklesem kapacity. Nevýhodou tohoto materiálu je nižší hustota energie ve srovnání s vrstveným $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. [23]

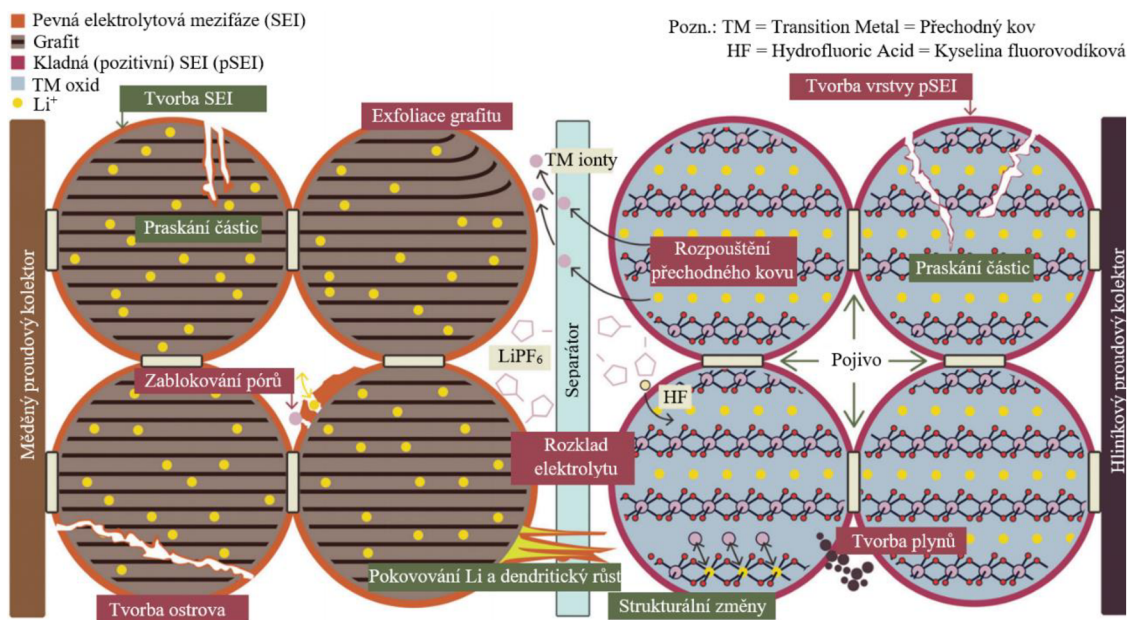


Obrázek 3.5 Vyobrazení struktury: (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [23]

4. DEGRADAČNÍ MECHANISMY LI-ION BATERIÍ

Mechanismy degradace baterií popisují fyzikální a chemické změny v elektrochemických člancích. Jejich přímé pozorování je ovšem velmi složité, proto se sledují zejména jejich následky, jako je zmenšování maximální kapacity a pokles výkonu dodávaný baterií. Tyto účinky jsou sice nejméně podrobným hlediskem, ovšem jejich měření je nejsnadnější. Pokles kapacity a výkonu baterií během jejich života je velmi důležitým hlediskem, jelikož hraje významnou roli v ekonomické návratnosti bateriových systémů. [26]

Mezi hlavní degradační mechanismy Li-ion baterií patří tvorba SEI a pokovování lithiem, což jsou hlavní mechanismy spojené s degradací záporných elektrod. Dále sem patří strukturální změny a tvorba „pozitivní SEI“, které jsou spojené s degradací kladných elektrod. Zásadní jsou také fraktury (praskliny, zlomeniny) částic, které se vyskytují u obou elektrod. Mimo tyto mechanismy existuje i celá řada dalších procesů, mezi než patří zejména srážení solí elektrolytu, koroze proudových kolektorů, rozklad pojiva a s ním spojená delaminace elektrodové hmoty od proudových kolektorů, blokování pórů separátoru, odpařování elektrolytu a další. Velmi podobné degradační mechanismy předpokládáme i u baterií Na-ion, jelikož jejich základní komponenty, používané materiály, operační princip i technologie jsou velmi podobné jako u baterií Li-ion. Všechny základní konstrukční komponenty společně s vyznačenými základními degradačními mechanismy jsou zakresleny na schématickém obrázku číslo 4.1. [26]

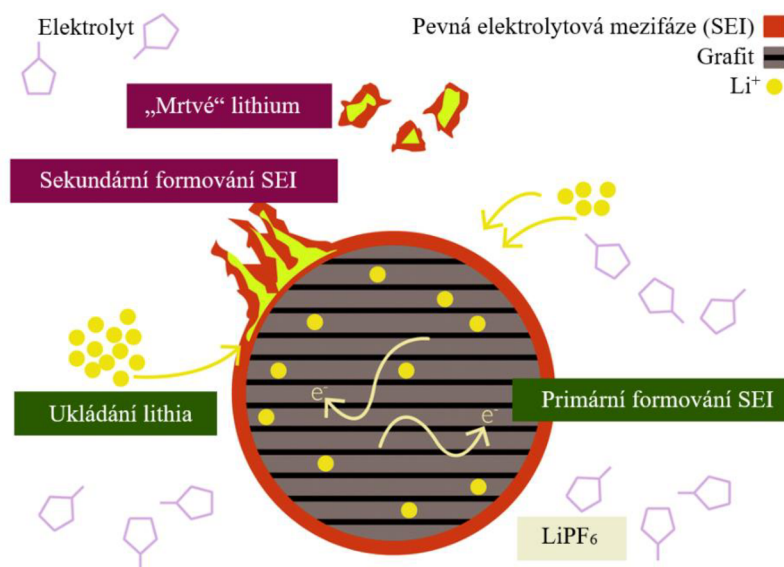


Obrázek 4.1 Zobrazení základních konstrukčních částí lithium-iontové baterie s vyznačenými degradačními mechanismy [26]

Mezi následky degračních mechanismů patří především ztráta aktivního materiálu, ke kterému dochází v kladné i záporné elektrodě. Tento jev vede ke snížení množství elektrochemicky aktivního materiálu a tedy i ke snížení celkového výkonu baterie. Dále pak celkové snížení lithiových zásob vede ke snížení celkového množství lithia, které je možné cyklovat mezi kladnou a zápornou elektrodou. Dalším důsledkem je stechiometrický drift, který způsobuje potenciálové nevyrovnání obou elektrod. Posledním hlavním důsledkem je změna impedance článku (zvýšení vnitřního odporu), která je spojena se ztrátou elektrolytu a postupným vysušováním elektrod. Všechny tyto důsledky se významným způsobem podílejí na termodynamickém chování baterií a ovlivňují jejich charakteristiky, jako je napětí naprázdno, teoretická kapacita a další. [26]

4.1 Tvorba vrstvy SEI

Pasivační vrstva pevné elektrolytové mezifáze vzniká převážně na povrchu grafitové záporné elektrody v důsledku kontaktu kapalného elektrolytu s elektronově vodivým povrchem záporné elektrody. Na obrázku číslo 4.2 je vrstva SEI zobrazena. [26]



Obrázek 4.2 Zobrazení SEI vrstvy na grafitové záporné elektrodě lithium-iontové baterie [26]

Tato vrstva je nezbytná k funkci baterie, jelikož chrání strukturu elektrody před chemickými účinky elektrolytu. Vzniká již při prvním nabíjecím cyklu, ve kterém je spojena s poklesem celkové kapacity přibližně o 10 %, a proto je nutné s tímto poklesem počítat již při návrhu baterie. Během používání baterie (nabíjení a vybíjení) ovšem dochází ke zvětšování tloušťky SEI, což je způsobeno difúzí molekul rozpouštědla do stávající SEI. Dále doplňováním SEI na odhalených místech elektrody, které vznikají popraskáním stávající SEI vlivem velkého proudového zatížení elektrody. Vystavení

baterie vysokým teplotám zvyšuje rychlost tvorby SEI, jelikož vyšší teplota znamená větší rychlost difúze. S rostoucí tloušťkou vrstvy se ovšem rychlost difúze opět snižuje. Tvorba vrstvy SEI způsobuje nevratnou kapacitu, jelikož při svém vzniku zachycuje cyklovatelné lithium a tím snižuje jeho zásoby v baterii. Kromě toho je tlustší vrstva méně propustná pro kladné ionty lithia (Li^+), může způsobit blokadu pórů separátoru a tím zvýšit celkovou impedanci článku. [26]

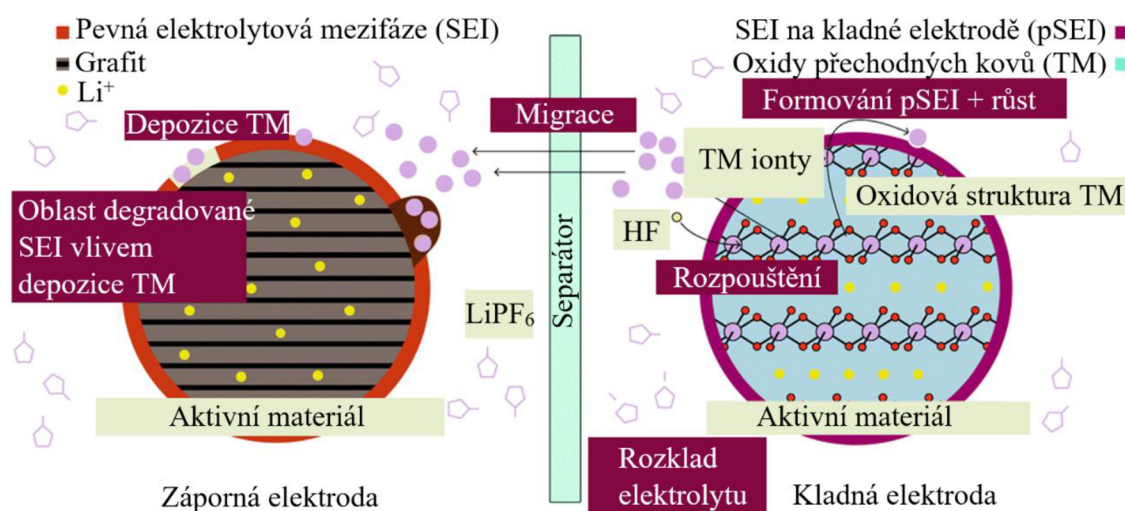
4.2 Pokovování lithiem

Princip pokovování lithiem je vedlejší reakce, při kterém se vytváří vrstva kovového lithia na povrchu záporné elektrody namísto interkalace kovového lithia do struktury elektrody. Rozlišujeme dva základní druhy pokovování lithiem a to termodynamické a kinetické. Termodynamické pokovování je způsobeno plně lithiovaným povrchem záporné elektrody, kvůli kterému nemá lithium kam jinam jít. Kinetické pokovování je způsobeno rychlým nabíjením baterie, při kterém vysoký potenciál elektrolytu zvyšuje rychlost vedlejší reakce ve srovnání s interkalační reakcí. Pokovené lithium pak rychleji podléhá dalším vedlejším reakcím s elektrolytem, čímž vzniká vrstva SEI diskutovaná výše. Růst SEI může způsobit elektrickou izolaci lithia, čímž vzniká „mrtvé“ lithium naznačené na výše uvedeném obrázku číslo 4.2. Pokovování lithiem může tedy kromě ztráty lithiových zásob a tvorby SEI způsobit také růst dendritů (výběžků), které mohou porušit porézní separátor a zapříčinit tak vnitřní zkrat celé baterie. Prorůstání dendritu lithia porézním separátorem je možné pozorovat na obrázku číslo 4.1 uvedeném v první kapitole degračních mechanismů. [26]

4.3 Strukturální změny kladné elektrody

V současné době se jako kladné elektrody Li-ion baterií nejčastěji používají různé vrstvené oxidy přechodných kovů (Nikl – Ni, Mangan – Mn, Kobalt – Co a další), kvůli jejich vysoké energetické hustotě. Mezi tyto materiály patří zejména LiCoO_2 (Lithium kobalt oxid) a LiMn_2O_4 (LMO). Zásadním problémem vrstvených struktur je jejich fázová změna, při které se přechodné kovy rozkládají na neuspořádané fáze spinelů a na fáze kamenné soli. Tímto rozkladem tvoří pasivační vrstvu na povrchu kladné elektrody (pSEI) a uvolňují při tom kyslík. Reaktivní kyslík uvolněný během rozkladu kladné elektrody se převádí na plynný kyslík, nebo tvoří reaktivní peroxidové látky. Množství uvolněného kyslíku je největší v blízkosti povrchu kladné elektrody, čímž dochází k oxidaci ethylen-karbonátu (EC) obsaženém v elektrolytu za vzniku plynů jako je oxid uhličitý (CO_2) a oxid uhelnatý (CO). Nadbytek kyslíku dále způsobuje oxidaci zejména niklu, který se následně rozpouští v elektrolytu a tím opět napomáhá k tvorbě SEI na obou elektrodách. Mimo to dochází také k rozkladu elektrolytu, čímž dochází k jeho ztrátě. [26]

Nežádoucím jevem spojeným se strukturální změnou je také záměna kladných iontů přechodných kovů s kladnými ionty lithia (anglicky disordering) vlivem velmi podobného iontového poloměru. Tento mechanismus výrazně zpomaluje difúzi kladných iontů lithia do struktury kladné elektrody, čímž se opět zvyšuje impedance článku. V neposlední řadě je problém s nevodnými elektrolyty obsahující fluorid, které jsou při kontaktu s vodou vysoce reaktivní. Přítomnost vlhkosti vede k tvorbě kyselin jako je kyselina fluorovodíková (HF na obrázku číslo 4.1 a 4.3) a to způsobuje ztrátu elektrolytu. Kyseliny mohou navíc ovlivňovat materiál kladné elektrody a tím způsobit další rozpouštění přechodných kovů. Přítomnost kyselin může navíc vést ke korozi proudových kolektorů. Důsledky těchto mechanismů vedou obecně ke ztrátě aktivního materiálu, ztrátě elektrolytu a ke zvýšení vnitřního odporu článku. Důsledky strukturálních změn kladné elektrody jsou naznačeny na obrázku číslo 4.3. [26]

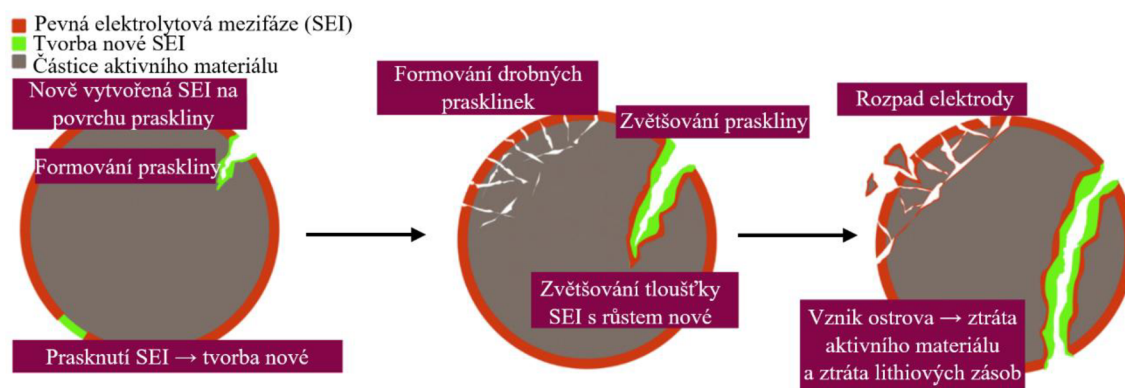


Obrázek 4.3 Zobrazení vlivu strukturálních změn kladné elektrody lithium-iontové baterie [26]

4.4 Fraktury částic

Fraktury částic aktivních materiálů elektrod se projevují buď jako drobné praskliny, nebo jako masivní praskliny vedoucí až k rozdělení materiálu na více částí (ostrovy), jak je uvedeno na obrázku číslo 4.4. Tento degradační mechanismus se vyskytuje u kladné i záporné elektrody a je způsoben změnou objemu elektrodových materiálů během elektrochemických procesů (interkalace a deinterkalace). Nejčastěji jsou tímto defektem zasaženy místa nejbližší k poréznímu separátoru, jelikož v tomto místě je největší proudová hustota, která vyvolává namáhání elektrodového materiálu. Tyto fraktury mají několik následků, mezi něž se řadí například přerušení elektrického kontaktu mezi vodivými přísadami a proudovými kolektory, což vede ke ztrátě elektronové i iontové vodivosti a tedy ke ztrátě kapacity. Dále praskliny způsobují odhalení většího povrchu

elektrodového materiálu a tím dochází k tvorbě nové SEI na obou elektrodách, což jak již bylo zmíněno vede ke snížení zásob cyklovatelného lithia. V případě větších prasklin, které vedou k rozdělení částice na několik menších dochází i ke ztrátě aktivního materiálu. Fraktury částic tedy obecně vedou k výraznému snížení celkové kapacity článku. [26]



Obrázek 4.4 Zobrazení vlivu fraktury částic aktivního materiálu na tvorbu nové vrstvy SEI [26]

5. POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

5.1 Rentgenová prášková difrakce

Velmi důležitou metodou, používanou k analýze práškových materiálů, je rentgenová prášková difrakce (Powder X-ray Diffraction = PXRD, dále jen jako XRD). Jedná se o relativně rychlou analytická techniku, díky které je možné určit, jaké krystalické substance, neboli fáze (anglicky Phase), se v analyzovaném krystalickém materiálu nacházejí. Jinými slovy lze provést fázovou identifikaci krystalických materiálů. Dále tato metoda může poskytnout informace o mřížkových parametrech (a , b , c , α , β , γ) a o jednotkové buňce (anglicky Unit Cell). Pomocí této metody je také možné určit, o jakou krystalografickou soustavu se jedná a stanovit vzdálenosti atomových rovin (d_{hkl}). Mezi základní konstrukční části rentgenového difraktometru patří zdroj rentgenového záření (rentgenka, nejčastěji s měděnou anodou – $K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), detektor rentgenového záření (nejčastěji 1D detektor), držák vzorku a goniometr (hýbe s jednotlivými částmi – viz níže). Historie této metody sahá až do roku 1912, kdy Max von Laue objevil, že trojrozměrné krystalické látky působí jako difrakční mřížky pro vlnové délky v oblasti rentgenového záření. [27]

Princip XRD vychází z Braggova zákona dle rovnice (5.1), který dává do souvislosti vlnovou délku dopadajícího rentgenového záření, vzdálenost atomových rovin a úhel dopadu rentgenového záření:

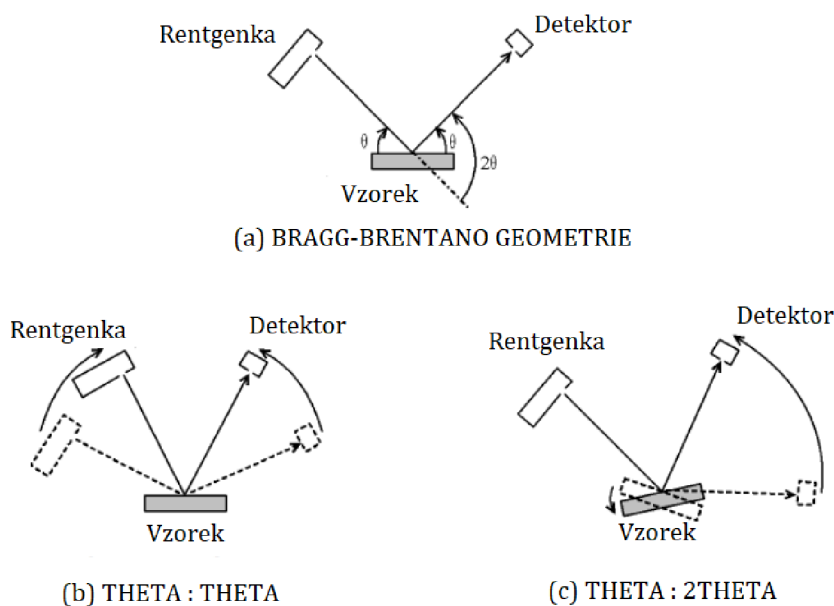
$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (5.1)$$

kde n je řád difrakce (celé číslo); λ je vlnová délka dopadajícího rentgenového záření; θ je Braggův úhel dopadu rentgenového záření a d je vzdálenost atomových rovin (d_{hkl}).

Po dopadu rentgenového záření na povrch vzorku dojde k částečnému rozptylu atomy povrchu. Část záření, která není rozptýlena, prochází do další vrstvy povrchu, kde je opět část paprsků rozptýlena a část prochází do další vrstvy. Odrazem rentgenového záření od těchto vrstev dojde při splnění Braggovy podmínky ke konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření, čímž vznikne na detektoru difrakční pík (angl. peak = špička/pík). Pro komplexní analýzu vzorku je pak nutné provést skenování povrchu pod několika různými úhly, aby bylo dosaženo všech možných difrakčních směrů mřížky analyzovaného materiálu. Tímto postupem vznikne difrakční spektrum (difraktogram) složené z jednotlivých píků naměřených při daném úhlu dopadu θ . Z polohy difrakčních píků (θ) je při znalosti vlnové délky použitého rentgenového záření (dáno rentgenkou) dosažením do Braggova zákona možné určit vzdálenost atomových rovin d_{hkl} a parametry jednotkové buňky. Intenzita naměřeného píku může být využita k určení struktury a pro kvantitativní analýzu je možné využít šířku píku pro zjištění velikosti krystalitů (jednotlivých částecek práškového materiálu). Celé naměřené spektrum je následně porovnáno s ICDD paternity (International Centre for Diffraction

Data), z čehož se zjistí, jaké fáze jsou v analyzovaném vzorku zastoupeny. Toto srovnání s referenčními paterny je možné z následujících důvodů: každá krystalická látka vyvolá difrakční obrazec; stejná látka vždy vyvolá stejný obrazec a ve směsi látek každá složka produkuje obrazec nezávisle na ostatních (A. W. Hull 1919). [28]

Jak již bylo řečeno, rentgenový difraktometr je složen ze zdroje záření, držáku vzorku a detektoru odražených paprsků. Všechny tyto části jsou navzájem propojeny goniometrem, který zajišťuje pohyb těchto komponent po kruhových drahách, čímž je dosaženo několika různých úhlů dopadu rentgenového záření na analyzovaný vzorek. Nejčastějším uspořádání goniometru je metoda Bragg-Brentano, jejíž geometrie je uvedena na obrázku číslo 5.1(a). Tato metoda může být buď v konfiguraci *THETA:THETA* ($\theta:\theta$), kdy je vzorek statický a hýbe se pouze zdroj a detektor po kruhové dráze nad vzorkem, přičemž při posunu zdroje o úhel θ se detektor posune o stejný úhel θ , jak je uvedeno na obrázku číslo 5.1(b). Druhou konfigurací je *THETA:2THETA* ($\theta:2\theta$), kdy zdroj je statický a dochází pouze k natáčení vzorku a k pohybu detektoru s dvojnásobným úhlem oproti natáčení vzorku, jak je uvedeno na obrázku číslo 5.1(c). [28]



Obrázek 5.1 Uspořádání goniometru: (a) Bragg-Brentano; (b) Konfigurace THETA:THETA; (c) konfigurace THETA:2THETA [28]

Aby XRD poskytla kvalitní a odpovídající výsledky analýzy, je nutná pečlivá příprava analyzovaného vzorku. Mezi základní podmínky, které je nutné dodržet patří zejména:

- úplná náhodnost orientace krystalitů (jednotlivých zrníček analyzovaného materiálu),
- dostatečný počet krystalitů pro získání všech píků ze vzorku,
- dostatečná intenzita difrakce pro srovnání výsledků s paterny. [29]

Pro splnění těchto podmínek je nutné analyzovaný vzorek důkladně rozemlet. Mletí vzorku probíhá buď ručně za pomoci achátové misky s pestíkem, nebo strojově s využitím planetárních a vibračních mlýnů. Za dobře rozemletý vzorek se považuje takový, který má velikost krystalitů nejvýše 44 μm . U takového vzorku nelze hmatem ani zrakem rozeznat jednotlivá zrna a při manipulaci se maže. Tato vlastnost je velmi žádoucí, jelikož je nutné analyzovaný vzorek napěchovat do výbrusu ve skleněné destičce (držáku vzorku) tak, aby při jeho natáčení nedošlo k vysypání do difraktometru. [29]

5.2 Elektronová mikroskopie

Další velmi důležitou analytickou metodou je elektronová mikroskopie, konkrétně rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy = SEM). Skenovací elektronový mikroskop využívá ke své činnosti fokusovaný a urychlený elektronový svazek, který dopadá na povrch vzorku. Svazek je vychylován bod po bodu, řádek po řádku po celé analyzované ploše vzorku (odtud skenovací/rastrovací). Elektrony ve svazku po dopadu interagují se vzorkem a tím vytvářejí různé signály, které se detekují a jsou následně využívány pro získání informací o topografii a složení povrchu. Jedná se zejména o emisi sekundárních elektronů (Secondary Electrons = SE), zpětně odražených elektronů (Back Scattered Electrons = BSE) a Augerových elektronů (Auger Electrons = AE). Dále vzniká charakteristické, spjité a fluorescenční rentgenové záření. [30]

Oproti klasické optické mikroskopii lze u mikroskopie elektronové dosáhnout většího rozlišení (až 0,4 nm, běžně 1-20 nm), mnohonásobně většího zvětšení (až 2 000 000 \times) a větší hloubky ostrosti. Níže v tabulce číslo 5.1 je uvedeno porovnání základních parametrů optického a elektronového mikroskopu. [31]

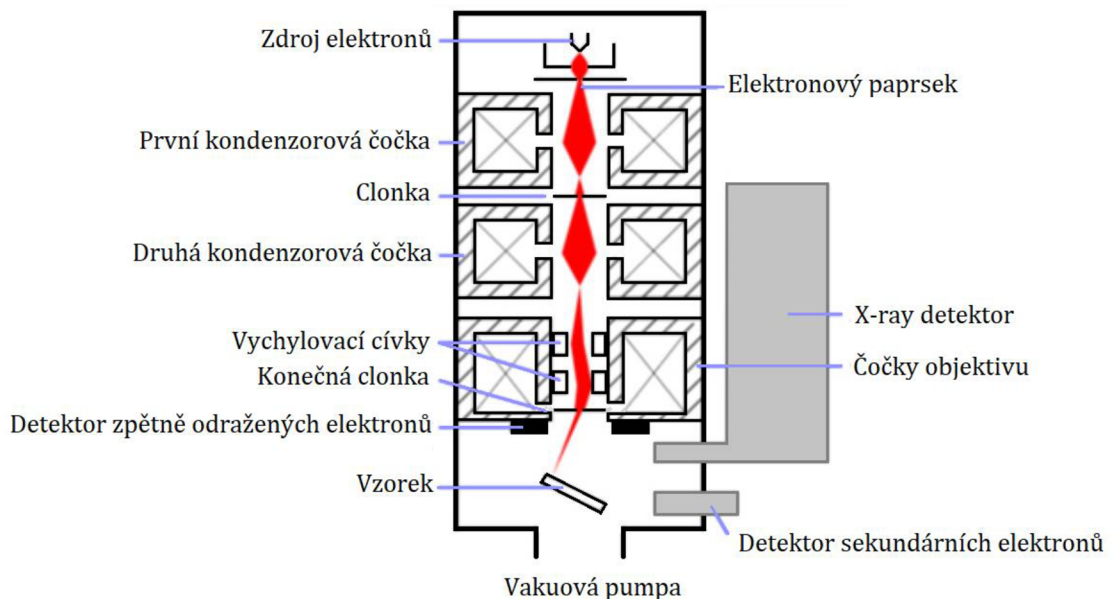
Tabulka 5.1 Porovnání vybraných vlastností optického a elektronového mikroskopu [31]

Vlastnost	Optická mikroskopie	Elektronová mikroskopie
Zdroj osvětlení	Světelné paprsky	Elektronový svazek
Rozlišení	$\sim 0,3 \mu\text{m}$	$> 0,4 \text{ nm}$ (běžně 1-20 nm)
Zvětšení	500 \times – 1 500 \times	2 000 000 \times
Hloubka ostrosti	Malá	Velká
Materiál čoček	Optické sklo	Elektromagnety
Potřeba vakua	Není třeba	Vysoké/velmi vysoké
Barevnost	RGB	Odstíny šedi
Příprava vzorku	Snadná	Obtížná ⁽¹⁾
Druh vzorku	Jakýkoliv	Bez obsahu vody ⁽¹⁾
Cena	Malá	Velmi vysoká

⁽¹⁾Vztaženo k analýze organických vzorků, které je třeba analyzovat v plynném prostředí (vodní pára, dusík) o vysokém tlaku – Environmental SEM, jelikož standardně je komora se vzorkem čerpána na vysoké/velmi vysoké vakuum, tudíž by došlo k okamžitému

odpaření vody a tím k znehodnocení analyzovaného vzorku, případně i k poškození mikroskopu.

