



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

ZÁPORNÉ ELEKTRODY PRO SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

NEGATIVE ELECTRODES FOR SODIUM ION BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Dominik Šátek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Máca, Ph.D.

BRNO 2019



Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Dominik Šátek

ID: 186457

Ročník: 3

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Záporné elektrody pro sodno-iontové akumulátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Zpracujte rešerši o používaných elektrodových materiálech pro sodno-iontové akumulátory a zaměřte se na jejich typické vlastnosti. Prostudujte diagnostické metody měření elektrických veličin elektrodových hmot. Seznamte se s vybavením laboratoře a osvojte si ovládání vybraných měřicích přístrojů. Experimentálně připravte vzorky elektrod na bázi uhlíku a sodné keramiky. Na elektrodách stanovte kapacitu v deseti cyklech, coulombickou účinnost a rate capability test. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 30.5.2019

Vedoucí práce: Ing. Josef Máca, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá sodno-iontovými akumulátory se zaměřením na zápornou elektrodu, seznamuje se základními pojmy v oblasti sekundárních článků a popisuje výrobu akumulátorů. Výsledkem této práce jsou otestované elektrody na bázi přírodního uhlíku a sodném metatitanátu. Tyto elektrody jsou pak mezi sebou porovnány a vyhodnoceny.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sodík, akumulátor, interkalace, rate capability, přírodní uhlík, sodný metatitanát, anoda, coulombická účinnost, kapacita.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with sodium-ion accumulators with focus on negative electrode, introduces basic terms in the field of secondary cells and describes production of accumulators. The result of this work are tested electrodes based on natural carbon and sodium metatitanate. These electrodes are then compared with each other and evaluated.

KEYWORDS

Sodium, accumulator, intercalation, rate capability, natural carbon, sodium metatitanate, anode, coulomb efficiency, capacity.

ŠÁTEK, Dominik. *Záporné elektrody pro sodno-iontové akumulátory* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119570>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Josef M.

PODĚKOVÁNÍ

Velice děkuji svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Josef Máca, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování této bakalářské práce.

Obsah

Úvod	1
1. Sodno-iontové akumulátory	2
1.1 Historie	2
1.2 Charakteristické vlastnosti sodíku.....	2
1.3 Sekundární články	3
1.4 Konverzní reakce.....	5
1.5 Interkalační reakce	6
1.6 Teoretická kapacita	7
1.6.1 1. Faradayův zákon	7
1.6.2 2. Faradayův zákon	8
2 Elektrody určené pro testování	9
2.1 Anody na bázi sodných titanátů	9
2.2 Anody na bázi uhlíku	11
3. Použité měřicí metody.....	13
3.1 Cyklická voltametrie (CV) a měření napětí naprázdno (OCV).....	13
3.2 Galvanostatické cyklování (GCPL)	13
3.3 Coulombická účinnost a vybíjecí charakteristika.....	13
3.4 Proudová zatížitelnost (Rate Capability).....	14
4. Výroba akumulátorů.....	15
4.1 Výroba elektrodové směsi	15
4.2 Nanesení elektrodové směsi	16
4.3 Vysekávání elektrod.....	17
4.4 Lisování elektrod.....	18
4.5 Vysušení hotových elektrod	19
4.6 Sestavení cely	19
4.7 Příprava elektrolytu	21
5. Měření elektrod	22
5.1 CV charakteristiky.....	22
5.2 GCPL charakteristiky	25
5.3 Vybíjecí charakteristiky	29
5.4 Coulombická účinnost.....	31
5.5 Rate Capability vzorku Na ₂ Ti ₃ O ₇ (15% SUPER P).....	34
5.6 Celkové zhodnocení výsledků.....	35
Závěr.....	37

Zdroje:	38
SEZNAM OBRÁZKŮ	41
SEZNAM TABULEK.....	43
SEZNAM ZKRATEK.....	44
Příloha A	45
Příloha B.....	46

Úvod

V současné době je mnoho druhů akumulátorů. Dnešními nejznámějšími sekundárními články jsou lithio-iontové akumulátory, které mají nejlepší kapacitu. Vzhledem k tomu, že lithia není velké množství a je tedy i drahý, hledají se různé alternativy, jako například sodno-iontové akumulátory. Tyto akumulátory mohou být konkurenty lithio-iontových akumulátorů. Jejich výhodou je především v jejich snadné dostupnosti sodíku, jakož to základního materiálu pro tyto sekundární články. Kvůli nižší kapacitě pravděpodobně nenahradí lithio-iontové akumulátory v drobných zařízeních, jako jsou například mobily, ale na místech, kde nebude problémem nižší kapacita nebo velikost akumulátorů, by tyto akumulátory mohly dobře nahradit drahé lithio-iontové akumulátory. Mohlo by se tedy jednat o využití například v elektromobilitě nebo využití pro skladování energie solárních panelů apod.

Předlohou pro sodno-iontové akumulátory jsou právě lithio-iontové akumulátory. Při vývoji se využívá již prověřených elektrod v lithio-iontových akumulátorech, ty se však vždy nechovají stejně se sodíkem jako s lithiem a dochází tedy často k odlišným jevům.

Cílem této práce je seznámení se se základními pojmy akumulátorů. Toto seznámení s akumulátory pak směřuje do hlubšího zkoumání sodíku, anod a elektrochemických reakcí souvisejících s akumulátory, se zaměřením na interkalační reakce. Dále je tato práce seznámením s anodami typu přírodního uhlíku a sodného metatitanátu, které byly podrobně zkoumány, vyráběny a měřeny několika procedurami, ze kterých byly získány grafy. Tyto grafy byly pak vyhodnoceny.

1. Sodno-iontové akumulátory

1.1 Historie

První elektrochemické zdroje vznikaly v 19. století, kdy byl sestaven první článek A. Voltou tzv. Voltův sloup. Velký objev v tomto směru udělal Francouz Nicholas Gautherot, kterému se podařilo mezi dvěma měděnými destičkami vést proud v jednom směru a poté v opačném, čímž objevil dobíjecí baterie. O šedesát let později jeho pokus zopakoval Raymond Gaston Planté, ale s olověnými destičkami, tím vznikly olověné akumulátory. Tyto elektrochemické zdroje elektrického proudu byly dlouho jedinými zdroji elektrického proudu. Koncem 19. století však tyto zdroje elektrického proudu ztratili kvůli vynálezu elektromagnetického generátoru význam. Především díky radiotechnice a automobilismu došlo k opětovnému oživení této technologie [1].

V roce 1899 Švéd Waldemar Jungner získal patent na první dobíjecí alkalickou baterii, nikl kadmiovou, která jako první dokázala konkurovat olověným akumulátorům. Nezávisle na sobě vynalezl Thomas Alva Edison také alkalickou baterii, nikl železnou. Primární alkalické baterie, které se dnes běžně používají, vyvinul v 60. letech minulého století Lewis Urry. Tyto baterie jsou založené na reakci mezi kovem zinku a oxidem manganickým [2] [3].

V 70. a 80. letech byly již vyvíjeny lithio-iontové akumulátory. Zároveň byly zkoumány i sodno-iontové akumulátory, ty však byly kvůli nižší kapacitě a složitější výrobě překonány lithio-iontovými akumulátory, a jejich vývoj byl téměř kompletně ukončen. V dnešní době, při stále se zvyšujícím využívání sekundárních akumulátorů, se však výzkum sodno-iontových akumulátorů obnovuje, a to právě díky významně nižší ceně sodíku oproti lithiu a jeho jednodušší dostupnosti. Při výzkumu těchto baterií se využívá znalostí získaných z výzkumu lithio-iontových akumulátorů, které však kvůli rozdílům sodíku a lithia nevedou vždy ke stejným výsledkům [9].

1.2 Charakteristické vlastnosti sodíku

Sodík je čtvrtý nejhojnější prvek na Zemi, což je i důvodem jeho nízké ceny, která ho dělá pro výzkum akumulátorů tak významným. Je lesklý, stříbrobílý, velmi měkký a velmi reaktivní neušlechtilý kov. Patří mezi alkalické kovy. Jeho atomový poloměr měří 190pm. Teplota tání je 97,81 °C a teplota varu 882,9 °C. Hustota sodíku je 0,971g·cm⁻³, atomová hmotnost je 22,98977 g/mol, elektrická vodivost je 2,01·10⁷. Potenciál sodíku vůči standardní vodíkové elektrodě je -2,71V [5] [4].

Oproti Lithiu je sodík větší a téměř čtyřikrát těžší, což je nevýhodou pro výrobu elektrod. Jeho potenciál vůči standardní vodíkové elektrodě je o 0,33 E°/V nižší než u lithia. Právě kvůli výrazně vyšší váze je teoretická kapacita sodíku oproti lithiu výrazně nižší, kdy teoretická kapacita lithia je 3829 mAh/g a teoretická kapacita sodíku je 1165 mAh/g. Hlavní důvod zkoumání sodíku, jako základní materiál pro sekundární články, je jeho velké množství, snadná dostupnost, se kterou je spojena i jeho nízká cena. V roce 2018 byla průměrná cena sodíku 230 € za tunu a průměrná cena lithia 14 400 € za tunu (částky jsou zaokrouhleny na 3 platné číslice). Vybrané vlastnosti sodíku a lithia jsou přehledně zapsány v tabulce 1.1 [6].

Tab. 1.1 Vybrané vlastnosti sodíku ve srovnání s lithiem [6] [15] [16].

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

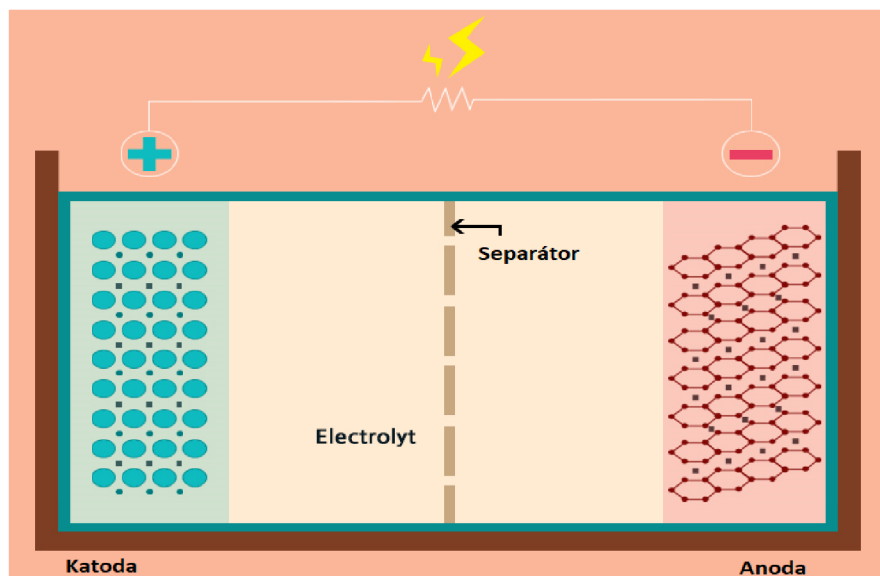
1.3 Sekundární články

Sekundární články neboli akumulátory jsou stejné jako primární články, avšak na rozdíl od primárních článků se po spotřebování reaktantů mohou reakční produkty proudem převést opět na aktivní materiály, jsou zde vratné chemické změny. Ve formě chemické energie se pak v článku akumuluje dodávaná elektrická energie [1].

Struktura těchto akumulátorů je stejná jako u primárních článků: kladná elektroda (katoda), záporná elektroda (anoda) a elektrolyt. Aby akumulátor správně fungoval, je zapotřebí, aby se anoda s katodou nedotýkali a nedošlo tak ke zkratu. Elektrody jsou odděleny elektrolytem. Pokud je však elektrolyt tekutý, je zde přidán i separátor, který funguje jako membrána. Tato struktura je znázorněna na obrázku 1-1 [7].

Elektrolyt je tvořen minimálně dvěma látkami, z nichž jedna látka musí být oproti druhé ve velkém nadbytku. Tato látka bývá označována jako rozpouštědlo. V rozpouštědlu jsou rozložené molekuly na kladné a záporné nabití ionty, označovány jako kationty a anionty. V elektrolytu jsou látky rozkládány na ionty. Protože elektrolyt obsahuje pohyblivé ionty, může

vést elektrický proud. Oproti klasickým vodičům však proud nevedou elektrony, ale právě ionty. Ionty jsou však větší a jejich pohyblivost je menší, tudíž mají elektrolyty nižší vodivost než klasické vodiče [8].



Obr. 1-1 Struktura akumulátoru [13].

Při výrobě sodno-iontových akumulátorů se nevyužívá kovového sodíku. Problémem kovového sodíku je tvorba dendritů, vysoká reaktivita a nestabilní pasivace vrstvy. Ještě větším problémem je vysoká reaktivita kovového sodíku s organickými elektrolytickými rozpouštědly a dendrickými strukturami během ukládání sodíkových kovů. Také je tu bezpečnostní riziko pro přístroje používající kovové elektrody sodíku, kvůli nízké teplotě tání při teplotě $97,7\text{ °C}$ [9].

Jeden ze způsobů, jak vyřešit praktické a bezpečnostní otázky jsou organické kapalné elektrolyty. Nejběžnější elektrolytické přípravky pro sodno-iontové akumulátory jsou soli NaClO_4 a NaPF_6 v rozpouštědlech karbonátových esterů. Kovové sodíkové anody nepřetržitě korodují v přítomnosti organického elektrolytu, než aby vytvořily stabilní elektrolytické prostředí [9].

V sekundárním článku dochází ke dvěma procesům, nabíjení a vybíjení. Na katodě, označované jako kladná elektroda, dochází při nabíjení k elektrochemickým redukčním reakcím. Při vybíjení se však kladná elektroda chová jako anoda a dochází na ní k oxidaci. Anoda je naopak zápornou elektrodou, na které při nabíjení dochází k elektrochemickým oxidačním reakcím. Při vybíjení dochází naopak k redukčním reakcím [10].

Při vývoji sodno-iontových akumulátorů se využívalo znalostí lithio-iontových akumulátorů. Katody tak byly používány při vývoji stejně jako se používají pro lithio-iontové akumulátory. Oba druhy baterií jsou si totiž velmi podobné. Pro katodové materiály tak je možné využití podobných systémů. Je zde však několik rozdílů, jako je například velikost nosičů iontů, které ovlivňují fázovou stabilitu, transportní vlastnosti a tvorbu mezifáze. Přesto

se již dosáhlo úspěšných sloučenin katodových materiálů, využívající interkalační procesy. Tyto elektrody jsou různé oxidy přechodných kovů, přechody kovů sulfidu a fluoridu a oxyanionové sloučeniny [9].

