



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA Nauki inżynieryjno-techniczne

DYSCYPLINA Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Materiały anodowe na bazie antymonu, krzemu
oraz ich kompozytów dla ogniw sodowo-jonowych*

Autor: Justyna Maria Płotek

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Janina Molenda

Promotor pomocniczy: dr inż. Andrzej Kulka

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie,
Wydział Energetyki i Paliw

Kraków, 2024



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

FIELD OF SCIENCE Engineering and technology

SCIENTIFIC DISCIPLINE environmental engineering, mining
and energy

DOCTORAL DISSERTATION

*Anode materials based on antimony, silicon
and their composites for Na-ion batteries*

Author: Justyna Maria Płotek

First supervisor: prof. dr hab. inż. Janina Molenda
Auxiliary supervisor: dr inż. Andrzej Kulka

Completed at: AGH University of Krakow
Faculty of Energy and Fuels

Kraków, 2024

Pragnę serdecznie podziękować Pani Profesor Janinie Molendzie za okazane wsparcie merytoryczne, nieocenione rady, poświęcony czas, opiekę naukową oraz obdarzenie zaufaniem podczas realizacji niniejszej pracy.

Serdecznie dziękuję Doktorowi Andrzejowi Kulce za cenne wskazówki, wsparcie w prowadzeniu badań oraz ogrom wiedzy przekazanej w trakcie wieloletniej współpracy.

Równocześnie pragnę złożyć podziękowania na ręce Doktor Sigity Trabesinger oraz Doktora Łukasza Kondrackiego z Paul Scherrer Institute w Szwajcarii za opiekę naukową, dyskusje nad wynikami, pomoc w prowadzeniu eksperymentów oraz zaangażowanie podczas stażu w zagranicznej jednostce.

I would like to thank Dr. Sigita Trabesinger and Dr. Łukasz Kondracki from Paul Scherrer Institute, Switzerland for supervising my internship, discussing the results, and for their commitment.

Dziękuję wszystkim Pracownikom i Doktorantom z Katedry Energetyki Wodorowej za okazywane wsparcie w trakcie realizacji badań, przekazaną wiedzę, rozmowy bardziej i mniej naukowe oraz wspólnie spędzony czas. Specjalne podziękowania kieruję w stronę Doktora Macieja Moździerza, za pomoc w prowadzeniu badań, dyskusje oraz wspólne obiady.

Dziękuję Doktorowi Alexeyowi Maximenko, opiekunowi linii badawczej ASTRA Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS, za pomoc w prowadzeniu pomiarów i opracowaniu wyników oraz za okazaną cierpliwość.

Pragnę serdecznie podziękować Rodzicom, za nieustanne wspieranie na każdym etapie edukacji, a także Oli, Ernestowi, Karolinie i Asi za motywowanie do działania, za wiarę we mnie i za przyjaźń.

Praca została wykonana przy finansowaniu:

- Narodowego Centrum Nauki w ramach programu PRELUDIUM BIS 1 o numerze 2019/35/O/ST8/01799.
- Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej w ramach programu Zagraniczne Staże Doktorskie NAWA Preludium BIS 1 o numerze PPN/STA/2021/1/00048/DEC/1
- Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER pod numerem LIDER/36/0131/L-11/19/NCBR/2020
- Konsorcjum CERIC-ERIC (wniosek 20232033)

Praca została wsparta infrastrukturą badawczą Centrum Energetyki AGH

Praca została wsparta infrastrukturą badawczą Paul Scherrer Institute w Villigen w Szwajcarii.

Pomiary spektroskopii Ramana zostały wykonane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze wsparciem finansowym Projektu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” AGH (IDUB AGH, Działanie 8).

Pomiary spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego przeprowadzono na liniach badawczych ASTRA i PIRX Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS

Pomiary skaningowej mikroskopii elektronowej przeprowadzono z wykorzystaniem aparatury dostępnej na Wydziale Inżynierii Materiałowej, AGH oraz Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk,

Spis treści

Wykaz zastosowanych skrótów i oznaczeń	13
Streszczenie	18
Abstract.....	19
Wprowadzenie i cele pracy	20
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	23
1. Magazynowanie energii	23
1.1. Sposoby magazynowania energii	24
1.2. Czy technologia <i>Na-ion</i> może być konkurencyjna w stosunku do technologii <i>Li-ion</i> ?	28
2. Ogniwa <i>Na-ion</i>	32
2.1. Zasada działania ogniw <i>Na-ion</i>	32
2.1.1. Mechanizm interkalacji elektrochemicznej	33
2.1.2. Modele procesu interkalacji.....	34
2.1.3. Mechanizm konwersji.....	37
2.1.4. Mechanizm stopowania	38
2.1.5. Mechanizm konwersji – stopowania.....	38
2.2. Warstwy pomiędzy elektrodą, a elektrolitem.....	39
2.3. Parametry charakteryzujące pracę ogniw.....	41
3. Przegląd materiałów dla ogniw typu <i>Na-ion</i>	43
3.1. Materiały katodowe.....	43
3.2. Materiały anodowe.....	47
3.2.1. Materiały anodowe na bazie antymonu	53
3.2.2. Materiały anodowe na bazie krzemu	59
3.3. Elektrolity.....	64
3.4. Pozostałe elementy ogniwa	69
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	71

4.	Metodyka badań	71
4.1.	Otrzymywanie materiałów	71
4.1.1.	Metoda strącaniowa.....	71
4.1.2.	Metoda solwotermalna	72
4.1.3.	Wysokotemperaturowa reakcja w fazie stałej	73
4.1.4.	Mechanosynteza	73
4.2.	Pomiary właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych	74
4.2.1.	Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	74
4.2.2.	Spektroskopia Ramana	75
4.2.3.	Analiza termograwimetryczna	75
4.2.4.	Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego (XAS)....	75
4.2.5.	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	76
4.2.6.	Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	77
4.3.	Pomiary właściwości elektrochemicznych.....	77
4.3.1.	Przygotowanie warstw elektrodowych.....	77
4.3.2.	Konstrukcja ogniw	79
4.3.3.	Galwanostaticzne cykliczne ładowanie/rozładowanie	80
4.3.4.	Woltamperometria cykliczna (CV)	81
4.3.5.	Miareczkowanie galwanostaticzne (GITT)	81
4.4.	Pomiary <i>operando</i>	81
4.4.1.	XRD	82
4.4.2.	Spektroskopia Ramana	82
4.4.3.	XAS	82
4.4.4.	Dylatometria elektrochemiczna.....	83
4.4.5.	Elektrochemiczna spektrometria mas online (OEMS).....	85
5.	Jednofazowe materiały na bazie antymonu.....	87
5.1.	Charakterystyka materiału s-Sb.....	87

5.1.1.	Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych.....	87
5.1.2.	Analiza właściwości elektrochemicznych	88
5.1.3.	Analiza mechanizmu pracy materiału s-Sb	91
5.2.	Charakterystyka materiału s-Sb ₄ O ₅ Cl ₂	99
5.2.1.	Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych.....	99
5.2.2.	Analiza właściwości elektrochemicznych	100
5.2.3.	Analiza mechanizmu pracy materiału s-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ podczas pierwszego cyklu	103
5.3.	Podsumowanie rozdziału	105
6.	Kompozytowe materiały na bazie antymonu.....	106
6.1.	Dobór metody syntezy	106
6.1.1.	Metoda strąceniowa	106
6.1.2.	Metoda solwotermalna.....	108
6.2.	Charakterystyka kompozytowego materiału Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C	111
6.2.1.	Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych.....	111
6.2.2.	Dobór metody preparatyki warstw elektrodowych.....	114
6.2.3.	Analiza właściwości elektrochemicznych	115
6.2.4.	Analiza mechanizmu sodowania i desodowania Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C	121
6.3.	Podsumowanie rozdziału	134
7.	Materiały na bazie krzemu.....	136
7.1.	Charakterystyka materiałów n-Si oraz Si-MM	136
7.1.1.	Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych.....	136
7.1.2.	Analiza właściwości elektrochemicznych	141
7.1.3.	Analiza mechanizmu pracy materiałów n-Si oraz Si-MM	149
7.2.	Charakterystyka Si-SiO ₂ -MM.....	152
7.2.1.	Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych.....	152
7.2.2.	Analiza właściwości elektrochemicznych	155

7.2.3. Analiza mechanizmu pracy w trakcie pierwszego cyklu	157
7.3. Podsumowanie rozdziału	158
8. Kompozytowy materiał s-Sb-Si	160
8.1. Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych	160
8.2. Analiza właściwości elektrochemicznych	162
8.3. Analiza mechanizmu pracy ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb-Si w odniesieniu do ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb.....	163
8.4. Podsumowanie rozdziału	169
Podsumowanie i wnioski rozprawy doktorskiej.....	170
Literatura	173
Spis rysunków	183
Spis tabel	194
Załączniki	196
Nota Uzupełniająca 1: Modyfikacja materiałów n-Si oraz Si-MM	197
Nota Uzupełniająca 2: Charakterystyka t-SiO ₂	199

Wykaz zastosowanych skrótów i oznaczeń

Zastosowane skróty:

AB	–	czern acetylenowa, ang. <i>acetylene black</i>
ASTRA	–	linia badawcza w synchrotronie SOLARIS, ang. <i>Absorption Spectroscopy beamline for Tender energy Range and Above</i>
a.u.	–	jednostka arbitralna, ang. <i>arbitrary unit</i>
CATL	–	Contemporary Amperex Technology Co., Ltd
CEI	–	warstwa pomiędzy elektrodą, a elektrolitem po stronie katodowej, ang. <i>Cathode Electrolyte Interphase</i>
CMC	–	karboksymetyloceluloza, ang. <i>carboxymethyl cellulose</i>
CV	–	woltamperometria cykliczna, ang. <i>cyclic voltammetry</i>
DEC	–	węglan dietylu, ang. <i>diethyl carbonate</i>
DEGDME	–	eter dimetylowy glikolu dietylenowego, diglyme, ang. <i>diethylene glycol dimethyl ether</i>
DF	–	technika ciemnego pola, ang. <i>dark field</i>
DFT	–	teoria funkcjonału gęstości, ang. <i>density functional theory</i>
DMC	–	węglan dimetylu, ang. <i>dimethyl carbonate</i>
DME	–	eter dimetylowy glikolu etylenowego, monoglyme, ang. <i>ethylene glycol dimethyl ether</i>
EC	–	węglan etylenu, ang. <i>ethylene carbonate</i>
EDX	–	spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii, ang. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
FEC	–	węglan fluoroetyleny, ang. <i>fluoroethylene carbonate</i>
FFT	–	szybka transformata Fouriera, ang. <i>Fast Fourier Transform</i>
FWHM	–	szerokość połówkowa, ang. <i>full width at half maximum</i>
GITT	–	miareczkowanie galwanostaticzne, ang. <i>galvanostatic intermittent titration technique</i>
HC	–	materiał węglowy typu <i>hard carbon</i>
HOMO	–	najwyższy zajęty orbital molekularny, ang. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HR-TEM	–	transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości, ang. <i>High-resolution transmission electron microscopy</i>
ICE	–	sprawność kulombowska pierwszego cyklu, ang. <i>initial Coulombic efficiency</i>