Mezi hlavní komponenty SEM patří zdroj elektronů (elektronové dělo – se žhavenou katodou/se studenou katodou/autoemisní), dále pak tubus s elektromagnetickými kondenzorovými čočkami, clonky, detektory (sekundárních a zpětně odražených elektronů, rentgenového záření atd.), komora se vzorkem, vakuové pumpy a počítače s monitorem pro vyhodnocení vzorků. Všechny konstrukční komponenty jsou uvedeny níže na obrázku číslo 5.2, kde je uvedena zjednodušená konstrukce elektronového mikroskopu. Elektrony jsou generovány v horní části tubusu, kde se nachází elektronové dělo. Vygenerované elektrony prochází tubusem, kde se nachází sady elektromagnetických kondenzorových čoček a clonky, čímž dojde k urychlení a zaostření elektronů do jednotného svazku o požadované stopě. Svazek je následně vychylován vychylovacími cívkami, čímž je zajištěno skenování bod po bodu, řádek po řádku po povrchu vzorku. Celý systém je provozován ve vysokém/velmi vysokém vakuu, aby bylo zamezeno srážkám elektronů s molekulami vzduchu a nedocházelo tak k ionizaci, což by způsobilo značné nepřesnosti při analýze. [30]



Obrázek 5.2 Zjednodušená konstrukce rastrovacího elektronového mikroskopu [30]

Elektronová mikroskopie má své využití i při prvkové analýze, která je realizována pomocí energeticky disperzní rentgenové spektrografie (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy = EDS, nebo též EDX). Jedná se o analytickou metodu využívanou při analytické nebo chemické charakterizaci materiálů. Tato metoda je založena na emisi charakteristického rentgenového záření po interakci primárního svazku elektronů se vzorkem, které se následně detekuje a je vyhodnocováno. Výsledkem analýzy je spektrum, na kterém jsou vyobrazeny píky, které korespondují s elementárním složením analyzovaného materiálu. Z této analytické techniky je tedy možné určit prvkové složení zkoumaného vzorku, což mimo jiné může sloužit jako vstupní informace pro XRD během vyhodnocování získaných difrakčních spekter. Dále lze pomocí EDS vytvořit elementární mapování vzorku, čímž lze definovat, kde se jaký prvek ve vzorku nachází. [31]

6. POUŽITÉ MĚŘICÍ METODY

6.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (Cyclic Voltammetry = CV), je druh potenciodynamického elektrochemického měření a řadí se mezi základní metody měření baterií. Dále je možné ji využít při vývoji a optimalizaci elektrodových materiálů. Tato metoda je velmi výkonná a používá se zejména ke zkoumání oxidačních a redukčních procesů v měřených materiálech. Výstupem CV jsou takzvané voltamogramy, které zobrazují závislost protékajícího proudu elektrodou na jejím potenciálu. [32]

Při CV je využíváno tříelektrodové zapojení, které je složeno z pracovní elektrody, pomocné elektrody a referenční elektrody. Celé měření lze rozdělit na dva základní děje a to dopředný (forward) a zpětný (reverse). Při dopředném ději je postupně zvyšován potenciál mezi pracovní a referenční elektrodou a to od počátečního (initial) potenciálu až ke zlomovému (vertex) potenciálu. Následně je od zlomového bodu potenciál postupně snižován až ke konečnému (final) potenciálu. Současně se změnou potenciálu se odečítá jeho proudová odezva, kde důležitý parametr je zejména rychlost změny potenciálu (scan rate), jelikož proudová odezva je lineárně závislá na rychlosti polarizace. Potenciál mezi elektrodami je nastaven pomocí potenciostatu, přičemž se mezi pracovní a pomocnou elektrodou nastavuje takový proud, aby mezi pracovní a referenční elektrodou byl námi požadovaný potenciál. Takovýmto způsobem můžeme realizovat jeden nebo více měřicích cyklů. [32]

6.2 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation = GCPL) je metoda, která simuluje nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem s možným napěťovým omezením v nabíjecí i vybíjecí části. Tato metoda je vhodná ke stanovení kapacity baterie v ampérhodinách, stanovení měrné kapacity aktivního elektrodového materiálu v ampérhodinách na jednotku hmotnosti a dodá nám představu o stabilitě nabíjecích a vybíjecích cyklů. Mezi hlavní parametry této metody patří velikost nabíjecího a vybíjecího proudu a potenciálové omezení, díky kterému určujeme velikost mezního napětí, kterého může měřený článek dosahovat. Vyhodnocení této metody může být buď v časové rovině, nebo pomocí nabíjecích a vybíjecích charakteristik. Při vyhodnocení v časové rovině je vyobrazena závislost napětí článku na čase. Oproti tomu při vyobrazení pomocí nabíjecích a vybíjecích charakteristik se do společného grafu zanesou závislosti dodaného nebo odebraného náboje (případně nabíjecí nebo vybíjecí kapacity) na napětí článku. [33]

6.3 Proudová zatížitelnost

Proudová zatížitelnost (Rate Capability = RC), je měřicí metoda, která vychází z měření GCPL. Pomocí této procedury je simulováno reálné využití baterií. V první řadě je baterie nabíjena konstantním proudem a následně vybita proudem o jiné velikosti než je proud nabíjecí. Podle zvoleného vybíjecího proudu vzhledem k proudu nabíjecímu můžeme proudovou zatížitelnost rozdělit na symetrickou a nesymetrickou. Při symetrické proudové zatížitelnosti je velikost nabíjecího a vybíjecího proudu stejná. Oproti tomu při nesymetrické proudové zatížitelnosti je velikost nabíjecího a vybíjecího proudu rozdílná. Takovýchto nabíjecích a vybíjecích cyklů je během běžného měření provedeno několik. Aby došlo k simulaci reálného využití, je třeba provést několik cyklů s různou úrovní vybíjení. Při posledním cyklu je ovšem důležité nastavit stejné podmínky jako při cyklu prvním, aby bylo možné změřit stabilitu cyklů baterie při měnícím se zatížení. Během vybíjení je velikost vybíjecího proudu nastavována hodnotami C. Tato hodnota nám udává rychlost vybíjení baterie, tedy podle udávané kapacity baterie se určí vybíjecí proud potřebný k vybití baterie za určitý čas. Je-li vybíjení rovné 1C, baterie se vybití takovým proudem, aby celé vybíjení trvalo jednu hodinu. Nastavíme-li hodnotu 0,1C, vybíjení baterie proběhne tak, aby byla baterie vybita za deset hodin. [14]

6.4 Coulombická účinnost

Měření Coulombické účinnosti (Coulombic Efficiency = CEf), opět vychází z měření GCPL. Při tomto měření se zjišťuje kapacita, která byla do baterie nabyta a kapacita, která byla z baterie opětovně vybita. Z těchto dvou hodnot se následně vypočítá poměr mezi dosaženou nabíjecí kapacitou a vybíjecí kapacitou v každém cyklu. Z měření CEf je možné sestavit vybíjecí charakteristiku baterie, která vyobrazuje vybitou kapacitu za každý cyklus. Tyto charakteristiky slouží zejména k pozorování stability baterie během cyklování. [14]

7. SYNTÉZA SODNÉHO TITANÁTU

Syntéza sodných titanátů byla realizována metodou sol-gel, neboli přeměnou koloidní suspenze na gel o vysoké čistotě, ze kterého při vysokoteplotním žíhání (výpalu) vznikne oxidický materiál ve formě prášku. Základní prekurzory pro syntézu sodného titanátu byly stanoveny na základě doporučené literatury a konzultace s vedoucím práce. Níže jsou uvedeny tři látky, ze kterých byl sodný titanát připraven. V tabulce číslo 7.1 jsou uvedeny základní údaje o těchto použitých látkách. Kompletní katalogové listy těchto použitých látek jsou uvedeny v přílohách.

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

Tabulka 7.1 Základní údaje o látkách použitých při přípravě koloidní suspenze

Materiál	Vzorec	Hustota ρ [g.cm⁻³]	Molární hmotnost M_w [g.mol⁻¹]	Bod varu [°C]
Absolutní ethanol p. a.	CH ₃ CH ₂ OH	0,789	46,07	78,3
Uhličitan sodný	Na ₂ CO ₃	2,540	105,99	1600,0
Ti(IV)-ISOPropoxid	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	0,937	284,21	232,0

Po konzultaci s vedoucím práce byl stanoven následující postup syntézy sodného titanátu:

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

7.1 Výpočet teoretické kapacity sodných titanátů

Pro výpočet teoretické kapacity je možné použít vzorec (7.1), který je odvozený z druhého Faradayova zákona. Faradayovu konstantu je možné vypočítat podle vzorce (7.2) součinem Avogadrovy konstanty s nábojem elementárního náboje.

Výpočet teoretické kapacity:

$$Q = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M_W} [mA \cdot h \cdot g^{-1}], \quad (7.1)$$

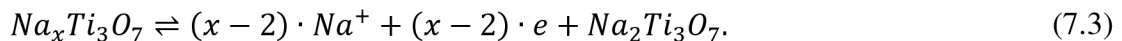
kde: n je počet elektronů připadajících na jednu částici [-], F je Faradayova konstanta [$96\,485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$] a M_W je molární hmotnost [$kg \cdot \text{mol}^{-1}$].

Výpočet Faradayovy konstanty:

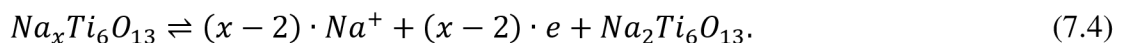
$$F = q \cdot N_A [C \cdot \text{mol}^{-1}], \quad (7.2)$$

kde: q je náboj elementárního náboje [$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$] a N_A je Avogadrova konstanta [$6,0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$].

Molární hmotnost sodíku (Na) je $22,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, titanu (Ti) $47,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a kyslíku (O) $16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Výsledná molární hmotnost titanátu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ je tedy po vynásobení těchto molárních hmotností počtem atomů rovna $301,58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Výsledná molární hmotnost titanátu $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ je $541,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ze vzorce (7.3) zjistíme počet elektronů připadajících na jednu částici ve sloučenině $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$:



Uvažujeme různé stechiometrické poměry. Dosadíme-li $x = 3$, dostaneme počet elektronů roven 1. Teoretická kapacita vyjde $88,85 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Po dosazení $x = 4$ dostaneme počet elektronů roven 2 a teoretickou kapacitu o hodnotě $177,69 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Dosadíme-li $x = 5$, dostaneme počet elektronů roven 3 a teoretickou kapacitu o hodnotě $266,54 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Pro sloučeninu $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ je postup obdobný, pouze vycházíme ze vzorce (7.4):



Opět za x budeme dosazovat čísla 3, 4 a 5. Počet elektronů bude tedy stejný jako v předchozí variantě, akorát dosadíme vypočtenou molární hmotnost pro tuto sloučeninu. Výsledná teoretická kapacita po dosazení $x = 3$ je rovna $49,51 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, dosazením $x = 4$ je teoretická kapacita rovna $99,02 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ a dosazením $x = 5$ dosahuje teoretická kapacita hodnoty $148,53 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Na první pohled je patrné, že sloučenina $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ dosahuje mnohem menších hodnot teoretické kapacity než sloučenina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Pro lepší přehlednost jsou vypočtené hodnoty teoretické kapacity uvedeny v tabulce číslo 7.2.

Tabulka 7.2 Vypočtená teoretická kapacita pro $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pro různé počty elektronů n

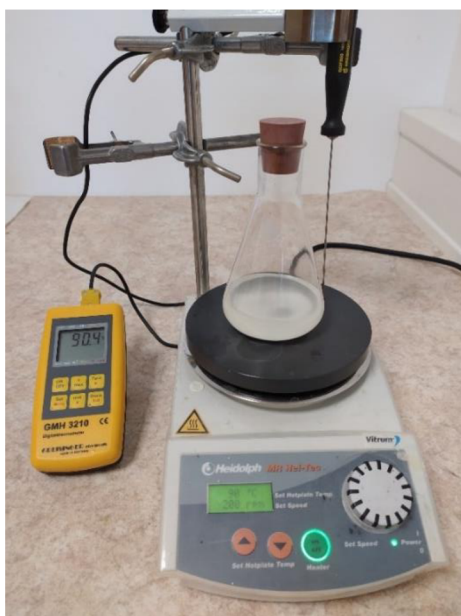
$x [-]$	$n [-]$	Q pro $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [$\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$]	Q pro $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [$\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$]
3	1	88,85	49,51
4	2	177,69	99,02
5	3	266,54	148,53

Vzhledem k relativně nízké teoretické kapacitě a tedy i energetické hustotě sodných titanátů je naším hlavním cílem práce připravit titanát s co největší energetickou hustotou energie. Tedy dle výše uvedených výpočtů se budeme snažit dosáhnout spíše $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nežli $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a podobných sloučenin. Důvodem tohoto cíle je fakt, že energetický hustota je jednou ze základních slabostí výsledného článku, a tudíž jí chceme co největší. Na druhou stranu fáze sodných titanátů s nižší energetickou hustotou mohou díky své struktuře disponovat jinými vlastnostmi, jako například stabilitou během cyklování. To vychází z rozdílů struktury $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ uvedených v kapitole 3.5.1 na obrázku číslo 3.5, kde je uvedeno, že fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ má vrstvenou strukturu, kdežto fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ má strukturu tunelovou, která na úkor nižší energetické hustoty disponuje větší stabilitou.

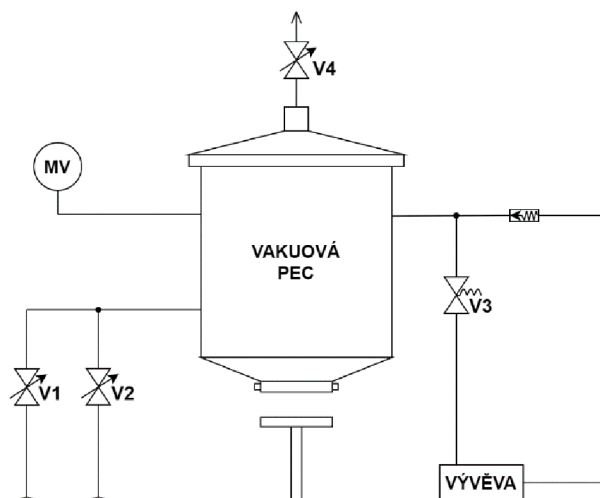
7.2 Příprava pracoviště

Jednotlivé vzorky sodných titanátů byly připravovány na pracovišti, které je uvedeno na obrázku číslo 7.1(a). Toto pracoviště bylo složeno z vyhřívané plotýnky (anglicky hot-plate), na které je možné nastavit požadovanou teplotu a rychlost otáčení míchadla (v našem případě teplota $90\text{ }^\circ\text{C}$ a otáčky $120\text{-}250\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$). Dále se na pracovišti nacházel digitální teploměr s teplotním čidlem, které bylo upevněno na stojanu připevněném k hot-plate. Teploměr sloužil pouze k ověření nastavené teploty na plotýnce. Samotné míchání koloidní suspenze pak proběhlo v kuželové baňce s míchadlem a špuntem.

Připravená suspenze byla následně vypalována v elevátorové vakuové peci od společnosti CLASIC. Koncepční schéma této pece je uvedeno níže na obrázku číslo 7.1(b), kde je možné vidět ventily V1 a V2 nacházející se na zadní straně pece. Tyto ventily slouží k přívodu ochranných plynů dovnitř vypalovací komory pece. V našem případě ovšem nebyly ochranné plyny využívány, ale byly pouze otevřeny pro zajištění přívodu vzduchu pro lepší sintraci vzorku. Dále je na schématu možné vidět ventil V4, který se nachází na horní straně pece a slouží k otevírání a zavírání komínku. V našem případě byl tento ventil otevřen, aby byl zajištěn odvod zplodin z pece. Na schématu je uveden také okruh pro čerpání vakua složený z manovakuometru, ventilu V3 a rotační vakuové vývěvy. Tyto komponenty ovšem při našem experimentu nebyly využívány.



(a)



(b)

Obrázek 7.1 Zobrazení: (a) Pracoviště pro přípravu koloidní suspenze; (b) koncepční schéma elevátorové vakuové pece CLASIC převzaté ze štítku zařízení [autor]

7.3 První sada vzorků sodných titanátů

Naším cílem bylo připravit takový vzorek, který bude minimálně z 90 % složen z jedné fáze sodného titanátu. Dle výše uvedených výpočtu teoretické kapacity je naším primárním cílem $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, který dosahuje teoretické kapacity $177,69 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (pro $n = 2$). Dalším cílem bylo určit takové množství koloidní suspenze, které se v laboratorní peči spolehlivě vypálí s dostatečnou čistotou. Připravený titanát by dle výchozích instrukcí měl být prášek se sněhově bílou barvou. Na základě této informace bylo tedy po dokončení výpalu hned na první pohled možné poznat, zda daný vzorek dosahuje požadované čistoty, tedy jinými slovy zda byl výpal úspěšný. Celkem tedy bylo dle již zmiňovaného postupu připraveno šest úspěšných vzorků sodných titanátů, které se od sebe lišily především poměrem základních použitých látek a také dobou výpalu. V tabulce číslo 7.3 je uvedeno množství použitých látek a doba výpalu daného vzorku. V následujících podkapitolách jsou jednotlivé připravené vzorky detailněji charakterizovány.

Vzorků bylo připraveno mnohem více, než je v tabulce 7.3 uvedeno, jelikož v prvním kroku bylo systematicky upravováno celkové množství použitých látek pro určení množství suspenze, které se spolehlivě vypálí a zároveň přinese dostatečné množství sodného titanátu získané za jeden výpal. S tímto krokem souviselo i postupné zvyšování doby výpalu, které dle získaných poznatků značně ovlivňuje výslednou čistotu výpalu.

Dále bylo vždy postupně upravováno zastoupení pouze jedné výchozí látky, pro ověření vlivu na kvalitu výpalu a také na fázové zastoupení připraveného vzorku.

Tabulka 7.3 Parametry první sady úspěšně připravených vzorků sodných titanátů

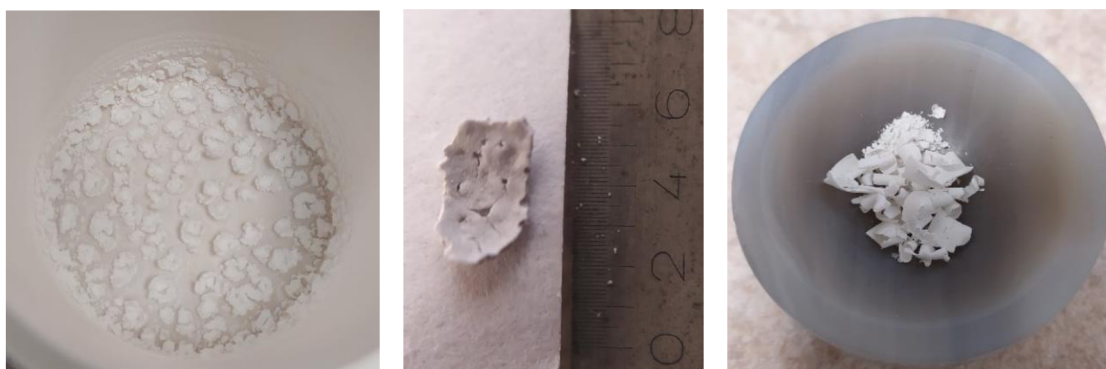
Označení vzorku ⁽¹⁾	Ethanol [ml]	Ti-ISO [ml]	Uhličitan sodný [g]	Doba výpalu ⁽²⁾ [h]
vz. 01/s. 01	30	9,9	1,98	5
vz. 02/s. 01	30	9,9	1,98	2×5
vz. 03/s. 01	30	9,9	1,98	10
vz. 04/s. 01	30	19,8	1,98	10
vz. 05/s. 01	30	19,8	1,98	20
vz. 06/s. 01	30	9,9	0,99	20

⁽¹⁾Označení vz. X/s. Y znamená, že se jedná o vzorek číslo X ze sady vzorků Y.

⁽²⁾U všech vzorků byly během výpalu otevřeny oba zadní ventily V1 a V2 společně s ventilem V4 na horní straně pro zajištění dostatečného přívodu vzduchu do komory pece a také k odvodu zplodin z pece ven.

7.3.1 Vzorek č. 01/s. 01

Tento vzorek sloužil k ověření celého postupu přípravy sodných titanátů, jelikož jeho složení bylo v předchozím výzkumu (bakalářské práci [1]) vyhodnoceno jako nejlepší. Po výpalu měl tento vzorek čistě bílou barvu, což jak již bylo zmíněno, je ukazatelem dostatečné čistoty vzorku. Na obrázku číslo 7.2(a) je fotografie žíhací misky po výpalu. Na této fotografii je možné pozorovat jednotlivé vločky sodného titanátu různých velikostí, přičemž na obrázku 7.2(b) je uvedena fotografie jedné vločky, jejíž rozměr je přibližně 1,5×3,5 mm. Na obrázku 7.2(c) je uvedena fotografie sodného titanátu v achátové misce před rozemletím. Vzorek byl tedy po výpalu důkladně rozemlet v achátové misce a předán na XRD a SEM analýzu.



(a)

(b)

(c)

Obrázek 7.2 Fotografie: (a) dna žíhací misky po provedení výpalu; (b) jedné vločky sodného titanátu; (c) achátové misky se sodným titanátem

Výsledky XRD analýzy:

V tabulce číslo 7.4 jsou uvedeny zastoupení jednotlivých fází ve vzorku. Tabulka číslo 7.5 obsahuje základní krystalografické údaje o jednotlivých nalezených fázích. Na základě znalosti mřížkových parametrů zjištěných z XRD bylo možné určit příslušnost k dané krystalografické soustavě pro jednotlivé zastoupené fáze.

Na obrázku číslo 7.3 je uvedeno naměřené difrakční spektrum vzorku č. 01/s. 01 získané z XRD analýzy. Dále jsou zde vnesena jednotlivá spektra pro fáze obsažené ve vzorku. Tyto spektra jsou pro lepší orientaci posunuta o určitou hodnotu difrakční intenzity ve směru osy y . Toto posunutí bylo provedeno přičtením určité hodnoty difrakční intenzity k naměřeným výsledkům. Černou barvou je vyneseno celé naměřené difrakční spektrum posunuté o + 40 000 cps, zelenou barvou je vyneseno spektrum pro fází $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ posunuté o + 20 000 cps, světle modrou barvou je vyneseno spektrum pro fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ posunuté o + 15 000 cps, oranžovou barvou je vyneseno spektrum pro TiO_2 ve formě rutilu posunuté o + 5 000 cps a fialovou barvou je vyneseno spektrum pro TiO_2 ve formě anatasu posunuté o + 500 cps.

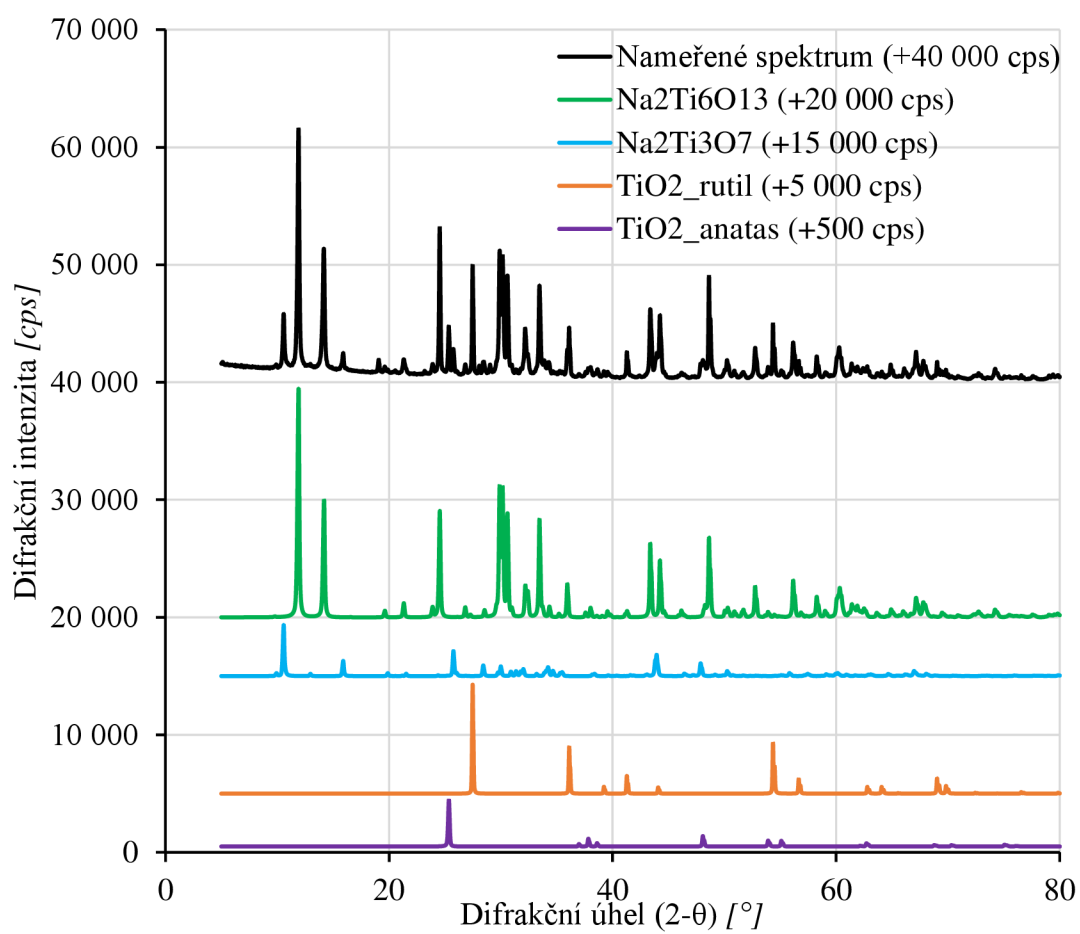
Z výsledků je patrné, že vzorek č. 01 byl složen ze 74,1 % fází $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a z 12,1 % fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Dále byl ve vzorku zastoupen oxid titaničitý (TiO_2) a to ve formě rutilu (9,6 %) a anatasu (4,2 %). Jedna fáze sodného titanátu je zastoupena skoro 75 %. Nicméně jak je uvedeno ve výsledcích výpočtů teoretických kapacit, tak tato dominantní fáze dosahuje teoretické kapacity pouze 99,02 mA.h.g⁻¹ (pro $n = 2$).