Anoda však stále zůstává překážkou ve vývoji sodno-iontových akumulátorů. Při vývoji se opět využívá již známých anodových materiálů pro lithio-iontové akumulátory. Opět jsou výsledky rozdílné od výsledků lithio-iontových akumulátorů především kvůli jiné velikosti sodíku a jeho nižší teoretické kapacitě. Nedávný vývoj anod pro sodno-iontové akumulátory dosáhl úspěchu použitím uhlíkatých materiálů, oxidů nebo sulfidů přechodných kovů a intermetalických a organických sloučenin. Tyto anodové materiály pro sodno-iontové akumulátory byly vyvinuty ve dvou hlavních kategoriích založených na reakčních mechanismech, během sodiačních a desodiačních procesech, na konverzní reakci a interkalační reakci [9].

1.4 Konverzní reakce

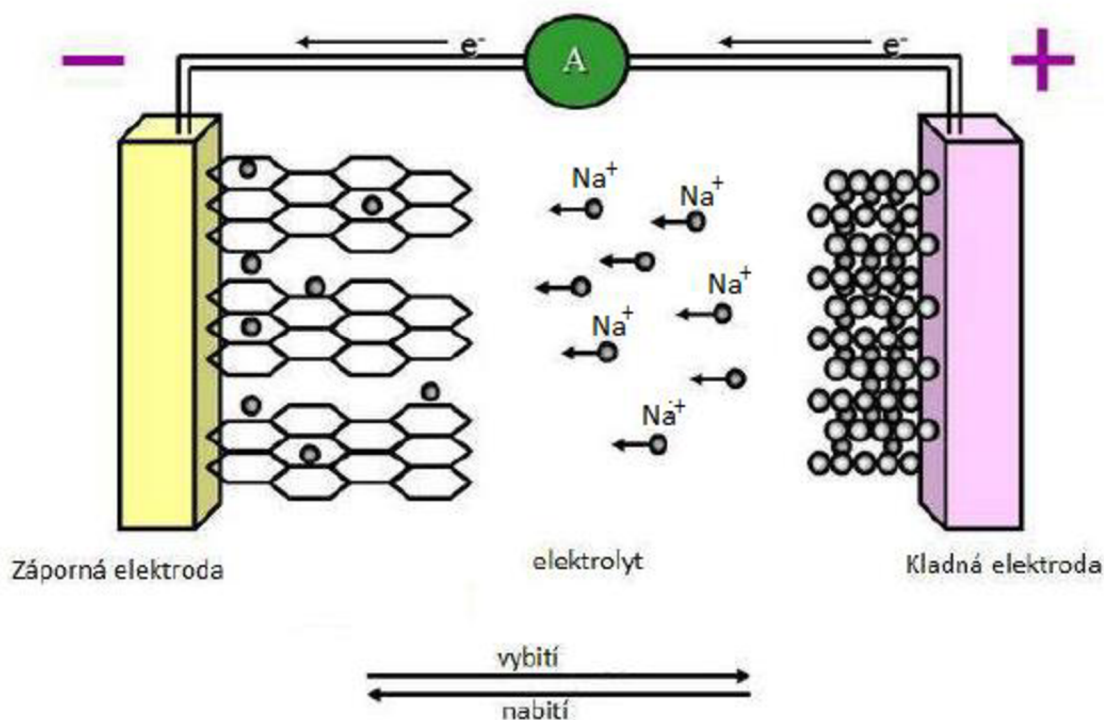
Konverzní reakce nazývána také jako reakce podvojně záměny jsou reakce, při kterých dochází k záměně atomů mezi složitějšími molekulami. Tato reakce vzniká spřažením dvou substitučních reakcí. Do konverzních reakcí patří několik reakcí, které mají charakter podvojně záměny, a to reakce neutralizační, reakce srážecí a vytěšňování slabší kyseliny z její soli silnější kyselinou [11].

Využití v sodno-iontových akumulátorech je pomocí některých přechodných oxidů kovů, sulfidů kovů a fosfidů kovů, které mohou přijmout Na^+ ionty právě konverzní reakcí. Na rozdíl od interkalačních reakcí, kde atomy kovů jsou reverzibilně zavěšeny do hostitelské mřížky a reverzibilně zavěšeny z hostitelské mřížky, konverzní reakce vkládají chemickou transformací jeden nebo více atomových druhů do hostitelské mřížky a vytváří tak novou sloučeninu. V závislosti na přechodném kovu, inserce a extrakce iontů je v kombinaci s konverzní reakcí. Podle reakcí v lithio-iontových akumulátorech se předpokládalo, že konverzní reakce mají potenciál pro anody sodno-iontových akumulátorů. Je to díky jejich vysokým teoretickým kapacitám [9].

Problém zde však nastává při velké objemové expanzi a kontrakci. Sodiační a desodiační proces silně zrychluje poškození elektrod, což vede ke ztrátě kontaktů a rychlé ztrátě kapacity. Dalším problémem je pomalá pohyblivost iontů Na^+ , zapříčiněna velkou velikostí iontů. Také není stále plně využito teoretické kapacity. V tuto chvíli je zapotřebí lepší nanotechnologie a technika pro vedení uhlíku, což by usnadnilo vývoj konverzních materiálů pro anody sodno-iontových akumulátorů [9].

1.5 Interkalační reakce

Interkalační reakce je proces, při kterém atom, iont nebo malá molekula vniká do krystalové mřížky pevné látky. Tento proces lze provádět elektrochemicky, a proto je využíván právě v akumulátorech. Mnoho hostitelských látek se vyznačují katalytickými vlastnostmi a mohou mít i typické vlastnosti pro polovodiče. Interkalační sloučeniny vznikají vždy přímou syntézou z hostitele a hosta nebo syntézou elektrochemickou. Také mohou vznikat působením chemických činidel. Princip interkalační reakce je znázorněn na sodno-iontovém akumulátoru na obrázku 1-2. Zde jsou znázorněny Na^+ ionty, které přecházejí při nabíjení z kladné elektrody do záporné elektrody, při vybíjení je pak směr iontů opačný. Jsou zde i znázorněny chemické struktury těchto elektrod [10] [12].



Obr. 1-2 Princip interkalačních reakcí v sodno-iontovém akumulátoru [12].

Pro chemický zdroj proudu je ideálním elektrodovým materiálem pár materiálů, který nemění mikroskopickou stavbu, makroskopickou stavbu, morfologii ani strukturu, při procesech vybíjení a nabíjení. Host v nabitěm stavu zaplní hostitele jedné elektrody a v průběhu vybíjení cestuje host z této elektrody do druhého hostitele, tedy do druhé elektrody. V ideálním případě, by sekundární článek při běžném procesu měl stále stejnou kapacitu i po mnoha cyklech, a bylo by zapotřebí jen nepatrné množství elektrolytu. Platí tedy, že čím stabilnější je

stavba a struktura elektrodového materiálu, tím větší počet cyklů tento akumulátor vydrží, a to i s menším snižováním maximální kapacity [12].

Na základě interkalačních reakcí, byly pro anody sodno-iontových akumulátorů studovány uhlíkaté oxidy a oxidy na bázi titanu. Několik materiálů na základě uhlíku bylo zkoumáno na ukládání Na^+ iontů. Uhlíkaté materiály mají dobrou schopnost pro adaptaci Na^+ iontů do jejich struktur. Sloučeniny oxidů na bázi titania jsou zajímavé pro studování díky jejich nízkým provozním napětím a dobré ceně. Mnoho různorodých oxidů na bázi titania jako jsou oxid titančitý (TiO_2), titančitan sodný ($\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) a spinel-lithiumtitanát ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) bylo zkoumáno pro využití anod sodno-iontových akumulátorů [12].

1.6 Teoretická kapacita

Pomocí 1. a 2. Faradayova zákona, můžeme spočítat teoretickou kapacitu látek. Kapacita látek je závislá na molární hmotnosti a potřebném množství elementárních nábojů nesených jako ionty v roztoku, pro vyloučení jedné molekuly. Teoretická kapacita se však může výrazně lišit od skutečné kapacity reálného článku. Je to způsobeno nežádoucími vlivy a nedokonalou technologií výroby. Z tohoto důvodu je nutné provádět měření a zjistit, jakými principy lze dosáhnout vyšších hodnot, co nejvíce se přibližujících teoretické kapacitě [14].

Díky Faradayovým zákonům lze tedy již dopředu předurčit, které látky mají potenciál, být dobrými pro konstrukci akumulátorů. Z tohoto důvodu víme, že sodno-iontové akumulátory nemohou překonat svou kapacitou lithio-iontové akumulátory.

I když známe teoretickou kapacitu látky, pro danou elektrodu, stále neznáme životnost, tedy počet cyklů, do kterého vydrží akumulátor dostatečně pracovat. Tudiž látka s teoreticky nejvyšší kapacitou stále nemusí být nejlepší volbou pro elektrodu. Hledá se tedy kompromis mezi kapacitou a životností, ale i cenou.

1.6.1 1.Faradayův zákon

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

$$m = A \cdot I \cdot t, \tag{1}$$

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

$$m = A \cdot Q, \quad (2)$$

kde Q je elektrický náboj prošlý elektrolytem [14].

1.6.2 2. Faradayův zákon

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

$$A = \frac{M_m}{F \cdot z}, \quad (3)$$

Kde M_m je molární hmotnost atomu vyloučeného prvku, F je Faradayova konstanta $F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ a z je počet elementárních nábojů nesených jako ionty v roztoku potřebných pro vyloučení jedné molekuly [14].

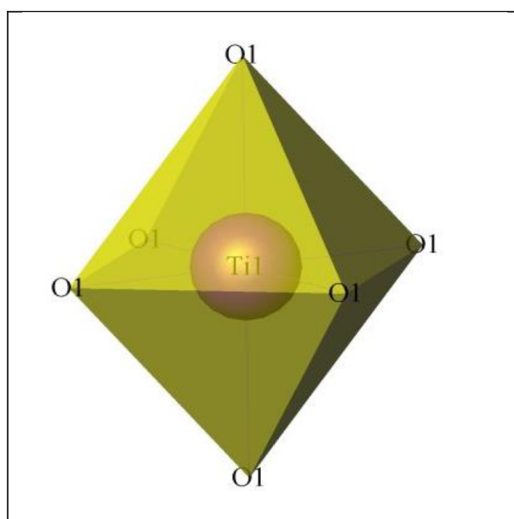
2 Elektrody určené pro testování

Mezi zkoumané záporné elektrody, využívající interkalační reakce, patří různé sloučeniny oxidů na bázi titanu a anody na bázi uhlíku. Tato práce se zabývá konkrétně anodou na bázi přírodního uhlíku (280H) a na metatitanátu sodném ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Specifikace 280H v příloze A a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ v příloze B.

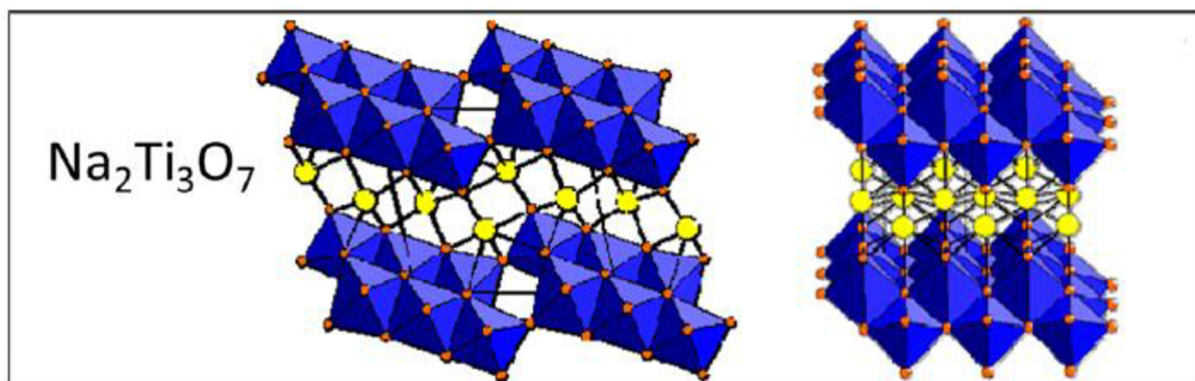
2.1 Anody na bázi sodných titanátů

Jednou z potenciálně dobrých anod využívající interkalační proces jsou anody sodných titanátů. Jednou ze studovaných struktur je $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, která má výhodu nejnižšího pracovního potenciálu. Titanát sodný reverzibilně přijímá dva moly Na^+ iontu, a to s nízkým potenciálem 0,3 V vs. Na/Na^+ . Na základě výpočtu elektrostatické interakce v krystalové struktuře jsou 2 moly Na^+ iontů interkalovány do struktury $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Následkem je silná elektrostatická odpudivost, která vede ke strukturální nestabilitě a nízkému operačnímu napětí. Tato silná elektrostatická odpudivost v plně sodiovaném stavu vede k samostatným relaxačním jevům. Tato elektroda pak dodává teoretickou kapacitu 177 mAh/g [9].

Struktura této elektrody, znázorněna na obrázku 2-2, je tvořena oktaedrou TiO_6 , která je zvláště znázorněna na obrázku 2-1, ta je spojena hranami tak, aby tvořila struktury $3 \times 2 \times \infty$, tyto pásy pak tvoří vrstvený rámec. Na obrázku 2-2 jsou dvě struktury, na levé straně struktura ve směru $[1,0,0]$ a na pravé straně struktura ve směru $[0,1,0]$. Oktaedra TiO_6 je znázorněna modře, kyslík je označen oranžovými kuličkami a sodík žlutými kuličkami [18].



Obr. 2-1 Oktaedra TiO_6 [17].

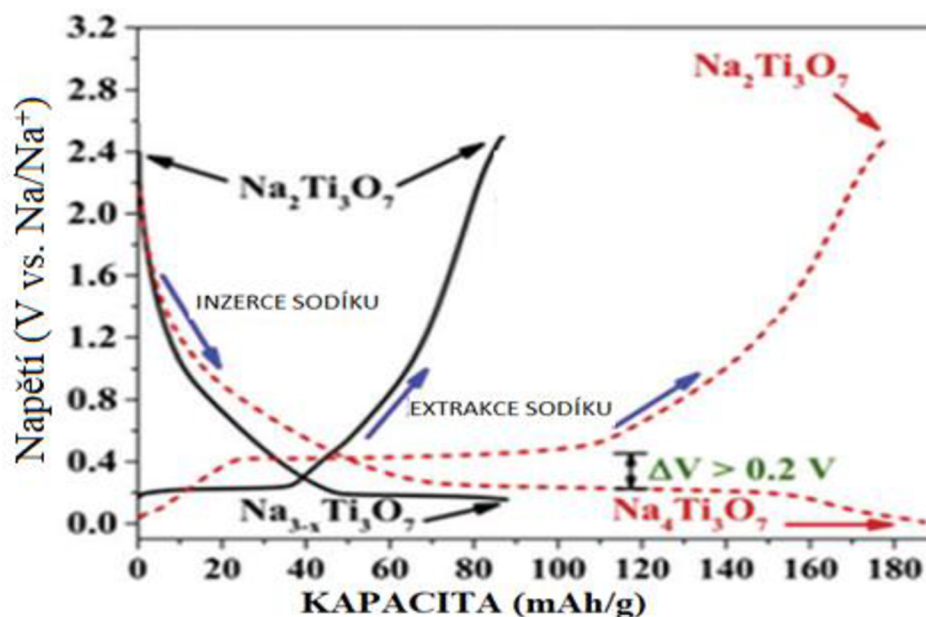


Obr. 2-2 Struktura anody $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, směr [100] nalevo, směr [010] napravo [18].