IEA	– Międzynarodowa Agencja Energetyczna, ang. <i>International Energy Agency</i>
LA	– fonony podłużne akustyczne, ang. <i>longitudinal acoustical</i>
LO	– fonony podłużne optyczne LO, ang. <i>longitudinal optical</i>
LUMO	– najniższy niezajęty orbital molekularny, ang. <i>lower unoccupied molecular orbital</i>
Na-CMC	– sól sodowa karboksymetylocelulozy, ang. <i>sodium carboxymethyl cellulose</i>
NASICON	– rodzaj materiału katodowego ang. <i>Na-Super-Ionic-Conductors</i>
NMP	– N-metylo-2-pirolidon, ang. <i>N-methyl-2-pyrrolidone</i>
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, ang. <i>nuclear magnetic resonance</i>
OCV	– napięcie obwodu otwartego, ang. <i>Open Circuit Voltage</i>
OEMS	– elektrochemiczna spektrometria mas online, ang. <i>online electrochemical mass spectrometry</i>
ONZ	– Organizacja Narodów Zjednoczonych
OZE	– odnawialne źródła energii
PAA	– kwas poliakrylowy ang. <i>polyacrylic acid</i>
PBA	– analogi błękitu pruskiego, ang. <i>prussian blue analogues</i>
PC	– węglan propylenu, ang. <i>propylene carbonate</i>
PDF	– funkcja dystrybucji par, ang. <i>pair distribution function</i>
PFY	– tryb częściowej fluorescencji, ang. <i>partial fluorescence yield</i>
PIRX	– linia badawcza w synchrotronie SOLARIS, ang. <i>Premiere InstRument for Xas</i>
PVDF	– poli(flourek winylidenu), ang. <i>polyvinylidene fluoride</i>
rozp	– molekuła rozpuszczalnika
rpm	– obroty na minutę; ang. <i>revolutions per minute</i>
Rys.	– rysunek
SA	– alginian sodu; ang. <i>sodium alginate</i>
SAED	– dyfrakcja wybranych obszarów, ang. <i>Selected area electron diffraction</i>
SBR	– kauczuk butadienowo-styrenowy, ang. <i>styrene-butadiene rubber</i>

SHE	– standardowa elektroda wodorowa, ang. <i>standard hydrogen electrode</i>
SEI	– warstwa pomiędzy elektrodą, a elektrolitem, ang. <i>solid electrolyte interphase</i>
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa, ang. <i>scanning electron microscopy</i>
SSE	– elektrolit stały ang. <i>solid state electrolyte</i>
TA	– fonony poprzeczne akustyczne, ang. <i>transverse acoustical</i>
Tab.	– tabela
TEGDME	– eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego, tetraglyme, ang. <i>tetraethylene glycol dimethyl ether</i>
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa, ang. <i>transmission electron microscopy</i>
temp.	– temperatura
TEY	– pomiar prądu próbki, ang. <i>Total Electron Yield</i>
TO	– fonony poprzeczne optyczne, ang. <i>transverse optical</i>
vs.	– w stosunku do, łac. <i>Versus</i>
v:v	– stosunek objętościowy
XANES	– spektroskopia promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi absorpcji, ang. <i>X-ray absorption near edge structure</i>
XAS	– spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego, ang. <i>X-ray absorption spectroscopy</i>
XRD	– dyfrakcja rentgenowska ang. <i>X-ray diffraction</i>

Zastosowane oznaczenia:

a	– aktywność
A_{a-Si}	– powierzchnia pod pasmem charakterystycznym dla a-Si na widmie Ramana
A_{CV}	– powierzchnia pod krzywą CV na wykresie prąd vs. napięcie [$\text{mA} \cdot \text{V} \cdot \text{g}_{\text{Si}+\text{C}}^{-1}$]
A_{k-Si}	– powierzchnia pod pasmem charakterystycznym dla k-Si na widmie Ramana
B	– stała rozszerzalności sieci
CE	– sprawność kulombowska [%]
d	– rozmiar kryształitów [nm]

E_F	–	energia poziomu Fermiego [eV]
E_{SEM}	–	siła elektromotoryczna ogniwa [V]
E	–	potencjał [V]
F	–	stała Faradaya [$96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$]
i	–	natężenie prądu [A]
I	–	intensywność pasma w widmie Ramana
k_B	–	stała Boltzmana [$1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$]
L	–	grubość elektrody [μm]
M	–	masa molowa materiału aktywnego [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
m	–	masa materiału aktywnego [g]
m_C	–	masa węgla [g]
m_{Si}	–	masa materiału zawierającego krzem [g]
n	–	liczba elektronów biorących udział w reakcji
P	–	zgromadzona energia [Wh]
Q	–	pojemność ogniwa [Ah]
Q_C	–	grawimetryczna pojemność ogniwa odniesiona do masy węgla [$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$]
Q_{Si}	–	grawimetryczna pojemność ogniwa odniesiona do masy materiału zawierającego krzem [$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$]
Q_{Si+C}	–	grawimetryczna pojemność ogniwa odniesiona do masy materiału zawierającego krzem oraz masy węgla [$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$]
R	–	stała gazowa [$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
T	–	temperatura [K]
t	–	czas rozładowania ogniwa [h]
X_k	–	stopień krystaliczności [%]
z	–	liczba koordynacyjna

Zastosowane symbole greckie:

θ	–	stopień obsadzenia dostępnych w strukturze pozycji krystalograficznych
μ	–	potencjał chemiczny [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ lub J]
ν	–	szybkość skanowania [$\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$]
ω	–	energia odpychania się zainterkalowanych atomów od siebie [eV]

Zastosowane indeksy dolne i górne:

A	–	interkalowane atomy alkaliczne
a,b, n, m, x, y, z	–	indeksy stechiometryczne
(a)	–	faza amorficzna
e	–	elektrony
(heks)	–	struktura heksagonalna
k	–	stan końcowy
(k)	–	faza krystaliczna
nz	–	materiał niezainterkalowany
p	–	stan początkowy
red	–	zredukowana forma składnika
(reg)	–	struktura regularna
utl	–	utleniona forma składnika
0	–	stan standardowy

Streszczenie

Ogniwa sodowo-jonowe (*Na-ion*) mogą pełnić rolę tańszej alternatywy ogniw litowo-jonowych (*Li-ion*) w szczególności dla wielkoskalowych magazynów energii. Postęp technologii *Na-ion* jest oparty na rozwoju technologii materiałów elektrodowych. Stosowane obecnie materiały węglowe typu *hard carbon*, określane jako materiały anodowe pierwszej generacji, nie są rozwiązaniem idealnym. Do ich wad należą m.in. niewystarczająca sprawność kulombowska w pierwszym cyklu oraz niestabilna warstwa pomiędzy elektrolitem a elektrodą. Dlatego ciągle poszukiwane są inne materiały które mogą pełnić rolę anody w ogniwach *Na-ion*. Wśród alternatywnych rozwiązań uwagę przykuwają materiały pracujące w oparciu o mechanizm stopowania ze względu na ich wysokie wartości pojemności teoretycznej.

Prace badawcze przedstawione w niniejszej rozprawie skupiają się wokół materiałów na bazie antymonu oraz materiałów na bazie krzemu jako materiałów anodowych dla ogniw sodowych, pracujących na zasadzie reakcji stopowania. Przeprowadzono szereg badań mających na celu określenie i powiązanie właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych oraz elektrochemicznych analizowanych materiałów. Dzięki połączeniu wielu technik pomiarowych, zmierzonych w trybach *ex-situ* oraz *operando*, określono zarówno zmiany w strukturze, jak i mikrostrukturze materiałów jednofazowych i kompozytowych w trakcie sodowania i desodowania. W efekcie wykonanych prac badawczych opracowano metodę otrzymywania materiału kompozytowego zawierającego antymon, tlenochlorek antymonu oraz czerni acetylenową. Kompozyt ten charakteryzuje się stabilniejszą pracą w ogniwach z metalicznym sodem w porównaniu do materiałów jednofazowych. W przypadku materiałów na bazie krzemu przeanalizowano rolę modyfikacji struktury i mikrostruktury na właściwości elektrochemiczne oraz zaobserwowano pozytywny wpływ amorfizacji struktury na pracę w ogniwach. Otrzymano również materiał kompozytowy na bazie antymonu i krzemu charakteryzujący się mniejszymi zmianami grubości elektrod oraz ograniczonym rozrostem cząstek podczas pracy w ogniwie w porównaniu do jednofazowego materiału na bazie antymonu. Uzyskane wyniki pozwalają lepiej zrozumieć mechanizm pracy materiałów kompozytowych w ogniwach sodowych oraz pokazują, że kompozyty posiadają wiele zalet w porównaniu do materiałów jednofazowych.

Abstract

Sodium-ion batteries can substitute lithium-ion batteries as a cheaper alternative, especially in large-scale energy storage systems. The progress in *Na-ion* technology is based on the development of electrode materials. *Hard carbon* materials, applied as “first-generation” anode materials, are not ideal due to insufficient initial Coulombic efficiency and unstable solid electrolyte interphase. Therefore, there is a constant search for other anode materials for *Na-ion* batteries. Among the alternatives, materials working via the alloying mechanism have attracted attention because of their high theoretical capacity values.

The research presented in this thesis focuses on antimony-based materials and silicon-based materials as alloying anode materials for *Na-ion* batteries. Several studies were carried out to determine the structural, microstructural, and electrochemical properties of the analyzed materials. By combining multiple measurement techniques, measured in *ex-situ* and *operando* modes, structural and microstructural changes during sodiation and desodiation were determined in single-phase and composite materials. As a result, a composite material containing antimony, antimony oxychloride, and acetylene black was developed. This composite material is characterized by more stable cycling performance, compared to single-phase materials, in cells with metallic sodium. For silicon-based materials, the impact of structure and microstructure modification on electrochemical properties was analyzed, and a positive influence of structure amorphization on capacity and coulombic efficiency was observed. A composite material based on antimony and silicon was also obtained. It is characterized by smaller electrode thickness changes and limited particle growth during sodiation and desodiation compared to the single-phase antimony-based material. The results provide a better understanding of the sodiation and desodiation mechanisms in composite materials in reference to single-phase materials and shows that composites may offer numerous advantages.

Wprowadzenie i cele pracy

W celu ograniczenia zmian klimatu, wpływających na ekstrema pogodowe występujące na całym świecie, konieczne jest zredukowanie emisji gazów cieplarnianych. Transformacja systemu energetycznego związana z odejściem od paliw kopalnych na rzecz wzrostu wykorzystania energii z odnawialnych źródeł jest niezbędna do osiągnięcia tego celu. Jednocześnie, oczekuje się, że wraz z rozwojem technologii opartych na odnawialnych źródłach znacznie wzrośnie moc zainstalowana w magazynach energii. Dominujące obecnie na rynku akumulatorów, ogniwa litowo-jonowe (*Li-ion*), mogą zostać zastąpione w wielkoskalowych magazynach alternatywną technologią, ogniwami sodowo-jonowymi (*Na-ion*), które charakteryzują się zbliżoną zasadą pracy. Zasoby sodu w skorupie ziemskiej znacznie przekraczają zasoby litu, co w konsekwencji prowadzi do niższej ceny ogniw. Do zalet technologii *Na-ion* należy również większa dostępność surowców wykorzystywanych do produkcji materiałów elektrodowych oraz możliwość stosowania tańszego i lżejszego kolektora aluminiowego przy obu elektrodach (w przypadku ogniw *Li-ion* konieczne jest stosowanie kolektora miedzianego po stronie anodowej). Niższa cena, ale zarazem niższa gęstość energii sprawia, że ogniwa *Na-ion* są rozwiązaniem dla wielkoskalowych magazynów energii, gdzie cena akumulatorów gra większą rolę niż ich masa i rozmiar.