Tabulka 7.4 Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 01/s. 01

Fáze	Název	Fázové zastoupení [%]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Disodium hexatitanát	74,10
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Disodium trititanát	12,00
TiO_2	Rutil (Oxid titaničitý)	9,60
TiO_2	Anatas (Oxid titaničitý)	4,20

Tabulka 7.5 Krystalografické údaje o fázích obsažených ve vzorku č. 01/s. 01

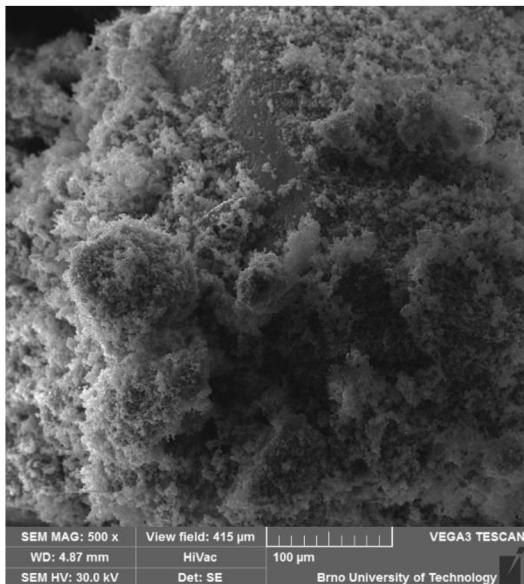
Fáze	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	15,1086	3,7466	9,1781	90,00	99,03	90,00
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	9,1336	3,8019	8,5758	90,00	101,58	90,00
TiO_2	4,5964	4,5964	2,9602	90,00	90,00	90,00
TiO_2	3,7870	3,7870	9,5205	90,00	90,00	90,00
Fáze	Objem V [Å ³]	Velikost krystalitu [Å]	Krystalová soustava			
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	513,10	346,1	Monoklinická			
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	291,74	420,0	Monoklinická			
TiO_2	62,54	708,7	Tetragonální			
TiO_2	136,53	379,0	Tetragonální			



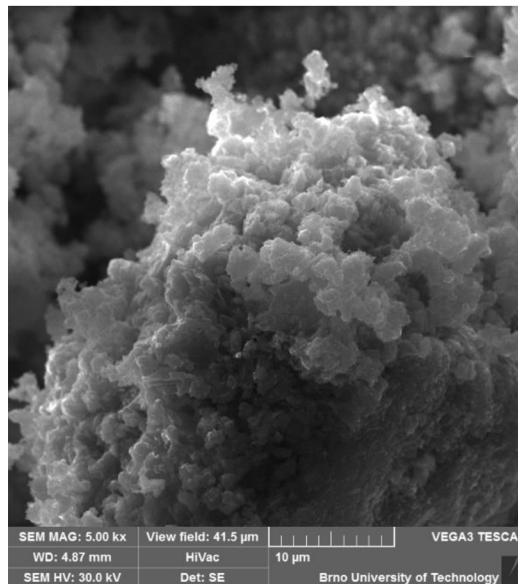
Obrázek 7.3 Naměřené difrakční spektrum vzorku č. 01/s. 01 společně se spektry odpovídající jednotlivým zastoupeným fázím

Výsledky SEM:

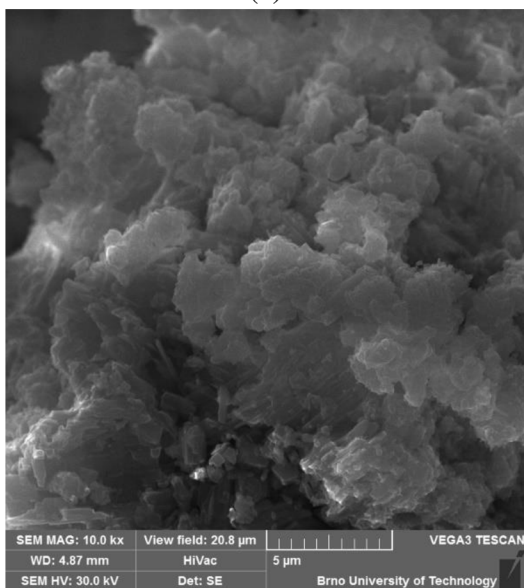
Na obrázku číslo 7.4 jsou pro ukázkou uvedeny snímky pořízené z rastrovacího elektronového mikroskopu. Velikost zorného pole je od 415 μm do 8 μm .



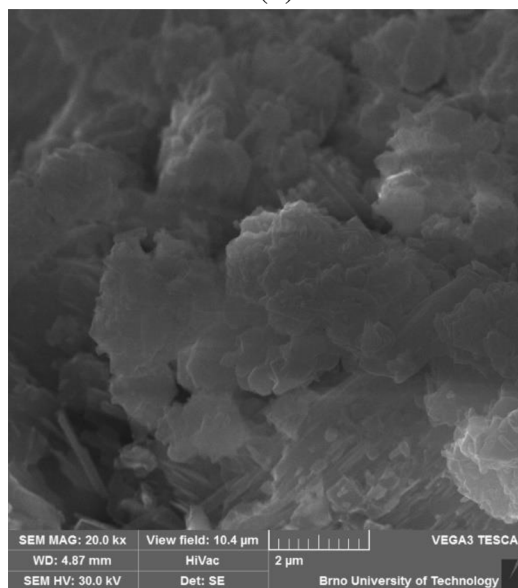
(a)



(b)



(c)



(d)

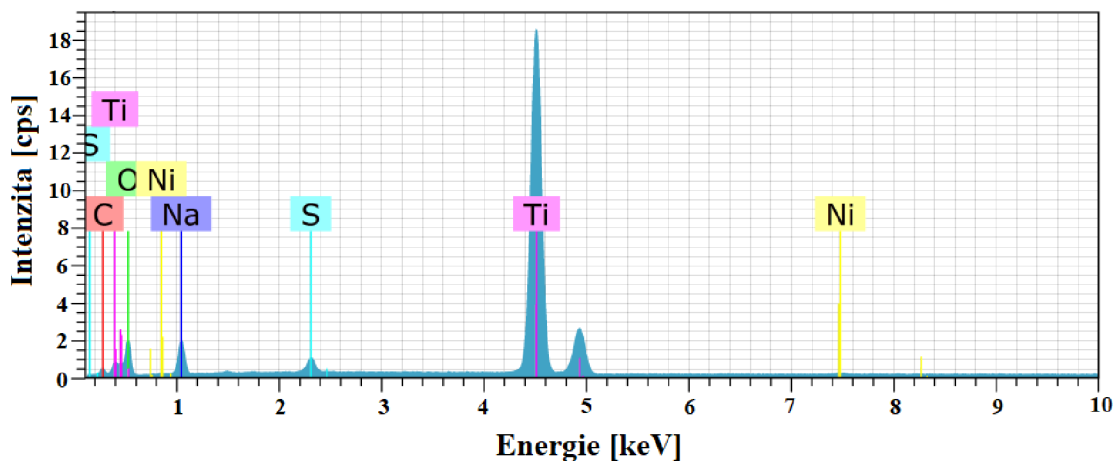
Obrázek 7.4 Snímky povrchu vzorku č. 01/s. 01: (a) Zorné pole 415 μm (b) Zorné pole 41,5 μm ; (c) Zorné pole 20,8 μm ; (d) Zorné pole 10,4 μm

Výsledky EDS:

V tabulce číslo 7.6 je v hmotnostních a atomových procentech uvedeno zastoupení jednotlivých prvků nacházejících se ve vzorku č. 01. Na obrázku číslo 7.5 je uvedeno naměřené energeticky disperzní rentgenové spektrum vzorku č. 01. Z těchto výsledků je patrné, že připravený vzorek byl složen primárně z kyslíku (O), titanu (Ti), sodíku (Na) a uhlíku (C). Toto zastoupení odpovídá očekávaným výsledkům, ačkoliv zastoupení uhlíku by v ideálním případě mohlo být menší. Dále se ve vzorku nacházelo stopové množství niklu (Ni) a síry (S). Zastoupení těchto prvků dosahuje přibližně 1 %, tudíž se dají považovat za nevýznamné. Jejich zastoupení mohlo být způsobeno kontaminací vzorku během manipulace s ním, případně kontaminací přístroje z předchozího měření.

Tabulka 7.6 Procentuální zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku č. 01/s. 01

Prvek	Protonové číslo	Zastoupení [hm. %]	Zastoupení [at. %]	Chyba [hm. %]
Kyslík	8	39,33	56,59	10,88
Titan	22	43,30	20,82	2,57
Sodík	11	7,24	7,25	1,13
Uhlík	6	7,20	13,80	2,57
Síra	16	1,22	0,87	0,18
Nikl	28	1,71	0,67	0,18
Celkem:		100,00	100,00	



Obrázek 7.5 Naměřené energiově disperzní spektrum vzorku č. 01/s.01

7.3.2 Vzorek č. 02/s. 01

Tento vzorek sloužil k ověření složení předchozího vzorku. Poměr základních látek a doba výpalu byly tedy identické jako u vzorku č. 01. Výpal tohoto vzorku ovšem neproběhl úspěšně, jelikož vzorek nebyl čistě bílý, ale měl šedo-černou barvu. Výpal byl tedy proveden znovu (proto v tabulce číslo 7.3 uvedena doba výpalu 2×5). Po druhém výpalu měl vzorek již čistě bílou barvu, a tak byl rozemlet v achátové misce a předán na XRD analýzu. Výsledky této analýzy jsou v tabulce číslo 7.7, kde je uvedeno procentuální zastoupení jednotlivých fází obsažených ve vzorku č. 02. Z analýzy bylo zjištěno, že vzorek č. 02 byl z 51,10 % tvořen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_6$ a ze 45,00 % tvořen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Dále se ve vzorku nacházela další modifikace sodného titanátu $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, která měla ovšem zastoupení pouze 0,2 %. Zbýlých 3,9 % tvořil oxid titaničitý ve formě rutilu. Z výše uvedených výsledků je patrné, že vzorek č. 02 byl zastoupen dvěma fázemi sodných titanátů v poměru přibližně 50:50, což neodpovídá našemu cíli připravit sodný titanát s více než 90-ti procentním zastoupením jedné fáze. Z tohoto vzorku bylo tedy zjištěno, že dvojitý výpal sice zajistí dostatečnou čistotu vzorku, ale nezvýší fázové zastoupení jednoho sodného titanátu.

Tabulka 7.7 Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 02/s. 01

Fáze	Název	Fázové zastoupení [%]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Disodium hexatitanát	51,10
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Disodium trititanát	45,00
$\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$	Disodium nonatitanát	0,20
TiO_2	Rutil (Oxid titaničitý)	3,90

7.3.3 Vzorek č. 03/s. 01

Tento vzorek měl stejné složení jako vzorek č. 01 a č. 02 a sloužil k ověření výsledného složení při dvojnásobné době výpalu, tedy při 10-ti hodinovém výpalu. Po tomto výpalu byl výsledný vzorek čistě bílý, tudíž byl rozemlet v achátové misce a předán na XRD analýzu. Výsledky XRD analýzy jsou uvedeny v tabulce číslo 7.8, kde je uvedeno procentuální zastoupení jednotlivých fází obsažených ve vzorku č. 03. Z těchto výsledků je patrné, že vzorek byl z 67,60 % tvořen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a z 26,50 % tvořen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tedy velmi obdobné zastoupení těchto dvou fází jako měl vzorek č. 01. Ve vzorku byl dále 5,76 % zastoupen oxid titaničitý ve formě rutilu a 0,17 % zastoupen oxid titaničitý sodný (NaTiO_2). Z tohoto vzorku bylo tedy zjištěno, že dvojnásobná doba výpalu příliš neovlivní fázové zastoupení připraveného vzorku.

Tabulka 7.8 Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 03/s. 01

Fáze	Název	Fázové zastoupení [%]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Disodium hexatitanát	67,60
Na ₂ Ti ₃ O ₇	Disodium trititanát	26,50
NaTiO ₂	Oxid titaničitý sodný	5,76
TiO ₂	Rutil	0,17

7.3.4 Vzorek č. 04/s. 01

Jelikož předchozí vzorky byly bohatě zastoupeny fází Na₂Ti₆O₁₃, bylo cílem tohoto vzorku připravit sodný titanát s co největším zastoupením právě této fáze. Koloidní suspenze byla tedy připravena z dvojnásobného množství Ti-ISOPropoxidu oproti předchozím vzorkům. Parametry pece zůstaly stejné jako u předchozího vzorku, tedy doba výpalu 10 hodin. Po výpalu byl vzorek nedokonale spálen a měl tmavě šedou barvu. Tento vzorek se dá tedy považovat za neúspěšný, nicméně na jeho základě byla upravena doba výpalu pro následující vzorek.

7.3.5 Vzorek č. 05/s. 01

Tento vzorek vycházel z předchozího vzorku č. 04 s dvojnásobným zastoupením Ti-ISOPropoxidu pro docílení co největšího zastoupení fáze Na₂Ti₆O₁₃. Jelikož předchozí vzorek nebyl dokonale spálen, byla zde provedena úprava doby výpalu na 20 hodin, tedy dvakrát delší jako u předchozího vzorku a čtyřikrát delší oproti prvnímu vzorku. Po dokončení výpalu byl vzorek opět nedokonale spálen. Bylo proto provedeno důkladné čištění elevátorové pece výpalem naprázdno při teplotě 950 °C po dobu dvou hodin, následně druhým výpalem opět při teplotě 950 °C, ale tentokrát pouze po dobu jedné hodiny. Po vyčištění pece byla koloidní suspenze připravena znovu a proběhl výpal. Po tomto výpalu byl výsledný vzorek již čistě bílý, tudíž byl rozemlet v achátové misce a předán na XRD analýzu. Výsledky XRD analýzy jsou uvedeny v tabulce číslo 7.9, kde je uvedeno procentuální zastoupení jednotlivých fází obsažených ve vzorku č. 05. Z těchto výsledků je patrné, že vzorek byl z 79,6 % tvořen fází Na₂Ti₆O₁₃ a z 20,4 % tvořen fází Na₂Ti₃O₇. Z tohoto vzorku bylo zjištěno, že větší zastoupení Ti-ISOPropoxidu ve výchozí suspenzi zajistí větší fázové zastoupení Na₂Ti₆O₁₃. Dále bylo složení tohoto vzorku využito v navazující sadě vzorků (viz kapitola 7.4), jelikož dosahoval nejlepší fázové čistoty z doposud připravených vzorků.

Tabulka 7.9 Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 05/s. 01

Fáze	Název	Fázové zastoupení [%]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Disodium hexatitanát	79,60
Na ₂ Ti ₃ O ₇	Disodium trititanát	20,40

7.3.6 Vzorek č. 06/s. 01

Tento vzorek sloužil opět k dosažení co největšího fázového zastoupení $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Tentokrát bylo ale sníženo množství uhličitanu sodného v připravované koloidní suspenzi. Doba výpalu zůstala stejná jako u předchozího vzorku s dvojnásobným zastoupením Ti-ISOPropoxidu, tedy 20 hodin. Po výpalu byl vzorek opět nedokonale spálen a měl černou barvu, tudíž bylo nutné provést dvoustupňové čištění pece jako u předchozího vzorku ($950\text{ }^\circ\text{C}$, 2 hodiny \rightarrow $950\text{ }^\circ\text{C}$, 1 hodina). Následně byl zopakován postup přípravy koloidní suspenze a proběhl výpal. Po výpalu byl vzorek již čistě bílý, tudíž byl rozemlet a předán k XRD analýze. Při zpracování tohoto vzorku byla tedy potvrzena teorie o vlivu znečištění vakuové pece na kvalitu výpalu. Je tedy nezbytné čistotu pece pečlivě hlídat a provádět čistící výpaly při zvýšené teplotě. Výsledky XRD analýzy jsou uvedeny v tabulce číslo 7.9, kde je uvedeno procentuální zastoupení jednotlivých fází obsažených ve vzorku č. 05. Z těchto výsledků je patrné, že vzorek byl z 69,3 % tvořen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a z 30,1 % tvořen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Zbylými 0,6 % byl ve vzorku č. 06 zastoupen uhličitan sodný. Tímto vzorkem bylo zjištěno, že pro dosažení většího fázového zastoupení $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ je vhodnější zdvojnásobit množství Ti-ISOPropoxidu ve výchozí suspenzi nežli snížit množství uhličitanu sodného.

Tabulka 7.10 Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 06/s. 01

Fáze	Název	Fázové zastoupení [%]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Disodium hexatitanát	69,30
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Disodium trititanát	30,10
Na_2CO_3	Uhličitan sodný	0,60

Níže v tabulce číslo 7.12 je souhrnně uvedeno fázové zastoupení dominantních fází v jednotlivých připravených vzorcích. V tabulce nejsou zaneseny fáze jako TiO_2 , Na_2CO_3 případně další fáze sodných titanátů, jelikož jejich zastoupení bylo zanedbatelné.

Tabulka 7.11 Souhrnné fázové zastoupení dominantních fází sodných titanátů v jednotlivých připravených vzorcích

Označení vzorku	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [%]	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [%]
vz. 01/s. 01	74,10	12,00
vz. 02/s. 01	51,10	45,00
vz. 03/s. 01	67,60	26,50
vz. 04/s. 01	$\times^{(1)}$	$\times^{(1)}$
vz. 05/s. 01	79,60	20,40
vz. 06/s. 01	69,30	30,10

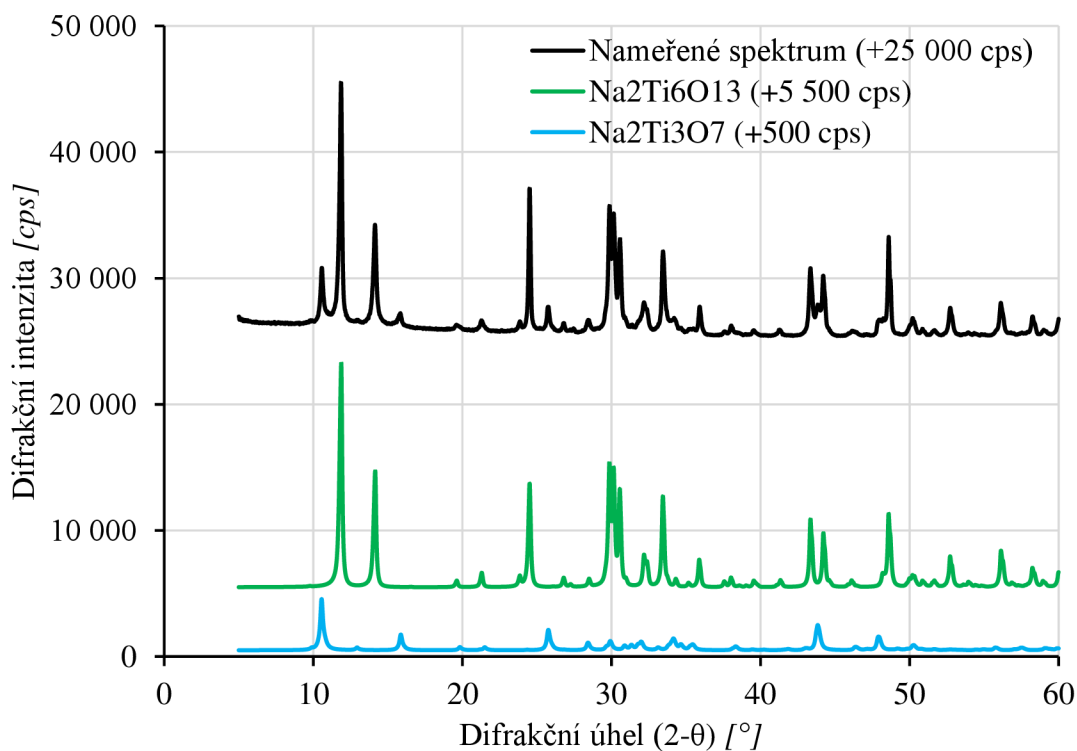
⁽¹⁾Vzorek nebyl vypálen s dostatečnou čistotou a nebyla tedy provedena XRD analýza.

7.4 Druhá sada vzorků sodných titanátů

Z poznatků získaných při přípravě první sady vzorků sodných titanátů byla připravena druhá sada vzorků, která byla využita pro přípravu elektrodové hmoty a následně i elektrod pro ověření elektrochemických vlastností připravených titanátů.

7.4.1 Vzorek č. 01/s. 02

Složení tohoto vzorku vycházelo ze vzorku č. 05/s. 01, který dosahoval doposud nejlepší fázové čistoty, tedy 79,6 % $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a 20,4 % $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, jak je uvedeno v tabulce číslo 7.11. Naměřené difrakční spektrum tohoto vzorku je uvedeno na obrázku číslo 7.6. Ve spektru jsou pro srovnání vynesena také spektra pro jednotlivé fáze obsažené ve vzorku. Tyto spektra jsou opět pro lepší orientaci posunuta ve směru osy y. Černou barvou je vyneseno celé naměřené difrakční spektrum posunuté o +25 000 cps, zelenou barvou je vyneseno naměřené difrakční spektrum pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ posunuté o +5 500 cps a světle modrou barvou je vyneseno difrakční spektrum pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ posunuté o +500 cps. Po výpalu výchozí suspenze bylo získáno přibližně 0,13 g sodného titanátu, a tak byl postup zopakován celkem třikrát, aby bylo možné provést mletí v kulovém mlýnu a připravit elektrodovou hmotu. Celkem bylo tedy získáno přibližně 0,4 g sodného titanátu, který byl následně rozemlet v kulovém mlýnu a bylo tedy možné připravit elektrodovou hmotu a následně samotnou elektrodu, čemuž je pozornost věnována v následující kapitole číslo 7.5.



Obrázek 7.6 Naměřené difrakční spektrum vzorku č. 01/s.02

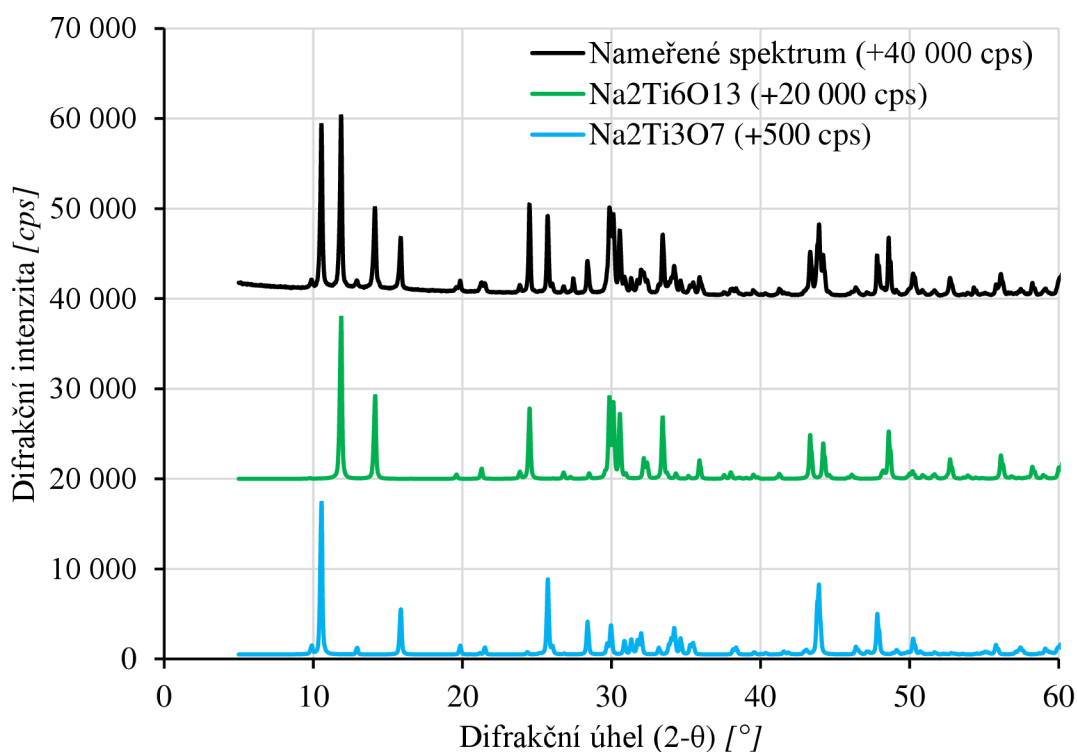
7.4.2 Vzorek č. 02/s. 02

Složení tohoto vzorku bylo stejné jako u předchozího vzorku s tím rozdílem, že připravená koloidní suspenze nebyla vypalována v jedné žíhací misce jako u všech předchozích vzorků, ale byla rovnoměrně rozdělena do třech. Cílem tohoto pokusu bylo docílit co největší množství sodného titanátu během jednoho výpalu, jelikož při využití jedné plné žíhací misky mohlo docházet k přetékání během dosažení bodu varu připravené suspenze. Dalším důvodem volby většího počtu žíhacích misek byla i možnost výpalu s větší čistotou. Vzorek byl opakovaně připraven celkem pětkrát, přičemž výsledné množství sodného titanátu po výpalu se pohybovalo v rozmezí od 0,15 g do 0,20 g. Bylo tedy zjištěno, že využití třech poloprázdných žíhacích misek oproti jedné plné má nepatrný vliv na výsledné množství připraveného sodného titanátu. Celkem bylo připraveno přibližně 0,9 g tohoto vzorku, přičemž polovina byla předána na XRD analýzu pro ověření fázového zastoupení a z druhé poloviny byla připravena elektroda, čemuž je věnována pozornost v následující kapitole číslo 7.5. V tabulce číslo 7.12 je uvedeno zastoupení jednotlivých fází ve vzorku, přičemž fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ byla zastoupena 56,70 % a fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ byla zastoupena 43,3 %. Naměřené difrakční spektrum tohoto vzorku je uvedeno na obrázku číslo 7.7. Ve spektru jsou stejně jako u předchozího vzorku pro srovnání vynesena také spektra pro jednotlivé fáze obsažené ve vzorku. Tyto spektra jsou pro lepší orientaci posunuta ve směru osy y . Černou barvou je vyneseno celé naměřené spektrum posunuté o +40 000 cps, zelenou barvou je vyneseno spektrum pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ posunuté o +20 000 cps a světle modrou barvou je vyneseno spektrum pro fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ posunuté o +500 cps.

Z uvedených výsledků je patrné, že fázové zastoupení tohoto vzorku je odlišné od vzorku předchozího, ačkoliv byla využito stejné složení koloidní suspenze. Tento rozdíl může být způsoben vlivem laboratorní elevátorové pece, která, jak již bylo zmíněno, je výrazně citlivá na případné znečištění, které pak může ovlivňovat výsledné složení připraveného vzorku.