Zjistilo se, že při sodiačném a desodiačném procesu vzniká mezifáze, která je popsána dvěma reakcemi (4) a (5):



Při této mezifázi se drží napětí v okolí 3 V vs. Na/Na^+ . Při extrakci sodíku je napětí vyšší než při inzerci sodíku, rozdíl mezi těmito průběhy, které drží dlouho napětí v rovině je větší než 2 V. Po určité době dojde k ukončení mezifáze a průběh dále pokračuje běžným způsobem. Na obrázku 2-3 je pak tento průběh znázorněn [9].



Obr. 2-3 Průběh mezifáze popsán rovnicemi 4 a 5 [9].

Přestože anoda $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ má nejnižší operační potenciál pro sodno-iontové akumulátory, její špatná kapacita je stále velkou nevýhodou. Z tohoto důvodu se další zlepšení $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ směřují na elektrochemický výkon. Proto jsou testovány další formy sodných titanátů jako například forma titaničitanu sodného $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, která byla zkoumána jako dvě krystalické struktury, trigonální $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a monoklinická $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Trigonální $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ má strukturu tunelu trojrozměrného ránce, monoklinická $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ má kvazi-dvourozměrnou vrstvenou strukturu. Obě struktury dokážou začlenit interkalované ionty Na^+ do svých struktur. Další zkoumanou strukturou sodných titanátů jako hostitele byla struktura $\text{Na}_4\text{Ti}_7\text{O}_{15}$. Teoretická kapacita této struktury je 258 mAh/g s výdrží přesahující 200 cyklů [9].

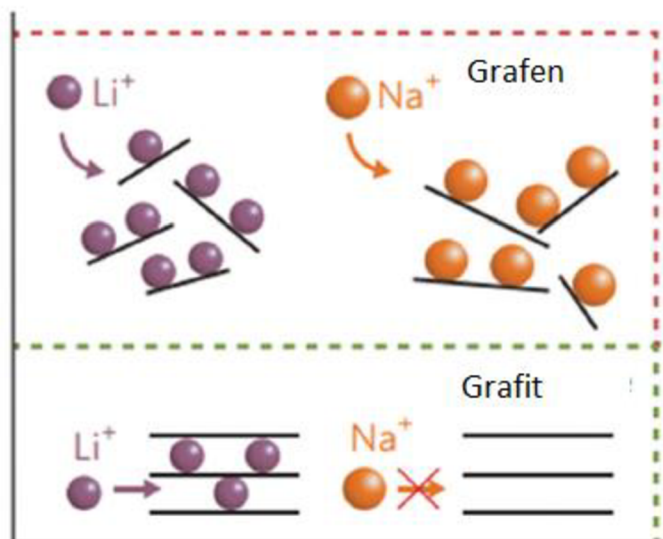
2.2 Anody na bázi uhlíku

Dalším materiálem, využívající interkalačních reakcí jsou materiály na bázi uhlíku. Jejich důležitou vlastností, díky které jsou tolik zkoumány, je velmi dobré zabudování iontů do jejich struktury [9].

Grafitové elektrody byly zkoumány již v 80. letech minulého století. Během elektrochemické redukce jsou u lithio-iontových akumulátorů ionty lithia velmi dobře ukládány do vrstev grafitu. Pro sodno-iontové akumulátory je však ukládání Na^+ iontů špatné. Ionty sodíku jsou větší, a kvůli tomu mají problém proniknout do struktury grafitu, což způsobuje nestabilitu a degradaci elektrolytu. Navíc kvůli nepříznivé tvorbě NaC_6 a NaC_8 je kapacita grafitu velmi limitovaná. Přesto přírodní uhlík, s teoretickou kapacitou 284 mAh/g, má vysokou životnost až 2000 cyklů [9].

Jedním z mnoha anodových materiálů na bázi uhlíku je i grafen. Struktura grafenu není pravidelná jak struktura grafitu, a proto nedochází k problémům inzerce Na^+ iontů. Tím je

vyřešen velký problém s nestabilitou. Teoretická kapacita elektrody z grafenu dosahuje 300 maAh/g. Na obrázku 2-4 je znázorněno vkládání iontů do struktur grafitu a grafenu [9].



Obr. 2-4 Znázorněna interkalace iontů do struktury grafitu a grafenu [9].

3. Použité měřicí metody

Pro zjištění vlastností akumulátorů jsou zapotřebí různé měřicí procedury. Pro měření je využíván od firmy Bio-Logic Science Instrument program EC-Lab® software. V tomto softwaru lze nastavit několik různých měření. Měření, která byla použita, jsou popsána v této kapitole.

3.1 Cyklická voltametrie (CV) a měření napětí naprázdno (OCV)

Cyklická voltametrie je jednou ze základních metod měření akumulátorů. Jedná se o cyklus, při kterém je plynulý nárůst potenciálu elektrody do jedné mezní hodnoty a poté následné vrácení na původní mezní hodnotu. Výsledkem je závislost proudu protékající elektrodou na jejím potenciálu. Z této charakteristiky pak lze zjistit proudové reakce, u kterých pak lze kvantifikovat jejich velikost. [20][21]

Při měření akumulátorů je využívána i měřicí procedura OCV, toto měření pouze měří napětí akumulátoru naprázdno. Pro vyhodnocení vyrobených akumulátorů však toto měření nebylo potřebné a provádělo se pouze pro ustálení akumulátoru.

3.2 Galvanostatické cyklování (GCPL)

Galvanostatické cyklování, z anglického Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, je měření, při kterém je simulováno nabíjení a vybíjení akumulátoru. Nabíjení a vybíjení je definováno konstantním proudem, a to s potenciálním omezením. Toto měření se provádí v několika cyklech, ze kterých získáváme data, ukazující difúzní koeficient pohyblivosti iontů, které navíc ukazují stabilitu akumulátoru [20][21].

3.3 Coulombická účinnost a vybíjecí charakteristika

Coulombická účinnost je získána z měření GCPL. Zjišťuje se kapacita nabitá a vybitá každého cyklu. Z naměřených hodnot se pak počítá poměr mezi dosaženou kapacitou nabití a vybití jednotlivě každého cyklu. Vybíjecí charakteristika pak jen ukazuje kapacitu vybitou za každý cyklus. Díky těmto charakteristikám můžeme pak pozorovat stabilitu akumulátoru.

Pro výpočet účinnosti se využívá vzorce:

$$Q_{Coul} = \frac{C_{vyb}}{C_{nab}} \cdot 100 [\%], \quad (6)$$

kde Q_{Coul} je Coulombická účinnost v procentech, C_{vyb} je kapacita vybití a C_{nab} je kapacita nabití.

3.4 Proudová zatížitelnost (Rate Capability)

Rate capability vychází z měření GCPL. Jedná se o proceduru, kterou se simuluje reálné využití akumulátoru. Tato simulace probíhá způsobem podobným jako je GCPL. Akumulátor je nabíjen konstantním proudem a poté je vybitý proudem, který může být různý od proudu nabíjecího. Podle toho se dělí rate capability na symetrickou a nesymetrickou. Při symetrické rate capability je nabíjecí i vybíjecí proud stejný, při nesymetrické rate capability se vybíjecí proud od nabíjecího proudu liší [23].

Při měření rate capability je tedy nastavován určitý proud nabíjecí a vybíjecí, za stejných podmínek může dojít k několika cyklům, dále je však zapotřebí nastavit jiné vybíjení, aby došlo k simulaci reálného využití akumulátoru, opět může dojít k několika cyklům. Těchto procedur může být v jednom měření více, důležité je pak návrat k prvnímu nastavení a následnému změření stability, změnu oproti prvním cyklům měření. Hodnoty použité pro toto měření jsou stejné jako při vybíjecí charakteristice [23].

Nastavování proudu pro vybití je určeno hodnotami C, které udávají rychlost vybíjení. Pokud je vybíjení 1 C, vybijí se akumulátor tak, aby byl vybit za jednu hodinu, pokud je vybíjen hodnotou 0,1 C, vybijí se akumulátor tak, aby byl vybit za 10 hodin. Podle kapacity se tedy určí proud, který je potřeba pro vybití za určitou dobu popsanou hodnotou C.

4. Výroba akumulátorů

4.1 Výroba elektrodové směsi

Bylo vyráběno několik různých elektrod, jedna na bázi přírodního uhlíku a druhá na bázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, která byla ve třech provedení lišících se procentuálním množstvím SUPER P na úkor $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Složení elektrod bylo navrženo pro celkovou hmotnost 0,2 g, z celkové hmotnosti pak byly vypočítány, podle procentuálního podílu, hmotnosti jednotlivých látek.

Pro výrobu směsi se navázilo pojivo polyvinylidenfluorid (PVDF), které bylo vloženo do vialky, do ní bylo pak nakapáno pomocí pipety 1300 μl rozpouštědla n-methyl 2pyrrolidonu (NMP). Poté byla směs míchána ve vialce 30 minut. Po uplynutí této doby byla přidána zvodivující složka SUPER P, směs byla opět míchána 24 hodin. Následovalo navážení aktivní složky $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nebo 280H, které bylo přidáno do vialky a následně po dobu 168 hodin mícháno. Míchání této elektrodové směsi je na obrázku 4-1. Procentuální a váhové složení elektrodových směsí je popsáno v tabulkách 4.1, 4.2, 4.3 a 4.4.

Tab. 4.1 Složení elektrodové směsi (280H, 15% SUPER P)

	Aktivní složka	SUPER P	PVDF	Celková hmotnost
<i>m</i> [%]	75	15	10	100
<i>m</i> [g]	0,15	0,03	0,02	0,2

Tab. 4.2 Složení elektrodové směsi ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P)

	Aktivní složka	SUPER P	PVDF	Celková hmotnost
<i>m</i> [%]	75	15	10	100
<i>m</i> [g]	0,15	0,03	0,02	0,2

Tab. 4.3 Složení elektrodové směsi ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 10% SUPER P)

	Aktivní složka	SUPER P	PVDF	Celková hmotnost
<i>m</i> [%]	80	10	10	100
<i>m</i> [g]	0,16	0,02	0,02	0,2

Tab. 4.4 Složení elektrodové směsi ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P)

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



Obr. 4-1 Míchaná směs ve vialce.

4.2 Nanesení elektrodové směsi

Elektrodová směs se nanáší na měděnou fólii. Před použitím této fólie je potřeba jejího očištění za pomoci izopropyl alkoholu, aby nedošlo ke kontaminaci elektrod. Elektrodová směs je pak roztírána za pomoci koutovací tyče, kterou můžeme vidět na obrázku 4-2. Tato elektrodová směs má pak podle zvolené tyče přesně definovanou tloušťku po celé ploše. Dle vedoucího práce byla zvolena tyč pro šířku 100 μm . Tato nanesená směs byla pak dána k vysušení na dobu 24 hodin při 60 $^{\circ}\text{C}$. Po vysušení máme již elektrodový materiál, který je zapotřebí už pouze vysekat. Tyto nevysekané elektrody jsou vyfoceny na obrázku 4-3.



Obr. 4-2 Koutovací tyč.



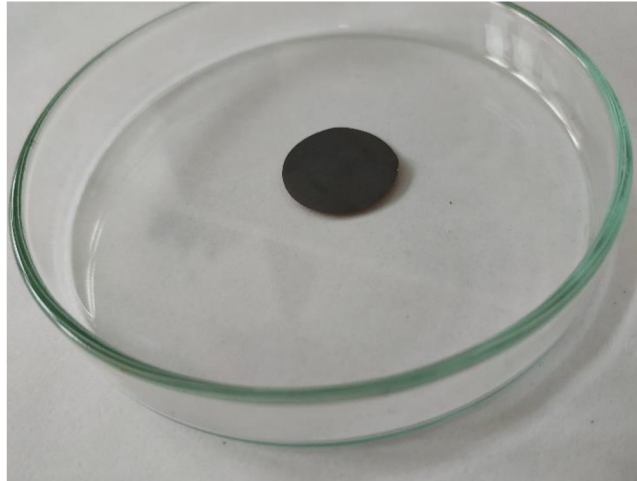
Obr. 4-3 Elektrody připravené na vysekávání. Nalevo uhlík, napravo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

4.3 Vysekávání elektrod

Za pomoci výsečnicku, vyfoceného na obrázku 4-4, byly z elektrod vysekávány kroužky elektrod, aby pak mohly tyto elektrody být použity pro sestavení akumulátorů. Výsečnick byl zvolen s průměrem 18 mm. Při vysekávání byly elektrody bezpečně ukládány pinzetou, aby nedošlo k poškození kontaminací nebo mechanickému poškození, při zacházení s elektrodami přímo rukou. Při vysekávání došlo i k selekci špatných kroužků elektrod, které se při vysekávání poškodili odpadnutím části uschlé elektrodové směsi z měděné fólie. Vyseknutá elektroda je vyfocena na obrázku 4-5.



Obr. 4-4 Výsečnick s průměrem 16 mm.



Obr. 4-5 Vyseknutá elektroda.

3.4 Lisování elektrod

Poté, co byly elektrody vysekány, byly lisovány na lisu, vyfoceném na obrázku 4-6, silou 50 kN, která je níže přepočítána za pomoci rovnice 7 na tlak. Určená síla byla zvolena dle pokynů vedoucího práce. Při lisování bylo zapotřebí použít pro ochranu elektrody měděné fólie. V jiných případech se používá levnější způsob ochrany, a to pomocí hliníkové fólie, která však v tomto případě nelze použít, neboť docházelo k nalepení části elektrodové směsi k této fólii, a tedy ke znehodnocení vyseknuté elektrody. Lisování probíhá z důvodu lepší odolnosti elektrody proti odpadávání elektrodové směsi z měděné fólie.