Wśród produkowanych komercyjnie ogniw *Na-ion*, rolę materiału anodowego pełnią materiały węglowe (anody „pierwszej generacji”), które borykają się z problemami niskiej wartości sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu pracy oraz niestabilnej warstwy pomiędzy elektrodą a elektrolitem. W związku z powyższym wciąż trwają badania nad poszukiwaniem stabilniejszych materiałów anodowych. Duże nadzieje badaczy są pokładane w materiałach na bazie pierwiastków z 14. i 15. grupy układu okresowego, pracujących w oparciu o mechanizm stopowania, ze względu na wysokie wartości pojemności właściwej. Wiele badań poświęcono antymonowi ze względu na wysokie wartości przewodności elektrycznej ($2,56 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) oraz pojemności teoretycznej ($660 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), a także podatność na modyfikację morfologii. Jednocześnie, obiecującym materiałem jest krzem, o pojemności teoretycznej $954 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, którego badania cały czas są na wczesnym etapie. Materiały te spotykają się z problemami spowodowanymi dużymi zmianami objętości oraz zjawiskiem pulweryzacji. W celu przeciwdziałania tym niekorzystnym efektom stosuje się podejścia polegające na modyfikacji morfologii i struktury oraz tworzeniu kompozytów z innymi materiałami

(węglem oraz materiałami pracującymi w oparciu o mechanizm konwersji-stopowania lub stopowania). Metody te są zazwyczaj związane z wysokimi kosztami procesów otrzymywania materiałów o określonych morfologiach, albo zaniechaniem procesu projektowania morfologii i wykorzystaniem procesu mielenia mechanicznego. Istnieją przesłanki, że połączenie obu pierwiastków w materiale kompozytowym, może pozytywnie wpłynąć na stabilność pracy. Stąd, głównym przedmiotem badań w niniejszej rozprawie są materiały anodowe na bazie Sb oraz Si z naciskiem na otrzymanie morfologii odpornej na zmiany objętości.

Pierwszym celem rozprawy doktorskiej było **opracowanie metody otrzymywania materiału kompozytowego na bazie antymonu o zaprojektowanej morfologii odpornej na zmiany objętości z wykorzystaniem metody niskotemperaturowej**, a następnie poznanie mechanizmu pracy tego materiału.

Drugim celem była **analiza wpływu modyfikacji struktury oraz mikrostruktury nanokrystalicznego krzemu na właściwości elektrochemiczne oraz mechanizm pracy**.

Ostatnim celem rozprawy było **porównanie mechanizmu pracy materiału kompozytowego na bazie antymonu o zaprojektowanej morfologii i nanokrystalicznego krzemu z materiałami jednofazowymi**.

Niniejsza rozprawa podzielona została na 2 części: teoretyczną oraz doświadczalną. Część teoretyczna, składająca się z trzech rozdziałów, ma na celu wprowadzić czytelnika w tematykę rozprawy. W pierwszym rozdziale przedstawiono sposoby magazynowania energii oraz rozważono konkurencyjność technologii *Na-ion* względem *Li-ion*. Drugi rozdział omawia zasadę działania ogniw *Na-ion* oraz opisuje podstawowe parametry charakteryzujące pracę ogniw. Ostatni rozdział części teoretycznej to przegląd materiałów stosowanych w technologii *Na-ion* ze szczególnych uwzględnieniem materiałów anodowych na bazie antymonu i krzemu, jako głównego przedmiotu niniejszej pracy.

Część doświadczalna, podzielona na 5 rozdziałów, przedstawia metodykę prowadzonych badań oraz uzyskane wyniki wraz z analizą. Rozdział dotyczący metodyki opisuje sposób otrzymywania badanych materiałów oraz przedstawia wykorzystane techniki pomiarowe. Kolejne dwa rozdziały zostały poświęcone badaniom nad jednofazowymi i kompozytowymi materiałami na bazie antymonu. Rozdział siódmy

opisuje właściwości materiałów na bazie krzemu z uwzględnieniem wpływu modyfikacji struktury i mikrostruktury materiałów na właściwości elektrochemiczne. Ostatni rozdział ma inny charakter, w którym przeanalizowano wyniki badań nad materiałem kompozytowym na bazie antymonu i krzemu pod kątem porównania pracy z jednofazowym materiałem na bazie antymonu.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Magazynowanie energii

Opublikowana w marcu 2023 roku ostatnia część Raportu Podsumowującego pod nazwą *AR6 Synthesis Report* przygotowanego przez Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu potwierdza, że działalność człowieka, głównie poprzez emisję gazów cieplarnianych, spowodowała zjawisko globalnego ocieplenia. Nastąpiły zmiany w atmosferze, oceanie oraz biosferze, a postępująca zmiana klimatu wpływa na ekstrema pogodowe i klimatyczne na całym świecie m.in. fale upałów, susze, a zarazem obfite opady i cyklony tropikalne. W raporcie wykazano, że jeśli emisje CO₂ spadną do poziomu zera netto (tzn. wszystkie emisje CO₂ powstające w wyniku działalności człowieka zostaną zrównoważone poprzez procesy usuwające CO₂ z atmosfery) do roku 2050 (najbardziej optymistyczny scenariusz) lub 2080 (mniej optymistyczny scenariusz) to możliwe będzie znaczne ograniczenie występowania czynników zagrożeń klimatycznych (oddziaływań systemu klimatycznego na ekosystemy lub społeczeństwo).^[1]

Według raportu *Net Zero by 2050* Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA) system energetyczny (wszystkie elementy związane z produkcją, konwersją, dostawą i wykorzystaniem energii) jest głównym czynnikiem odpowiedzialnym za emisję ok. 75 % gazów cieplarnianych (dane na rok 2021).^[2] Jednocześnie zapewnienie dostępu do przystępnej cenowo, stabilnej, zrównoważonej i nowoczesnej energii zostało wymienione wśród jednego z Celów Zrównoważonego Rozwoju ogłoszonych w 2015 roku przez Organizację Narodów Zjednoczonych (ONZ).^[3] Zatem przekształcenie systemu produkcji, transportu i zużycia energii jest niezbędne do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. Konferencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu 2023 (znana pod nazwą COP28) postanowiła, że moc instalacji odnawialnych źródeł energii (OZE) do roku 2030 powinna zostać potrojona w stosunku do roku 2022, przekraczając wartość 11 000 GW.^[4] Odejście od paliw kopalnych na rzecz OZE, takich jak energia wiatrowa, wodna i słoneczna wymaga zwiększenia rynku magazynów energii w celu rozwiązania problemu niestabilności produkcji energii z tych źródeł oraz zapewnienia bezpieczeństwa dostaw energii elektrycznej. Analiza IEA dotycząca baterii i bezpiecznej transformacji energetycznej przewiduje, że potrojenie globalnej mocy OZE jest związane z 6-krotnym wzrostem całkowitej mocy zainstalowanej w magazynach energii w latach 2022 – 2030 do 1 500 GW. Zgodnie z przewidywaniami, magazynowanie

energii w akumulatorach stanowi 90% tego wzrostu (wzrastając 14 – krotnie do 1 200 GW). Pozostałe 10 % będzie uzupełnione przez elektrownie szczytowo-pompowe, koła zamachowe, magazyny wykorzystujące sprężone powietrze i inne systemy.^[4]

1.1. Sposoby magazynowania energii

Podłączone do sieci energetycznej magazyny energii elektrycznej mogą przechowywać tą energię i oddawać do sieci w bardziej korzystnym czasie. Zastosowanie magazynów wielkoskalowych jest kluczowe dla rozwoju OZE. Obecnie najbardziej rozpowszechnioną technologią magazynowania energii są elektrownie szczytowo – pompowe.^[4] Ich zasada działania opiera się na dwóch zbiornikach wodnych: górnym i dolnym. Gdy w sieci brakuje energii woda z górnego zbiornika wpływa do dolnego napędzając turbiny. W odwrotnym przypadku, w trakcie nadwyżki energii woda ze zbiornika dolnego jest pompowana do górnego, przy wykorzystaniu energii z sieci. Sprawność magazynowania energii przy pomocy tej technologii wynosi ok. 80 %.^[5] Największe na Ziemi elektrownie szczytowo – pompowe osiągają moc zainstalowaną powyżej 3 GW (w Europie ok. 2 GW). Jednak technologia ta dostępna jest tylko w wybranych lokalizacjach, o odpowiednim ukształtowaniu terenu. Dodatkowo, zarówno proces konstrukcyjny, jak i eksploatacja wiąże się ze zmianami środowiska, a zbiorniki wodne zajmują ogromne powierzchnie. Innym rodzajem magazynowania energii bazującym na przemianach mechanicznych jest magazynowanie z wykorzystaniem sprężonego powietrza. W czasie nadwyżki energii w sieci powietrze jest sprężane i magazynowane np. w kawernach solnych. Gdy potrzebna jest dodatkowa energia w sieci, sprężone powietrze może zostać wykorzystane do jej generacji poprzez rozprężenie w turbinie.^[6] Oprócz mechanicznych metod magazynowania energii wyróżnia się również te chemiczne, do których należy m.in. magazynowanie z wykorzystaniem wodoru. Wodór wyprodukowany w procesie elektrolizy może zostać zmagazynowany i zużyty w późniejszym czasie w ogniwie paliwowym, zapewniając potrzebną energię elektryczną. Sumarycznie, cały proces charakteryzuje się niską sprawnością (ok. 30 – 40 % w przypadku elektrolizerów z membraną polimerową) oraz koniecznością zastosowania drogich katalizatorów z platyny oraz irydu.^[7]

Rozwiązaniem problemu związanego z lokalizacją (w przypadku elektrowni szczytowo – pompowych) oraz niską sprawnością (w przypadku magazynowania z wykorzystaniem wodoru) jest magazynowanie elektrochemiczne z wykorzystaniem

akumulatorów (ogniów odwracalnych) w wielkoskalowych magazynach energii. Do ich zalet należą: szybkość odpowiedzi – możliwość uzyskania energii natychmiast, mobilność, niskie koszty operacyjne, skalowalność oraz wysoka wydajność.^[8] Akumulatory mogą zmagazynować energię, np. gdy jest produkowana przez źródła OZE i dostarczyć ją w momencie, gdy występuje zwiększone zapotrzebowanie. Dzięki możliwości reagowania w ułamku sekundy, akumulatory mogą również wspierać sieć przy regulacji częstotliwości, zapewnieniu rezerw operacyjnych oraz zapewnieniu działania tuż po awarii w miejscu generatorów diesla. Całkowita zainstalowana moc akumulatorów w wielkoskalowych magazynach energii na koniec 2022 roku wyniosła blisko 28 GW.^[9] Wśród tego typu magazynów dominują ogniwa litowe, których rozwój jest prowadzony na całym świecie, z naciskiem na Chiny. Porównując powierzchnię gęstość zgromadzonej energii magazynów energii pracujących w oparciu o technologie *Li-ion* (powierzchnia magazynu wraz z marginesem o długości 3 m od kontenerów zawierających ogniwa) oraz elektrowni szczytowo – pompowych (powierzchnia sztucznie skonstruowanych zbiorników) można zauważyć konkurencyjność technologii *Li-ion* ($8 - 62 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-2}$) w stosunku do elektrowni szczytowo-pompowej ($6 - 58 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-2}$).^[10] Jednak zaletą akumulatorów jest znacznie mniejsza ingerencja w środowisko naturalne. Największy wielkoskalowy magazyn energii pracujący w oparciu o technologię *Li-ion* znajduje się w Moss Landing w Kalifornii, USA, który w sierpniu 2023 roku posiadał zainstalowaną moc 700 MW.^[11] Liderem wielkoskalowych magazynów energii jest firma Tesla, która przy zastosowaniu tzw. *Megapack*’ów (Rys. 1.1) wdrożyła magazyny energii oparte o technologie *Li-ion* o zgromadzonej energii 6 GWh.^[12]



Rys. 1.1 Magazyn energii Victorian Big Battery zbudowany z Megapack’ów Tesla o mocy 350 MW.^[13]

Również w Polsce rozrasta się rynek magazynów energii. W 2022 roku przedsiębiorstwo Tauron oddało do użytku pierwszy w Polsce przemysłowy magazyn energii (na terenie Głównego Punktu Zasilania Cieszanowice). Charakteryzuje się mocą 3 MW oraz pojemnością 774 kWh.^[14] Współczesne trendy pokazują także zainteresowanie klientów instalacjami dla gospodarstw domowych lub mikro sieci komunalnych (o zgromadzonej energii rzędu kWh lub MWh).^[15]

Rodzaje dostępnych technologii ogniw odwracalnych z podziałem na rodzaj materiału anodowego i elektrolitu z ujęciem napięcia pracy oraz liczby cykli pracy zestawiono w Tab. 1.1. Wyróżniono 3 rodzaje elektrolitów: ciekłe (z podziałem na rozpuszczalniki organiczne oraz te na bazie roztworu wodnego) oraz stałe.