Tabulka 7.12 Procentuální zastoupení jednotlivých fází ve vzorku č. 02/s. 02

Fáze	Název	Fázové zastoupení [%]
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Disodium hexatitanát	56,70
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Disodium trititanát	43,30



Obrázek 7.7 Naměřené difrakční spektrum vzorku č. 02/s.02

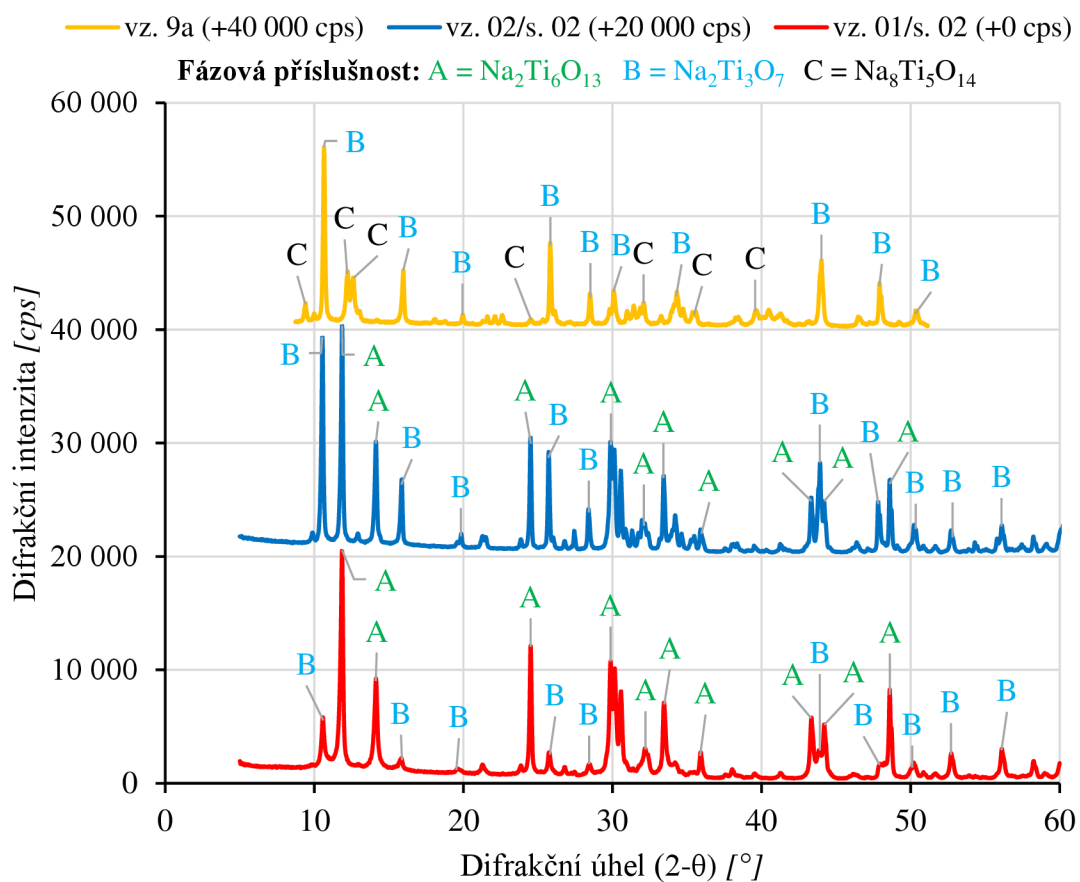
7.5 Shrnutí výsledků syntézy sodných titanátů

Při syntéze vzorků sodných titanátů bylo zjištěno, že čistota laboratorní elevátorové pece má významný vliv na výslednou kvalitu výpalu sodných titanátů. Před zahájením nového výpalu bylo tedy nutné provádět dvoustupňové čistící výpaly při zvýšené teplotě (950 °C, 2 hodiny → 950 °C, 1 hodina).

Dále bylo zjištěno, že větším zastoupení Ti-ISO v koloidní suspenzi oproti uhličitanu sodnému je ve výsledném vzorku docíleno většího fázového zastoupení $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Tato fáze sodného titanátu dle teoretických výpočtů dosahuje menší teoretické kapacity, nicméně díky tunelové struktuře by měla dosahovat lepší stability během cyklování (viz kapitola číslo 3.5.1). Ověření této vlastnosti bylo provedeno v následující kapitole číslo 8 elektrochemickou charakterizací připravených elektrod využívajících syntetizované sodné titanáty jakožto aktivní materiál. Pro naše účely tak nejlepších výsledků dosáhl vzorek vz. 01/s. 02 vycházející se vzorku vz. 05/s. 01. tento vzorek byl dle XRD analýzy přibližně z 80 % zastoupen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a z 20 % zastoupen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (poměr fází přibližně 80:20). Z tohoto vzorku pak vycházel i vzorek vz. 02/s .02, který byl ovšem dle XRD analýzy přibližně z 57 % zastoupen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a z 43 % zastoupen fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (poměr fází přibližně 57:43)

Optimální doba výpalu koloidní suspenze byla stanovena na 20 hodin, jelikož při kratší době výpalu nebylo docíleno požadované čistoty. Po kratším výpalu tak vzorky neměli čistě bílou barvu, ale byly zbarveny do světle šedé barvy. Zvýšení čistoty výpalu bylo docíleno také rozdělením stejného objemu koloidní suspenze do třech keramických žíhacích misek, což bylo provedeno u vzorku vz. 02/s. 02. U vzorku vz. 01/s. 02 bylo stejné množství koloidní suspenze umístěno pouze do jedné keramické žíhací misky. Tento krok využívající tři méně plné žíhací misky oproti jedné zcela plné žíhací misce docílil i nepatrně větší množství sodného titanátu získané během jednoho výpalu. Po výpalu v jedné žíhací misce bylo získáno přibližně 0,13 g sodného titanátu na jeden výpal. Využitím třech žíhacích misek bylo získáno množství sodného titanátu v rozmezí od 0,15-0,20 g, tedy přibližně o 0,02-0,07 g sodného titanátu více za jeden výpal. Toto drobné zvýšení výsledné hmotnosti sodného titanátu mohlo být způsobeno tím, že při využití jedné žíhací misky mohlo při dosažení bodu varu koloidní suspenze docházet k přetečení přes okraje žíhací misky.

V obrázku číslo 7.8 jsou pro srovnání vynesena naměřená difrakční spektra vzorku vz.01/s. 02, vz. 02/s. 02 a vz. 9a (připraven v rámci bakalářské práce [1]). Vzorek vz. 01/s. 02 je vykreslen červenou barvou, vzorek vz. 02/s. 02 je vykreslen tmavě modrou barvou a vzorek vz. 9a je vykreslen žlutou barvou. Pro lepší orientaci jsou jednotlivá difrakční spektra posunuta o hodnotu intenzity ve směru osy y . Vzorek vz. 02/s. 02 je posunut o +20 000 cps a vzorek vz. 9a je posunut o +40 000 cps. U dominantních píků je naznačena fázová příslušnost k dané fázi sodného titanátu obsažené ve vzorku, přičemž píky označené světle zeleným A odpovídají fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, píky označené světle modrým B odpovídají fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a píky označené černým C odpovídají fázi $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$. Při porovnání jednotlivých spekter je možné pozorovat jejich vzájemnou podobnost. Píky odpovídající jednotlivým fázím se nacházejí na shodných difrakčních úhlech (2θ) ovšem u jednotlivých vzorků s různou intenzitou danou procentuálním zastoupením dané fáze. Tato podobnost je patrná zejména u vzorků vz. 01/s. 02 a vz. 02/s.02, které obsahují stejné fáze sodného titanátu pouze v různém poměru. Difrakční spektrum vzorku vz. 9a bylo v rámci bakalářské práce měřeno na menším rozsahu difrakčních úhlů, tudíž naměřené spektrum končí při 2θ přibližně 51° .



Obrázek 7.8 Srovnání naměřených difrakčních spekter vzorků vz. 01/s. 02, vz. 02/s. 02 a vz. 9a

8. PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ZÁPORNÝCH ELEKTROD

Ze vzorků vz. 01/s. 02 a vz. 02/s. 02 byly připraveny dvě sady záporných elektrod pro uskutečnění elektrochemické charakterizace připravených titanátů. Pro srovnání dosažených výsledků byly opětovně proměřeny i záporné elektrody připravené v rámci mé bakalářské práce [1].

8.1 Příprava elektrodové hmoty

Z každého vzorku sodného titanátu bylo připraveno 0,5 g elektrodové hmoty. Po konzultaci s vedoucím práce bylo zvoleno složení elektrodové hmoty v poměru 70:20:10, kde 70 hm.% byl zastoupen připravený sodný titanát jakožto aktivní materiál, 20 hm.% byl zastoupen Super C65 jakožto zvodivující přísada a zbývajících 10 hm.% byl zastoupen polyvinylidenfluorid (PVDF) jakožto pojivo. Dále byl dle potřeby přidáván N-Methyl-2-Pyrolidon, který sloužil jako rozpouštědlo. Toto složení bylo pro obě sady elektrod naprosto identické. V tabulce číslo 8.1 je souhrnně uvedeno zastoupení jednotlivých látek v elektrodové hmotě včetně přepočteného použitého množství. Dále jsou v tabulce uvedeny odkazy na jednotlivé přílohy, kde jsou uvedeny katalogové listy použitých látek.

Tabulka 8.1 Složení elektrodové hmoty

Název látky	Zastoupení [hm. %]	Použité množství	Katalogový list
Sodný titanát	70	0,35 g	× ⁽¹⁾
Super C65	20	0,1 g	Příloha D
PVDF	10	0,05 g	Příloha E
N-methyl-2-Pyrolidon	× ⁽²⁾	3,45 ml	Příloha F

⁽¹⁾Katalogový list není uveden, jelikož se jednalo o titanát vlastní přípravy.

⁽²⁾Zastoupení není uvedeno, jelikož sloužilo pouze jako rozpouštědlo, které bylo během sušení odpařeno.

8.2 Příprava elektrod

Po přípravě elektrodové hmoty následovalo její nanesení na lesklou stranu měděné fólie o tloušťce přibližně 14 μm . Po konzultaci s vedoucím práce byla zvolena tloušťka elektrodové hmoty 80 μm , což bylo uskutečněno využitím hnědé nanášecí tyče K Hand Coater. Po nanesení elektrodové hmoty na měděnou fólii následovalo zasušení při teplotě 60 °C po dobu přibližně 4 dní.

Jakmile byla hmota vysušena, bylo provedeno vysekávání elektrod za pomoci kladiva a razníku o průměru 16 mm. Vysekávání elektrod bylo provedeno jedním úderem kladiva do razníku, přičemž měděná fólie s nanesenou hmotou byla podložena starými katalogy pro zamezení poškození jak podlahy, tak i razníku samotného. Současně s elektrodami bylo zároveň vyraženo pět měděných koleček bez elektrodové hmoty pro zjištění hmotnosti samotného měděného kolečka, což je údaj nezbytný pro správné nastavení parametrů následujících měření. Tato měděná kolečka byla následně zvážena a pomocí aritmetického průměru pak byla zjištěna hmotnost jednoho měděného kolečka. V tabulce číslo 8.2 jsou uvedeny zjištěné hmotnosti jednotlivých měděných koleček. Z rovnice (8.1) bylo následně zjištěno, že jedno měděné kolečko váží průměrně 0,0178 g, tedy 17,8 mg.

Tabulka 8.2 Naměřené hmotnosti jednotlivých měděných koleček

m₁	m₂	m₃	m₄	m₅	\bar{m}_{Cu}
0,0179 g	0,0177 g	0,0178 g	0,0176 g	0,0178 g	0,0178g

$$\bar{m} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 m_i = \frac{1}{5} (m_1 + m_2 + \dots + m_5) \quad (8.1)$$

Po vysekání elektrod následovalo jejich zalisování tlakem přibližně 25 kN po dobu několika sekund a následně byly elektrody umístěny do vakuové sušičky o teplotě 60 °C a tlaku přibližně 0,85 bar pro odstranění vlhkosti z elektrod. Po vyjmutí z vakuové sušičky byly elektrody okamžitě umístěny do rukavicového boxu s argonovou atmosférou, kde proběhla montáž elektrochemických testovacích článků (ECC = ElectroChemical Test Cell), nebo hovorově také „měřicích cel“.

8.3 Montáž elektrochemických testovacích článků

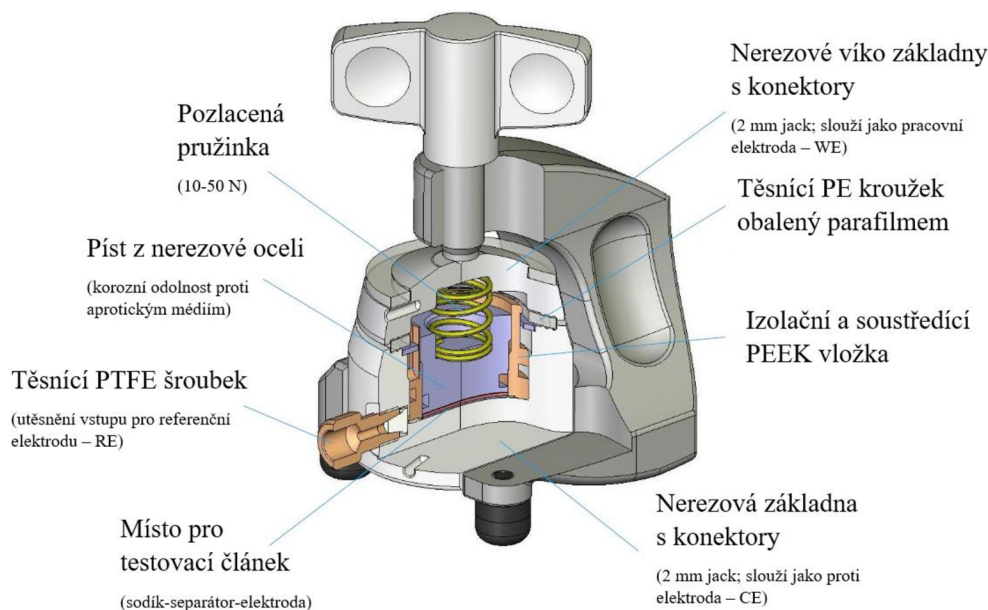
Pro uskutečnění elektrochemických měření byly v rukavicovém boxu za přítomnosti argonové atmosféry sestaveny testovací půl-články. Pro každou sadu elektrod byly připraveny dva testovací půl-články, tedy společně s elektrodami připravenými v rámci bakalářské práce [1] bylo půl-článků připraveno celkem šest. Postup montáže a složení bylo pro všechny testovací půl-články naprosto identické.

Nejprve bylo provedeno důkladné čištění měřicích cel v ultrazvukové čističce následované oplachem isopropylalkoholem a vysušením při teplotě 60 °C po dobu minimálně 24 hodin. Při samotném sestavování byl nejdříve ukrojen kus kovového sodíku, ze kterého byla za pomoci skalpelu odstraněna vrstva hydroxidu (povrchová vrstva vzniklá oxidací sodíku). Poté byla využitím silikonové folie vytlačena placka o tloušťce přibližně 1 mm. Z této placky bylo následně vyraženo sodíkové kolečko za pomoci razníku o průměru 16 mm. Toto sodíkové kolečko bylo umístěno na dno nerezové základy měřicí cely a sloužilo jako proti elektroda (CE = Counter Electrode). Testovací

základna a další kovové části měřících cel jsou vyrobeny z nerezové oceli, aby byla zajištěna korozivní odolnost proti aprotickým mediím [34].

Poté byla umístěna izolační PEEK (polyether-ether ketonová) vložka zajišťující vystředění testovacího článku a izolaci mezi pracovní elektrodou (WE = Working Electrode) a proti elektrodou [34]. Izolační vložka byla následně zajištěna aretačním kroužkem. Vstup pro referenční elektrodu byl utěsněn teflonovým (PTFE = Polytetrafluorethylen) šroubkem, jelikož měření probíhalo pouze dvou-elektrodově. Vzápětí byl umístěn porézní separátor o průměru 18 mm, který byl za pomoci razníku o průměru 18 mm vyseknut z filtračního papírku ze skleněných mikrovláken (před jeho použitím bylo provedeno zasoušení ve vakuové sušičce při teplotě 110 °C, tlaku 0,85 bar po dobu přibližně 48 hodin). Na umístěný separátor bylo následně za pomoci pipety aplikováno 170 µl aprotického elektrolytu. Koncentrace elektrolytu byla dle konzultace s vedoucím práce zvolena jako jedno molární, přičemž bylo využito aprotické soli NaPF₆ (Hexafluorofosfát sodný) a aprotických rozpouštědel EC (ethylen karbonát) a PC (propylen karbonát) v poměru 50:50. Výsledný elektrolyt měl tedy označení 1M NaPF₆ EC:PC 50:50.

V dalším kroku byla zvažena dříve připravená záporná elektroda, která byla umístěna aktivní hmotou na porézní separátor. Hmotnosti použitých elektrod pro jednotlivé testovací články jsou uvedeny v tabulce číslo 8.3. Po umístění elektrody následovalo posazení přitlačného nerezového pístu společně s pozlacenou pružinkou, která zajišťuje konstantní přitlak v rozsahu 10-50 N na vytvořenou vrstvenou strukturu (sodík-separátor-elektrolyt-elektroda) a dále pak zajišťuje vodivý kontakt mezi pístem a víkem cely [34]. Na píst byl následně položen polyethylenový kroužek obalený parafilmovou fólií. V posledním kroku bylo umístěno nerezové víko, které bylo přitaženo šroubem obsaženým na stojánku pro testovací článek. Toto víko sloužilo jako pracovní elektroda. Přitlačení víka na parafilmem obalený polyethylenový kroužek zajišťuje hermetičnost připraveného testovacího článku, tedy udržuje uvnitř argonovou atmosféru a zamezuje přístupu vzduchu a vlhkosti z okolí. Díky tomu je jednak minimalizována oxidace elektrody, dále je omezena reakce sodíku a elektrolytu mezi vzduchem a vzdušnou vlhkostí. Všechny výše popsané části elektrochemických měřících cel jsou vyobrazeny na obrázku číslo 8.1.



Obrázek 8.1 Zobrazení základních částí elektrochemické měřicí cely[34]

Pro stanovení parametrů důležitých pro nastavení měřících procedur bylo nutné vypočítat obsah elektrod a stanovit hmotnost aktivního materiálu pro každou použitou elektrodu. Obsah elektrody S_{el} je možné vypočítat podle rovnice (8.2)

$$S_{el} = \pi \cdot \frac{d_{el}^2}{4}, \quad (8.2)$$

kde d_{el} je známý průměr elektrody (16 mm) a π je Ludolfovo číslo. Po dosazení tedy dostaneme obsah elektrody 201,062 mm², neboli 2,01 cm².

Hmotnost elektrodové hmoty $m_{el.hm}$ je možné vypočítat ze vztahu (8.3)

$$m_{el.hm} = m_{el} - \bar{m}_{Cu}, \quad (8.3)$$

který vychází ze známé hmotnosti použité elektrody zjištěné během sestavování testovacích půl-článků a z hmotnosti měděného kolečka zjištěné z dřívějšího výpočtu rovnicí 8.1.

Hledanou hmotnost aktivního materiálu m_{tit} je možné vypočítat ze vztahu (8.4)

$$m_{tit} = m_{el.hm} \cdot 0,7, \quad (8.4)$$

který vychází z toho, že elektrodová hmota byla připravena v poměru 70:20:10, kde 70 hm. % je zastoupen sodný titanát. Všechny základní výše uvedené parametry testovacích článků jsou pro přehlednost zaneseny v následující kapitole číslo 8.4 v tabulce číslo 8.3.

8.4 Elektrochemická charakterizace připravených záporných elektrod

Všechna elektrochemická měření byla provedena na šestnácti kanálovém laboratorním potenciostatu VMP3 od společnosti BioLogic za pomoci EC-Lab® softwaru V11.41. Naměřená data byla následně převedena do Microsoft Excel 2021, kde byly vytvořeny grafické závislosti naměřených výsledků.

Celkem byla provedena charakterizace třech sad záporných elektrod pro Na-ion baterie, přičemž z každé sady byly současně měřeny dvě elektrody. Pro všechny sady elektrod bylo zvoleno stejné označení testovacích měřicích článků, tedy první elektroda v každé sadě byla označena jako „CELA1“, druhá elektroda byla označena jako „CELA2“. Sled měřicích procedur byl pro všechny sady naprosto identický, aby při výsledném srovnání bylo docíleno co největší přesnosti a také opakovatelnosti měření. Na CELA1 bylo nejprve provedeno měření napětí naprázdno (OCV), následovalo měření cyklické voltametrie (CV) a poté měření proudové zatížitelnosti (RC). Na CELA2 bylo nejprve provedeno měření napětí naprázdno (OCV) následované galvanostatickým cyklováním s potenciálovým omezením (GCPL).

Měření napětí naprázdno bylo provedeno po dobu 24 hodin. Měření cyklické voltametrie bylo provedeno v rozsahu potenciálu od 0,01V do 2,6 V s krokem 0,050 mV.s⁻¹. Celkem byly provedeny čtyři měřicí cykly. Proudová zatížitelnost byla provedena nabíjením 0,1C a následně pyramidovým růstem a poklesem zatížení následovně: 0,5C→1C→2C→1C→0,5C. Na každém zatížení bylo provedeno celkem 5 cyklů, tedy celkem 25 nabíjecích-vybíjecích. Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením bylo provedeno nabíjením a vybíjením proudem 0,1C s omezením potenciálu v rozsahu od 0,1 V do 2,6 V. Celkem bylo provedeno 20 nabíjecích-vybíjecích cyklů. Z měření GCPL byla následně určena vybíjecí kapacita a Coulombická účinnost v jednotlivých cyklech.

Pro správné nastavení nabíjecích a vybíjecích proudů bylo nutné znát hmotnost aktivního materiálu v dané elektrodě, což bylo provedeno v předchozí kapitole číslo 8.3. Získané výsledky z těchto výpočtů jsou zaneseny níže v tabulce číslo 8.3. Nejprve byl určen hodinový proud 1C, který obecně určuje takovou velikost vybíjecího/nabíjecího proudu, pomocí kterého je možné danou elektrodu vybit/nabít za jednu hodinu. Po předchozích zkušenostech a po konzultaci s vedoucím práce vycházel výpočet tohoto proudu z teoretické kapacity sodných titanátů 110 mA.h.g⁻¹. Vynásobením této kapacity hmotností aktivního materiálu (sodného titanátu) v dané elektrodě byl zjištěn hodinový proud 1C dané elektrody, který bylo následně možné převést na jeho násobky (desetihodinový proud 0,1C, dvouhodinový proud 0,5C a půlhodinový proud 2C).

Tabulka 8.3 Základní údaje o testovacích elektrochemických člancích

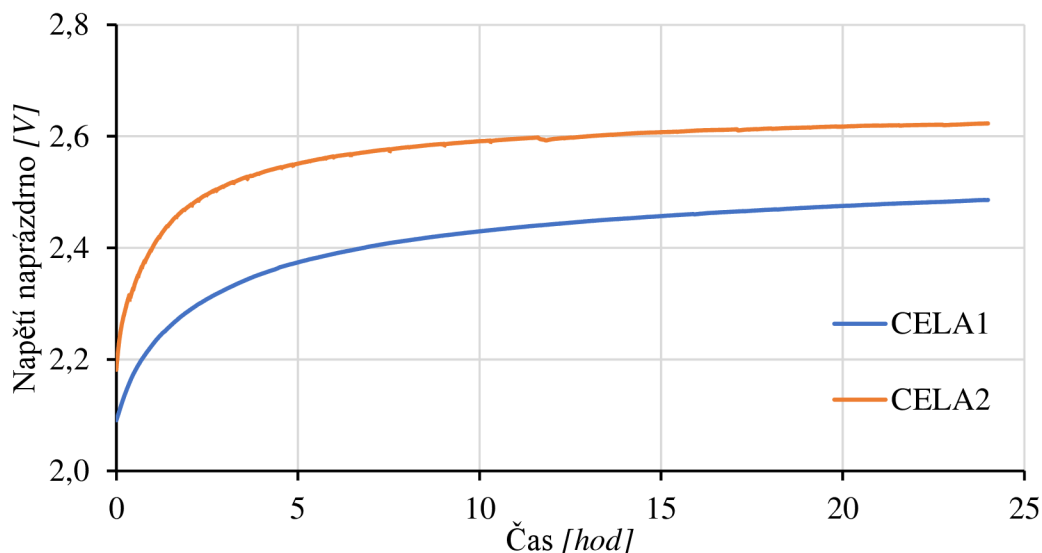
1. SADA ELEKTROD – vz. 01/s .02			
Označení	Hmotnost elektrody [mg]	Hmotnost elektrodové hmoty [mg]	Hmotnost aktivního materiálu [mg]
CELA č. 1	20,4	2,6	1,82
CELA č. 2	19,8	2,0	1,40
2. SADA ELEKTROD – vz. 02/s .02			
CELA č. 1	21,4	3,6	2,52
CELA č. 2	20,4	2,6	1,82
3. SADA ELEKTROD – vz. 9a z bakalářské práce [1]			
CELA č. 1	24,6	2,7 ⁽¹⁾	1,89
CELA č. 2	25,3	3,4 ⁽¹⁾	2,38
SPOLEČNÉ PARAMETRY			
ELEKTROLYT		170 µl 1 M NaPF ₆ v EC:PC (50:50)	
OBSAH ELEKTRODY		2,01 cm ²	

⁽¹⁾V bakalářské práci [1] byla hmotnost měděného kolečka 21,9 mg (byla použita měděná fólie o tloušťce 18 µm)

8.5 První sada elektrod – vz. 01/s. 02

8.5.1 Napětí naprázdno

Na obrázku číslo 8.2 je uvedena časová závislost napětí naprázdno obou měřících cel. Toto napětí se po 24 hodinách ustálilo na 2,49 V pro CELU1 (modrá barva) a na 2,62 V pro CELU2 (oranžová barva).

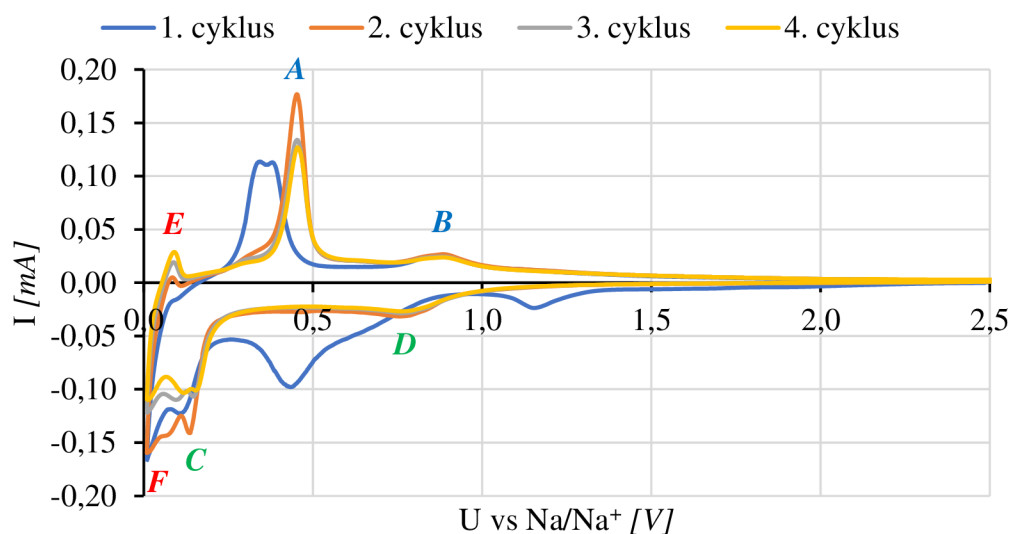


Obrázek 8.2 Napětí naprázdno záporné elektrody – vz. 01/s. 02

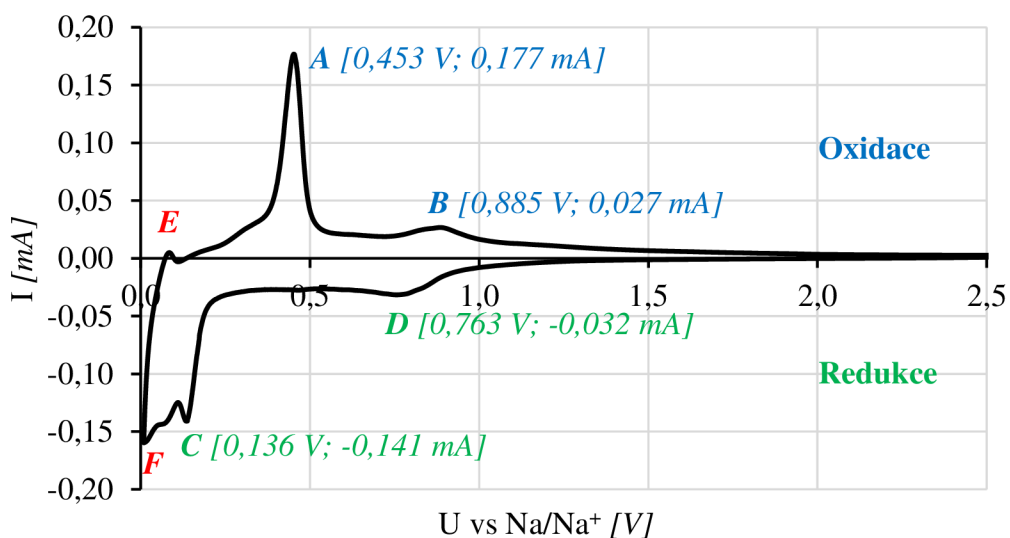
8.5.2 Cyklická voltametrie

Na obrázku číslo 8.3 je uvedena naměřená proudová odezva na přiložený potenciál první sady elektrod. Na tomto voltamogramu je možné pozorovat, že první cyklus (modrá barva) je značně odlišný od následujících cyklů. To je způsobeno tím, že během kontaktu tuhé elektrody s kapalným elektrolytem došlo po přiložení potenciálu ke tvorbě pevné elektrolytové mezivrstvy, která je označována také jako SEI. Následující cykly jsou již téměř identické, pouze dochází k poklesu intenzity proudové odezvy jednotlivých píků.