Pro výpočet tlaku je využit známí vztah:

$$p_l = \frac{F}{S \cdot g}, \quad (7)$$

kde p_l je lisovací tlak v $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$, F je síla v N, S je plocha v cm^2 a g je tíhové zrychlení. Do tohoto vztahu pak lze dosadit známé hodnoty. Pro výpočet plochy elektrody zadáme známý vztah pro výpočet obsahu kruhu poloměru elektrody 9 mm a určenou sílu 50kN.

Výpočet lisovacího tlaku:

$$p_l = \frac{F}{S \cdot g} = \frac{50\,000}{\pi \cdot 0,9^2 \cdot 9,81} = 2002 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$$



Obr. 4-6 Lis na lisování elektrod.

4.5 Vysušení hotových elektrod

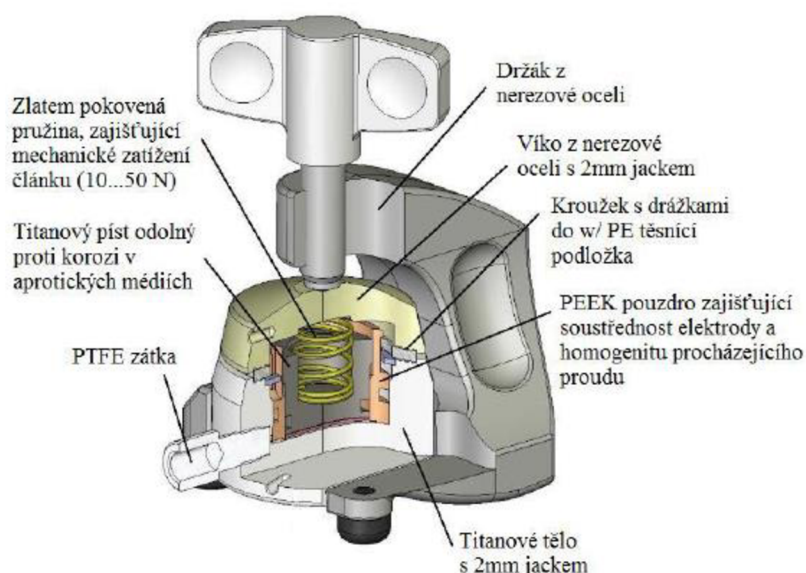
Poslední fází přípravy elektrod pro sestavení akumulátoru je jejich vysušení. Vysušování elektrod probíhá za konstantní teploty 60 °C. Elektrody musí být po celou dobu jejich skladování uchovávány mimo vlhko, které by způsobilo jejich nenávratnou degradaci.

4.6 Sestavení cely

Sestavování elektrochemické měřicí cely probíhalo kvůli sodíku, který je velmi reaktivní na vzduchu, v rukavicovém boxu, vyfocen na obrázku 4-7, s inertním plynem argonem. I přes velmi nízké množství kyslíku v rukavicovém boxu dochází k rychlé reakci sodíku s kyslíkem, a proto byly všechny kroky výroby uspořádány tak, aby byl sodík co nejrychleji uzavřen do cely, a nedocházelo tak k žádné oxidaci. Elektrochemickou měřicí celu a její strukturu lze vidět na obrázku 4-8. Celá práce v rukavicovém boxu byla velmi opatrná. Manipulace s jakýmkoliv materiálem probíhala pouze pinzetami, na sodík byly pak i z bezpečnostních důvodů využívány zvláště pinzety pouze na sodík.



Obr. 4-7 Rukavicový box.



Obr. 4-8 Elektrochemická měřící cela [19].

Prvním bodem bylo vážení vybrané elektrody, váha pak byla zapsána na měřící celu. Váha elektrod se pohybovala okolo 0,0300 g. Dále byla vyjmuta kostka sodíku, která byla na okrajích celá zoxidovaná, proto byl nožem odříznut co nejtenčí plátek sodíku, aby došlo k očištění od oxidů. Dále byl již ukrojen nezoxidovaný plátek sodíku, určen do cely. Tento plátek byl ještě vyseknut 16 mm výsečnickem. Při vysekávání dochází k mírnému zohnutí sodíku, a tak bývá ještě opatrně srovnán.

Poté se už vkládá vyseknutý sodík do připraveného titanového těla s PEEK pouzdem uvnitř, s kroužkem s drážkou a těsnicí podložkou, tak, aby nedošlo k dotyku se stěnou a nedošlo pak ke zkratu. Následuje vložení separátoru, na který je po celé ploše nakapán elektrolyt 130 μ l jednomolární NaPF₆, separátor je vyfocen na obrázku 4-9. Nakonec je vložena elektroda a na

ní titanový píst, který je tlačěn pružinou o víko. Celá tato sestava je pak vložena do držáku, kterým je přitlačeno víko k titanovému tělu.



Obr. 4-9 Použitý separátor průměru 18 mm.

4.7 Příprava elektrolytu

K výrobě sodno-iontových akumulátoru bylo potřeba připravit tekutý elektrolyt jednomolární hexafluorofosfát (NaPF_6) v organických rozpouštědlech. Rozpouštědlo bylo namícháno hmotnostně 1:1 ethylen carbonátu s dimetrikarbonátem. Toto složení je kompromisem mezi relativní permitivitou a nízkou viskozitou, kde ethylen carbonát má vysokou relativní permitivitu a dimetrikarbonát má nízkou viskozitu. Pro výpočet složení elektrolytu byl použit vzorec 8:

$$m = M_m \cdot c \cdot V, \quad (8)$$

kde M_m je celková molární hmotnost NaPF_6 , zjištěna z [22], c je koncentrace molu a V je objem v litrech. Po dosazení do rovnice 8 je pak získáno:

$$m = 167,95 \cdot 1 \cdot 0,005 = 0,83975 \text{ g.}$$

5. Měření elektrod

Měření byla prováděna pro anody na bázi přírodního uhlíku a na bázi titanátu sodného. Přírodní uhlík byl jedním z prvních materiálů používaných pro sodno-iontové akumulátory, a proto byl vybrán pro srovnání s anodami $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Sodné titanáty byly dále testovány v závislosti na poměr zvodivodňující složky SUPER P.

Aby bylo možné nastavit měřicí procedury, je zapotřebí spočítat skutečnou váhu elektrodového materiálu, teoretickou kapacitu anod za pomoci Faradayových zákonů 1, 2 a 3 a plochu elektrody, která je pro všechna měření stejná. Plocha je pro všechny elektrody $2,54 \text{ cm}^2$. V závislosti na tyto parametry je pak spuštěno měření.

Pro výpočet skutečné váhy elektrodové směsi měřené elektrody je zapotřebí znát váhu vyseknuté elektrody, která byla měřena při výrobě. Dále je pak nutné znát váhu měděné fólie na které je elektrodová směs, váha této měděné fólie pro daný průměr je $0,0277 \text{ g}$. Poslední důležitou hodnotou pro výpočet je procentuální zastoupení aktivní složky. Vzorec pro výpočet této hmotnosti je dále popsán v rovnici 9:

$$m_{es} = (m_{ve} - m_{Cu}) \cdot AS, \quad (9)$$

kde m_{es} je hmotnost elektrodové hmoty, m_{ve} je hmotnost vyseknuté elektrody, m_{Cu} je hmotnost měděné fólie a AS je procentuální zastoupení aktivní složky.

Příklad výpočtu váhy elektrodové směsi pro vzorek s váhou vyseknuté elektrody $31,6 \text{ mg}$ a 75% aktivní složky (jedná se o vzorek 2. CV charakteristiky na obrázku 5-2) za užití rovnice 9:

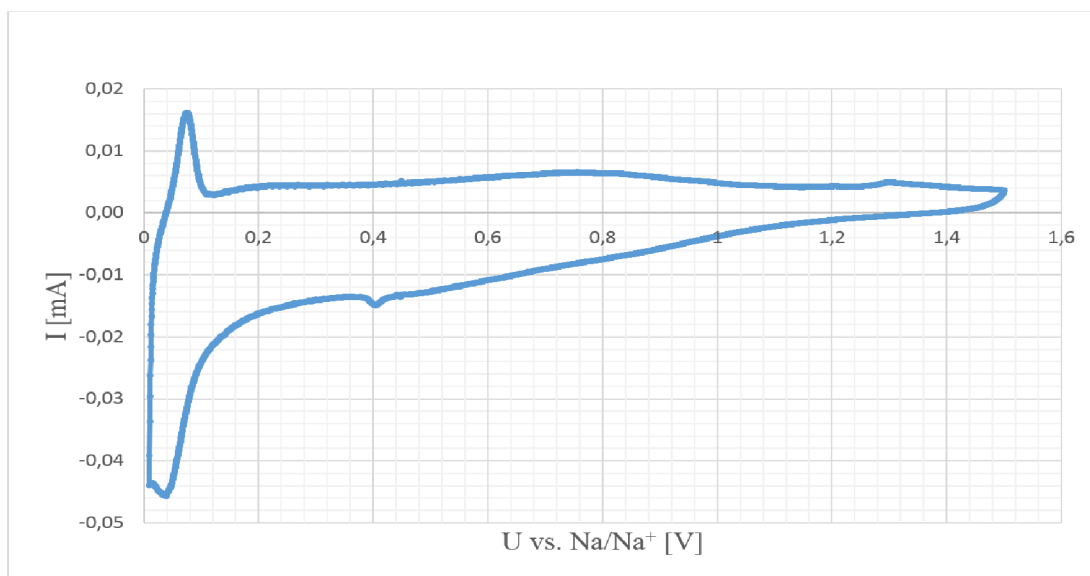
$$m_{es} = (m_{ve} - m_{Cu}) \cdot AS = (31,6 - 27,7) \cdot 0,75 = 2,92 \text{ mg}$$

5.1 CV charakteristiky

První z CV charakteristik je CV charakteristika anody na bázi přírodního uhlíku, kterou lze vidět na obrázku 5-1. Měřená anoda má hmotnost $3,3 \text{ mg}$. Napětí elektrody začíná na $0,01 \text{ V}$, zvyšováním po $0,035 \text{ mV/s}$ končí zvyšování napětí na $1,5 \text{ V}$. Průběh je plynulý a nedochází k netypickým změnám. Z grafu vidíme, že nejvyšší dosažený proudy jsou v okolí $0,016 \text{ mA}$ při $0,06 \text{ V}$. Z minimálního napětí k $0,01 \text{ V}$ dochází k rychlému růstu proudu, po dosažení maxima

proud rychle klesá na hodnotu 0,03 mA, dále se proud spíše drží s menšími změnami na hodnotě asi 0,04 mA.

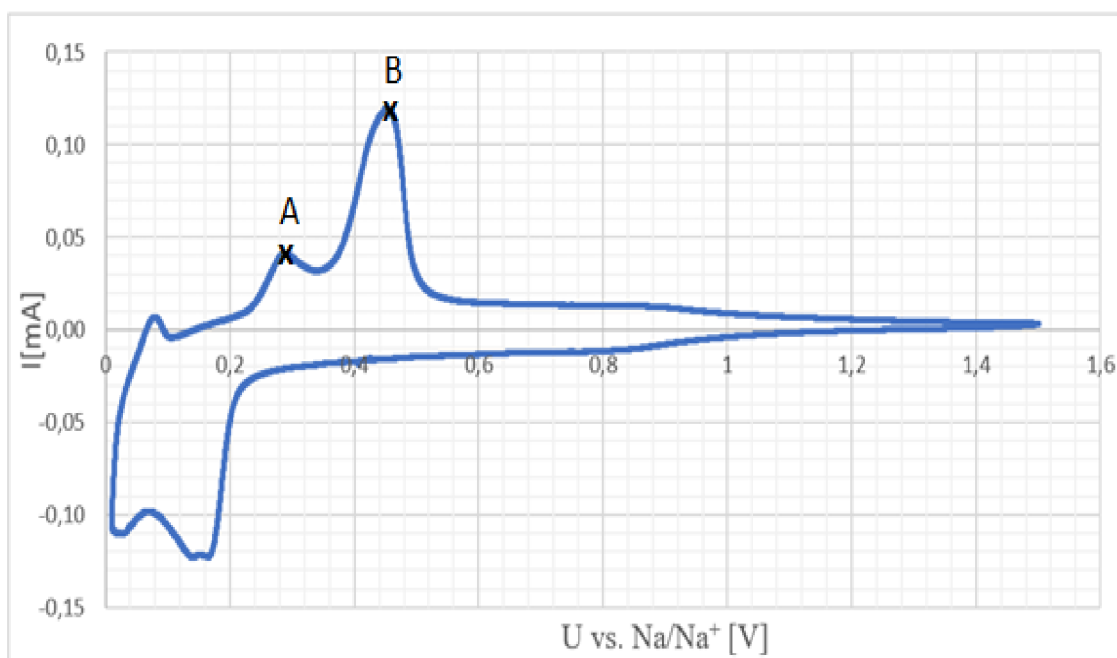
Po dosažení napětí na hodnotu 1,5 V se napětí vrací po 0,035 mV/s k hodnotě 0,01 V. Už při napětí 1,3 V se proud dostává na nulu a plynule přechází k záporné hodnotě proudu. Do hodnoty 0,2 V se lineárně snižuje proud až na hodnotu -0,016 mA, poté je klesání exponenciální a proud se na 0,04 V dostává na své minimum -0,046 mA, pak se cyklus nárůstem proudu na 0,01 V uzavírá.



Obr. 5-1 CV uhlíku 280H, 15% SUPER P, 3,3 mg.

Dalším měřeným vzorkem je $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s hmotností 2,92 mg s 15% SUPER P, zobrazen na obrázku 5-2. V CV charakteristice lze vidět při předpokládaném nárůstu netypický peak označen bodem A. Tento peak se nachází u hodnoty 0,3 V, což odpovídá hodnotě, při které dochází u $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ k mezifázi, proto se dá předpokládat, že tento peak je způsoben právě kvůli mezifázi. V bodě B je pak nejvyšší proud 0,12 mA a to při 0,44 V. Proud poté rychle klesá k hodnotě 0,015 mA, kdy této hodnoty se dosáhne již při 0,52 V, dále je pak snižování téměř lineární a při konečné hodnotě 1,5 V je napětí téměř na nule.