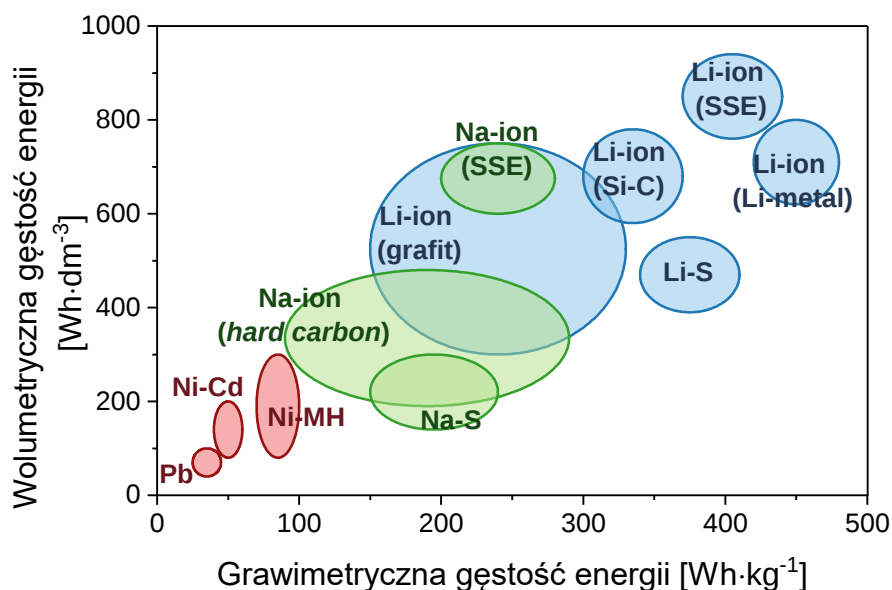
Tab. 1.1 Porównanie dostępnych technologii ogniw odwracalnych.^[15]

Typ ogniwa	Rozwinięcie nazwy	Rodzaj elektrolitu	Napięcie pracy [V]	Liczba cykli pracy
Li-ion (grafit)	Ogniwa litowe z grafitową anodą	Ciekły, organiczny	3,0 – 4,2	1000 – 3000
Li-ion (Si-C)	Ogniwa litowe z krzemową anodą	Ciekły, organiczny	2,9 – 4,1	100 – 500
Li-ion (Li metal)	Ogniwa litowe z anodą z metalicznego litu	Ciekły, organiczny	3,1 – 4,3	100 – 500
Li-ion (SSE)	Ogniwa litowe ze stałym elektrolitem	Stały	3,1 – 4,3	1000 – 5000
Na-ion (SSE)	Ogniwa sodowe ze stałym elektrolitem	Stały	2,6 – 3,3	1000 – 5000
Na-ion (hard carbon)	Ogniwa sodowe z anodą węglową	Ciekły, organiczny	2,6 – 3,3	800 – 1000
Na-S (wysokotemperaturowe)	Ogniwa sodowo-siarkowe (pracujące w wysokiej temperaturze)	Stopiona sól	1,8 – 2,1	~ 4000
Li-S	Ogniwa litowo-siarkowe	Ciekły, organiczny	1,8 – 2,0	100 – 500
NiMH	Ogniwa niklowo-metalowo-wodorkowe	Ciekły, wodny	0,9 – 1,3	~ 1000
NiCd	Ogniwa niklowo-kadmowe	Ciekły, wodny	0,8 – 1,3	~ 2000
Pb	Ogniwa kwasowo-ołowiowe	Ciekły, wodny	1,8 – 2,1	100 – 500

Ogniwa *Li-ion* pozwalają na uzyskanie najwyższego napięcia pracy, sięgającego nawet 4,3 V. Ogniwa *Na-ion*, rozważane jako technologia alternatywna, charakteryzują się napięciem pracy niższym o ok. 1 V. Pozostałe technologie posiadają znacznie niższe

napięcie pracy. Ogniwa pracujące ze stałym elektrolitem charakteryzują się najwyższą spośród opisanych technologii dostępną liczbą cykli pracy sięgającą 5000. Ogniwa te są także bezpieczniejsze, ze względu na niepalny charakter elektrolitu. Eksploatacja ogniw *Li-ion* z ciekłym elektrolitem wiąże się z ryzykiem spowodowanym obecnością łatwopalnych elementów wewnątrz ogniw. Zastosowanie wysokich standardów bezpieczeństwa pozwala zmniejszyć wskaźnik awaryjności tych ogniw, który wynosi 1 na 100 milionów (w latach 2017 – 2023 doszło do ok. 50 usterek oraz awarii wielkoskalowych magazynów energii pracujących w oparciu o technologię *Li-ion*).^[10]

Oprócz parametrów zestawionych w Tab. 1.1 kluczowa dla określenia przeznaczenia danego typu ogniw jest gęstość zgromadzonej energii. Na Rys. 1.2 przedstawiono zależność wolumetrycznej gęstości energii od grawimetrycznej gęstości energii dla wyróżnionych typów ogniw elektrochemicznych (ujęte zostały zarówno wartości otrzymywane w laboratoriach, jak i na skalę komercyjną). Im wyższa wolumetryczna gęstość energii tym ogniwa są mniejsze, natomiast im wyższa gęstość grawimetryczna tym są lżejsze.



Rys. 1.2 Gęstość energii elektrochemicznych magazynów energii. Na podstawie ^[15,16].

Generalnie, ogniwa litowe charakteryzują się wyższą wolumetryczną i grawimetryczną gęstością energii niż pozostałe typy przedstawione na wykresie. W szczególności na uwagę zasługują ogniwa z metalicznym litem (Li metal) jako anodą (grawimetryczna gęstość energii sięga 480 Wh·kg⁻¹) oraz ogniwa ze stałym elektrolitem (wolumetryczna gęstość energii sięga 940 Wh·dm⁻³), uzyskując najwyższe dostępne

wartości gęstości energii. Jednak, jeśli porównamy ogniwa pracujące z anodą na bazie węgla to ogniwa typu *Na-ion* uzyskują zbliżone wartości do ogniw *Li-ion*. Pozostałe przedstawione technologie, czyli ogniwa niklowo-metalowo-wodorkowe, niklowo-kadmowe oraz kwasowo-ołowiowe charakteryzują się znacznie niższymi gęstościami energii.

1.2. Czy technologia *Na-ion* może być konkurencyjna w stosunku do technologii *Li-ion*?

W latach 80. XX wieku, jeszcze przed komercjalizacją technologii *Li-ion* kilka firm z USA oraz Japonii rozwinęło technologię *Na-ion* o następującej konfiguracji: katoda wykonana z Na_xCoO_2 oraz anoda ze stopu Na-Pb. Pomimo dobrej stabilności cyklowania, niska wartość średniego napięcia (poniżej 3,0 V) nie przykuła zbyt dużej uwagi środowisk badawczych i skupiono się na rozwoju technologii *Li-ion*.^[17] Dopiero w XXI wieku, wraz ze wzrostem zapotrzebowania na energię oraz zwiększonym zużyciem energii znowu pojawiło się zainteresowanie technologią *Na-ion*. Zarówno elementy ogniw oraz mechanizm pracy ogniw *Na-ion* oraz *Li-ion* są do siebie bardzo zbliżone. Różnice w potencjale standardowym oraz rozmiarze jonów Na^+ względem Li^+ (Tab. 1.2) przekładają się na niższą gęstość energii ogniw *Na-ion* względem *Li-ion*.

Tab. 1.2 Właściwości fizyczne jonów Li^+ oraz Na^+ .^[18]

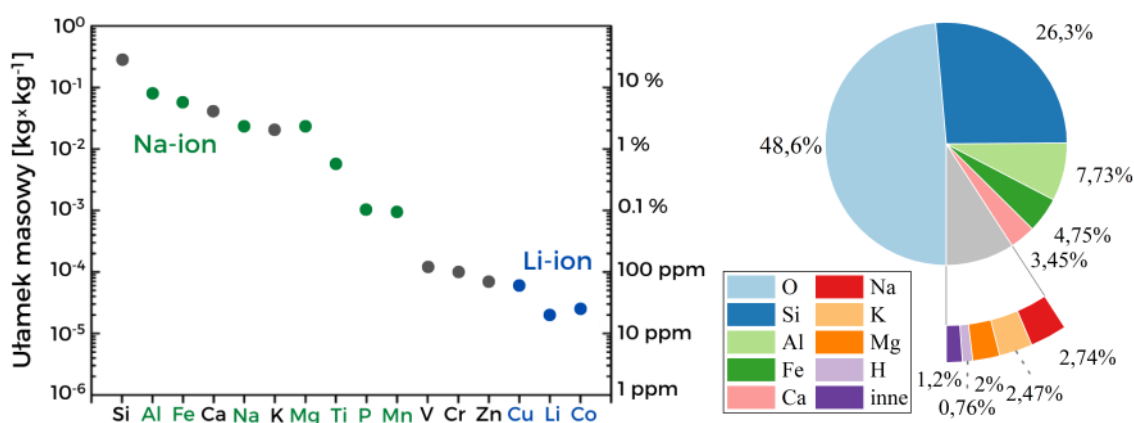
Właściwość	Li^+	Na^+
Promień jonowy [Å]	0,76	1,02
Masa molowa [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	6,9	23
Potencjał standardowy [V vs. SHE ^a]	-3,02	-2,71

Do zalet ogniw *Na-ion* należy możliwość wykorzystania aluminiowego kolektora prądowego (lżejszego i tańszego) na obu elektrodach, a nie tylko po stronie katodowej (jak jest w przypadku ogniw litowych ze względu na formowanie się stopu Li-Al przy napięciu poniżej 0,1 V).^[18] Produkowane komercyjnie ogniwa sodowe charakteryzują się gęstością energii $160 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, wartością porównywalną z gęstością energii ogniw litowych z katodą LiFePO_4 .^[19] Dodatkowo, wyższa wartość potencjału Na^+/Na wpływa na redukcję stopnia degradacji elektrolitu na powierzchni materiału elektrodowego.^[20]

^a SHE – standardowa elektroda wodorowa (ang. *standard hydrogen electrode*)

Większy promień jonowy Na^+ ma swoje odzwierciedlenie w zmianach objętości materiałów elektrodowych w trakcie ich pracy. Materiały pracujące w ogniwach sodowych ulegają większym naprężeniom podczas procesów ładowania i rozładowania, co w konsekwencji może przyczynić się do zjawiska pulweryzacji (sproszkowania) elektrody oraz nieodwracalnej utraty pojemności.^[21] Wyższa reaktywność sodu, ma odzwierciedlenie w ograniczeniach w przygotowaniu i pracy z materiałami katodowymi dla ogniw sodowych, które są bardziej wrażliwe na obecność wilgoci oraz węglanów w otoczeniu, w porównaniu do materiałów katodowych dla ogniw litowych.^[22] Ogniwa *Na-ion*, w przeciwieństwie do *Li-ion* mogą być rozładowane do 0 V, bez ryzyka degradacji dalszej wydajności elektrochemicznej w kolejnych cyklach ładowania i rozładowania. Ta różnica umożliwia znacznie prostszy transport ogniw.^[23]

Jednym z głównych czynników mających wpływ na dostępność danej technologii jest dostęp do surowców, który bezpośrednio przekłada się na ich cenę. Zawartość litu w skorupie ziemskiej wynosi poniżej 20 ppm (Rys. 1.3).