Na obrázku číslo 8.4 je detailně uveden pouze druhý měřící cyklus, na kterém jsou vyznačeny vyskytující se píky. Potenciál, při kterém se píky vyskytují společně s jejich proudovou odezvou jsou pro přehlednost zaneseny do tabulky číslo 8.4. Získané výsledky byly porovnány s výsledky získanými v článku [35], odkud bylo zjištěno, že píky A a C odpovídají oxidaci a redukci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a píky B a D tak byly přiřazeny oxidaci a redukci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, přičemž k oxidaci dochází při kladné proudové odezvě (vyznačeno modře) a k redukci při záporné proudové odezvě (vyznačeno zeleně). Dále je možné pozorovat červeně označené píky E a F vyskytující se na potenciálu 0,01 V a 0,08 V, které dle srovnání s [35] odpovídají povrchovým procesům a vzniklé kapacitní dvojvrstvě po kontaktu elektrody s elektrolytem.



Obrázek 8.3 Cyklická voltametrie všech čtyř naměřených cyklů záporné elektrody – vz. 01/s. 02



Obrázek 8.4 Cyklická voltametrie druhého naměřeného cyklu záporné elektrody – vz. 01/s. 02 s vyznačenými oxidačními a redukčními píky

Tabulka 8.4 Pozice naměřených píků a jejich fázová příslušnost záporné elektrody – vz. 01/s. 02

Označení píku	Potenciál oproti Na/Na ⁺ [V]	Proudová odezva [mA]	Příslušná fáze sodného titanátu
A	0,453	0,177	Na ₂ Ti ₃ O ₇
C	0,135	-0,141	
B	0,885	0,027	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃
D	0,763	-0,032	

8.5.3 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

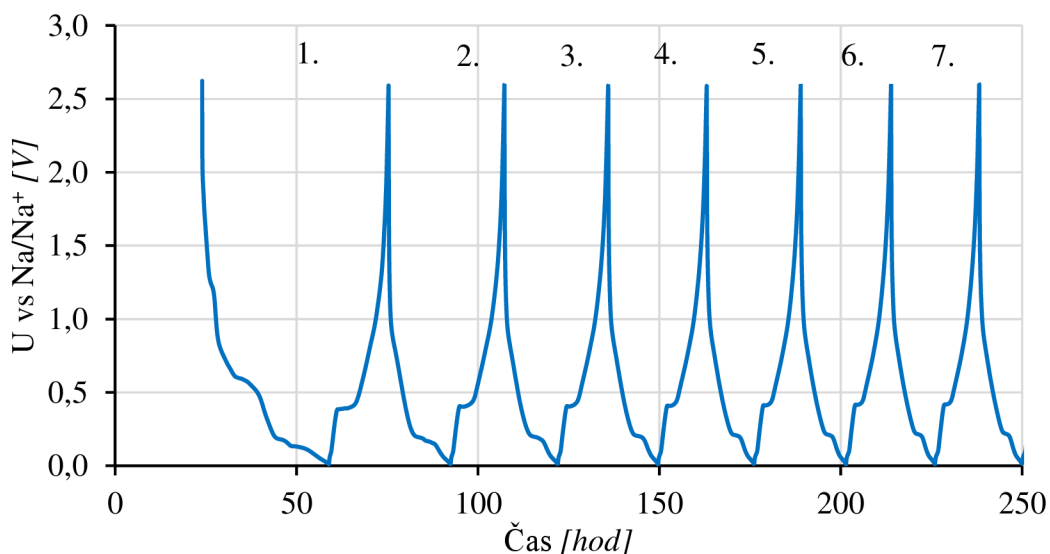
Na obrázku číslo 8.5 je uvedena časová závislost potenciálu oproti redoxnímu páru Na/Na⁺ zjištěná z měření GCPL. Nabíjení začíná až v čase 24 hodin, jelikož bezprostředně před GCPL bylo provedeno měření napětí naprázdno po dobu 24 hodin. Na tomto obrázku je pro přehlednost uvedeno pouze prvních sedm nabíjecích-vybíjecích cyklů. Na obrázku je možné pozorovat, že první cyklus je značně odlišný od těch následujících, jelikož při něm dochází k počátečnímu formování SEI vrstvy, jak bylo uvedeno u výsledků cyklické voltametrie. Dále je možné určit, že doba trvání nabíjecího-vybíjecího cyklu se s rostoucím počtem cyklů snižuje (dochází k rychlejšímu nabíjení-vybíjení), což je způsobeno poklesem kapacity vlivem rostoucí SEI vrstvy, její nestabilitou a s tím spojeným vlivem kapacitní dvojvrstvy, který je také možné pozorovat jako s cyklováním rostoucí pik E na výsledcích cyklické voltametrie na obrázku číslo 8.3.

Na obrázku číslo 8.6 je detailněji uvedeno prvních pět půl-cyklů, kde je možné pozorovat dvě významné horizontální hladiny (anglicky plateau), přičemž první hladina odpovídající extrakci iontů Na⁺ ze struktury záporné elektrody se nachází na potenciálu přibližně 0,4 V. V tomto půl-cyklu dochází k vybíjení záporné elektrody. Druhá hladina odpovídající inserci iontů Na⁺ do struktury záporné elektrody se nachází na potenciálu přibližně 0,2 V. Během tohoto půl-cyklu dochází k nabíjení záporné elektrody. Rozdíl mezi inserční a extrakční hladinou je přibližně 0,2 V, což odpovídá popisu uvedeném v [19], kde je zmíněno, že sodný titanát Na₂Ti₃O₇ může reverzibilně pojmout 2 mol iontů Na⁺ na jednotku vzorce při provozním potenciálu 0,3 V. Po interkalaci iontů sodíku do struktury ovšem vzniká Na₄Ti₃O₇ a dochází ke vzniku silného elektrostatického odpudivého pole, což vede ke strukturální nestabilitě a snížení provozního potenciálu na 0,2 V [19]. Elektrostatické pole dále v plně nasyceném stavu vyvolává samo-relaxační jevy, které také mají vliv na pokles provozního potenciálu [19]. Při extrakci iontů je vliv elektrostatického pole opačný, tedy dochází ke zvýšení provozního potenciálu na 0,4 V. U druhé fáze sodného titanátu Na₂Ti₆O₁₃ předpokládáme, že dochází k obdobným jevům, jelikož nejsou pozorovány žádné další potenciálové hladiny. Výše zmiňované provozní hladiny s rozdílem potenciálů 0,2 V tedy odpovídají dvoufázovému mechanismu reakce, který je v [19] popsán následujícími rovnicemi:

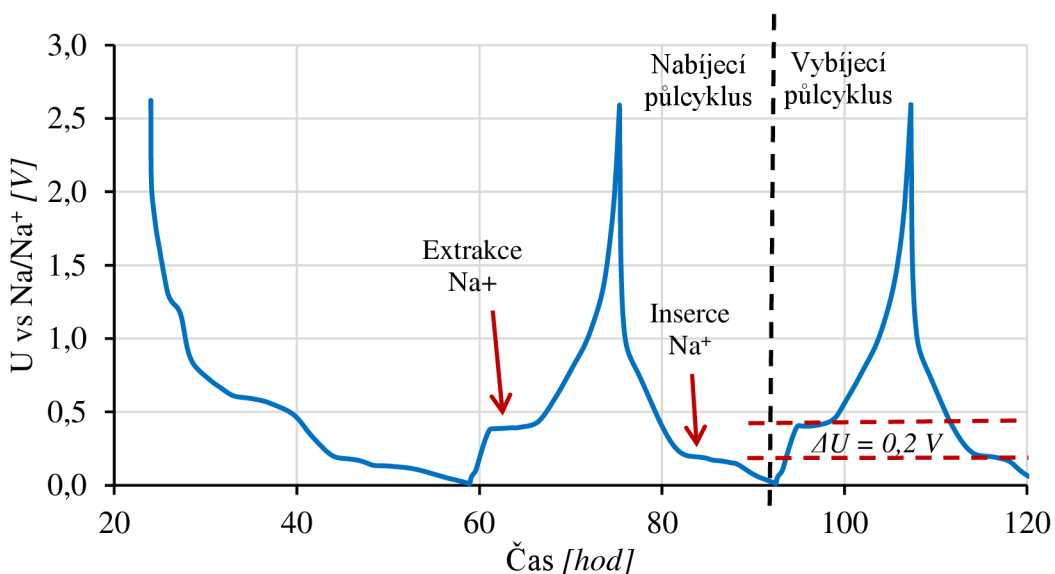


Na obrázku číslo 8.7 jsou uvedeny nabíjecí-vybíjecí křivky, které dávají do souvislosti průběh potenciálu oproti Na/Na⁺ a vybíjecí/nabíjecí kapacitu. Na tomto obrázku jsou přerušovanou čarou uvedeny nabíjecí půl-cykly, plnou čarou vybíjecí půl-cykly. Barevné značení je pro nabíjecí a vybíjecí půl-cykly stejné. Na obrázku je možné jednak pozorovat odlišnost prvního nabíjecího cyklu (modrá barva), při kterém byla do

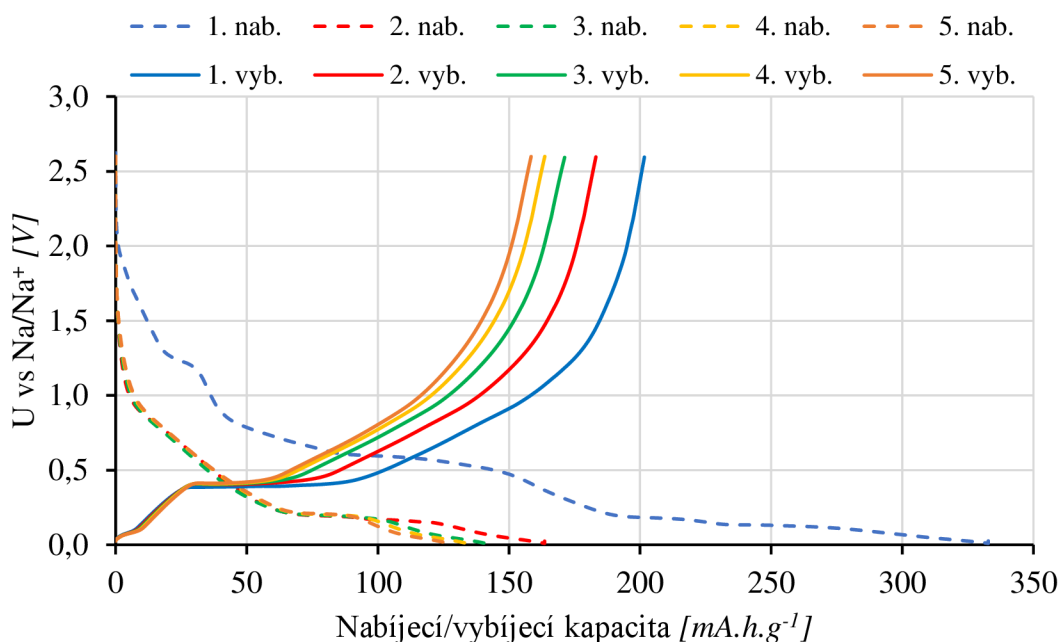
elektrody nabita kapacita přibližně 332 mA.h.g^{-1} , kdežto vybita byla kapacita pouze 201 mA.h.g^{-1} . Během prvního nabíjecího-vybíjecího cyklu byla tedy dosažena Coulombická účinnost pouze 60 %, což je způsobeno již zmiňovanou formací SEI vrstvy, která sebou nese značnou nevratnou kapacitu, v tomto případě přibližně 130 mA.h.g^{-1} . Dále je možné pozorovat, že v následujících nabíjecích-vybíjecích cyklech už nebyl rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity tak značný a docházelo k postupnému zmenšování nevratné kapacity za každý cyklus. V obrázku je zaneseno pouze prvních 5 nabíjecích-vybíjecích cyklů, jelikož následující cykly byly velmi podobné pátému cyklu (oranžová barva).



Obrázek 8.5 GCPL prvního až sedmého cyklu záporné elektrody – vz. 01/s. 02



Obrázek 8.6 GCPL prvních cyklů s vyznačenými horizontálními plateau záporné elektrody – vz. 01/s. 02

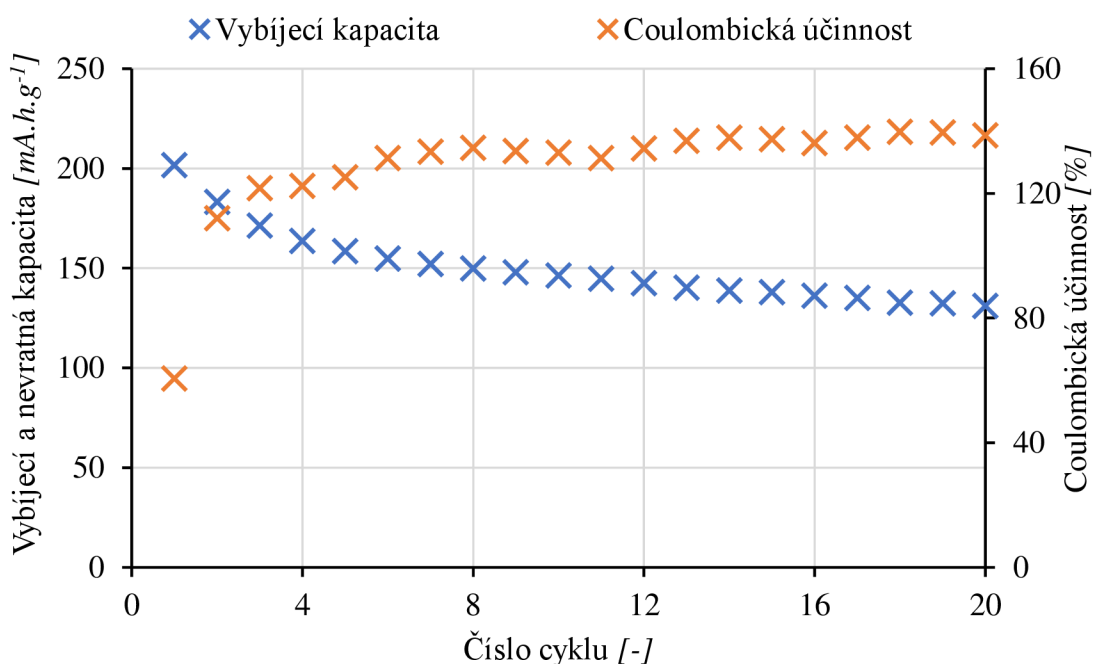


Obrázek 8.7 Vybíjecí a nabíjecí půl-cykly prvních pěti cyklů GCPL záporné elektrody – vz. 01/s. 02

8.5.4 Coulombická účinnost

Na obrázku číslo 8.8 je uvedena zjištěná Coulombická účinnost v jednotlivých cyklech (oranžová barva) společně s vybíjecí kapacitou dosaženou v jednotlivých cyklech (modrá barva). Coulombická účinnost dosahovala v prvním cyklu již zmiňovaných 60 %. V následujících cyklech tato účinnost vyšla >100 %, což není reálná hodnota. Toto zkreslení výsledků je nejspíše způsobeno pomalou kinetikou přechodu sodných iontů a pomalými difúzními a povrchovými jevy, které způsobují zbytkovou kapacitu v elektrodě. Určitý vliv má i již zmiňovaný pík E reprezentující kapacitní dvojvrstvu. V praxi to znamená, že do elektrody je nabito menší množství náboje, jelikož elektroda nebyla zcela vybita a následně vybijí množství, které je výrazně větší než to nabité, a tak se Coulombická účinnost jeví >100 %. Sodné titanáty tímto jevem obecně velmi trpí, přičemž jeho minimalizace je možná zmenšením proudového zatížení elektrod na velmi malé hodnoty (řádově 0,01C), což pro praktické využití nejsou příliš vhodné hodnoty.

Vybíjecí kapacita v prvním cyklu dosahovala 200 mA.h.g⁻¹. V následujícím cyklu dosahovala pouze 183 mA.h.g⁻¹. Po 20 cyklech byla dosažena vybíjecí kapacita 131 mA.h.g⁻¹, což oproti prvnímu cyklu znamená pokles o přibližně 70 mA.h.g⁻¹. Tento pokles odpovídá poklesu o přibližně 35 % vybíjecí kapacity, tedy průměrně poklesu 1,75 % vybíjecí kapacity za každý cyklus (není uvažován prudší pokles během několika prvních cyklů).

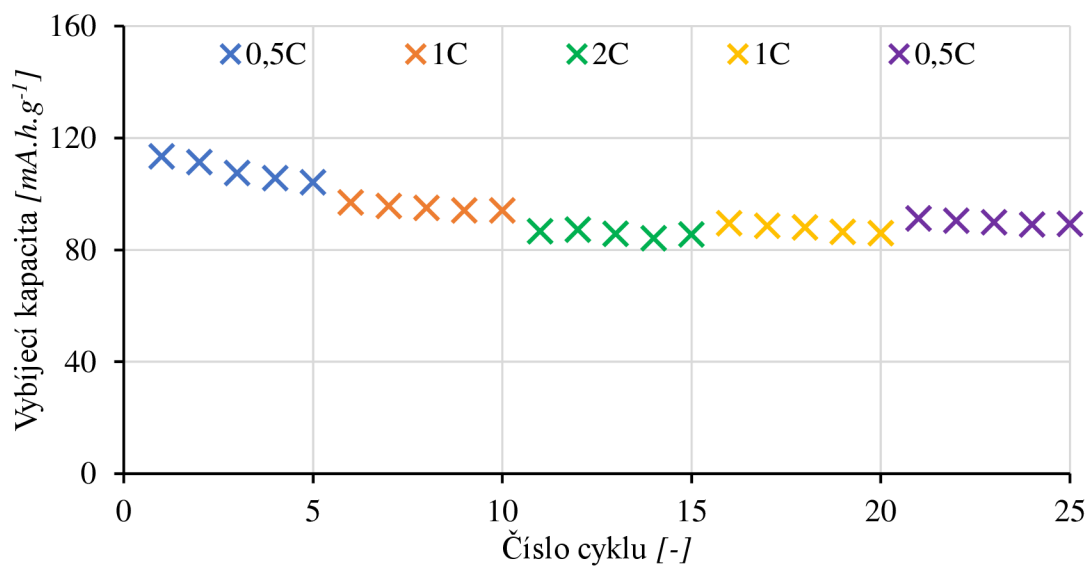


Obrázek 8.8 Změna vybíjecí a nevratné kapacity a Coulombické účinnosti během cyklování záporné elektrody – vz. 01/s. 02

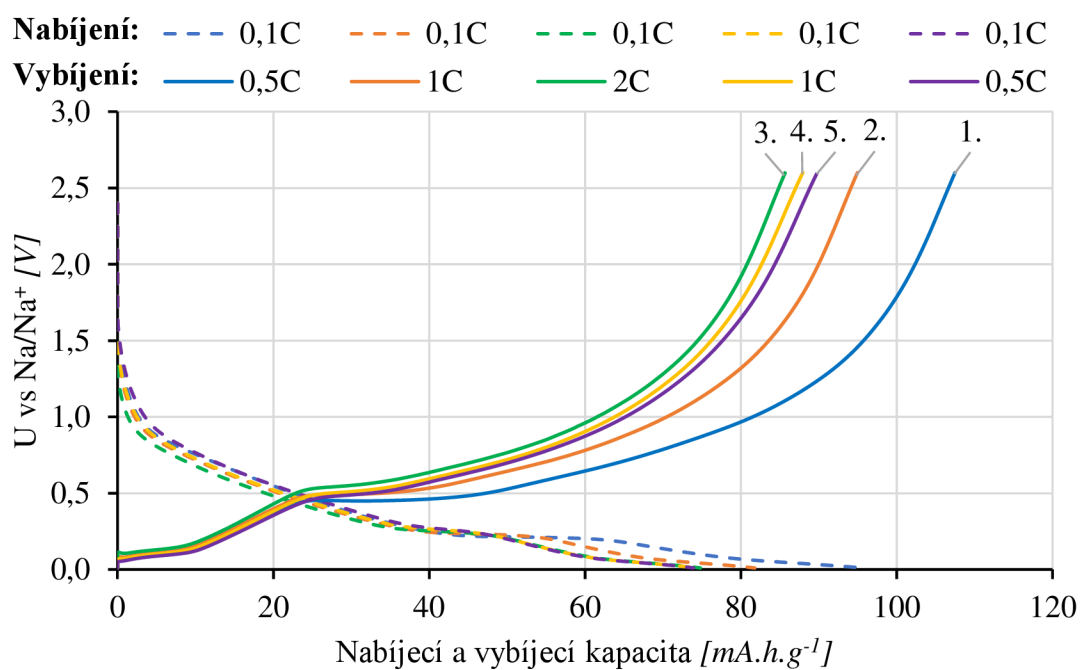
8.5.5 Proudová zatížitelnost

Na obrázku 8.9 je uvedena naměřená vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech pro různé stupně zatížení. Z tohoto experimentu bylo zjištěno, že velikost vybíjecí kapacity s rostoucím zatížením elektrody (rostoucím vybíjecím proudem) klesá. Nicméně při opětovném zmenšování zatížení elektrody dochází opět k růstu vybíjecí kapacity, ovšem nikoliv do původní hodnoty. V prvním cyklu při zatížení 0,5C byla vybíjecí kapacita 113 mA.h.g⁻¹, kdežto v posledním cyklu byla při stejném zatížení naměřena vybíjecí kapacita pouze 89 mA.h.g⁻¹, což odpovídá nevratné kapacitě 24 mA.h.g⁻¹.

Na obrázku 8.10 je obdobně jako u měření GCPL uvedena závislost napětí oproti Na/Na⁺ na nabíjecí/vybíjecí kapacitě. Na tomto obrázku jsou plnou čarou uvedeny vybíjecí půl-cykly pro různá zatížení, přerušovanou čarou jsou vykresleny nabíjecí půl-cykly, přičemž všechny byly provedeny nabíjením 0,1C. Pro ukázkou je na obrázku vykreslen vždy prostřední (třetí) cyklus z daného stupně zatížení. U vybíjecích půl-cyklů je uvedeno pořadové číslo daného zatížení. Stejně jako na obrázku 8.9 je možné pozorovat, že s rostoucím zatížením dochází k poklesu vybíjecí kapacity, která se se zmenšujícím se zatížením opět zvětšuje, ovšem s určitou nevratnou kapacitou. Dále je možné pozorovat, že horizontální hladiny odpovídající extrakci Na⁺ se rostoucím zatížením posouvají směrem k vyššímu potenciálu (při 0,5C potenciál 0,4 V, při 2C potenciál 0,52 V) a trvají kratší dobu. Vzestup potenciálu je způsoben růstem elektrostatického pole popsaného u měření GCPL, kratší doba trvání horizontálních plateau je spojena s rychlejším vybíjením elektrody při větší zatížení.



Obrázek 8.9 Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech při různých zatíženích záporné elektrody – vz. 01/s. 02

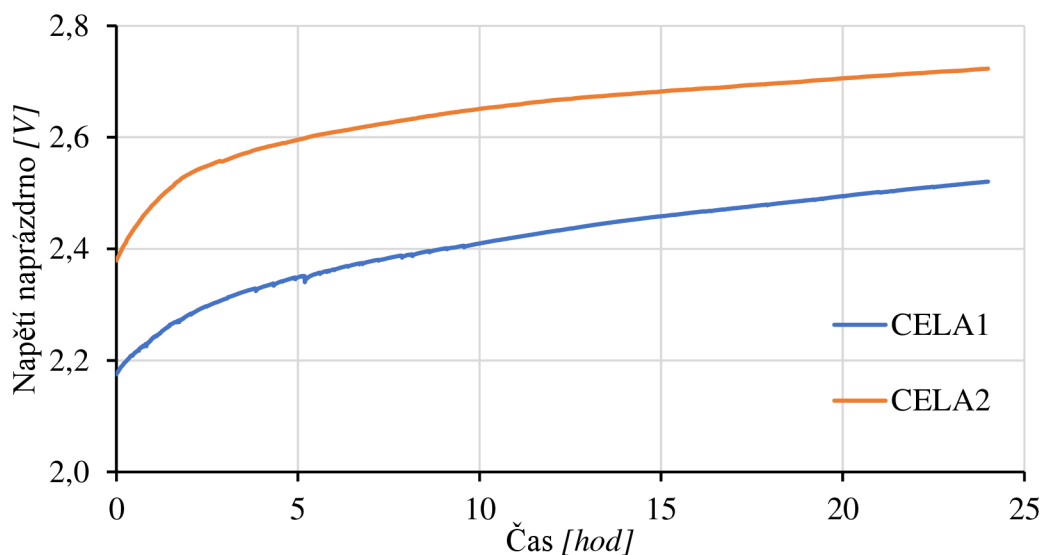


Obrázek 8.10 Nabíjecí a vybíjecí půl-cykly pro různá proudová zatížení záporné elektrody – vz. 01/s. 02

8.6 Druhá sada elektrod – vz. 02/s. 02

Na obrázku číslo 8.11 je uvedena časová závislost napětí naprázdno obou měřicích cel. Toto napětí se po 24 hodinách ustálilo na 2,52 V pro CELU1 (modrá barva) a na 2,72 V pro CELU2 (oranžová barva).