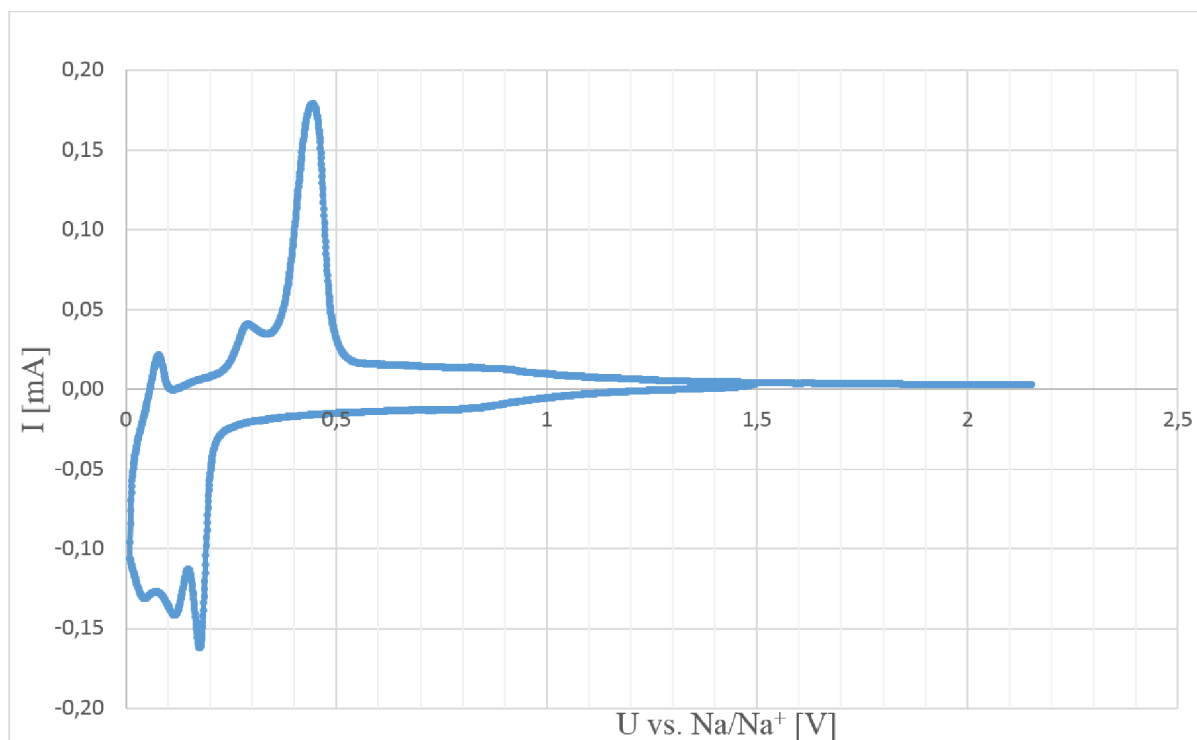
V opačné fázi se lineárně snižuje hodnota proud až na hodnotu -0,02 mA, a to při 0,3 V, pak nastává vysoký pokles až na hodnotu největšího minima proudu -0,12 mA a to při 0,17 V. Mezi hodnotami 0,01 V a 0,19 V se proud drží v rozmezí od -0,12 mA do -0,10 mA. Změna napětí je opět 0,035 mV/s.



Obr. 5-2 CV $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P, 2,92 mg.

Průběh CV charakteristiky, zobrazený na obrázku 5-3, je chováním stejný jako předchozí obrázek 5-2. Jedná se totiž o stejný typ anody, ale s jiným procentem SUPER P, které je zde zastoupeno v 20% elektrodové směsi. Tato anoda oproti anodě s 15% SUPER P dosahuje vyšších proudů a to až 0,172 mA při 0,43 V. Cyklus byl měřen až do hodnoty 2,15 V, což bylo zbytečné, neboť od hodnoty 1,5 V nemá graf téměř žádnou vypovídací hodnotu.

Při snižování napětí je průběh téměř stejný jako u minulé elektrody. Minimální dosažený proud je -0,165 mA při 0,18 V. Změna napětí byla 0,035mV/s.



Obr. 5-3 CV $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P, 1,89 mg.

Nejnižší napětí použité pro měření bylo 0,01 V, aby nedošlo k velkému stresu elektrodové hmoty. Peaky CV charakteristik jsou body, kde se tvoří SEI vrstva (z anglického Solid Electrolyte Interface), která chrání elektrodu před elektrolytem. Elektrody $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mají znatelně lepší výsledky než anoda na bázi přírodního uhlíku, což je pravděpodobně způsobeno špatnou interkalací Na^+ iontů do struktury grafitu. Na $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ můžeme pozorovat netypické peaky, které se u anody z přírodního uhlíku neukazují.

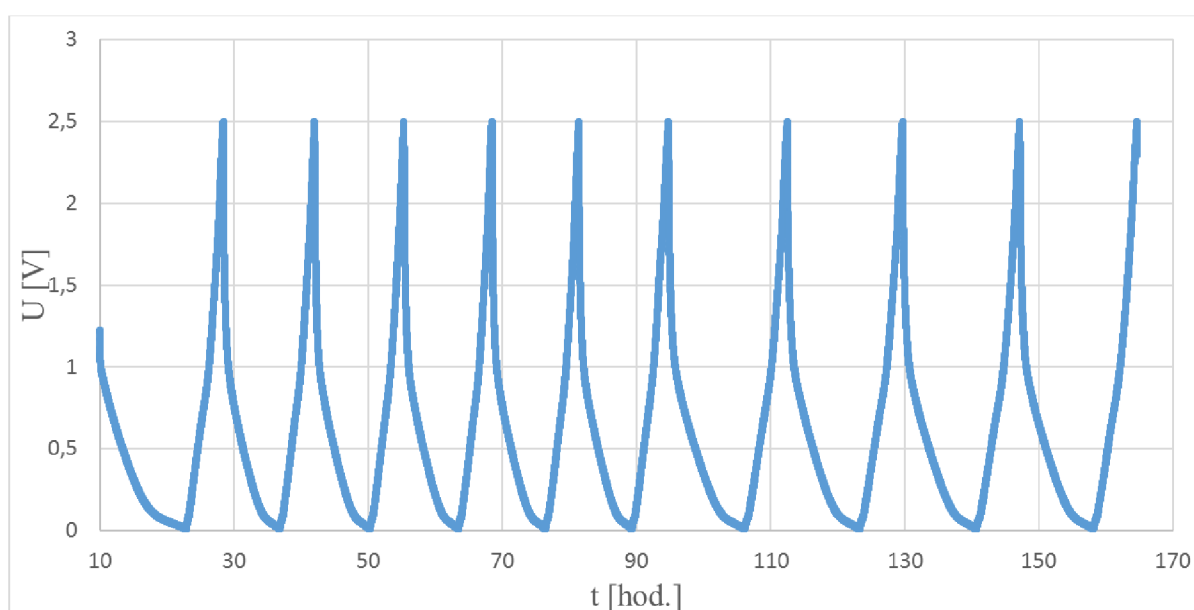
5.2 GCPL charakteristiky

Při měření GCPL bylo již zapotřebí určit skutečnou kapacitu a podle ní nastavit nabíjení a vybíjení. Aby bylo možné zjistit skutečnou kapacitu, bylo zapotřebí spočítat teoretickou kapacitu, podle této kapacity pak nastavit 2 cykly, a z nich určit skutečnou kapacitu elektrody. Příklad výpočtu pro elektrodu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ je uveden níže. Pro výpočet teoretické kapacity bylo využito Faradayových zákonů popsaných rovnicemi 2 a 3 a jejich modifikacemi:

$$C = \frac{F \cdot z}{M_m \cdot 3,6} = \frac{96485 \cdot 2}{301,58 \cdot 3,6} = 177,7 \text{ mAh/g.}$$

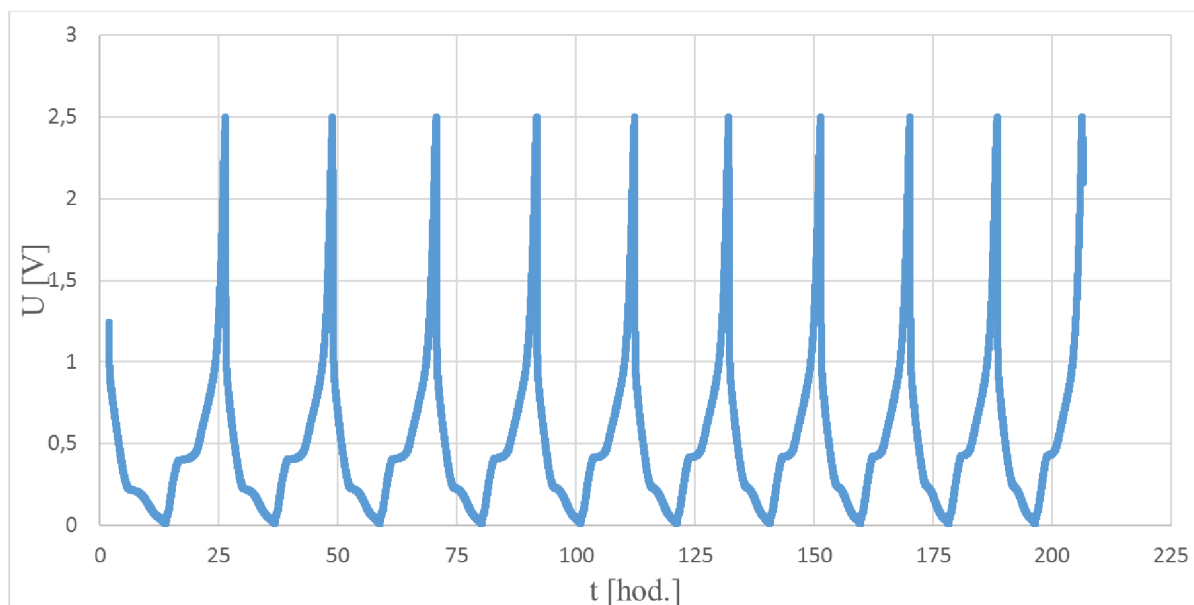
Protože se jedná o anodu, probíhá nabíjení při snižování napětí a vybíjení při zvyšování napětí, což platí pro všechny grafy v této práci.

Na obrázku 5-4 je anoda na bázi uhlíku s hmotností 3,6 mg, která byla nabíjena a následně vybíjena 10 μA . Jak lze vidět, jedná se o jednoduchý průběh, při kterém nevznikají žádné zvláštní jevy. V grafu lze vidět postupné zpomalování nabíjení a vybíjení. 1. a 2. nabití je od sebe vzdáleno 14 hodin, 9. a 10. nabití je od sebe vzdáleno 17 hodin a 15 minut, což je rozdíl 3,25 hodin.



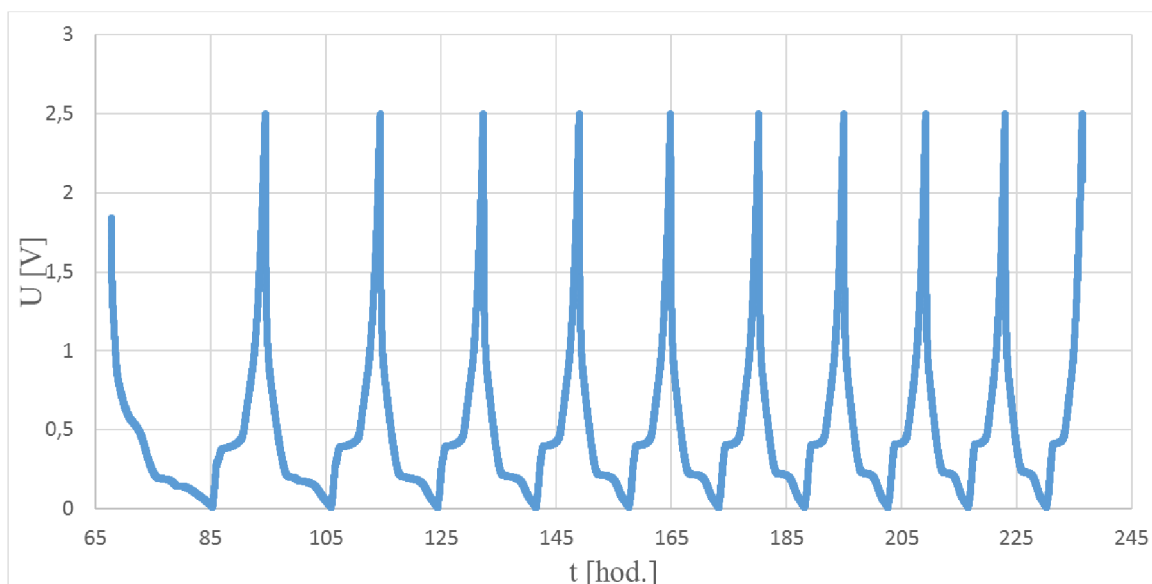
Obr. 5-4 GCPL charakteristika uhlíku 280H, 3,6 mg, 10 μA .

Na dalším obrázku 5-5 je $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 15% SUPER P. Hmotnost $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ je 3,1 mg a byla nabíjena a vybíjena proudem 18,3 μA . Na tomto obrázku lze vidět zvláštní průběh nabití a vybití kolem napětí 0,3 V. Tento jev je způsoben mezifází, popsanou rovnicí 4 a 5. Tento jev z naměřených grafů je více popsán níže, k obrázku 5-8. U tohoto průběhu dochází oproti minulému průběhu k postupnému zrychlování cyklů. 1. a 2. nabití je vzdáleno od sebe 23 hodin, 9. a 10. nabití je vzdáleno od sebe už pouze 18 hodin. Je zde tedy velký rozdíl 5 hodin.



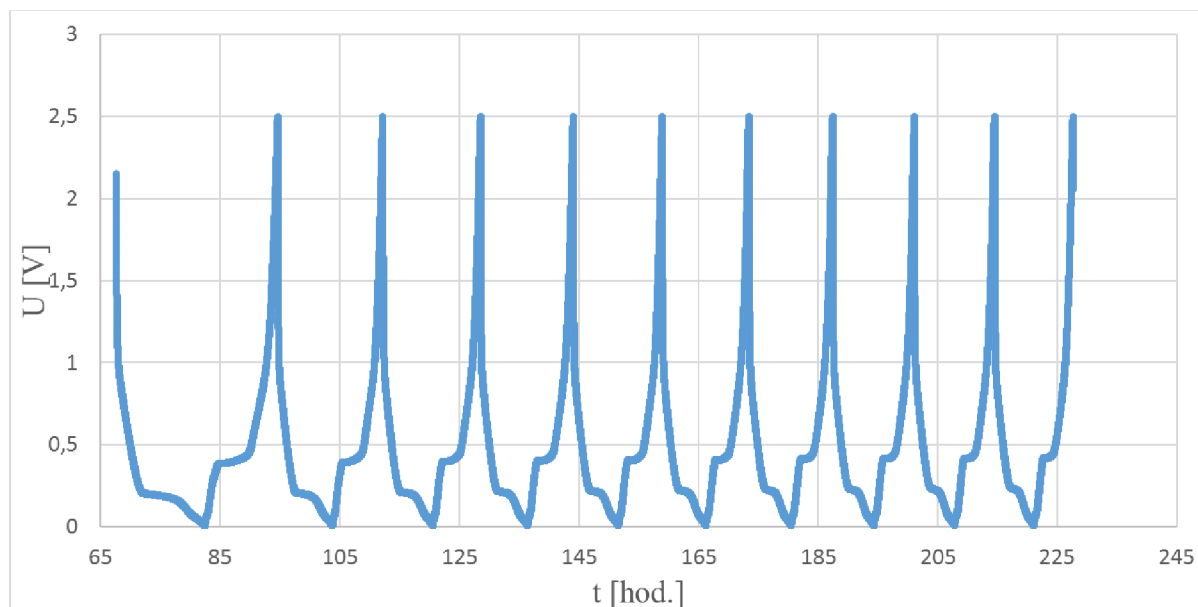
Obr. 5-5 GCPL charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P, 3,1 mg, 18,3 μA .