Rys. 1.3 Zawartość pierwiastków wykorzystywanych w technologiach *Na-ion* oraz *Li-ion* w skorupie ziemskiej. Na podstawie ^[24,25].

Ponadto, zasoby litu na świecie nie są rozłożone równomiernie. Największe zasoby występują w Boliwii, Argentynie, USA, Chile i Australii. Jednocześnie, głównymi producentami są Australia, Chile, Chiny, Argentyna, Brazylia (dane na rok 2024).^[26] Nierównomiernie rozłożone zasoby mogą być powodem do konfliktów politycznych oraz utrudnionych łańcuchów dostaw. Natomiast sód jest szóstym co do wielkości zasobów pierwiastkiem w skorupie ziemskiej (Rys. 1.3), co bezpośrednio przekłada się na cenę surowca. W przypadku technologii *Li-ion* oraz *Na-ion* rolę surowca do produkcji materiałów elektrodowych i elektrolitów pełnią odpowiednio węglan litu oraz węglan sodu. W 2022 roku średnia cena za tonę Li_2CO_3 wynosiła 37 000 USD ^[27,28]

(zaobserwowano niemal 3-krotny wzrost ceny w stosunku do roku 2021), natomiast cena za tonę Na_2CO_3 wynosiła 140 USD ^[28]. Niższy koszt surowców oraz kolektora prądowego ma swoje odbicie w wartości całego ogniwa. Ceny ogniw *Na-ion* wahają się w przedziale 40 – 80 USD·kWh⁻¹, a ogniw *Li-ion* w przedziale 120 – 150 USD·kWh⁻¹.^[29,30] Nie tylko sól, ale większość pierwiastków stosowanych w technologii *Na-ion* jest szeroko dostępna w skorupie ziemskiej, a w konsekwencji tania, umożliwiając zbudowanie bezpiecznego łańcucha dostaw. Katody dla ogniw sodowych są złożone z materiałów przyjaznych środowisku tj.: Mn, Fe, Mg i bez dodatku Co. W celu ograniczenia dodatkowych kosztów produkcja ogniw może zachodzić przy wykorzystaniu istniejących już linii technologicznych dla ogniw litowych. Przewaga w kwestiach środowiskowych oraz cenowych stanowią poważny atut dla zastosowania technologii *Na-ion* jako dużych magazynów energii dla równoważenia sieci elektroenergetycznej (ang. *grid storage*), gdzie gęstość wolumetryczna i grawimetryczna nie są nadrzędnym warunkiem.^[23,31]

Technologia ogniw *Li-ion* jest skomercjalizowana od lat 90. XX wieku, w związku z czym w ostatnich dekadach poświęcono dużą uwagę badaczy oraz firm na jej rozwój i ulepszenie. W porównaniu do ogniw litowych, ogniwa sodowe są relatywnie nowe i nie osiągnęły jeszcze tego samego poziomu komercjalizacji. W konsekwencji wymagane są dalsze badania, aby technologie te były na zbliżonym poziomie zaawansowania.^[32] Podsumowując przedstawione dane, w zależności od zastosowania ogniwa sodowe mogą być konkurencyjne dla litowych. Nie istnieje żadna technologia akumulatorów, która spełniałaby wszystkie wymagania dla różnych zastosowań, ale każda z nich może mieć swoje miejsce w niszy rynkowej, współtworząc rynek magazynów energii. Rozwijająca się technologia nie wyeliminuje ogniw *Li-ion* z rynku, ale może zdywersyfikować system magazynowania energii ze względu na wystarczająco dobrą gęstość zmagazynowanej energii, niską cenę surowców i dostępność surowców na świecie.

Dowodem potwierdzającym powyższą tezę jest zainteresowanie przemysłu ogniwami sodowymi. Pierwsze komercyjnie wyprodukowane ogniwa typu *Na-ion* zaprezentowała firma Contemporary Amperex Technology Co., Ltd. (CATL) w 2021 roku.^[33] Złożone z bieli pruskiej ($\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) jako katody oraz anody z materiału węglowego typu *hard carbon* charakteryzowały się pojemnością 160 Wh·kg⁻¹. Dwa lata później ta sama firma ogłosiła opracowanie baterii sodowej dla zasilania samochodu

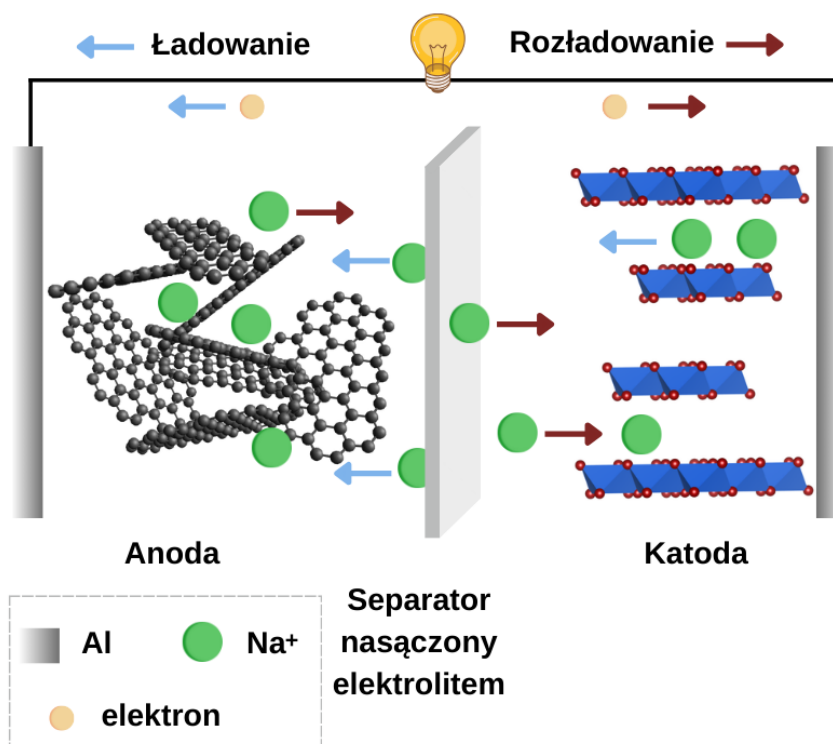
elektrycznego.^[34] Według danych opublikowanych przez IEA w 2023 roku na świecie działało, było w budowie lub było planowanych niemal 30 fabryk produkujących ogniwa sodowe o łącznej zgromadzonej energii 100 GWh.^[35] Wśród innych firm inwestujących w technologię *Na-ion* można wyróżnić również Faradion (firma opublikowała pryzmatyczne ogniwa z katodą z tlenku warstwowego Ni-Mn-Fe oraz anodą typu *hard carbon*) i Tiamat Energy (firma zaprezentowała ogniwo cylindryczne 18650 z katodą $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ oraz anodą typu *hard carbon*) oraz firmy produkujące komponenty, a nie całe ogniwa, jak np. E-lyte (zajmująca się produkcją elektrolitów dla ogniw sodowych).^[22,36] Prognozy przewidują znaczny wzrost wartości rynku ogniw sodowych od 500 mln USD w roku 2023 do 1,2 mld USD w roku 2028.^[37]

2. Ogniwa *Na-ion*

Ogniwoem galwanicznym nazywany jest układ dwóch elektrod, które są połączone przy pomocy zewnętrznego obwodu elektrycznego. Elektrody są od siebie oddzielone separatorem umożliwiającym wyłącznie transport jonów pomiędzy nimi.^[38] Ogniwo to najmniejszy element zamieniający energię chemiczną na elektryczną i odwrotnie. Zgodnie z definicją bateria składa się z wielu ogniw, jednak w popularnym języku te słowa stosowane są zamiennie.^[39] Zasada działania, rodzaje mechanizmów pracy, a także parametry opisujące pracę ogniw *Na-ion* są analogiczne do ogniw *Li-ion*. Ze względu na charakter rozprawy poniższe podrozdziały rozpatrywane są w kontekście ogniw sodowych.

2.1. Zasada działania ogniw *Na-ion*

Ogniwo elektrochemiczne typu *Na-ion* składa się z dwóch elektrod: anody (elektroda ujemna) i katody (elektroda dodatnia), umieszczonych na kolektorach prądowych wykonanych z folii aluminiowej, elektrolitu oraz separatora, który oddzielając elektrody uniemożliwia zwarcie (Rys. 2.1). Kolektory prądowe połączone są zewnętrznym obwodem elektrycznym.



Rys. 2.1 Schemat działania ogniwa typu *Na-ion* na przykładzie ogniwa $HC(Na_y)/Na^+/Na_xM_aX_b$.

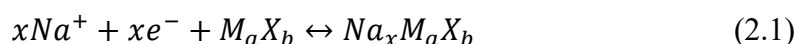
Gdy na elektrodach występują reakcje redoks jony przemieszczają się pomiędzy anodą i katodą przez elektrolit, natomiast elektrony są transportowane obwodem zewnętrznym. Samorzutną reakcją elektrochemiczną ogniwa jest rozładowanie, czyli proces zamiany energii chemicznej na elektryczną. W jej trakcie na anodzie zachodzi proces utleniania, a na katodzie - proces redukcji. Oznacza to, że zarówno jony, jak i elektrony są transportowane od anody do katody. W trakcie ładowania ogniwa elektrochemicznego (z zewnętrznego źródła) elektrony oraz jony są transportowane z katody do anody. Dla ogniw typu *Na-ion* reakcje redoks są odwracalne w obrębie każdej elektrody, co oznacza, że na obu elektrodach może zachodzić proces utleniania i redukcji. W celu ujednolicenia nazewnictwa, przyjęto konwencję nazw elektrod w odniesieniu do procesu rozładowania ogniwa. Schematycznie zapis ogniwa przedstawia się od anody do katody, np. dla anody węglowej oraz katody opartej na związku metalu przejściowego zapis będzie następujący: $HC(Na_y)/Na^+/Na_xM_aX_b$ (gdzie: $HC(Na_x)$ oznacza anodę typu *hard carbon* z sodem wprowadzonym do jej struktury, M – metal przejściowy; X – O, S). Podczas analizy właściwości elektrochemicznych ogniw stosuje się pełne ogniwa (ang. *full cell*) oraz półogniwa (ang. *half cell*). Półogniwo *Na-ion*, to układ, w którym badany materiał elektrodowy (badany może być zarówno materiał katodowy, jak i anodowy) występuje w konfiguracji z przeciwelektrodą z metalicznego sodu. Jeśli w konfiguracji nie występuje metaliczny sód to układ nazywany jest pełnym ogniwem *Na-ion*. Do takiego układu można podłączyć elektrodę referencyjną z metalicznego sodu, co pozwala uzyskać zarówno różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami przy jednoczesnych indywidualnych pomiarach napięcia katody i anody (względem metalicznego sodu).^[39]

Wyróżniane są 3 typy mechanizmów pracy ogniw typu *Na-ion*: interkalacja, konwersja i stopowanie. Istnieją materiały elektrodowe pracujące w oparciu o więcej niż jeden mechanizm np. łącząc reakcję konwersji i stopowania.