8.6.1 Napětí naprázdno

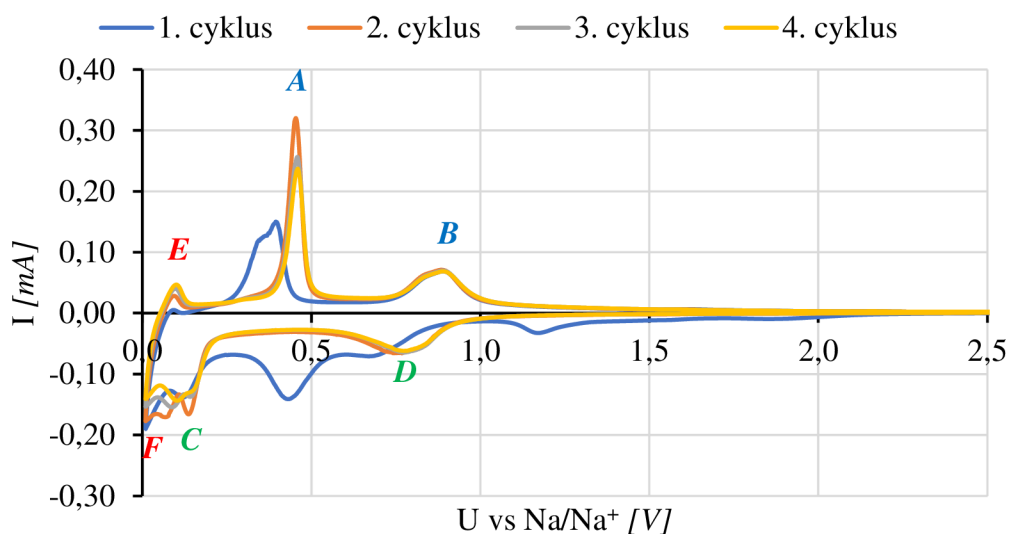


Obrázek 8.11 Napětí naprázdno záporné elektrody – vz. 02/s. 02

8.6.2 Cyklická voltametrie

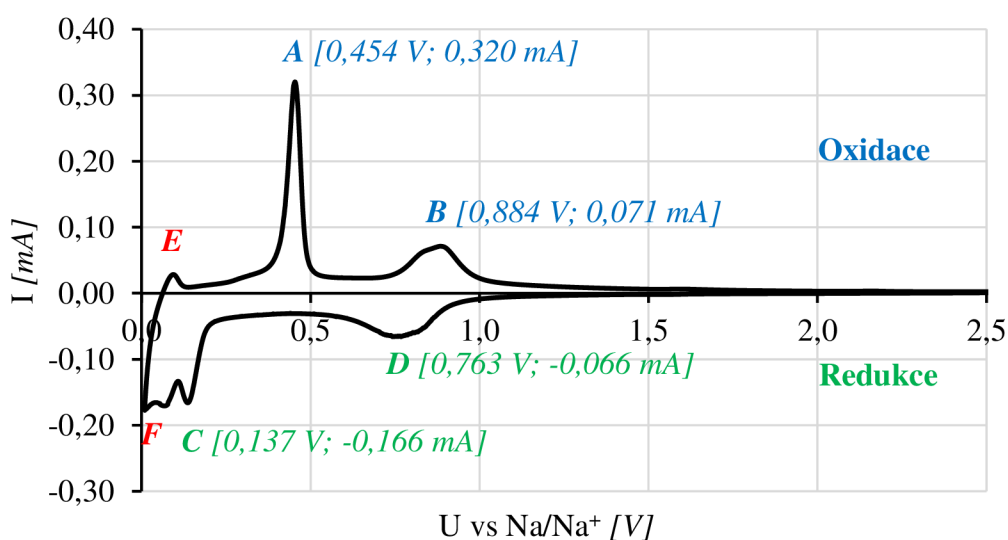
Na obrázku číslo 8.12 je uvedena naměřená proudová odezva na přiložený potenciál druhé sady elektrod. Na této závislosti je obdobně jako u předchozí sady možné pozorovat, že první cyklus (modrá barva) je vlivem formování SEI vrstvy odlišný od těch následujících.

Na obrázku číslo 8.13 je detailně uveden pouze druhý měřicí cyklus, na kterém jsou vyznačeny vyskytující se píky. Potenciál, při kterém se píky vyskytují společně s jejich proudovou odezvou jsou pro přehlednost zaneseny do tabulky číslo 8.5. Po srovnání s výsledky získanými v článku [35] a s výsledky z předchozí sady elektrod bylo usouzeno, že píky A a C opět odpovídají oxidaci a redukci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a píky B a D odpovídají oxidaci a redukci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Při srovnání s výsledky z předchozí sady elektrod je možné pozorovat, že všechny oxidační a redukční píky se nacházejí na stejném potenciálu, ale píky v této sadě elektrod vykazují větší proudovou odezvu. Tato větší proudová odezva může být způsobena lepší čistotou materiálu způsobenou výpalem ve třech méně plných žíhacích miskách namísto v jedné zcela plné, dále pak odlišným poměrem fází zastoupených v sodném titanátu. Dále je zde možné opět pozorovat píky E a F nacházející se na potenciálu 0,1 V a 0,01 V odpovídající povrchovým procesům a kapacitní dvojvrstvě.



s

Obrázek 8.12 Cyklická voltametrie všech čtyř naměřených cyklů záporné elektrody – vz. 02/s. 02



Obrázek 8.13 Cyklická voltametrie druhého naměřeného cyklu záporné elektrody – vz. 02/s. 02 s vyznačenými oxidačními a redukčními píky

Tabulka 8.5 Pozice naměřených píků a jejich fázová příslušnost záporné elektrody – vz. 02/s 02

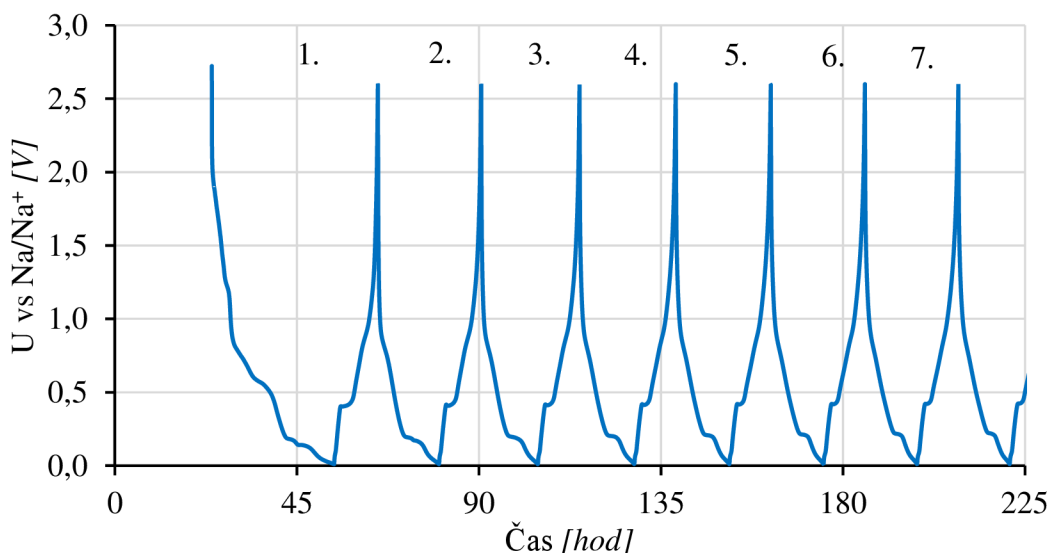
Označení píku	Potenciál proti Na/Na ⁺ [V]	Proudová odezva [mA]	Příslušná fáze sodného titanátu
A	0,454	0,320	Na ₂ Ti ₃ O ₇
C	0,137	-0,116	
B	0,884	0,071	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃
D	0,763	-0,066	

8.6.3 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

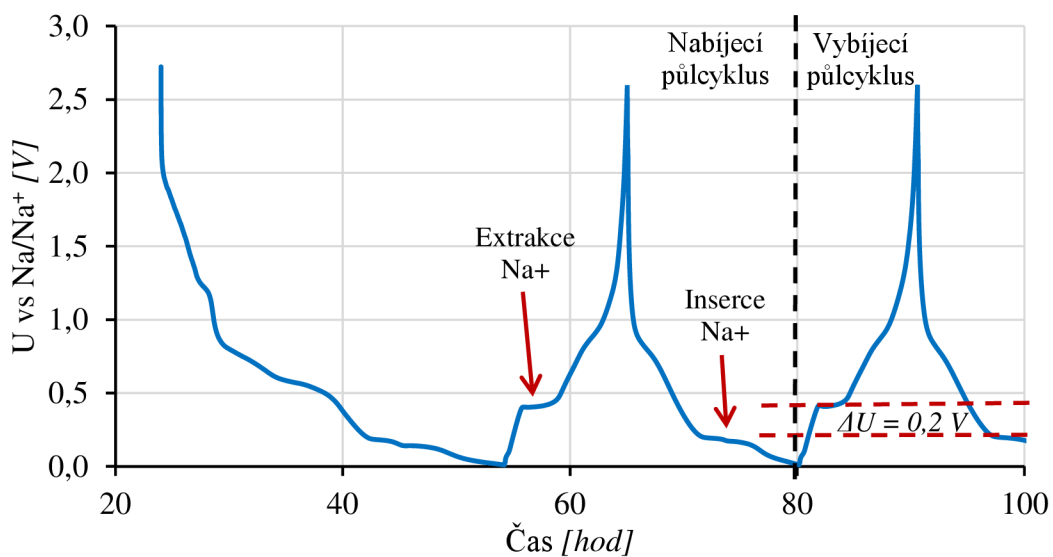
Na obrázku 8.14 je uvedena časová závislost potenciálu oproti Na/Na^+ , kde je vyneseno prvních sedm nabíjecích-vybíjecích cyklů. Jako u předchozí sady elektrod je i zde možné pozorovat odlišný první cyklus, při kterém byla formována vrstva SEI. Následující cykly jsou již téměř identické (trvají přibližně stejnou dobu), tedy pokles kapacity během druhého až sedmého cyklu byl téměř minimální. Tato lepší stabilita může být dána lepší čistotou výpalu oproti předchozí sadě elektrod, kde je pokles kapacity mnohem prudší. Zásadnější vliv má ale spíše fázový poměr jednotlivých fází sodných titanátů obsažených v aktivním materiálu.

Obrázek 8.15 detailněji ukazuje první dva nabíjecí-vybíjecí cykly a jsou na něm naznačeny extrakční a inserční hladiny, přičemž extrakční hladina se nachází na potenciálu 0,405 V a inserční hladina na potenciálu 0,197 V. Tyto dvě hladiny mezi sebou mají rozdíl přibližně 0,2 V a jsou tak důkazem dříve zmiňovaného dvoufázového mechanismu dle rovnice (8.5) a (8.6).

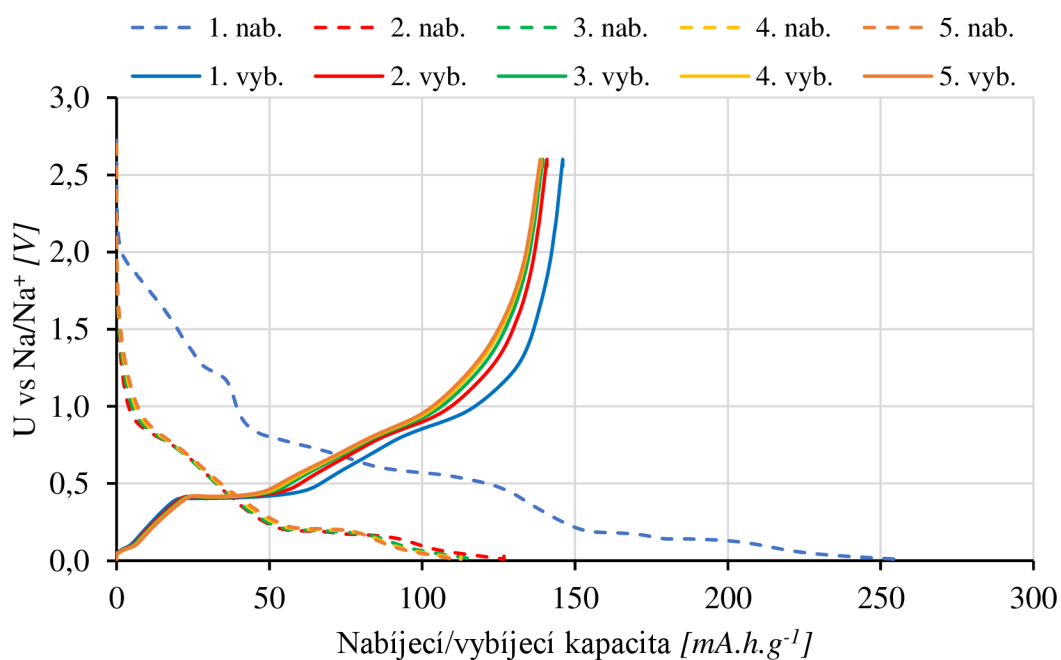
Na obrázku 8.16 jsou vyneseny nabíjecí a vybíjecí křivky ukazující závislost potenciálu a vybíjecí/nabíjecí kapacity. Nabíjecí cykly jsou vyznačeny přerušovanou čarou, vybíjecí cykly jsou vyznačeny plnou čarou. Barevné značení nabíjecích a vybíjecích cyklů je opět pro přehlednost shodné. Na tomto obrázku je možné pozorovat odlišnost prvního formačního cyklu (modrá barva) a dále téměř identický druhý vybíjecí cyklus s cykly následujícími. Z tohoto obrázku je tedy možné znovu pozorovat lepší stabilitu vybíjecí kapacity během cyklování, jelikož vybíjecí křivky se překrývají. Oproti tomu u předchozí sady elektrod se vybíjecí křivky značně rozcházejí, jak je uvedeno na obrázku 8.7, což je důkazem menší stability v počátečních cyklech.



Obrázek 8.14 GCPL prvního až sedmého cyklu záporné elektrody – vz. 02/s. 02



Obrázek 8.15 GCPL prvních cyklů s vyznačenými horizontálními plateau záporné elektrody – vz. 02/s. 02

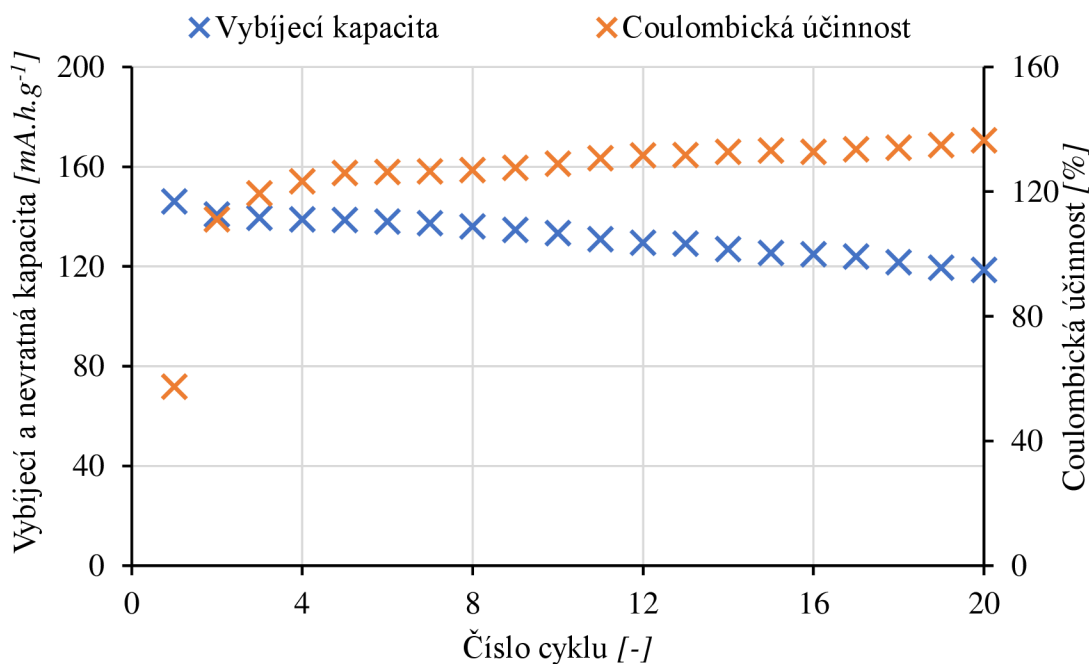


Obrázek 8.16 Vybijecí a nabíjecí půl-cykly prvních pěti cyklů GCPL záporné elektrody – vz. 02/s. 02

8.6.4 Coulombická účinnost

Na obrázku číslo 8.17 je uvedena Coulombická účinnost v jednotlivých cyklech (oranžová barva) společně s vybíjecí kapacitou dosaženou v jednotlivých cyklech (modrá barva). Během prvního cyklu byla velikost nabíjecí kapacity 254 mA.h.g^{-1} , velikost vybíjecí kapacity pouze 146 mA.h.g^{-1} . Z toho je možné určit, že v prvním cyklu dosahovala Coulombická účinnost opět pouze 60 % s nevratnou kapacitou přibližně 108 mA.h.g^{-1} . V následujícím cyklu Coulombická účinnost překročila 100 %, což je způsobeno pomalou kinetikou a pomalými difúzními a povrchovými jevy stejně jako u předchozí sady záporných elektrod.

Vybíjecí kapacita mezi druhým a osmým vybíjecím cyklem dosahovala téměř konstantní hodnoty přibližně 138 mA.h.g^{-1} . Od devátého cyklu již začala vybíjecí kapacita pozvolna klesat. Po 20 cyklech byla vybíjecí kapacita 119 mA.h.g^{-1} , což odpovídá poklesu vybíjecí kapacity o 27 mA.h.g^{-1} během 20 cyklů. Tento pokles odpovídá poklesu vybíjecí kapacity o 18,5 % za 20 cyklů, neboli průměrně poklesu o 0,9 % za každý cyklus.

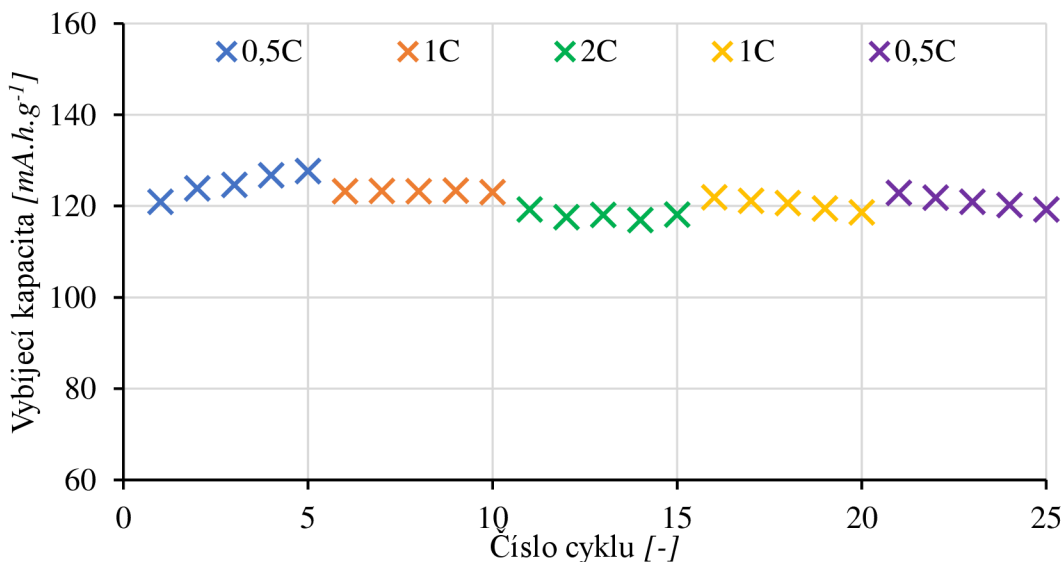


Obrázek 8.17 Změna vybíjecí a nevratné kapacity a Coulombické účinnosti během cyklování záporné elektrody – vz. 02/s. 02

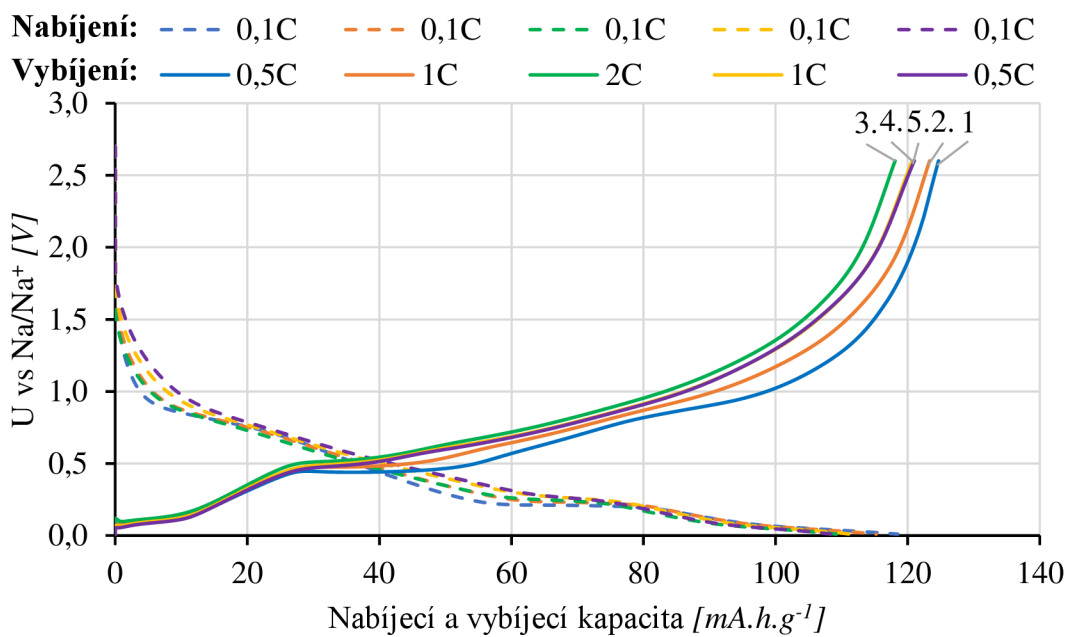
8.6.5 Proudová zatížitelnost

Obrázek 8.18 ukazuje velikost vybíjecí kapacity při jednotlivých cyklech s měnícím se zatížením. Jak je možné pozorovat, tak během prvního zatížení proudem 0,5C docházelo k postupnému nárůstu vybíjecí kapacity. Tento nárůst může být ovlivněn předchozím měřením cyklické voltametrie. Nicméně obdobně jako u předchozí sady elektrod docházelo při rostoucím zatížení k poklesu vybíjecí kapacity. Při opětovném snižování zatížení docházelo k nárůstu vybíjecí kapacity, ovšem ne do původního stavu. Při prvním zatížení 0,5C bylo ve třetím cyklu dosaženo vybíjecí kapacity přibližně 125 mA.h.g^{-1} , kdežto při druhém zatížení 0,5C bylo dosaženo vybíjecí kapacity 121 mA.h.g^{-1} , tedy nevratná kapacita dosahovala přibližně 4 mA.h.g^{-1} . V porovnání s první sadou elektrod je tento pokles velmi malý, jelikož u první sady elektrod došlo k nevratné kapacitě přibližně 24 mA.h.g^{-1} . To je znovu důkazem lepší stability této sady elektrod oproti sadě předchozí.

Na obrázku 8.19 je obdobně jako u předchozí sady uvedena souvislost mezi potenciálem oproti Na/Na^+ a nabíjecí/vybíjecí kapacitou pro prostřední (třetí) cykly z každého aplikovaného zatížení. Přerušovanou čarou jsou vyneseny nabíjecí půl-cykly, plnou čarou vybíjecí půl-cykly. Barevné značení mezi vybíjecími a nabíjecími půl-cykly je shodné. Vybíjecí půl-cykly jsou dále pro přehlednost očíslovány pořadovým číslem pro lepší přehlednost získaných výsledků. Na tomto obrázku je možné pozorovat pokles vybíjecí kapacity s rostoucím zatížením. Dále jako u předchozí sady elektrod je možné pozorovat posun horizontálních hladin odpovídajících extrakci Na^+ směrem k vyšším potenciálům. Horizontální hladiny jsou jako u předchozí sady elektrod nejkratší při největším zatížení, což je způsobeno rychlejším vybíjením elektrody při větším proudovém zatížení.



Obrázek 8.18 Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech při různých zatíženích záporné elektrody – vz. 02/s. 02

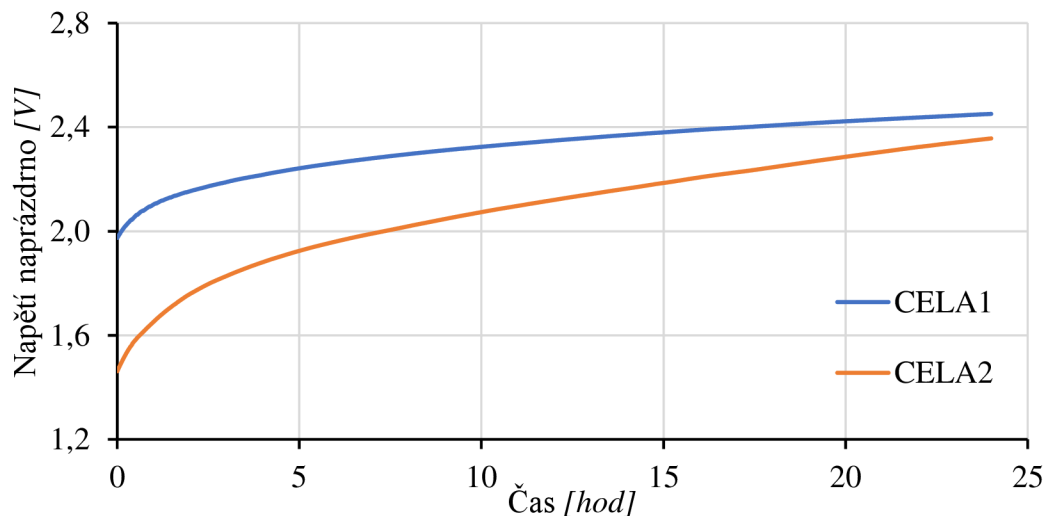


Obrázek 8.19 Nabíjecí a vybíjecí půl-cykly pro různá proudová zatížení záporné elektrody – vz. 02/s. 02

8.7 Třetí sada elektrod – vz. 9a

8.7.1 Napětí naprázdno

Na obrázku číslo 8.20 je uvedena časová závislost napětí naprázdno obou měřících cel. Po 24 hodinách bylo zjištěno napětí 2,45 V pro CELU1 (modrá barva) a napětí 2,36 V pro CELU2 (oranžová barva). Jak je z časové závislosti možné pozorovat, toto napětí po 24 hodinách nebylo ještě zcela ustáleno, tudíž je předpokládáno, že po několika dalších hodinách by bylo docíleno obdobných hodnot jako u předchozích sad elektrod, tedy napětí naprázdno v rozmezí přibližně 2,5-2,6 V.

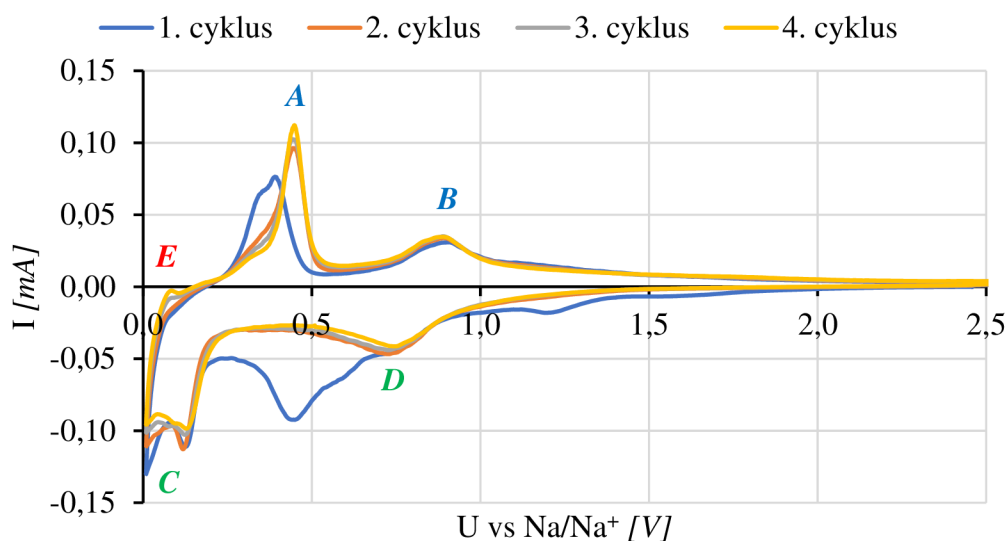


Obrázek 8.20 Napětí naprázdno záporné elektrody – vz. 9a

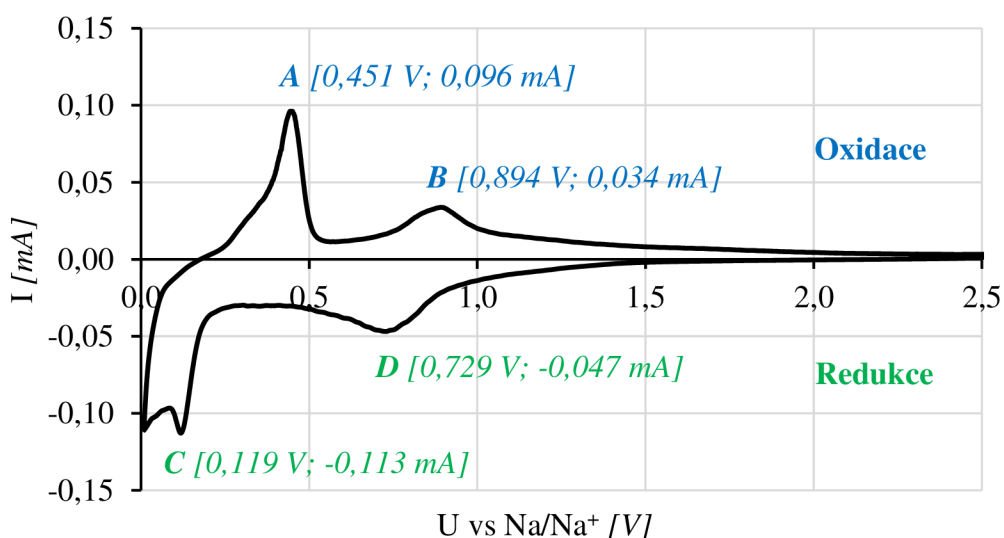
8.7.2 Cyklická voltametrie

Na obrázku číslo 8.21 je uvedena naměřená proudová odezva na přiložený potenciál třetí sady elektrod určené pro srovnání dosažených výsledků. Na této závislosti je obdobně jako u předchozích dvou sad možné pozorovat, že první cyklus (modrá barva) je vlivem formování SEI vrstvy odlišný od těch následujících.