Na obrázku 5-6 vidíme graf s podobným průběhem jako na minulém grafu. Jedná se o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 10% SUPER P. Hmotnost $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ je 1,28 mg, a nabíjena a vybíjena byla proudem 16 μA . Časová vzdálenost cyklů je zde opět snižována každým dalším cyklem. Při 1. a 2. nabití jsou od sebe časově vzdáleny nabití 20 hodin a 25 minut, poslední dvě nabití mají časovou vzdálenost 13 hodin a 15 minut, což je rozdíl 7 hodin a 10 minut.



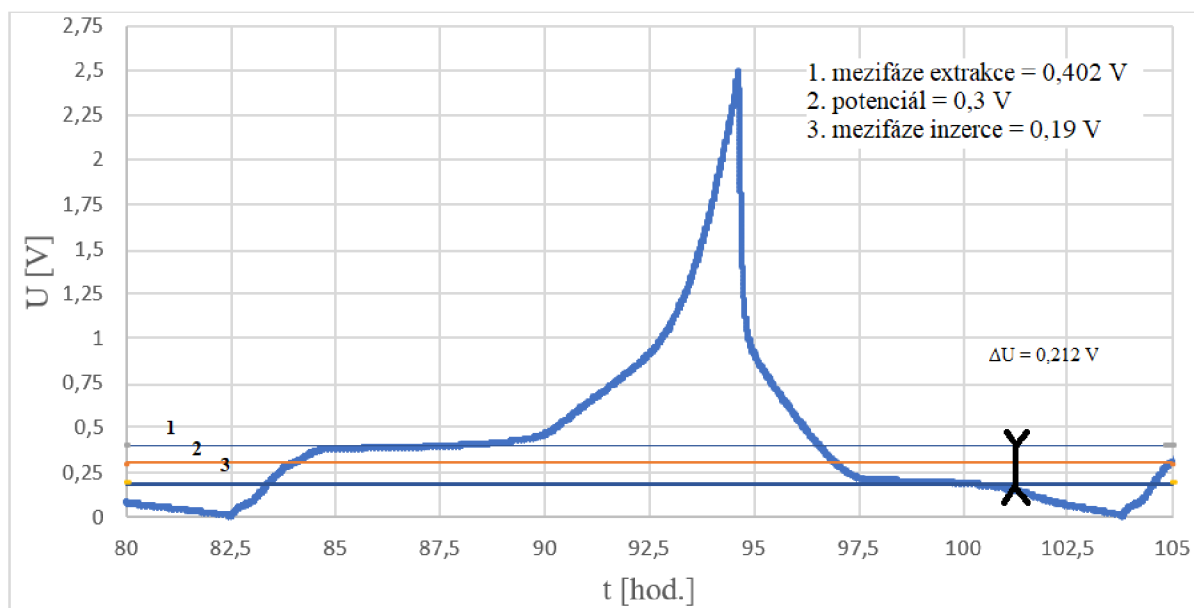
Obr. 5-6 GCPL charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 10% SUPER P, 1,28 mg, 16 μA .

Poslední měřenou anodou je $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 20% SUPER P. Hmotnost $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ je 1,89 mg, nabíjena a vybíjena byla proudem 23 μA . Na obrázku 5-7 je opět velmi podobný průběh ostatním měřeným vzorkům elektrod $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Opět je provedení prvního cyklu pomalejší než posledního. Časová vzdálenost 1. a 2. nabití je 21 hodin a 20 minut, 9. a 10. nabití je časová vzdálenost 13hodin a 10 minut.



Obr. 5-7 GCPL charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P, 1,89 mg, 23 μA .

Z obrázku 5-8 byl vyjmut jeden cyklus a podrobněji zkoumán, jak lze vidět na obrázku 5-8. V tomto grafu lze vidět mezifázi popsanou rovnicemi (4) a (5), která je v okolí potenciálu 0,3V, označena přímkou 2. Tyto mezifáze si drží po určitý čas téměř neměnné napětí, kdy při extrakci, se drží hladina v okolí 0,402 V a při inzerci v okolí 0,19 V. Hladina extrakce je vyznačena v grafu přímkou 1 a hladina inzerce je označena přímkou 3. Inzerce a extrakce má pak rozdíl potenciálu 0,212 V, což odpovídá popisu ze zdroje [9], ze kterého je také obrázek 2-3, popisující tyto mezifáze se stejnými výsledky, i splněním velikosti rozdílu potenciálu extrakce a inzerce, kdy $\Delta U > 0,2 \text{ V}$.

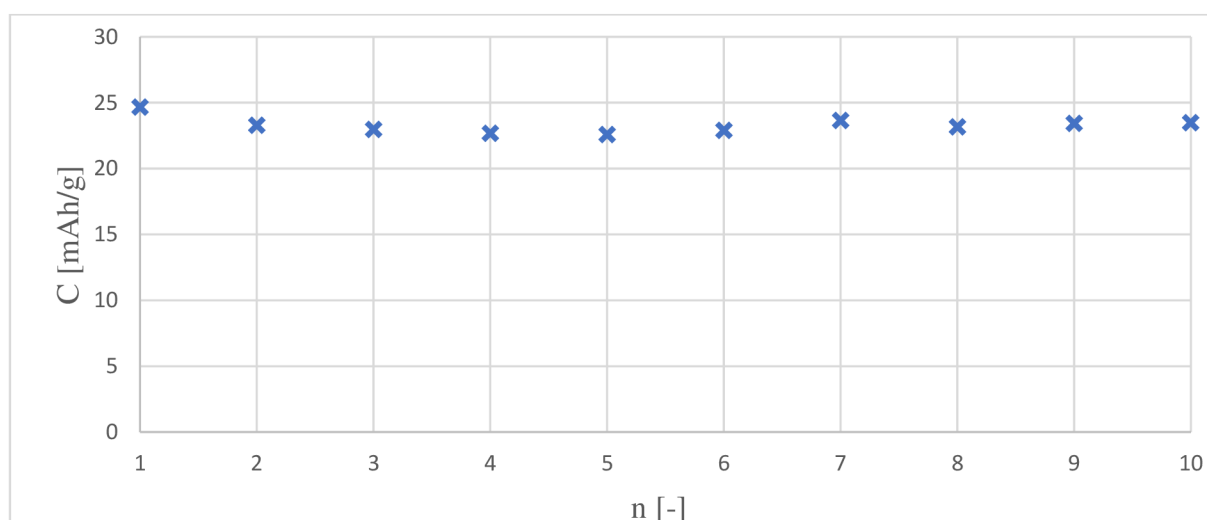


Obr. 5-8 GCPL charakteristika, jeden cyklus z obrázku 5-7.

5.3 Vybíjecí charakteristiky

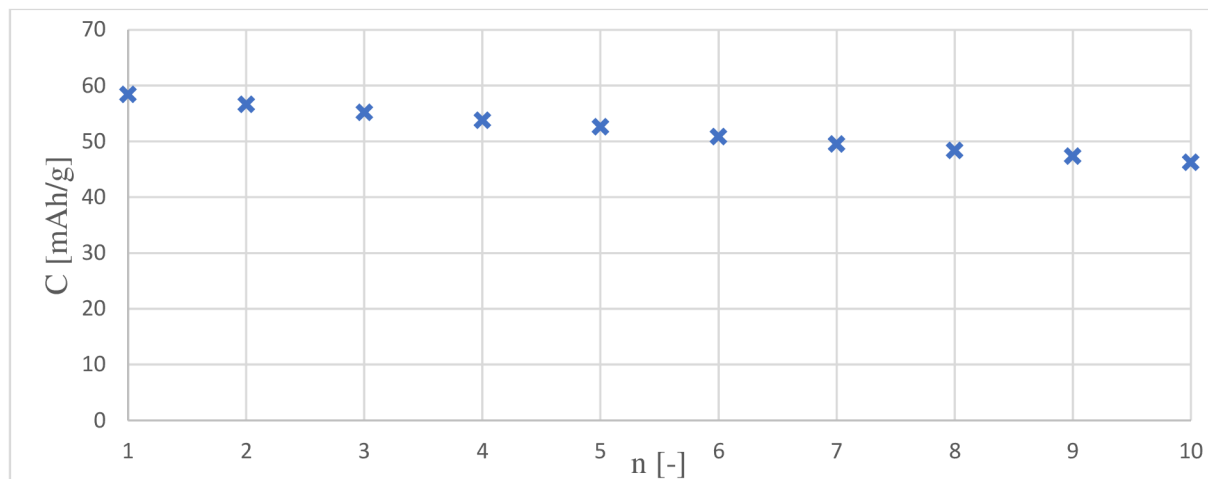
Vybíjecí charakteristiky byly získány z měření GCPL a ve stejném pořadí i poskládány v této práci. Hodnoty hmotností i proudů při vybíjení jsou stejné, jako v kapitole 5.2.

Vybíjecí kapacita uhlíku, jak lze vidět na obrázku 5-9, je velmi nízká, avšak dobře ustálená. Tato kapacita se pohybuje od 22,57 mAh/g do 24,68 mAh/g.



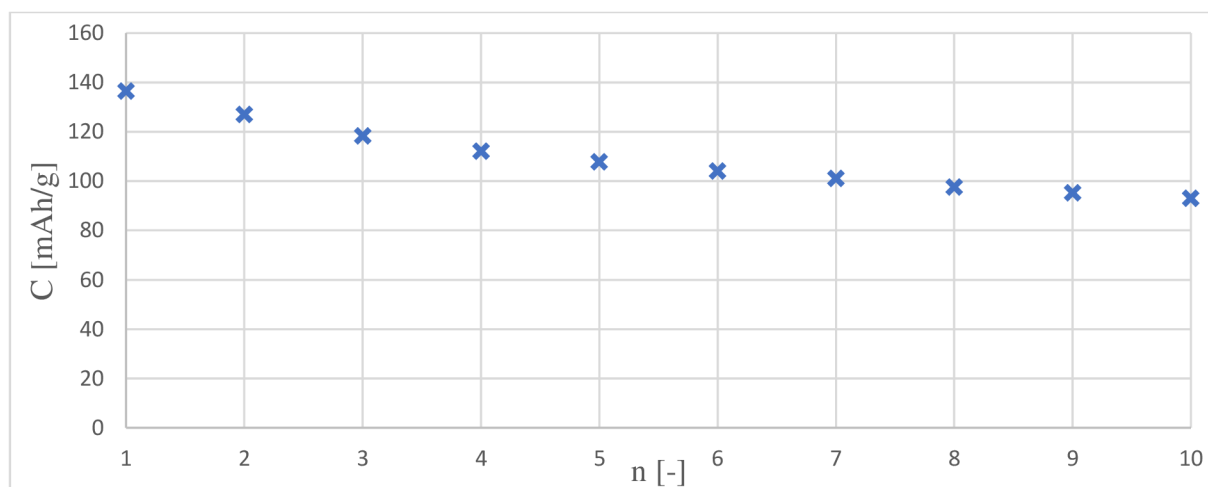
Obr. 5-9 Vybíjecí charakteristika uhlíku 280H, 3,6 mg, 10 μA .

Jak lze vidět na obrázku 5-10, vybíjecí kapacita $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 15% SUPER P má vyšší kapacitu než uhlík, ale není tak stabilní. Navíc hodnota vybíjecí kapacity je oproti ostatním $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s jiným množstvím SUPER P velmi nízká. Výstupní kapacita stále mírně klesá. První hodnota má vybíjecí kapacitu 58,44 mAh/g a poslední hodnota má vybíjecí kapacitu 46,31 mAh/g, což je pokles o 20,76 %. Průměrně se jedná o 2,08% snížení vybíjecí kapacity na jeden cyklus.



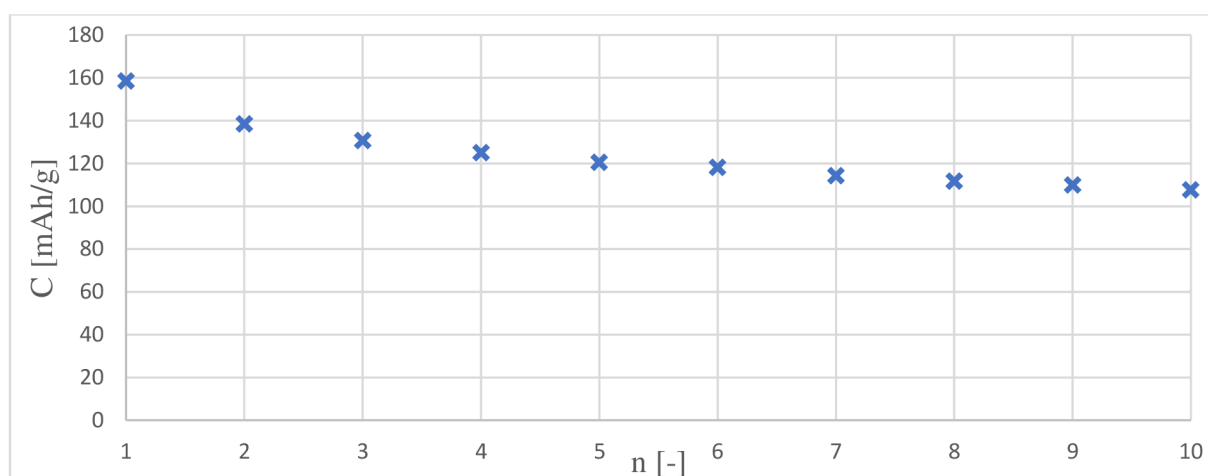
Obr. 5-10 Vybíjecí charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P, 3,1 mg, 18,3 μA .

Na obrázku 5-11 je graf vybíjecí kapacity $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 10% SUPER P. V prvním cyklu je kapacita vysoká, ale každým cyklem výrazně klesá. Z kapacity 136,54 mAh/g padne až na hodnotu 93,08 mAh/g. Mezi prvním a posledním cyklem tak dojde ke snížení kapacity o 31,83 %. Snížování výstupní kapacity je každým cyklem menší, což by mohlo vést k ustálení.