2.1.1. Mechanizm interkalacji elektrochemicznej

Proces interkalacji polega na odwracalnym wbudowywaniu cząstek, jonów i atomów w strukturę innego materiału bez wprowadzania znaczących zmian w strukturze krystalicznej tego materiału. W trakcie pracy mogą występować małe, odwracalne deformacje. Materiały pracujące w oparciu o mechanizm interkalacji powinny jednocześnie posiadać odpowiednio duże przestrzenie w sieci krystalicznej, umożliwiające wprowadzanie obcych jonów, a także atomy z łatwością ulegające reakcji

redoks. Proces interkalacji jonów sodu do związku metalu przejściowego (M – metal przejściowy; X – O, S; a, b – indeksy stechiometryczne) opisany jest Równaniem 2.1.^[40–43]



2.1.2. Modele procesu interkalacji

Proces interkalacji może zostać opisany modelem termodynamicznym oraz modelem elektronowym. W 1981 roku Bagelberg oraz Worrell zaproponowali termodynamiczno-krystalograficzny model interkalacji dla związków warstwowych typu A_xMS_2 (A – Li, Na; M – Ti, Ta). Porównali oni proces interkalacji jonów metali alkalicznych w przestrzeniach międzywarstwowych MS_2 do procesu chemisorpcji atomów na powierzchni. Zgodnie z tym modelem na aktywność interkalowanych atomów powinny mieć wpływ: entropia konfiguracyjna interkalowanych atomów, zmiana potencjału chemicznego elektronów, interakcje pomiędzy wprowadzonymi atomami oraz energia potrzebna do przesunięć pomiędzy warstwami MS_2 . W oparciu o teorie dotyczące termodynamiki absorpcji nieoddziałujących atomów wyprowadzili oni wzór na potencjał chemiczny zaabsorbowanych atomów. Równanie 2.2 może zostać zastosowane do interkalowanych struktur MX_2 tylko wtedy, gdy znany jest związek (korelacja) pomiędzy θ oraz x .^[43–45]

$$\mu_A = RT \ln \frac{\theta}{1 - \theta} + z\omega\theta + F(\mu_e(x) - \mu_e^{nz}) + B \frac{dc}{dx} + const \quad (2.2)$$

gdzie:

μ_A – potencjał chemiczny interkalowanych atomów

R – stała gazowa $\left[8,314 \frac{J}{mol \cdot K}\right]$

T – temperatura [K]

θ – stopień obsadzenia dostępnych w strukturze pozycji krystalograficznych

z – liczba koordynacyjna

ω – energia odpychania się zainterkalowanych atomów od siebie [eV]

F – stała Faradaya $\left[96485 \frac{C}{mol}\right]$

μ_e – potencjał chemiczny elektronów

x – zawartość metalu alkalicznego w strukturze A_xMS_2

μ_e^{nz} – potencjał chemiczny elektronów w niezainterkalowanym MS₂

B – stała rozszerzalności sieci

c – parametr sieciowy

Opisany model termodynamiczny jest odpowiedni dla materiałów, które charakteryzują się monotoniczną krzywą rozładowania. Jeśli krzywa rozładowania ma charakter schodkowy (obserwowane są obszary pseudo-plateaux^b przy różnych wartościach napięcia) to model termodynamiczny nie radzi sobie z wytłumaczeniem charakteru krzywej. Opracowany przez prof. Janinę Molendę, dla materiałów katodowych typu A_xMO₂ (A – Li, Na; M – metal przejściowy) oraz domieszkowanych spineli manganowych, elektronowy model procesu interkalacji wyjaśnia zarówno monotoniczny jak i schodkowy charakter krzywej rozładowania.^[46] Sprawność procesu interkalacji opisanego Równaniem 2.1 jest uzależniona od właściwości transportowych jonowo – elektronowych materiału katodowego, dostępności miejsc dla jonów Na⁺ w strukturze interkalowanego materiału oraz gęstości stanów przy poziomie Fermiego.^[43] W przypadku ogniwa z metaliczną anodą Na/Na⁺/Na_xMO₂ stężenie elektronowych nośników ładunku w materiale katodowym jest określone przez stężenie interkalowanych jonów sodu. Siła elektromotoryczna (E_{SEM}) opisanego ogniwa jest równa różnicy potencjału chemicznego sodu w materiale katodowym i metalicznym sodzie (Równanie 2.3).

$$\mu_{Na(katoda)} - \mu_{Na(anoda)} = -F \cdot E_{SEM} \quad (2.3)$$

Potencjał anody metalicznej jest stały, w związku z czym zmiana wartości siły elektromotorycznej ogniwa jest równa zmianie potencjału katody (Równanie 2.4). Natomiast potencjał chemiczny katody jest równy sumie potencjału chemicznego jonów sodu oraz elektronów (Równanie 2.5)

$$\Delta\mu_{Na(katoda)} = -F \cdot \Delta E_{SEM} \quad (2.4)$$

$$\mu_{Na(katoda)} = \mu_{Na^+} + \mu_e \quad (2.5)$$

Potencjał chemiczny jonów sodu może zostać opisany Równaniem 2.6, gdzie a_{Na^+} oznacza aktywność jonów Na⁺, k_B – stałą Boltzmanna, $\mu_{Na^+}^0$ – potencjał chemiczny jonów Na⁺ w stanie standardowym. Ponieważ w rozważanym zakresie koncentracji

^b Pseudo-plateau – część wykresu, w której wartość na osi y (wartość rzędnej) wykazuje niewielką zmianę wraz ze wzrostem wartości na osi x (wartość odciętej).

jonów $a_{Na^+} \sim [Na^+]$ to zmianę tego potencjału można opisać Równaniem 2.7, gdzie indeksy dolne k oraz p oznaczają odpowiednio stan końcowy i początkowy.

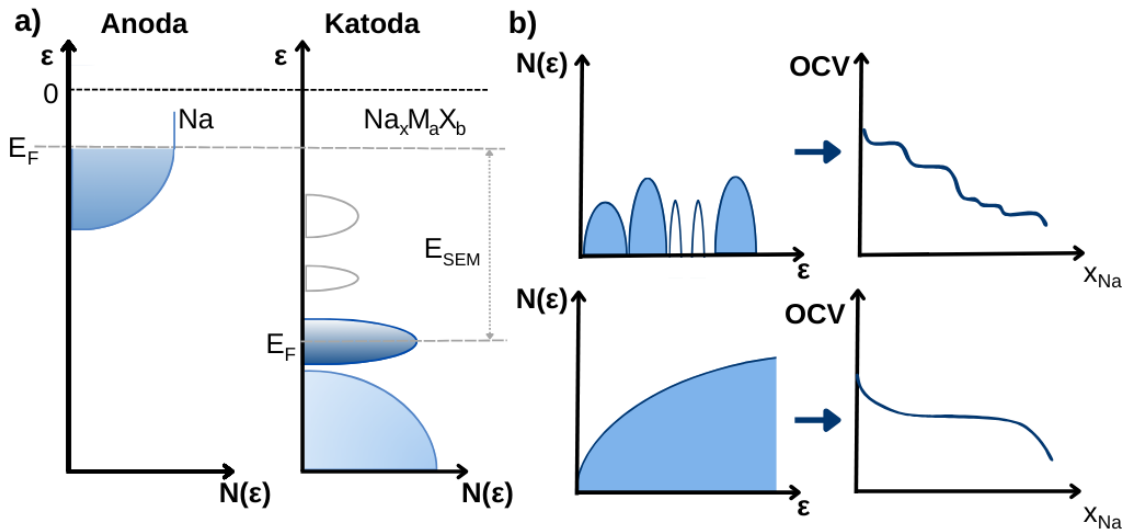
$$\mu_{Na^+} = \mu_{Na^+}^0 + k_B T \cdot \ln a_{Na^+} \quad (2.6)$$

$$\Delta\mu_{Na^+} = k_B T \cdot \ln \frac{[Na^+]_k}{[Na^+]_p} \quad (2.7)$$

Potencjał chemiczny elektronów w materiale katodowym można traktować jako równoważny energii Fermiego. Zmiany położenia poziomu Fermiego w trakcie procesu interkalacji są determinowane przez strukturę elektronową (gęstość stanów elektronowych). Ponieważ zmiana potencjału chemicznego jonów sodu w katodzie jest rzędu stałej $k_B T$ ($\sim 0,025$ eV w temperaturze pokojowej) to zmiana siły elektromotorycznej ogniwa zależy głównie od zmiany potencjału chemicznego elektronów, czyli zmiany energii poziomu Fermiego (E_F) w materiale katodowym (Równanie 2.8).^[42]

$$\Delta E_{SEM} \approx \Delta E_F^{katoda} \quad (2.8)$$

Rys. 2.2a przedstawia diagram elektronowy ogniwa $Na/Na^+/Na_xMO_2$, ilustrując różnicę pomiędzy potencjałem chemicznym elektronów w materiale katodowym i anodowym oraz wynikającą z niej E_{SEM} .



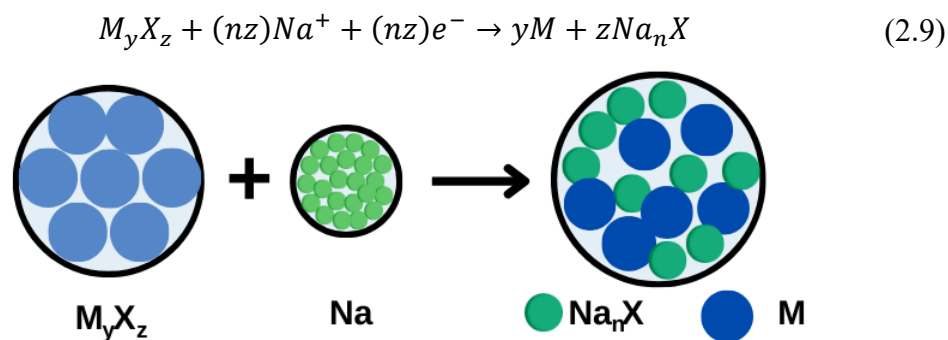
Rys. 2.2 a) Schemat funkcji gęstości stanów Na oraz $Na_xM_aX_b$ ilustrujący pochodzenie siły elektromotorycznej ogniwa $Na/Na^+/Na_xM_aX_b$ b) Zobrazowanie wpływu funkcji gęstości stanów materiału katodowego na kształt krzywej rozładowania. Opracowanie na podstawie ^[42].

Wysoka wartość funkcji gęstości stanów $N(\epsilon)$ przy poziomie Fermiego w materiale katodowym umożliwia szeroki zakres zmiany stężenia metalu alkalicznego oraz słabą zależność potencjału katody od ilości interkalowanych jonów. Ponieważ

transfer ładunku odbywa się na poziomie Fermiego katody, to rozkład funkcji gęstości stanu w okolicy tego poziomu determinuje proces interkalacji. Zdelokalizowane stany elektronowe (ciągła funkcja gęstości stanów elektronowych) przy poziomie Fermiego pozwalają na uzyskanie szerokiego zakresu zawartości sodu, sprzyjają szybkiej relaksacji materiału elektrody oraz ułatwiają uzyskanie wysokiej gęstości prądu. Zlokalizowane stany elektronowe (nieciągła funkcja gęstości stanów elektronowych) tworzą barierę kinetyczną dla procesu interkalacji zmniejszając osiągalne gęstości prądu ogniwa oraz uniemożliwiając wykorzystanie teoretycznej pojemności ogniwa.^[43] Rozkład funkcji gęstości stanów elektronowych w materiale katodowym oraz jego wpływ na kształt krzywej rozładowania ogniwa przedstawiono na Rys. 2.2b. Niegładka funkcja gęstości stanów prowadzi do schodowego kształtu krzywej rozładowania, natomiast funkcja ciągła prowadzi do monotonicznego charakteru krzywej.^[42]

2.1.3. Mechanizm konwersji

Wraz z rozwojem technologii ogniw badaniom poddawano kolejne materiały i zaobserwowano mechanizmy pracy inne niż interkalacja. Reakcja zachodząca w trakcie procesu konwersji jest opisana Równaniem 2.9, gdzie: M – metal przejściowy, X – O, S..., n, y, z – indeksy stechiometryczne. W trakcie procesu następuje chemiczna transformacja i utworzenie nowego związku, co przedstawiono schematycznie na Rys. 2.3.