Na obrázku číslo 8.22 je detailně uveden pouze druhý měřící cyklus, na kterém jsou vyznačeny vyskytující se píky. Potenciál, při kterém se píky vyskytují společně s jejich proudovou odezvou jsou pro přehlednost zaneseny do tabulky číslo 8.6. V bakalářské práci [1] bylo provedeno srovnání s výsledky získanými v [36], odkud bylo zjištěno, že píky A a C odpovídají fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ jako u předchozích sad elektrod a píky B a D byly přiřazeny fázi $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$. Tato druhá fáze sodného titanátu má ovšem velmi podobnou odezvu jako fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ vyskytující se v předchozích dvou sadách elektrod. Pík E reprezentující kapacitní dvojvrstvu není na druhém cyklu přítomen, nicméně jeho přítomnost začíná být pozorovatelná až od třetího cyklu.



Obrázek 8.21 Cyklická voltametrie všech čtyř naměřených cyklů záporné elektrody – vz. 9a



Obrázek 8.22 Cyklická voltametrie druhého naměřeného cyklu záporné elektrody – vz. 9a s vyznačenými oxidačními a redukčními píky

Tabulka 8.6 Pozice naměřených píků a jejich fázová příslušnost záporné elektrody – vz. 9a

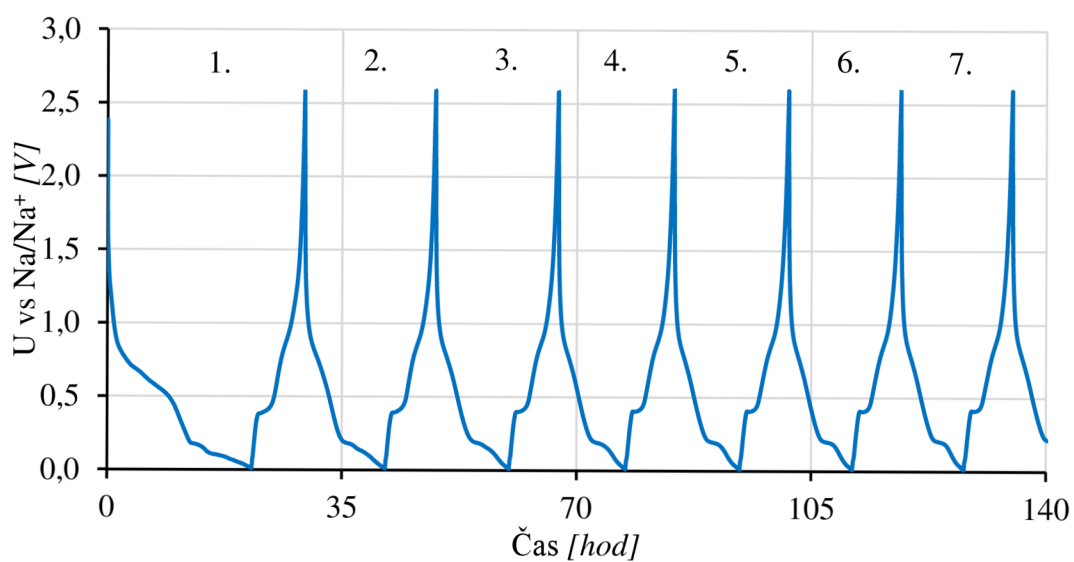
Označení píku	Potenciál proti Na/Na ⁺ [V]	Proudová odezva [mA]	Příslušná fáze sodného titanátu
A	0,451	0,096	Na ₂ Ti ₃ O ₇
C	0,119	-0,113	
B	0,894	0,034	Na ₈ Ti ₅ O ₁₄
D	0,729	-0,047	

8.7.3 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

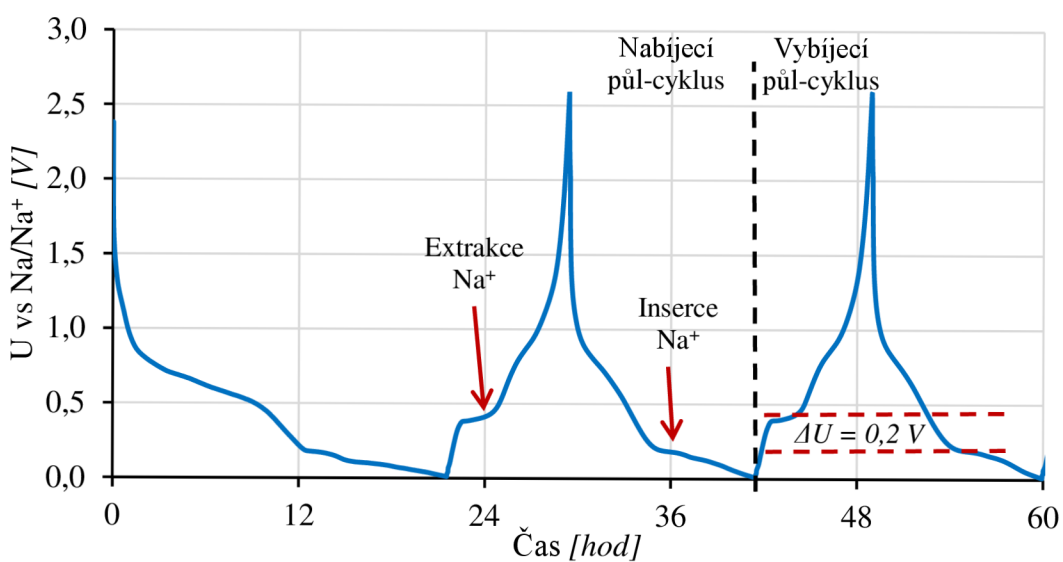
Na obrázku číslo 8.23 je uvedena časová závislost potenciálu oproti Na/Na⁺. Oproti předchozím sadám elektrod zde začíná nabíjení již v čase 0 hodin, jelikož měření napětí naprázdno bylo provedeno jako samostatná měřicí procedura. Pro přehlednost je zde uvedeno pouze prvních sedm nabíjecích-vybíjecích cyklů. Obdobně jako u předchozích dvou sad elektrod je i zde možné pozorovat odlišnost prvního formačního cyklu, během kterého docházelo k formování SEI vrstvy. Doba trvání jednotlivých nabíjecích-vybíjecích cyklů je od druhého cyklu téměř identická, což znamená, že pokles kapacity záporné elektrody není tak velký, jako tomu bylo například u první sady elektrod. Tato lepší stabilita může vycházet i z faktu, že pík E cyklické voltametrie z obrázku 8.21 reprezentující kapacitní dvojvrstvu u této sady elektrod není tak značný jako u první sady elektrod na obrázku 8.3.

Obrázek 8.24 detailněji ukazuje prvních pět půl-cyklů, přičemž je možné pozorovat, že k extrakci nabitých iontů sodíku ze struktury dochází při přibližně 0,41 V, k inserci nabitých iontů do struktury dochází při přibližně 0,21 V. Rozdíl mezi těmito dvěma hladinami je stejně jako u předchozích sad elektrod roven 0,2 V. Tyto dvě hladiny tak reprezentují dvoufázový mechanismu popsaný rovnicemi (8.5) a (8.6) uvedenými u vyhodnocení GCPL první sady elektrod.

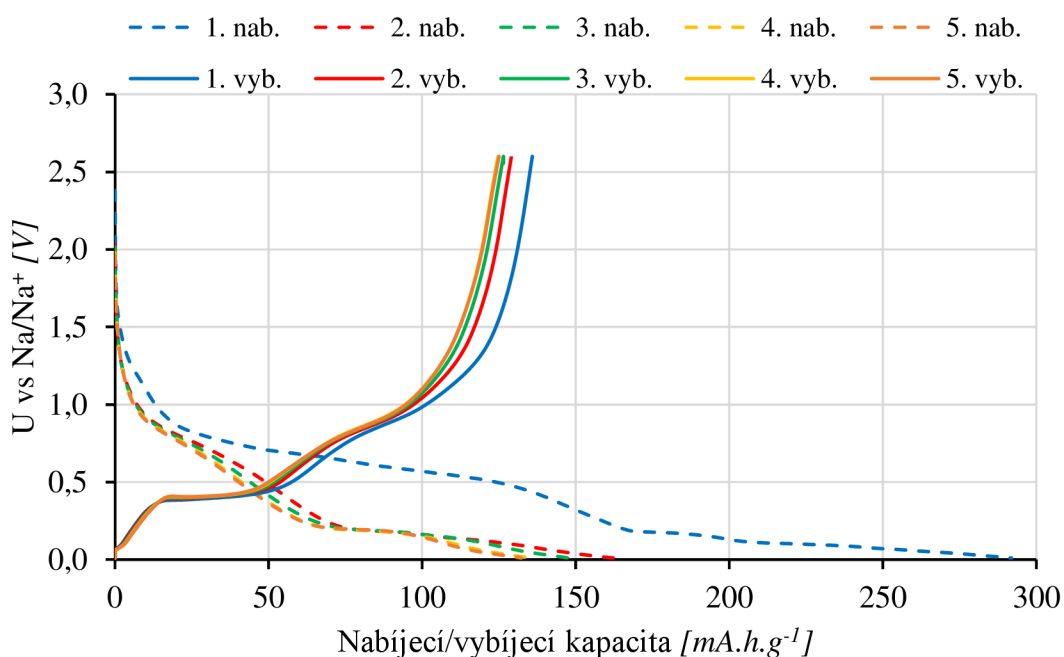
Na obrázku 8.25 je uvedena závislost napětí na nabíjecí/vybíjecí kapacitě pro prvních pět nabíjecích-vybíjecích cyklů. Nabíjecí cykly jsou reprezentovány přerušovanou čarou, vybíjecí cykly čarou plnou. Barevné značení pro nabíjení a vybíjení elektrody je opět stejné. Na obrázku je možné pozorovat, značnou odlišnost prvního formačního cyklu, během kterého došlo k nabití kapacity 291 mA.h.g⁻¹. V prvním cyklu byla vybita kapacita pouze 135 mA.h.g⁻¹, což znamená nevratnou kapacitu 156 mA.h.g⁻¹ způsobenou formací SEI vrstvy. Během tohoto prvního cyklu byla dosažena Coulombická účinnost pouze 46 %, což je oproti předchozím sadám elektrod přibližně o 14 % méně. Oproti první sadě elektrod je zde ovšem možné pozorovat mnohem menší pokles vybíjecí kapacity v následujících cyklech, jelikož mezi třetím a pátým vybíjecím cyklem na obrázku 8.25 a i cykly následujícími je téměř minimální rozdíl ve vybité kapacitě. Tato lepší stabilita je detailněji charakterizována v následující kapitole.



Obrázek 8.23 GCPL prvního až sedmého cyklu záporné elektrody – vz. 9a



Obrázek 8.24 GCPL prvních cyklů s vyznačenými horizontálními plateau záporné elektrody – vz. 9a



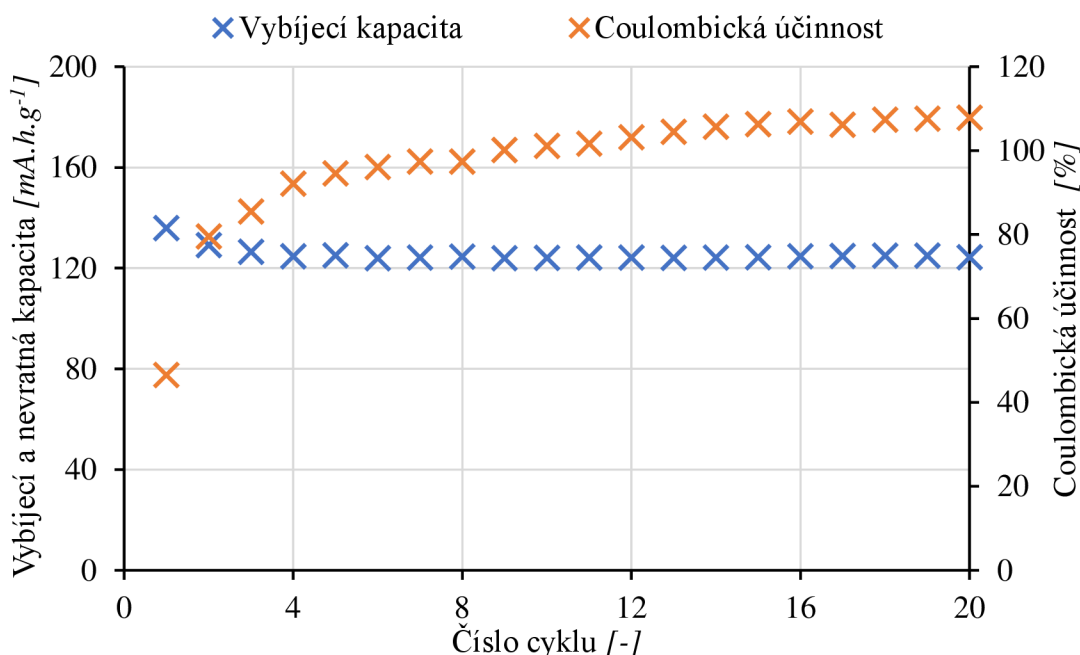
Obrázek 8.25 Vybíjecí a nabíjecí půl-cykly prvních pěti cyklů GCPL záporné elektrody – vz. 9a

8.7.4 Coulombická účinnost

Na obrázku číslo 8.26 je uvedena Coulombická účinnost v jednotlivých cyklech (oranžová barva). Dále je zde uvedena vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech (modrá barva). Z obrázku je patrné, že Coulombická účinnost během prvního formačního cyklu dosahovala pouze již zmiňovaných 46 %. Při devátém cyklu došlo k nárůstu Coulombické účinnosti na hodnotu $>100\%$, což jak bylo vysvětleno v kapitole 8.5.4 není reálná hodnota. Zkreslení je tedy způsobeno pomalou kinetikou difúzních dějů během nabíjení a vybíjení.

Během prvního cyklu byla dosažena vybíjecí kapacita 135 mA.h.g^{-1} . V dalším cyklu byla dosažena kapacita pouze 129 mA.h.g^{-1} . Od čtvrtého cyklu se vybíjecí kapacita ustálila na 124 mA.h.g^{-1} bez dalších poklesů. Celkem tedy během 20cyklu došlo k poklesu vybíjecí kapacity pouze o 11 mA.h.g^{-1} , což odpovídá poklesu o 8,52 %, neboli průměrně poklesu o 0,43 % na každý cyklus (není uvažován prudší pokles při počátečních cyklech). Při srovnání těchto výsledků s výsledky z první sady elektrod je možné určit, že tato sada elektrod sice dosahovala menší vybíjecí kapacity v počátečních cyklech (oproti prvnímu cyklu přibližně o 66 mA.h.g^{-1} méně), nicméně díky lepší stabilitě byla po 20ti cyklech dosažena téměř srovnatelná kapacita (přibližně o 7 mA.h.g^{-1} méně). Tento výrazně menší pokles kapacity během cyklování může být způsoben lepší stabilitou SEI vrstvy, tedy menším vlivem kapacitního rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem, což je možné pozorovat i na výsledcích cyklické voltametrie na obrázku 8.21, kde je menší

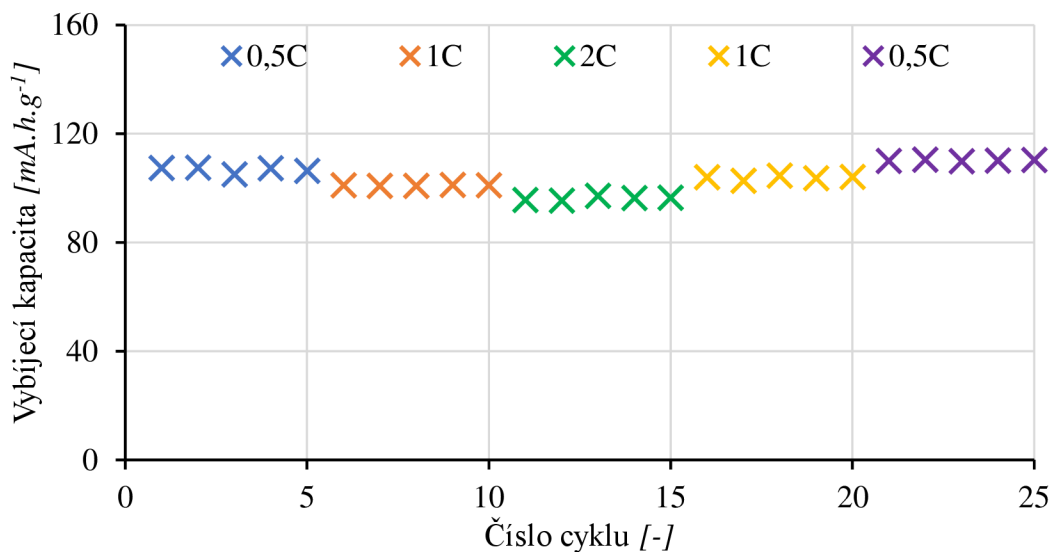
výraznost píku E reprezentujícího vliv kapacitní dvojvrstvy. Dále je lepší stabilita přisuzována vhodnějšímu poměru fází zastoupených v sodném titanátu.



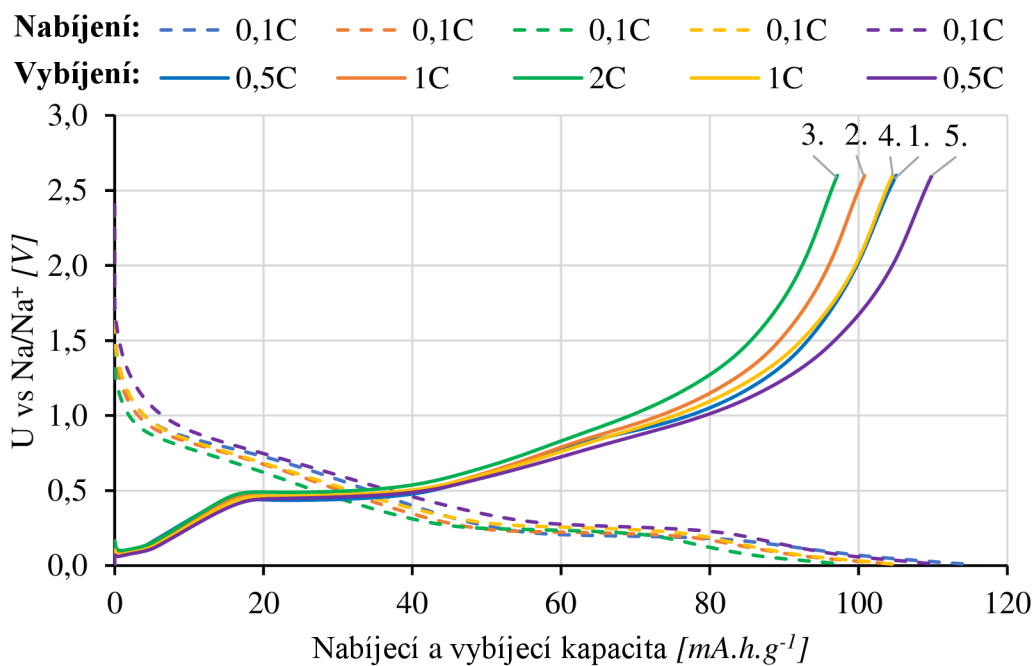
Obrázek 8.26 Změna vybíjecí a nevratné kapacity a Coulombické účinnosti během cyklování záporné elektrody – vz. 01/s. 02

8.7.5 Proudová zatížitelnost

Na obrázku 8.27 je uvedena velikost vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech při různých zatíženích. Jak je možné pozorovat, tak stejně jako u předchozích sad elektrod i zde dochází k poklesu vybíjecí kapacity se zvětšujícím se zatížením. Tato kapacita se zmenšujícím se zatížením opět stoupá. U této sady elektrod ale oproti první sadě elektrod došlo k návratu vybíjecí kapacity na přibližně stejnou hodnotu. Jak je ale uvedeno na obrázku 8.27, kde jsou vyneseny nabíjecí a vybíjecí cykly vždy prostředního (třetího) cyklu daného zatížení, vybíjecí kapacita se při opětovném snížení zatížení na 0,5C lehce zvýšila oproti té počáteční. Na tomto obrázku jsou obdobně jako u předchozích sad elektrod pořadovým číslem označeny vybíjecí půl-cykly v pořadí, v jakém byly naměřeny. Při prvním zatížení proudem 0,5C byla vybíjecí kapacita ve třetím cyklu 105 mA.h.g⁻¹, při největším zatížení proudem 2C byla vybíjecí kapacita 97 mA.h.g⁻¹ a při opětovném zatížení proudem 0,5C vybíjecí kapacita dosahovala 110 mA.h.g⁻¹, tedy o 5 mA.h.g⁻¹ více. Tento nárůst vybíjecí kapacity koresponduje s téměř konstantní vybíjecí kapacitou zjištěnou z galvanostatického cyklování uvedenou na obrázku 8.26 a je přisuzován vlivu kapacitního rozhraní na elektrodě. Celkově lze tedy říci, že tato sada elektrod dosahuje v porovnání s první sadou elektrod výbornou stabilitu nejen během konstantního zatěžování, ale i během měnící se zátěže. V porovnání s druhou sadou elektrod jsou její vlastnosti velmi podobné.



Obrázek 8.27 Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech při různých zatíženích záporné elektrody – vz. 9a



Obrázek 8.28 Nabíjecí a vybíjecí půl-cykly pro různá proudová zatížení záporné elektrody – vz. 9a

8.8 Shrnutí výsledků elektrochemických měření

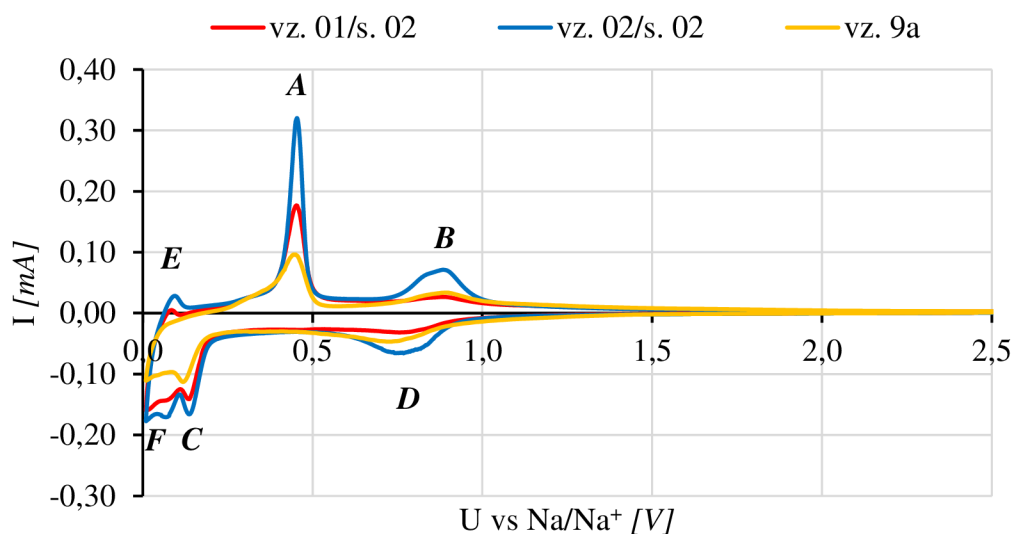
Celkem byly charakterizovány tři sady záporných elektrod pro sodno-iontové baterie lišící se použitým sodným titanátem jakožto aktivním materiálem. První sada elektrod vz. 01/s. 02 využívala sodný titanát složený z $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ v poměru přibližně 80:20, druhá sada elektrod vz. 02/s. 02 využívala sodný titanát složený z $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ v poměru přibližně 57:43 a třetí sada elektrod vz. 9a připravená v rámci bakalářské práce [1] využívala sodný titanát složený z $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ v poměru přibližně 48:52.

Na obrázku 8.29 jsou pro srovnání do společného grafu zaneseny druhé cykly získané z měření cyklické voltametrie. Červenou barvou jsou vyznačeny výsledky pro první sadu elektrod – vz. 01/s. 02, modrou barvou jsou vyznačeny výsledky pro druhou sadu elektrod – vz. 02/s.02 a žlutou barvou jsou vyznačeny výsledky pro třetí sadu elektrod – vz. 9a. Toto barevné značení je využito u všech následujících srovnávacích závislostí.

Z výsledků cyklické voltametrie je možné pozorovat, že pík A odpovídající oxidaci fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se u všech sad elektrod nachází na stejném potenciálu přibližně 0,45 V. Redukční pík C fáze $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se nachází na potenciálu 0,12-0,13 V. Píky B a D u prvních dvou sad odpovídají fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a nachází se na potenciálu 0,88 V pro pík B a 0,76 V pro pík D. U třetí sady elektrod se pík B nachází na potenciálu 0,89 V a pík D na potenciálu 0,73 V. Tento rozdíl je způsoben tím, že v třetí sadě elektrod byla zastoupena fáze $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$. K této fázi bohužel nebyla nalezena žádná další reference, ve které by byla tato fáze sodného titanátu využita jako aktivní materiál v záporných elektrodách. Z výsledků CV je ovšem patrné, že píky se sice nacházejí na přibližně stejném potenciálu, ale jejich proudová odezva je značně odlišná. Tato větší proudová odezva je nejspíše dána rozdílným fázovým poměrem, lepší čistotou syntetizovaných titanátů po výpalu, případně i lepší jemností zrn po procesu mletí. Dále je možné pozorovat, že třetí sada elektrod ve druhém cyklu nemá zformovaný pík E odpovídající kapacitní dvojvrstvě. Pro srovnání výsledků jsou polohy oxidačních a redukčních píků zaneseny do tabulky 8.7.