Obr. 5-11 Vybíjecí charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 10% SUPER P, 1,28 mg, 16 μA .

Na obrázku 5-12 je graf vybíjecí kapacity $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 20% SUPER P. V prvním cyklu je kapacita velmi vysoká a blíží se teoretické kapacitě 177 mAh/g. V prvním cyklu je vybíjecí kapacita 158,40 mAh/g, což je 89,49 % teoretické kapacity. Tato kapacita však při druhém cyklu rychle klesne o 19,96 mAh/g. Dále je kapacita stále snižována každým cyklem, přičemž každým dalším cyklem se kapacita snižuje méně a postupně vede k ustálení. Poslední a nejnižší kapacita 107,676 mAh/g je snížení kapacity od prvního cyklu o 32 %, což je téměř stejné, jako v případě $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 10% SUPER P. Poslední vybíjecí kapacita je pak 60,83% teoretické kapacity.



Obr. 5-12 Vybíjecí charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P, 1,89 mg, 23 μA .

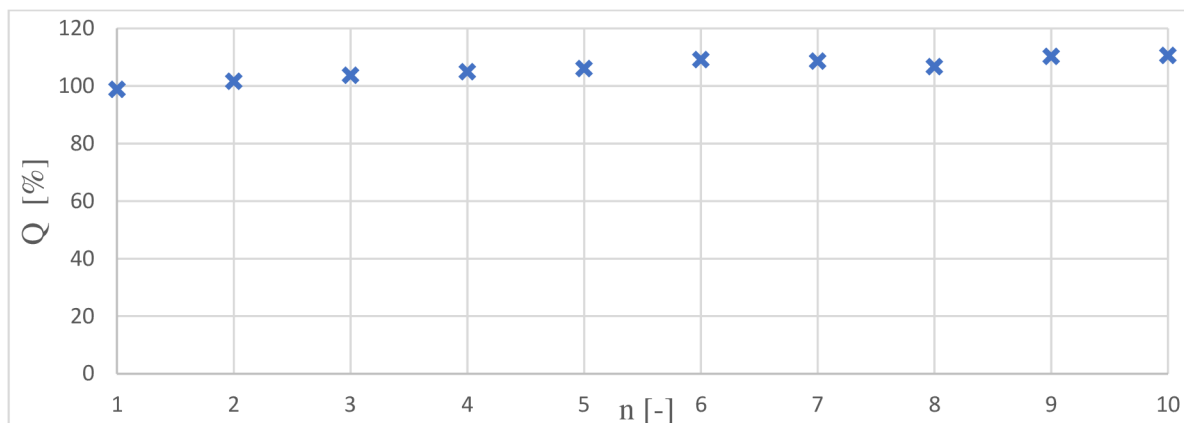
5.4 Coulombická účinnost

Stejně jako v minulé kapitole jsou i tyto grafy získány z měření GCPL, také i uspořádání grafů je stejné jako v kapitole 5.2. Z naměřených nabíjecích a vybíjecích kapacit byly vypočteny účinnosti jednotlivých cyklů pomocí rovnice 6.

Příklad výpočtu coulombické účinnosti prvního cyklu z obrázku 5-13 za užití rovnice 6:

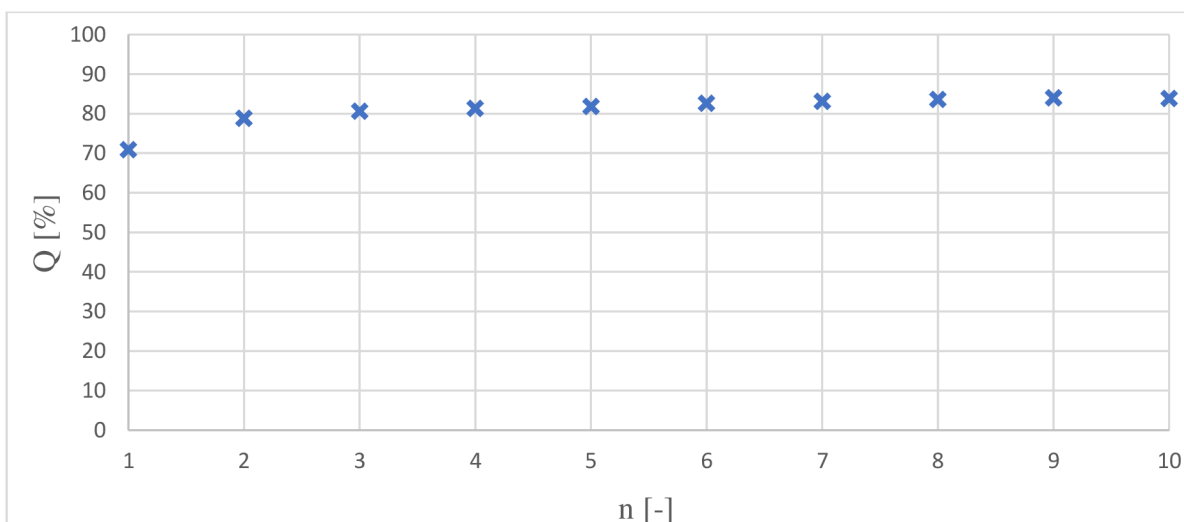
$$Q_{Coul} = \frac{C_{vyb}}{C_{nab}} \cdot 100 = \frac{24,69}{24,97} \cdot 100 = 98,86 \%$$

Výsledné hodnoty coulombické účinnosti uhlíku, zobrazené na obrázku 5-13, jsou netypické. Účinnost by za běžných podmínek měla být pod 100 %. Tento jev je způsoben velkým nabitím, které se nevybíje ve svém cyklu, ale vybíjí se v dalších cyklech. První cyklus má jako jediný účinnost pod 100 %, je však velmi blízký 100 %, a tak se může předpokládat, že k nabití a neúplnému vybití akumulátoru došlo před procedurou GCPL. Nejnížší účinnost je tedy 98,86 % a nejvyšší účinnost je 110,65 %.



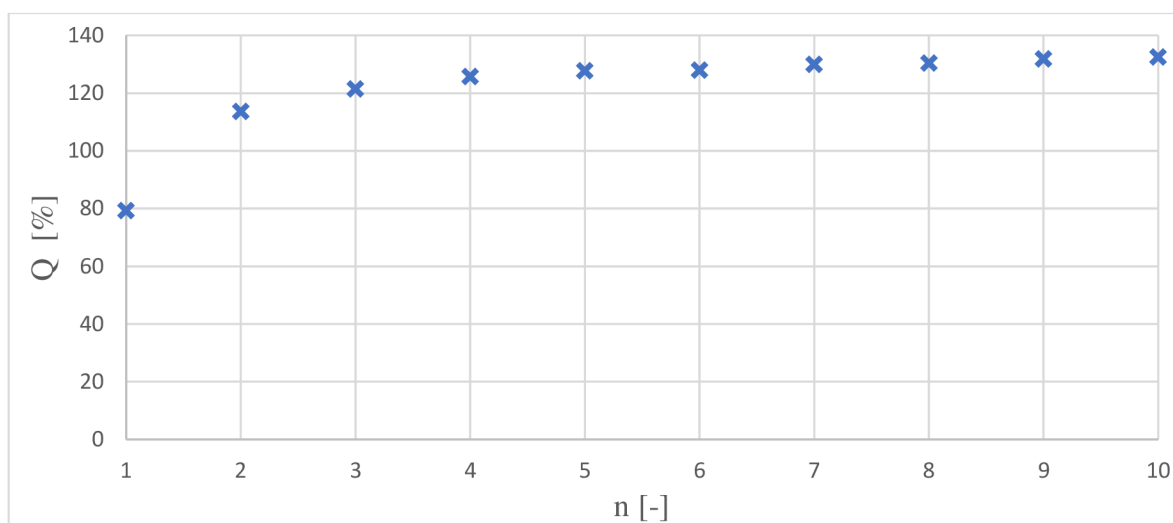
Obr. 5-13 Coulombická účinnost uhlíku 280H, 3,6 mg, 10 μ A.

Na obrázku 5-14 je coulombická účinnost $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 15% SUPER P. První cyklus byla účinnost velmi nízká, pouhých 70,91 %. V dalších cyklech se účinnost mírně zvyšuje, v třetím cyklu je účinnost již nad 80 %, a v dalších cyklech dosáhne účinnost téměř 84 %. První cyklus se akumulátor výrazně více nabije, než se vybije. Tento jev je pravděpodobně způsoben vytvářením SEI vrstvy.



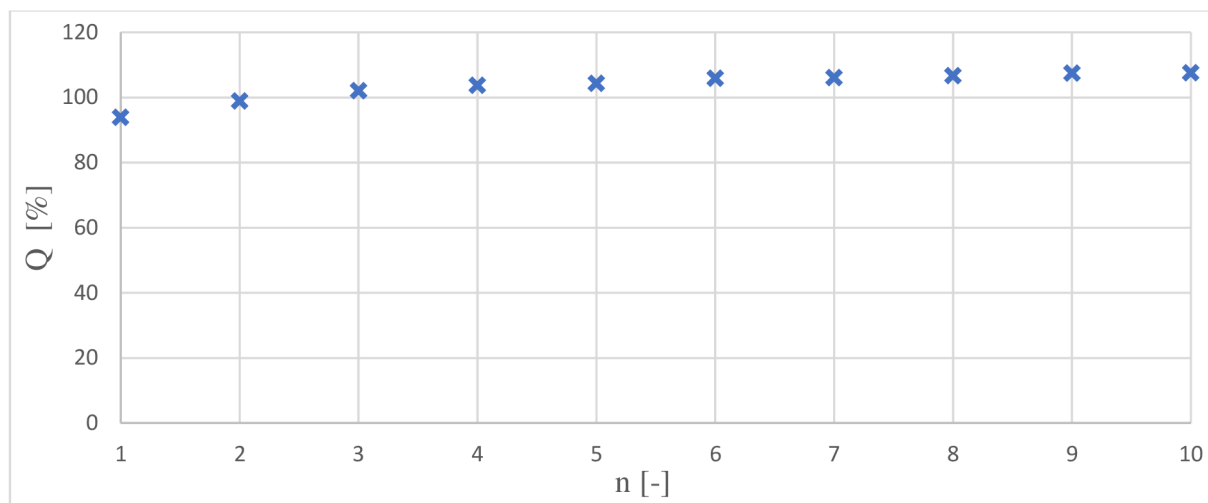
Obr. 5-14 Coulombická účinnost $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P, 3,1 mg, 18,3 μ A.

Na dalším obrázku 5-15 je $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 10% SUPER P. V prvním cyklu je opět nejnižší účinnost a to necelých 80 %. Již v druhém cyklu je účinnost nad 110 % a ve třetím cyklu je již nad 120 %. Každý další cyklus coulombická účinnost mírně roste až na konci dosáhne 132,52 %. Tento netypický průběh by mohl být způsoben vysokým nabitím v prvním cyklu, což vytvoří nízkou hodnotu účinnosti, následkem toho v dalších cyklech dochází k hodnotám přesahující 100 %. Zároveň je však jistý, že je první cyklus ovlivněn vytvářením SEI vrstvy. Vytváření SEI vrstvy by však nevysvětlovalo, proč jsou další hodnoty nad 100 %. Vybíjení má předpokládaný průběh, kdy se vybíjení stále snižuje a postupně vede k určitému ustálení. Můžeme předpokládat, že při výrazně větším množství cyklů by došlo k ustálení, které by vedlo ke snížení účinnosti mírně do meze 90 až 100 %.



Obr. 5-15 Coulombická účinnost $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 10% SUPER P, 1,28 mg, 16 μA .

Na Obr. 5-16 je podobný průběh jako obrázky 5-15 a 5-13. Coulombická účinnost $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 20% SUPER P má v prvních dvou cyklech účinnost pod 100 %, první cyklus je opět ovlivněn vytvářením SEI vrstvy. V dalších cyklech je účinnost nad 100 % a dosáhne až na hodnotu 107,68 % účinnosti.



Obr. 5-16 Coulombická účinnost $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P, 1,89 mg, 23 μA .

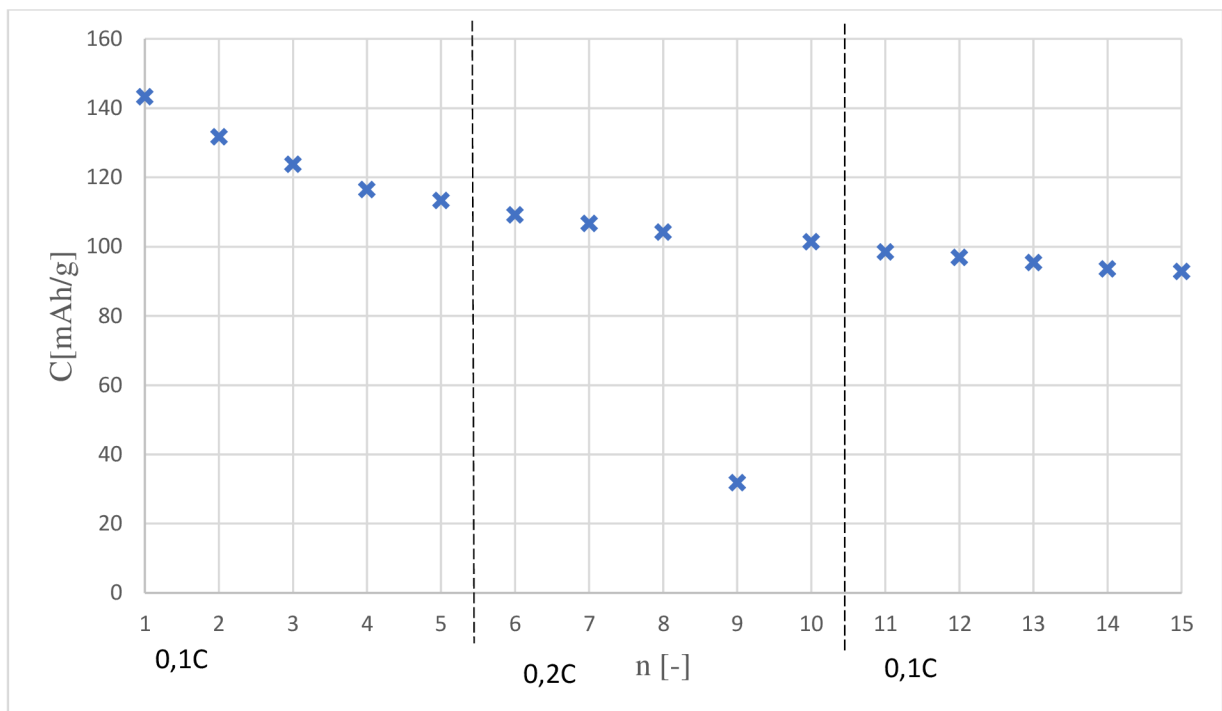
U všech měřených elektrod $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ došlo v prvním cyklu k vytváření SEI vrstvy. Tato vrstva působící jako membrána odebírá při prvním, někdy i druhým nabíjení velkou část kapacity, a proto došlo k nízkým coulombickým účinnostem v prvních cyklech. Tato SEI vrstva odebírá 15 – 45 % celkové kapacity. V případě těchto průběhu byl nejmenší procentuální úbytek kapacity způsobený SEI vrstvou v případě $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 20% SUPER P, kdy úbytek kapacity byl pouhých 17 %. Největší procentuální úbytek kapacity byl pak v případě $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 10% SUPER P, kdy byl úbytek kapacity způsobený tvořením vrstvy SEI 35 % [10].