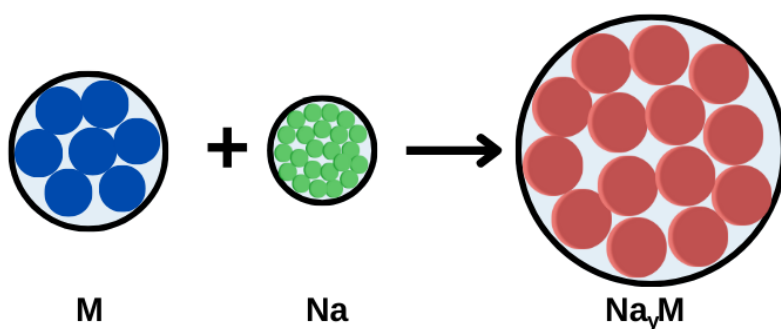
Rys. 2.3 Schemat mechanizmu konwersji ($M = Fe, Co, Ni, Cu, \dots$; $X = O, S, \dots$). Opracowanie na podstawie ^[47].

Materiały pracujące w oparciu o reakcję konwersji charakteryzują się dwu- i trzykrotnie wyższymi pojemnościami niż materiały pracujące w oparciu o mechanizm interkalacji. W przypadku tego typu reakcji powierzchnia elektrody ma kluczowy wpływ na stabilność pracy materiału ze względu na ciągłe zmiany struktury.^[20] Opisany mechanizm jest również związany z dużą histerezą napięcia, znacznymi zmianami objętości (w porównaniu do interkalacji), powolną kinetyką reakcji, a także

niepożądanym rozkładem elektrolitu, prowadzącym do niskiej stabilności cyklowania, pogorszonej wydajności ogniwa oraz niskiej sprawności kulombowskiej pierwszego cyklu (ICE).^[48]

2.1.4. Mechanizm stopowania

Materiały anodowe z 14. oraz 15. grupy układu okresowego pracują w oparciu o reakcję stopowania. W trakcie procesu sodowania powstaje dwuskładnikowy stop, zgodnie z Równaniem 2.10, gdzie: M – Sb, Sn, Ge, Si, Bi, As, P. Schemat reakcji stopowania przedstawiono na Rys. 2.4.



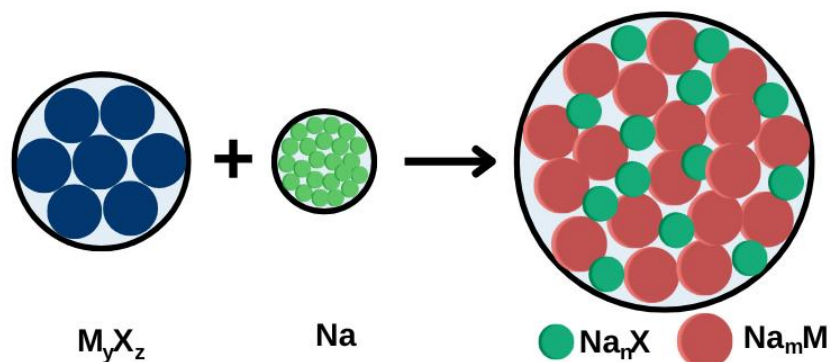
Rys. 2.4 Schemat mechanizmu stopowania ($M = Sb, Sn, Si, Ge...$). Opracowanie na podstawie ^[47].

Materiały pracujące w oparciu o mechanizm stopowania charakteryzują się wysoką pojemnością równocześnie z dużymi zmianami objętości (największymi spośród opisywanych mechanizmów) w trakcie pracy. Ciągłe zmiany objętości wpływają na odsłanianie materiału elektrody, co związane jest z powtarzalnym budowaniem warstwy SEI i redukcją elektrolitu. W efekcie wadą opisywanych materiałów jest niska stabilność cyklowania.^[18]

2.1.5. Mechanizm konwersji – stopowania

Zamiana w tlenkach, siarczках i selenkach metalu przejściowego na pierwiastek z 14. lub 15. grupy układu okresowego skutkuje połączeniem dwóch mechanizmów reakcji: konwersji oraz stopowania.^[47,48] Zastosowane podejście charakteryzuje się nie tylko zwiększeniem liczby jonów sodu na mol materiału anodowego, ale także niższym całkowitym napięciem reakcji (ponieważ pierwiastki stopowe zazwyczaj reagują z jonami sodu przy niższych napięciach). W opisanych materiałach początkowo zachodzi reakcja konwersji (Równanie 2.9) prowadząca do utworzenia matrycy Na_nX ($X = O, S,$

Se, P), zawierającej cząstki M (M – Sb, Sn, Ge...). Następnie ma miejsce reakcja stopowania (zgodnie z Równaniem 2.10). Schemat reakcji konwersji – stopowania przedstawiono na Rys. 2.5.



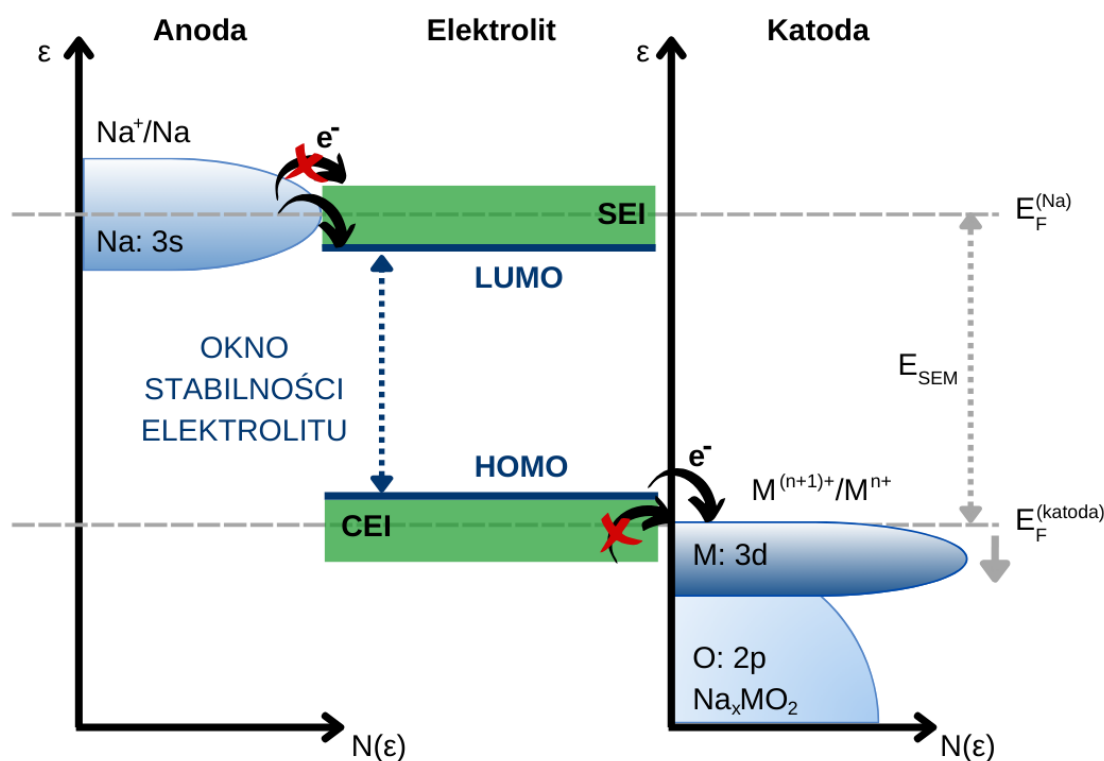
Rys. 2.5 Schemat mechanizmu konwersji – stopowania ($M = Sb, Sn, Si, Ge \dots$; $X = O, S \dots$).

Otrzymana matryca Na_nX dostosowuje się do zachodzących dużych zmian objętości i hamuje aglomerację cząstek podczas stopowania. Przewodząca jony matryca Na_nX oraz przewodzące elektrony cząstki M ułatwiają transport nośników (obydwu rodzajów, zarówno jonów jak i elektronów) oraz poprawiają odwracalność reakcji konwersji. Jednak ze względu na duże zmiany objętości zachodzące w przypadku zarówno reakcji konwersji jak i stopowania wydajność elektrochemiczna i odwracalność procesów sodowania/desodowania są silnie zależne od mikrostruktury elektrody.^[48]

2.2. Warstwy pomiędzy elektrodą, a elektrolitem

Najbardziej znaczącym źródłem spadku pojemności w ogniwach *Li-ion* oraz *Na-ion*, w szczególności w trakcie pierwszego cyklu pracy, jest utrata jonów na rzecz tworzenia się warstwy pomiędzy elektrolitem, a elektrodą, tzw. Solid Electrolyte Interphase (SEI), tworzącej się na elektrodzie ujemnej (anodzie). Pojęcie SEI zostało wprowadzone w 1979 roku dla ogniw z metaliczną, alkaliczną anodą.^[49] Opisana warstwa SEI na metalu charakteryzuje się grubością co najmniej 15-25 Å, składa się z nierozpuszczalnych produktów reakcji metalu z roztworem – elektrolitem i ma za zadanie oddzielać powierzchnię elektrody od elektrolitu. Równocześnie posiada wysokie przewodnictwo jonowe, umożliwiając dyfuzję kationów oraz niskie przewodnictwo elektronowe – własności pożądane przez elektrolity stałe.^[39,50] Odpowiednikiem warstwy SEI na dodatniej elektrodzie jest Cathode Electrolyte Interphase (CEI).^[51]

Jeśli anoda posiada wyższy poziom Fermiego niż najniższy niezajęty orbital molekularny (LUMO) elektrolitu to zachodzi nieodwracalna redukcja elektrolitu po stronie anodowej. Jeśli natomiast katoda ma niższy poziom Fermiego niż najwyższy zajęty orbital molekularny (HOMO) to zachodzi nieodwracalne utlenianie elektrolitu po stronie katodowej. Rys. 2.6 przedstawia schemat gęstości stanów w ogniwie z anodą z metalicznego litu oraz katodą Na_xMO_2 – gdzie M to metal przejściowy. Zazwyczaj, poziom Fermiego metalicznego sodu leży powyżej poziomu LUMO elektrolitu, co w wyniku redukcji elektrolitu prowadzi do powstania jonowo – przewodzącej, pasywnej warstwy SEI. Prawidłowa warstwa SEI blokuje dalszy rozkład elektrolitu. W trakcie pracy ogniwa poziom energii Fermiego w materiale katodowym ulega zmianie. Elektron-y wprowadzane do materiału katodowego równocześnie z jonami sodu zajmują dostępne stany elektronowe i podnoszą poziom Fermiego, natomiast wyprowadzane z materiału katodowego – obniżają ten poziom.^[42] Gdy poziom Fermiego katody jest niższy niż poziom HOMO elektrolitu doprowadzi do powstania pasywnej warstwy CEI, blokującej dalsze utlenianie elektrolitu.^[52,53]



Rys. 2.6 Schemat funkcji gęstości stanów na przykładzie ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Na}_x\text{MO}_2$ wraz z zaznaczonym oknem stabilności elektrolitu oraz poziomami LUMO i HOMO w elektrolicie. W trakcie deinterkalacji jonów Na^+ z katody poziom Fermiego katody obniży się, co zaznaczono szarą strzałką. Opracowanie na podstawie ^[52–54].