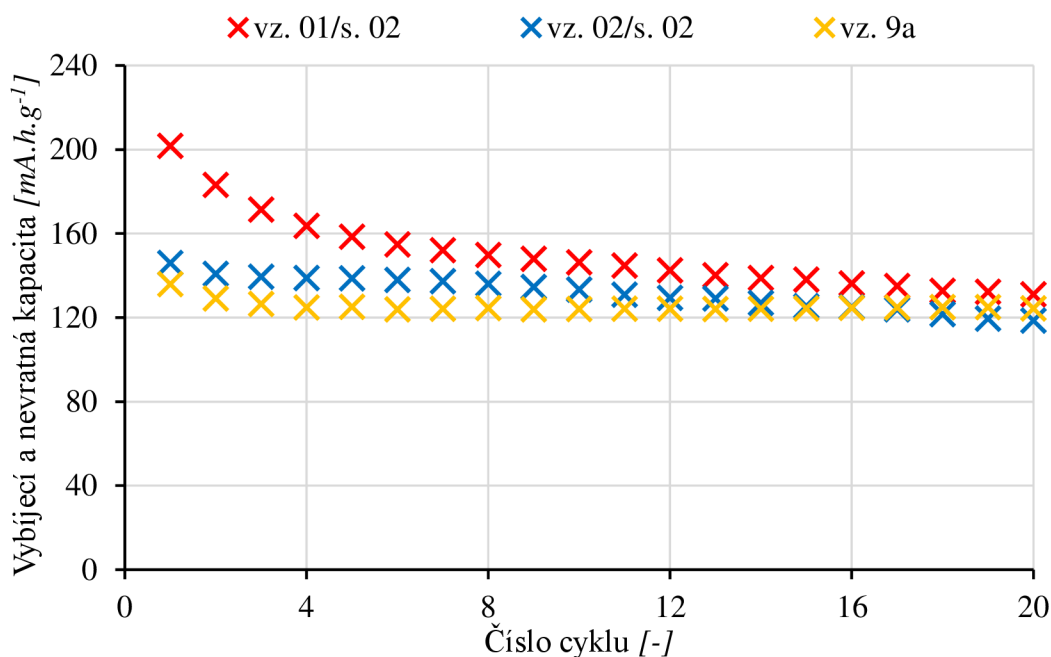
Tabulka 8.7 Pozice a proudová odezva zjištěných píků při druhém cyklu cyklické voltametrie všech tří sad záporných elektrod

Pík	A		B		C		D	
	U [V]	I [mA]	U [V]	I [mA]	U [V]	I [mA]	U [V]	I [mA]
vz. 01/s. 02	0,453	0,177	0,135	-0,141	0,885	0,027	0,763	-0,032
vz. 02/s. 02	0,454	0,320	0,137	-0,166	0,884	0,071	0,763	-0,066
vz. 9a	0,451	0,096	0,119	-0,113	0,894	0,034	0,729	-0,047



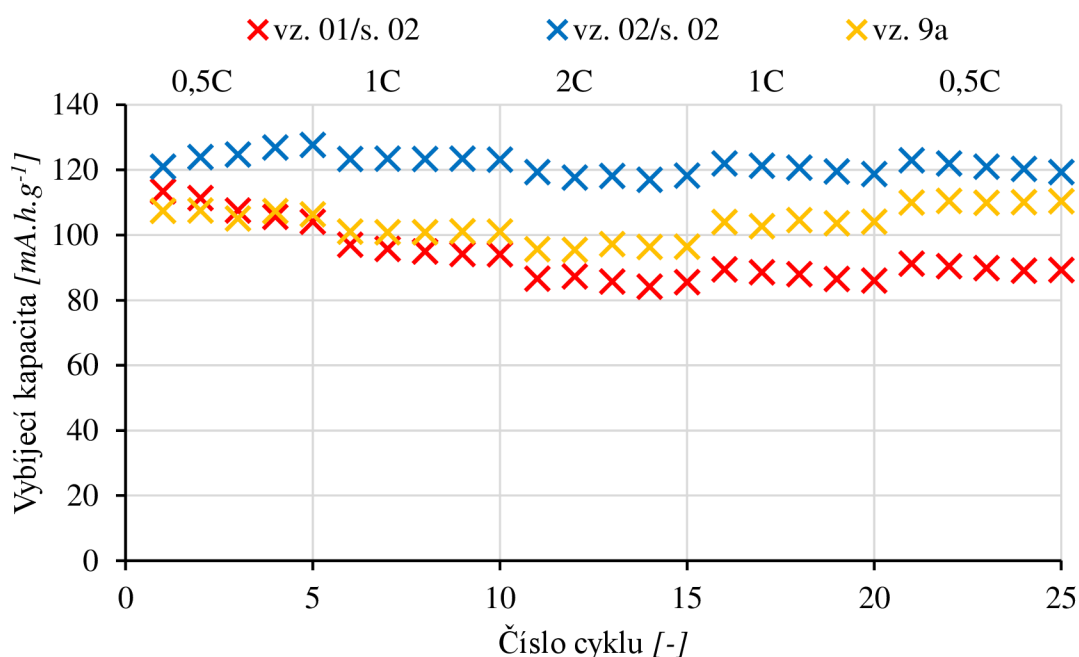
Obrázek 8.29 Druhé cykly cyklické voltametrie všech tří sad záporných elektrod

Na obrázku 8.30 je ve společném grafu zanesena závislost vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech získaná z měření GCPL. Na tomto obrázku je možno pozorovat, že první sada elektrod vz. 01/s. 02 dosahovala velké počáteční vybíjecí kapacity 201 mA.h.g^{-1} , která ale ovšem velmi prudce klesala s přibývajícimi cykly. Po 20 cyklech byla kapacita pouze 131 mA.h.g^{-1} , tedy nevratná kapacita během 20 cyklů dosáhla hodnoty 70 mA.h.g^{-1} , což průměrně odpovídalo poklesu $1,75 \%$ vybíjecí kapacity za každý cyklus. U druhé sady elektrod vz. 02/s. 02 dosahovala počáteční vybíjecí kapacita hodnoty pouze 146 mA.h.g^{-1} , ovšem tato kapacita neklesala zdaleka tak prudce jako u první sady elektrod. Po 20 cyklech byla zjištěna kapacita 119 mA.h.g^{-1} , což odpovídá nevratné kapacitě 27 mA.h.g^{-1} , nebo též poklesu o $0,9 \%$ za každý cyklus. Třetí sada elektrod vz. 9a dosahovala nejnižší vybíjecí kapacity o hodnotě pouze 136 mA.h.g^{-1} . Tato sada elektrod ovšem dosahovala výborné stability, a tak po 20 cyklech byla vybíjecí kapacita 124 mA.h.g^{-1} , což je velmi podobná hodnota jako u první a druhé sady elektrod. Během 20 cyklů u třetí sady elektrod došlo k poklesu vybíjecí kapacity pouze o 11 mA.h.g^{-1} , což odpovídá poklesu průměrně $0,43 \%$ za každý cyklus.



Obrázek 8.30 Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech pro všechny tři sady záporných elektrod při konstantním proudovém zatížení 0,1C

Na obrázku 8.31 je ve společném grafu vynesena vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech při různých proudových zatíženích získaná z měření RC. Na tomto obrázku je možné pozorovat, že u první sady elektrod vz. 01/s. 02 je značný rozdíl ve vybíjecí kapacitě s rostoucím proudovým zatížením. Mezi zatížením 0,5C a 2C došlo k poklesu vybíjecí kapacity o přibližně 22 mA.h.g⁻¹. Vybíjecí kapacita se při opětovném snížení zatížení na 0,5C vrátila na hodnotu přibližně 90 mA.h.g⁻¹, což odpovídá poklesu vybíjecí kapacity o přibližně 16 %. U druhé sady elektrod vz. 02/s. 02 docházelo při prvním zatížení k nárůstu vybíjecí kapacity, což mohlo být způsobeno předchozím měřením CV. Nicméně při tomto zatížení byla dosažena vybíjecí kapacita přibližně 125 mA.h.g⁻¹. Tato kapacita při zatížení 2C poklesla na 118 mA.h.g⁻¹, což odpovídá poklesu vybíjecí kapacity pouze o 7 mA.h.g⁻¹. Vybíjecí kapacita při největším zatížení byla u této sady elektrod stále větší, než vybíjecí kapacita u nejmenšího zatížení 0,5C ostatních dvou sad elektrod. To může být dáno větší hmotností aktivního materiálu v záporné elektrodě, jak je uvedeno v tabulce číslo 8.3. Vybíjecí kapacita se při opětovném snížení zatížení na 0,5C dostala na hodnotu 121 mA.h.g⁻¹, což odpovídá poklesu vybíjecí kapacity pouze o 4 mA.h.g⁻¹. U třetí sady elektrod vz. 9a byl při prvním zatížení 0,5C dosažena vybíjecí kapacita 107 mA.h.g⁻¹, což je téměř identická vybíjecí kapacita jako u první sady elektrod. U této sady elektrod při zatížení 2C došlo k poklesu vybíjecí kapacity přibližně o 10 mA.h.g⁻¹, což je přibližně poloviční pokles oproti první sadě elektrod. Navíc při opětovném snížení zatížení na 0,5C došlo u třetí sady elektrod k návratu vybíjecí kapacity na počáteční hodnotu, stejně jako u sady druhé.



Obrázek 8.31 Vybíjecí kapacita v jednotlivých cyklech pro všechny tři sady záporných elektrod při měnícím se proudovém zatížení

Z naměřených výsledků byly zjištěny následující závěry. První sada elektrod využívající sodný titanát 80:20 ve prospěch tunelové struktury $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ by dle teoretických předpokladů měla dosahovat menší teoretické kapacity, ale lepší stability oproti vrstvené struktuře $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Z naměřených výsledků GCPL je ovšem patrné, že elektroda využívající tento sodný titanát dosahuje větší vybíjecí kapacity a menší stability během cyklování. Z měření RC bylo dále zjištěno, že při opětovném snížení zatížení elektrody dochází ke značné nevratné kapacitě. Tento nesoulad s teoretickým předpokladem může být způsoben nedokonalou čistotou výpalu, případně větší hrubostí zrn po procesu mletí. Dále bylo zjištěno, že záporné elektrody využívající sodný titanát s poměrem fází přibližně 50:50 (druhá a třetí sada elektrod) dosahují lepších výsledků než sodný titanát s poměrem fází 80:20. Tyto záporné elektrody totiž při GCPL vykazovaly výbornou stabilitu během cyklování (pokles méně než 1 % za každý cyklus) a při měření RC docházelo při snížení zatížení k návratu vybíjecí kapacity na téměř počáteční hodnotu. Tento fakt může být způsoben vzájemnou interakcí fází obsažených v sodném titanátu, ale také lepší jemností zrn po procesu mletí.

Lze také říci, že druhá a třetí sada elektrod dosahují téměř identických výsledků. Tyto dvě sady elektrod byly připraveny ze sodných titanátů s obdobným fázovým poměrem, ale druhá sada elektrod obsahovala fázi $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a třetí sada elektrod obsahovala fázi $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$. Druhou fází v obou těchto elektrodách byla $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Z naměřených výsledků lze tedy usuzovat, že fáze sodného titanátu $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ mají při obdobném poměru s fází $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ podobné elektrochemické vlastnosti.

9. ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na záporné elektrody pro sodno-iontové baterie, u kterých oproti lithium-iontovým nelze použít hojně využívaný grafit. Nadějným kandidátem pro záporné elektrody jsou sodné titanáty, jejichž příprava a charakterizace byla i cílem této diplomové práce. Technologie sodno-iontových baterií obecně dosahuje menší gravimetrické a volumetrické hustoty energie v porovnání s technologií lithium-iontových baterií. Z toho důvodu se jeví tato technologie jako potenciální náhrada lithiové technologie ve velkých stacionárních úložištích energie vyrobené obnovitelnými zdroji, čímž by mohlo dojít jednak ke zvýšení celkové účinnosti obnovitelných zdrojů, dále také k ušetření omezeného množství lithia na aplikace, kde jsou jeho vhodné vlastnosti nezbytné.

V rámci diplomové práce byla tedy připravena řada vzorků sodných titanátů, které následně sloužily jakožto aktivní materiál v záporné elektrodové hmotě. Připravené elektrody vykazovaly vratné elektrochemické děje, při kterých byla dosažena i relativně velká vybíjecí kapacita. Slabinou těchto elektrod je ovšem jejich stabilita, která během prvních cyklů značně klesala. Z provedených měření bylo zjištěno, že sodné titanáty složené ze dvou fází sodných titanátů v poměru přibližně 50:50 vykazují lepší vlastnosti z pohledu stability než sodné titanáty s poměrem fází 80:20. Sodné titanáty se tak jeví jako nadějný kandidát pro budoucí rozvoj této technologie, a to zejména kvůli nepřiliš drahým vstupním materiálům a relativně nenáročnému postupu výroby. Značnou výhodou sodno-iontové technologie je její podobnost s technologií lithium-iontových baterií, tudíž při případném zahájení výroby by po menší úpravě mohly být využívány stávající výrobní linky, čímž by mohlo být dosaženo značných finančních úspor při případném zahájení hromadné výroby.

Úkoly pro navazující výzkum tak zůstává příprava sodného titanátu, který by byl z více než 90 % zastoupen jednou fází sodného titanátu. Následně ověřit elektrochemické vlastnosti tohoto mono-fázového sodného titanátu pro možnost srovnání s již naměřenými daty. Vhodné by bylo také ověření stability připravených elektrod z pohledu dlouhodobého cyklování (stovky cyklů). Dále pak zjistit maximální možné zatížení elektrod, které je možné na připravené elektrody aplikovat tak, aby při jeho opětovném snížení došlo k zotavení. Výsledkem budoucího výzkumu by tak měl být jednak reprodukovatelný postup syntézy sodných titanátů s požadovaným fázovým zastoupením, dále také dostatečné množství dat plně charakterizujících vlastnosti sodno-iontových baterií využívajících sodné titanáty ve své záporné elektrodě.

LITERATURA

- [1] ŠIMEK, Antonín. *Záporná elektroda pro sodno-iontové články*. Brno, 2020. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D
- [2] DoITPoMS: Basic principles. *University of Cambridge* [online]. [cit. 2021-04-25]. Dostupné z: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/basic_principles.php
- [3] Co je to elektrochemický zdroj. *ELEKTRO: Časopis pro elektrotechniku* [online]. FCC PUBLIC, 2006(10) [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/co-je-to-elektrochemicky-zdroj--12911>
- [4] Electrochemical Cells. *LibreTexts: Chemistry* [online]. 2020 [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_\(Oxtoby_et_al.\)/Unit_4%3A_Equilibrium_in_Chemical_Reactions/17%3A_Electrochemistry/17.1%3A_Electrochemical_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Principles_of_Modern_Chemistry_(Oxtoby_et_al.)/Unit_4%3A_Equilibrium_in_Chemical_Reactions/17%3A_Electrochemistry/17.1%3A_Electrochemical_Cells)
- [5] Difference Between Primary Cell and Secondary Cell. *DifferenceBetween.net: Difference Between Similar Terms and Objects* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <http://www.differencebetween.net/science/difference-between-primary-cell-and-secondary-cell/>
- [6] History Of Batteries: A Timeline. *UPS Battery center* [online]. 2018 [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: <https://www.upsbatterycenter.com/blog/history-batteries-timeline/>
- [7] BELLIS, Marry. *History and Timeline of the Battery: Elektrochemické zdroje proudu* [online]. ThoughtCo, 2019 [cit. 2019-11-02]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/battery-timeline-1991340>
- [8] MORALES, Elizabeth. Voltaic pile. *YOUR DICTIONARY* [online]. [cit. 2019-11-20]. Dostupné z: <https://www.yourdictionary.com/voltaic-pile>
- [9] General Chemistry: Electrochemistry - Commercial Galvanic Cells. *Saylordotorg: github.io* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s23-05-commercial-galvanic-cells.html
- [10] LIBICH, Jiří. *Záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory*. Brno, 2015. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

- [11] TECHNOLOGY: The Four Components of a Li-ion Battery. *Samsung SDI* [online]. 2016 [cit. 2020-04-23]. Dostupné z: <https://www.samsungsdi.com/column/technology/detail/55272.html?listType=gallery>
- [12] QI, Wen, Joseph SHAPTER, Qian WU, Ting YIN, Guo GAO a Daxiang CUI. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, **5**(37), 19521-19540 [cit. 2021-04-25]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C7TA05283A
- [13] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2022-04-20]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040
- [14] ŠÁTEK, Dominik. *Záporné elektrody pro sodno-iontové akumulátory*. Brno, 2019. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Josef Máca, Ph.D.
- [15] What is Graphite?. *Canada Carbon: Purity Redefined* [online]. [cit. 2021-04-26]. Dostupné z: <https://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [16] THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, Erik GREGERSEN, ed. Carbon: chemical element. *Britannica: Science-Chemistry* [online]. 2021 [cit. 2021-04-26].
- [17] Uhlík. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2021 [cit. 2021-04-26]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADk>
- [18] YABUUCHI, Naoaki, Kei KUBOTA, Mouad DAHBI a Shinichi KOMABA. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*. ACS Publications, 2014, **114**(23), 11636-11682. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr500192f
- [19] HWANG, Jang-Yeon, Seung-Taek MYUNG a Yang-Kook SUN. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews* [online]. 2017, **46**(12), 3529-3614 [cit. 2022-03-23]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C6CS00776G
- [20] Sodík. *Periodická tabulka* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/11.html>
- [21] Lithium. *Periodická tabulka* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/3.html>

- [22] ZHANG, Wenli, Fan ZHANG, Fangwang MING a Husam ALSHAREEF. Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *EnergyChem* [online]. 2019, 1(2) [cit. 2022-03-23]. ISSN 25897780. Dostupné z: doi:10.1016/j.enchem.2019.100012
- [23] DAHBI, Mouad, Naoaki YABUUCHI, Kei KUBOTA, Kazuyasu TOKIWA a Shinichi KOMABA. Negative electrodes for Na-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2014, 16(29) [cit. 2019-12-04]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/c4cp00826j
- [24] CRABTREE, George, Elizabeth KOCS a Lynn TRAHEY. The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond. *MRS BULLETIN* [online]. [cit. 2019-11-23]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/ae75/c4c28669e821b458edf4aa8ca6f2f8a7a3f1.pdf>
- [25] Titan. *Periodická tabulka* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/22.html>
- [26] EDGE, Jacqueline, Simon O'KANE, Ryan PROSSER et al. Lithium ion battery degradation: what you need to know. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2021, 23(14), 8200-8221 [cit. 2021-04-30]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/D1CP00359C
- [27] Geochemical Instrumentation and Analysis: X-ray Powder Diffraction (XRD). *Serckit* [online]. [cit. 2021-10-31]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [28] BESSA, Luíza Mamigonía. *Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Modified with (9R)-9-Hydroxystearic Acid* [online]. Boloña, 2014 [cit. 2021-10-31]. Dostupné z: https://amslaurea.unibo.it/7320/1/mamigonianbessa_luiza_tesi.pdf. Master's thesis. Alma Mater Studiorum Università di Bologna. Vedoucí práce Dr. Maria Cristina Cassani.
- [29] X-Ray Diffraction Laboratory: Sample Preparation. *University of Alberta: Faculty of Science* [online]. 2022 [cit. 2022-04-01]. Dostupné z: <https://cms.eas.ualberta.ca/xrd/sample-preparation/>
- [30] Scanning Electron Microscopy. *Nanoscience: Instruments* [online]. 2020 [cit. 2021-12-09] Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/#how>.
- [31] GIRÃO, Ana, Gianvito CAPUTO a Marta FERRO. Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Characterization and Analysis of Microplastics* [online]. Elsevier, 2017, s. 153-168 [cit. 2022-04-01]. Comprehensive Analytical Chemistry. ISBN 9780444638984. Dostupné z: doi:10.1016/bs.coac.2016.10.002

- [32] WEISS, Vojtěch. *Modifikace pracovních elektrod elektrochemických senzorů pro detekci bioláték*. Brno, 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav biomedicínského inženýrství. Vedoucí práce Ing. PETRA MAJZLÍKOVÁ.
- [33] ČECH, Ondřej. *Elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2015. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [34] Products: Test Cells. *EL-CELL: Electrochemical test equipment* [online]. [cit. 2022-05-06]. Dostupné z: <https://el-cell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-std/>
- [35] CECH, Ondrej, Klara CASTKOVA, Ladislav CHLADIL, Premysl DOHNAL, Pavel CUDEK, Jiri LIBICH a Petr VANYSEK. Synthesis and characterization of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Energy Storage* [online]. 2017, **14**, 391-398 [cit. 2022-05-07]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2017.07.008
- [36] KULOVA, T. L., Y. O. KUDRYASHOVA, A. A. KUZ'MINA, A. M. SKUNDIN, I. A. STENINA, A. A. CHEKANNIKOV, A. B. YAROSLAVTSEV a J. LIBICH. Study of degradation of Na₂Ti₃O₇-based electrode during cycling. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2019, **23**(2), 455-463 [cit. 2022-03-10]. ISSN 1432-8488. Dostupné z: doi:10.1007/s10008-018-4154-1

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

AE	Auger Electrons – Augerovy Elektrony
BSE	Back Scattered Electrons – Zpětně odražené elektrony
CE	Counter Electrode – Proti elektroda
CEf	Coulombic Efficiency – Coulombická účinnost
CV	Cyclic Voltametry – Cyklická voltametrie
DEC	Diethyl carbonate – Diethyl karbonát
DMC	Dimethyl carbonate – Dimethyl karbonát
DME	Dimethoxyethane – Dimetoxyethan
DMF	Dimethyl formamide – Dimethyl formamid
EC	Ethylene carbonate – Ethylen karbonát
ECC	Electrochemical Test Cell – Elektrochemický testovací článek
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy – Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
EMC	Ethyl methyl carbonate – Ethylmethylkarbonát
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potential Limitation – Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením
GIC	Li-graphite intercalation compound – Li-grafitová interkalační sloučenina
ICDD	International Centre for Diffraction Data – Mezinárodní centrum pro difrakční data
ICE	Initial Coulombic Efficiency – Počáteční Coulombická účinnost
LCO	LiCoO_2 – Lithium Cobal Oxide
LFP	LiFePO_4 – Lithium Iron Phosphate
LMO	LiMnO_2 – Lithium Manganese Oxide
LNO	LiNiO_2 – Lithium Nickel Oxide
LSG	Laser scribed graphene – Laserem popsany grafít
LTO	Lithium titanite oxid – Oxid titaničitý lithný
OCV	Open Circuit Voltage – Napětí naprázdno
PC	Propylene carbonate – Propylen karbonát
PE	Polyethylene - Polyethylen
PEEK	Polyether ether ketone – Polyether-ether keton
pSEI	Positive Solid Electrolyte Interphase – Kladná pevná elektrolytová mezifáze
RC	Rate Capability – Proudová zatížitelnost
RE	Reference Electrode – Referenční elektroda
SE	Secondary Electrons – Sekundární elektrony
SEI	Solid Electrolyte Interphase – Pevná elektrolytová mezifáze
SEM	Scanning Electron Microscope – Skenovací elektronový mikroskop

SHE	Standard Hydrogen Electrode – Standardní vodíková elektroda
WE	Working Electrode – Pracovní elektroda
XRD	X-ray Powder Diffraction – Rentgenová prášková difrakce

Symbols:

$d (d_{hkl})$	Vzdálenost atomových rovin	(m)
d_{el}	Poloměr elektrody	(m)
F	Faradayova konstanta	(96 485,33 C.mol ⁻¹)
\bar{m}_{Cu}	Průměrná hmotnost měděného kolečka	(kg)
m_{el}	Hmotnost elektrody	(kg)
$m_{el.hm}$	Hmotnost elektrodové hmoty	(kg)
m_{tit}	Hmotnost aktivního materiálu (titanátu)	(kg)
M_W	Molární hmotnost	(kg.mol ⁻¹)
N_A	Avogadrova konstanta	(6,0221415 mol ⁻¹)
q	Elementární náboj	(1,602.10 ⁻¹⁹ C)
Q	Teoretická kapacita	(A.h.g ⁻¹)
S_{el}	Obsah kruhu	(m ²)
θ	Braggův úhel	(°)
λ	Vlnová délka	(m)
π	Ludolfovo číslo	(3,14159265...)
ρ	Hustota	(g.cm ⁻³)

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA A - KATALOGOVÝ LIST ABSOLUTNÍHO ETHANOLU	101
PŘÍLOHA B - KATALOGOVÝ LIST TI-ISOPROPOXIDU	102
PŘÍLOHA C - KATALOGOVÝ LIST UHLIČITANU SODNÉHO.....	103
PŘÍLOHA D - KATALOGOVÝ LIST SUPERC65	104
PŘÍLOHA E - KATALOGOVÝ LIST PVDF	105
PŘÍLOHA F - KATALOGOVÝ LIST NMP	106

Příloha A - Katalogový list absolutního ethanolu

Strana 1 z 1

penta^o CHEMICALS
UNLIMITED

Specifikace

Ethanol absolutní

Ethanol

Funkční vzorec: C_2H_5OH

Sumární vzorec: C_2H_6O

Molární hmotnost: 46,07 g/mol

CAS: 64-17-5

EINECS: 200-578-6

p.a. 71250	Obsah	min. 99,8 %
	Volné kyseliny (jako CH_3COOH)	max. 0,004 %
	Netěkavé látky	max. 0,002 %
	Voda	max. 0,2 %
	Těkavé nečistoty (GC)	max. 0,05 %
	Látky reduk. $KMnO_4$ (jako kyslík)	max. 0,0005 %
	Bod varu	78 - 79 °C
	d_4^{20}	0,789 - 0,792 g/cm ³
pro UV 71380	Obsah	min. 99,8 %
	Volné kyseliny (jako CH_3COOH)	max. 0,002 %
	Netěkavé látky	max. 0,004 %
	Voda	max. 0,2 %
	Těkavé nečistoty (GC)	max. 0,05 %
	Látky reduk. $KMnO_4$ (jako kyslík)	max. 0,0005 %
	d_4^{20}	0,789 - 0,792 g/cm ³
	IČ spektrum	vyhovuje testu
	Absorbance	
	205 nm	max. 1,0
	210 nm	max. 0,85
	250 nm	max. 0,04
300 nm	max. 0,01	

Klasifikace podle nařízení 1272/2008/ES



H 225, 319

P 210, 233

Signální slovo: Nebezpečí

ADR/RID: 3/ F1/ II

UN 1170

Příloha B - Katalogový list Ti-ISOPropoxidu

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

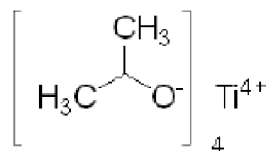
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Titanium(IV) isopropoxide - 97%

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



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

Specification: PRD.0.ZQ5.10000025531

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

Příloha C - Katalogový list uhličitanu sodného

Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH®

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

TEST

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

Příloha D - Katalogový list SuperC65



TECHNICAL DATA SHEET

SUPER C65

Conductive Carbon Black as Conductive Additive for Lithium-Ion Batteries

General Characteristics

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

Standard Packaging

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

Guaranteed Values

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

Typical Values

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

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

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

(3) Induced Coupled Plasma Measurement

DOC.3.01.4.8765

Version 11/09

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

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

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

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

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



Příloha E - Katalogový list PVDF

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

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

Product Number:

182702

CAS Number:

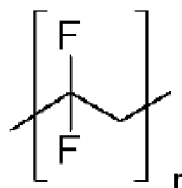
24937-79-9

MDL:

MFCD00084470

Formula:

$(C_2H_2F_2)_x$



TEST

Specification

Appearance (Color)

White

Appearance (Form)

Powder

Infrared spectrum

Conforms to Structure

Loss on Drying

≤ 2.00 %

Specification: PRD.0.ZQ5.10000022742

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

1 of 1

Příloha F - Katalogový list NMP

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

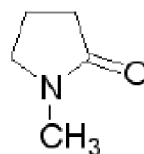
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

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

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



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

Specification: PRD.0.ZQ5.10000011265

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

1 of 1