5.5 Rate Capability vzorku $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (15% SUPER P)

Pro testování rate capability byl určen vzorek $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ s 15% SUPER P, o hmotnosti 1,95 mg. Testování akumulátoru bylo prováděno ve třech fázích procedurou GCPL, které byly pro ustálení akumulátoru rozděleny procedurou OCV. První a třetí fáze měření byly symetrickým rate capability při proudu 14,6 μA , při druhé fázi byla měřena nesymetrická rate capability při nabíjení proudem 14,6 μA a vybíjena proudem 29,2 μA .

Na obrázku 5-17 je výsledný graf, který je rozdělen na tři fáze, vybíjení 0,1 C, 0,2 C a 0,1 C. Při devátém cyklu měření došlo k neznámé chybě měření, tuto hodnotu tedy můžeme pro vyhodnocení grafu zanedbat. Očekávalo se, že vybíjecí kapacita se bude v každé fázi mírně snižovat. Při přechodu z první fáze do druhé bylo očekáváno, že vybíjecí kapacita při této změně výrazně klesne, ale při přechodu z druhé fáze do třetí byl předpokládán oproti druhé fázi větší nárůst vybíjecí kapacity, která by však byla menší než poslední vybíjecí kapacita první fáze.

Průběh vybíjecí kapacity se chová, jako by nebyl ovlivněn změnou vybíjení. Dochází k postupnému ustálení vybíjecí kapacity, která začínala na hodnotě 143,23 mAh/g a končí na hodnotě 92,81 mAh/g.



Obr. 5-17 Rate capability charakteristika.

5.6 Celkové zhodnocení výsledků

Z naměřených dat je viditelné, že přírodní uhlík jako anodový materiál pro sodno-iontové akumulátory není vhodný. Jeho průběhy jsou sice velmi stabilní, ale skutečná kapacita je velmi nízká. Teoretická kapacita uhlíku je vypočítána na 284 mAh/g. Obrázek 5-9, popisující vybíjecí kapacity, nevykazuje ani 10 % teoretické kapacity. Z těchto výsledků lze předpokládat, že tyto špatné výsledky jsou ovlivněny právě špatným zabudováním Na^+ iontů do struktury přírodního uhlíku, jak je popsáno v kapitole 2.2.

Anody na bázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mají oproti anodám na bázi uhlíku velmi pomalé stabilizování. První cykly jsou však velmi blízké teoretické kapacitě, která je 177 mAh/g. I po velkém poklesu kapacity, je kapacita těchto elektrod stále několikanásobně vyšší než kapacita anody na bázi přírodního uhlíku. Velký pokles kapacity těchto elektrod je způsobeno vytvářením SEI vrstvy, která v jednom případě odebrala až 35 % kapacity.

Pokud by byly elektrody $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ srovnány podle množství použité zvodivující složky SUPER P, zjistilo by se, že nejlepších výsledků dosahuje elektroda s 20 % SUPER P. Při

prvním vybití dosáhla kapacita až 158,40 mAh/g, což je 89,49 % z teoretické kapacity. Tato elektroda měla také nejlepší výsledky při vytváření SEI vrstvy, kdy SEI vrstva odebrala pouze 17 % kapacity.

Ze získaných výsledků lze usoudit, že pro další vyhodnocování anod na bázi $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ by bylo vhodné zavést více cyklů, aby se mohly sledovat vlastnosti těchto anod při větším ustálení.

Závěr

Tato práce je seznámením s problematikou sodno-iontových akumulátorů. Byly vyráběny a následně měřeny anodové materiály pro tyto sekundární články, a to anody na bázi přírodního uhlíku a metatitanátu sodného. Z naměřených údajů bylo zjištěno, že anodový materiál na bázi uhlíku není příliš vhodným materiálem pro tyto akumulátory. Jsou sice stabilní, ale jejich kapacita je velmi nízká, a to i přes to, že teoretická kapacita slibovala relativně velkou kapacitu.

Naopak sodné titanáty se ukazují jako velmi slibný materiál pro anodové akumulátory. Navzdory nepříznivým vlivům vytváření SEI vrstev je kapacita sodných titanátů relativně vysoká. Z měření také vyplynulo, že podíl zvodivodňující složky SUPER P má výrazný vliv na kapacitu. Elektroda s 20 % SUPER P vykazovali nejlepší výsledky po stránce kapacity, která byla nejen nejvyšší, ale měla i nejmenší ztrátu kapacity při vytváření SEI vrstvy.

Další výzkum by mohl směřovat dalšímu testování příměsí zvodivodňující složky SUPER P a měření více cyklů, aby se zjistilo více o stabilizaci těchto elektrod, neboť po deseti cyklech nejsou tyto anody stále dostatečně stabilní a znatelně klesá jejich kapacita. Dále by bylo dobrým krokem testovat další modifikace sodných titanátů, které by mohly přinést další zlepšení ve vývoji záporných elektrod pro sodno-iontové akumulátory.

Zdroje:

- [1] CENEK, Miroslav. *Akumulátory a baterie*. Praha: STRO.M, 1996. Knižnice Elektro.
- [2] Trocha historie. *Abeceda baterií a akumulátorů BATTEX* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektrochemicke-zdroje-proudu-obecne/trocha-historie>
- [3] History of Technology. *Electropaedia Battery and Energy Technologies* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://www.mpoweruk.com/history.htm>
- [4] ENGELKE, Simon: *Current and future sodium-ion battery research* [online]. Storage4, 2013, Available from: http://storage4.eu/publications/Simon_Engelke_Current_and_future_sodium-ion_battery_research.pdf [cit. 18. 5. 2019].
- [5] Sodík. *Periodická tabulka* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/11.html>
- [6] VAŇEK, M. *Příprava a charakterizace keramických aktivních materiálů pro sodno-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 98 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Čech, Ph.D.
- [7] KULHAVÝ, Miloslav *Elektrické vlastnosti modifikovaných iontových kapalin*: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2016. 64 s. Vedoucí práce byl Ing. Josef Máca
- [8] Bajer, M. *Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.
- [9] Chem Soc Rev. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY [online]. 2017, 46(12), 3485-3856 [cit. 2018-12-14]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/is/content/articlepdf/2017/cs/c6cs00776g>
- [10] Bibik, M. *Expandovaný grafit jako záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 68 s., Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

[11] MAREČEK, Aleš a Jaroslav HONZA. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. Díl 1. 3., opr. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 1998. ISBN 80-7182-055-5

[12] VONDRÁK, Jiří. Interkalační pochody v chemických zdrojích proudu. *Nakladatelství VUTIUM - Vysoké učení technické v Brně* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <http://www.vutium.vutbr.cz/tituly/pdf/ukazka/80-214-1841-9.pdf>

[13] The Four Components of a Li-ion Battery. *SAMSUNG SDI* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://www.samsungsdi.com/column/technology/detail/55272.html?listType=gallery>

[14] BUREŠOVÁ, Lucie. *Systém pro efektivní elektrolyzu vody* [online]. 2014 [cit. 2019-05-30]. Diplomová práce. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ. Vedoucí práce Ing. Jan Molnár, Ph.D.

[15] China CN: Market Price: Monthly Avg: Inorganic Chemical Material: Sodium Carbonate, Light Ash. *CEIC* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-inorganic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-inorganic-chemical-material-sodium-carbonate-light-ash>

[16] Lithium Price. *METALARY* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: <https://www.metalary.com/lithium-price/>

[17] 3.3. Ionty. *MUNI* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: https://is.muni.cz/elportal/estud/prif/ps09/9045979/web/kapitola3/img33_17.html

[18] Rationalization of Intercalation Potential and Redox Mechanism for $A_2Ti_3O_7$ ($A = Li, Na$) Gwenaelle Rouse, M. Elena Arroyo-de Dompablo, Premkumar Senguttuvan, Alexandre Ponrouch, Jean-Marie Tarascon, and M. Rosa Palacín *Chemistry of Materials* 2013 25 (24), 4946-4956 DOI: 10.1021/cm4032336

[19] NEJEDLÝ, L. *Elektrody pro lithno-iontové baterie na bázi kobaltitanu lithného*. Brno, 2011. 61 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc. FEKT VUT v Brně

[20] KAŇA, M. *Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ň016. 73 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D..

[21] Bibliografická citace Libich, J. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 108 s., Brno, 2015. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

[22] On-line kalkulátor molekulových hmotností. *Laboratorní průvodce* [online]. [cit. 2019-05-30]. Dostupné z: http://labo.cz/mft/mol_vahy.htm

[23] KAŇA, M. *Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody lithium-iontového akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 101 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich, Ph.D..

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1-1 Struktura akumulátoru [13].....	4
Obr. 1-2 Princip interkalačních reakcí v sodno-iontovém akumulátoru [12].....	6
Obr. 2-1 Oktaedra TiO_6 [17].....	9
Obr. 2-2 Struktura anody $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, směr [100] nalevo, směr [010] napravo [18].....	10
Obr. 2-4 Znázorněna interkalace iontů do struktury grafitu a grafenu [9].....	11
Obr. 2-3 Průběh mezifáze popsán rovnicemi 4 a 5 [9].....	12
Obr. 4-1 Míchaná směs ve vialce.....	16
Obr. 4-2 Koutovací tyč.....	16
Obr. 4-3 Elektrody připravené na vysekávání. Nalevo uhlík, napravo $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	17
Obr. 4-4 Výsečník s průměrem 16 mm.....	17
Obr. 4-5 Vyseknutá elektroda.....	18
Obr. 4-6 Lis na lisování elektrod.....	19
Obr. 4-7 Rukavicový box.....	20
Obr. 4-8 Elektrochemická měřicí cela [19].....	20
Obr. 4-9 Použitý separátor průměru 18 mm.....	21
Obr. 5-1 CV uhlíku 280H, 15% SUPER P, 3,3 mg.....	23
Obr. 5-2 CV $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P, 2,92 mg.....	24
Obr. 5-3 CV $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P, 1,89 mg.....	25
Obr. 5-4 GCPL charakteristika uhlíku 280H, 3,6 mg, 10 μA	26
Obr. 5-5 GCPL charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P, 3,1 mg, 18,3 μA	27
Obr. 5-6 GCPL charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 10% SUPER P, 1,28 mg, 16 μA	27
Obr. 5-7 GCPL charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P, 1,89 mg, 23 μA	28
Obr. 5-8 GCPL charakteristika, jeden cyklus z obrázku 5-7.....	29
Obr. 5-9 Vybíjecí charakteristika uhlíku 280H, 3,6 mg, 10 μA	29
Obr. 5-10 Vybíjecí charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P, 3,1 mg, 18,3 μA	30
Obr. 5-11 Vybíjecí charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 10% SUPER P, 1,28 mg, 16 μA	30
Obr. 5-12 Vybíjecí charakteristika $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P, 1,89 mg, 23 μA	31

Obr. 5-13 Coulombická účinnost uhlíku 280H, 3,6 mg, 10 μ A.....	32
Obr. 5-14 Coulombická účinnost Na ₂ Ti ₃ O ₇ , 15% SUPER P, 3,1 mg, 18,3 μ A.....	32
Obr. 5-15 Coulombická účinnost Na ₂ Ti ₃ O ₇ , 10% SUPER P, 1,28 mg, 16 μ A.....	33
Obr. 5-16 Coulombická účinnost Na ₂ Ti ₃ O ₇ , 20% SUPER P, 1,89 mg, 23 μ A.....	34
Obr. 5-17 Rate capability charakteristika.....	35

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1 Vybrané vlastnosti sodíku ve srovnání s lithiem [6] [15] [16].....	3
Tab. 4.1 Složení elektrodové směsi (280H, 15% SUPER P).....	14
Tab. 4.2 Složení elektrodové směsi ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 15% SUPER P)	14
Tab. 4.3 Složení elektrodové směsi ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 10% SUPER P)	14
Tab. 4.4 Složení elektrodové směsi ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 20% SUPER P)	14

SEZNAM ZKRATEK

CV	Cyklická voltametrie
OCV	Měření napětí naprázdno
GCPL	Galvanostatické cyklování
PVDF	Polyvinylchlorid
NMP	n-metyl 2 pyrrolidonu
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Metatitanát sodný

Příloha A

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

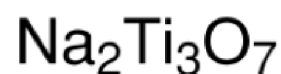
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Sodium metatitanate – –200 mesh

Product Number: 401307
CAS Number: 12034-36-5
MDL: MFCD00014243
Formula: Na₂O₇Ti₃
Formula Weight: 301.58 g/mol



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

Specification: PRD.0.ZQ5.10000021934

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

1 of 1

Příloha B



Product Data Sheet 280H

General Product Description

	MIn	Max	Target
%-325 Mesh (44 Micron)	98	100	<input type="checkbox"/>
%Carbon (LOI)	96	100	<input type="checkbox"/>

Type: Sri Lankan

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	97.01
%Moisture	0.25
%+270 Mesh (53 Micron)	0.35
%+325 Mesh (44 Micron)	0.83
%-325 Mesh (44 Micron)	98.72
Scott Volume: g/in ³	5.32

Test Methods

CARB	E4-1
MOIS	E4-7
SC	E2-2
WT	E3-2

The PDS lists percentages which are only guaranteed following specific agreement between Asbury and the customer. They are listed here only to indicate approximate physical and chemical analysis. Purchasers should thoroughly test and independently verify satisfactory results before application. The user assumes the risk and liability for loss, damage, or injury arising from the application of the goods furnished.

UNCONTROLLED DOCUMENT: Prior to placing an order based on this PDS, contact the Asbury Sales Department to confirm that the information contained herein is current.

Revision Level: ISSUE

Revision Date:

10/4/1993

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.

Asbury, New Jersey 08802

Tel: (908) 537-2155 Fax: (908) 537-2108 [http:// www.asbury.com](http://www.asbury.com)