Na powstawanie i skład SEI ma wpływ przede wszystkim rodzaj elektrolitu i materiału elektrodowego, ale także granice ziaren, rozpuszczanie się istniejącej warstwy oraz ponowne formowanie, interakcja z elektrodą oraz przeciwelektrodą.^[50,55,56] Opublikowane w 2011 roku badania ^[57] mające na celu porównanie SEI pomiędzy ogniwami *Li-ion* oraz *Na-ion* wykazały, że w tych drugich występuje większa zawartość nieorganicznych związków w warstwie w porównaniu do ogniw litowych. Prawdopodobnie różnica jest spowodowana inną reaktywnością jonów alkalicznych.^[50] Warstwa SEI może chronić elektrolit przed dalszym rozkładem, natomiast jeśli nie jest stabilna, prowadzi do stopniowego spadku pojemności w każdym kolejnym cyklu. Mimo, że SEI jest związana ze spadkiem pojemności ogniwa w początkowym etapie, jest ona konieczna do uzyskania jego stabilnej pracy.

2.3. Parametry charakteryzujące pracę ogniw

Opis pracy ogniwa oraz porównanie różnych systemów elektrochemicznych jest możliwe dzięki charakterystyce ich pracy. Poniżej opisano najważniejsze parametry charakteryzujące pracę ogniw: siłę elektromotoryczną ogniwa (E_{SEM}), napięcie ogniwa, pojemność ogniwa (Q), energię zgromadzoną w ogniwie (P) oraz sprawność kulombowską (CE).

Potencjał półogniwa (jednej elektrody), $E_{półogniwa}$ [V] można opisać równaniem Nernsta (Równanie 2.11). Różnica potencjałów katody i anody dla ogniwa znajdującego się w stanie równowagi nazywana jest siłą elektromotoryczną ogniwa (SEM) i jest podawana w V (Równanie 2.12).^[39,58]

$$E_{półogniwa} = E_{półogniwa}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{utl}}{a_{red}} \quad (2.11)$$

$$E_{SEM} = E_{(katoda)} - E_{(anoda)} \quad (2.12)$$

$E_{półogniwa}^0$ – potencjał standardowy półogniwa redoks [V]

n – liczba elektronów biorących udział w reakcji

a_{utl}, a_{red} – aktywność składnika w formie utlenionej oraz w formie zredukowanej

$E_{(katoda)}, E_{(anoda)}$ – potencjał katody oraz anody

Napięcie obwodu otwartego (OCV, ang. *Open Circuit Voltage*) to różnica pomiędzy potencjałami dwóch elektrod mierzona bez obciążenia zewnętrznego. Napięcie

ogniwa w trakcie rozładowania jest niższe niż OCV, co jest spowodowane obecnością strat polaryzacyjnych. W trakcie ładowania napięcie ogniwa jest wyższe niż wartość OCV co wynika z oporu wewnętrznego ogniwa, polaryzacji aktywacyjnej, różnicy pomiędzy wartościami przewodnictwa jonowego i elektronowego oraz polaryzacji stężeniowej.^[39]

Pojemność ogniwa Q [Ah] to iloczyn natężenia prądu i czasu rozładowania ogniwa (Równanie 2.13). Pojemność teoretyczna może zostać obliczona na podstawie I prawa elektrolizy Faradaya. Pojemność właściwa ogniwa to pojemność w odniesieniu do masy, objętości lub powierzchni materiału aktywnego. Wyróżniane są pojemność grawimetryczna [$\text{Ah}\cdot\text{g}^{-1}$], wolumetryczna [$\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-3}$] oraz powierzchniowa [$\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$].^[59]

$$Q = i \cdot t = \frac{F \cdot m \cdot \Delta x}{3600 \cdot M} \quad (2.13)$$

i – natężenie prądu [A]

t – czas rozładowania ogniwa [h]

m – masa materiału aktywnego [g]

Δx – zakres, w którym mogą być interkalowane jony [mol]

M – masa molowa materiału aktywnego [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Zgromadzona energia P [Wh] to iloczyn siły elektromotorycznej ogniwa oraz pojemności. Jej maksymalna wartość jest opisana Równaniem 2.14. Wyróżniamy wolumetryczną [$\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-3}$] oraz grawimetryczną [$\text{Wh}\cdot\text{g}^{-1}$] gęstość zgromadzonej energii.

$$P = E_{SEM} \cdot Q \quad (2.14)$$

Sprawność kulombowska CE ogniwa to stosunek wartości pojemności rozładowania do wartości pojemności ładowania, w tym samym cyklu pracy, wyrażony w procentach (Równanie 2.15).

$$CE = \frac{Q_{\text{rozładowania}}}{Q_{\text{ładowania}}} \cdot 100\% \quad (2.15)$$

Równanie 2.15 odnosi się do konfiguracji pełnego ogniwa. Ze względu na charakter rozprawy i testy elektrochemiczne materiałów anodowych w konfiguracji z metalicznym sodem, obliczenia CE można przedstawić zgodnie z Równaniem 2.16.

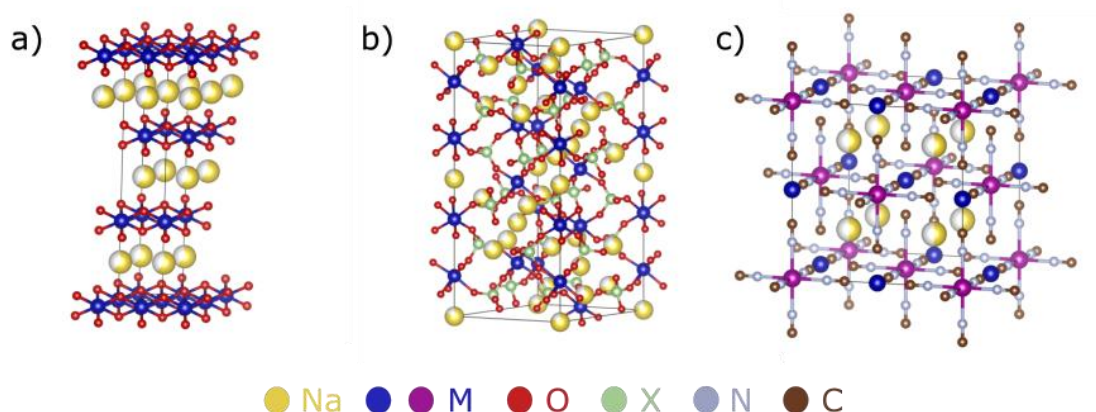
$$CE_{\text{materiału anodowego}} = \frac{Q_{\text{desododowania materiału anodowego}}}{Q_{\text{sododowania materiału anodowego}}} \cdot 100\% \quad (2.16)$$

3. Przegląd materiałów dla ogniw typu *Na-ion*

Pomimo, że technologia *Na-ion* jest zbliżona do technologii *Li-ion*, to jej rozwój wymaga szerszych badań, niż tylko poszukiwania analogicznych związków materiałów katodowych i elektrolitów (z Na^+ , zamiast Li^+) lub zastosowania tych samych materiałów anodowych. Poniżej przedstawiono przegląd materiałów katodowych, anodowych, elektrolitów, a także dodatków stosowanych w ogniwach sodowych. Ze względu na tematykę rozprawy, część dotycząca materiałów anodowych jest najobszerniejsza ze szczególnym uwzględnieniem materiałów na bazie antymonu oraz na bazie krzemu.

3.1. Materiały katodowe

Materiały katodowe dla ogniw sodowych powinny charakteryzować się m.in. wysokim potencjałem chemicznym względem Na^+/Na i wysoką pojemnością (która sprowadza się do stosunkowo niskiej masy molowej), a także posiadać szeroki zakres odwracalnej interkalacji jonów Na^+ oraz wysokie przewodnictwo jonowo – elektronowe. W literaturze występuje podział na 3 grupy materiałów katodowych dla ogniw sodowych: tlenki warstwowe metali przejściowych, związki polianionowe oraz analogi błękitu pruskiego (PBA) (przykładowe struktury zostały przedstawione na Rys. 3.1).



Rys. 3.1 Przykładowe struktury trzech głównych typów materiałów katodowych dla ogniw sodowych: a) tlenki warstwowe metali przejściowych o wzorze ogólnym Na_xMO_2 ($x \leq 1$), gdzie $M - \text{Mn, Fe, Ti, Ni, Co}$; b) związki polianionowe na przykładzie NASICON-u o wzorze ogólnym $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($x < 7$), gdzie $M - \text{Mn, Fe, Al, Ti, Ni, V, Co}$ oraz $X: \text{P, S, Si, As}$; c) analogi błękitu pruskiego o wzorze ogólnym $\text{Na}_x\text{M}_y[\text{M}'(\text{CN})_6]$ ($x \leq 2$), gdzie $M, M' - \text{Mn, Fe, Ti, Ni, Cr, Co}$.

Materiały w każdej z grup pracują w oparciu o mechanizm interkalacji, zapewniając małe zmiany objętości w trakcie pracy. Tlenki warstwowe charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektronowym, co pozwala na uzyskanie dobrych

właściwości elektrochemicznych bez potrzeby wykonania dodatkowego przewodzącego pokrycia. W przypadku dwóch pozostałych grup, obecność silnych wiązań kowalencyjnych umożliwia zbudowanie mocnej sieci wspierającej długotrwałe cyklowanie, ale równocześnie skutkuje niskim przewodnictwem elektronowym oraz koniecznością stosowania pokrycia węglowego w celu poprawy właściwości elektrochemicznych podczas pracy przy wysokim obciążeniu prądowym. Niestety, rozbudowane grupy anionowe (mimo budowania trwałej struktury) ze względu na dużą masę cząsteczkową są również powodem obniżenia gęstości energii materiałów katodowych w stosunku do tlenków warstwowych.^[22,60]

Tlenki warstwowe metali przejściowych o wzorze ogólnym Na_xMO_2 (M – metal przejściowy) zostały sklasyfikowane przez Delmas et al.^[61] w 1980 roku w zależności od pozycji krystalograficznej sodu (który może zająć pozycje pryzmatyczne – P lub oktaedryczne – O) ułożonego pomiędzy warstwami MO_2 (dostępne są 3 możliwości ułożenia anionów tlenu wzdłuż osi c , tworząc kolejne warstwy: A, B, C). Na podstawie ułożenia atomów można wyróżnić struktury: O3 (ABCABC), P2 (ABBA), P3 (ABBCCA). W zależności od struktury, zawartości sodu, a także metalu przejściowego tlenki te mogą się charakteryzować zróżnicowanym napięciem pracy, stabilnością i gęstością energii. Tlenki warstwowe $\text{P2-Na}_x\text{MO}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,7$) ze względu na dużą mobilność sodu (przez pozycje pryzmatyczne) mogą zapewnić dobrą wydajność przy wyższym obciążeniu prądowym. Rolę metalu przejściowego w tlenkach typu P2 najczęściej pełni Mn, dzięki niskiej cenie, wysokiej dostępności oraz dobrym właściwościom elektrochemicznym związku, pozwalającym na zapewnienie wysokiej gęstości energii. Pozostałe pierwiastki (głównie Fe, Ti, Ni, Co) są stosowane jako podstawienia. Przykładowo, obecność Ni zwiększa napięcie pracy, co jednocześnie może zwiększyć gęstość energii, ale równocześnie przyspieszyć degradację elektrody. Obecność Co zwiększa przewodnictwo elektronowe, ale obniża gęstość energii. Podstawienia z Ti w niskim stężeniu mogą obniżyć napięcie robocze do okna stabilności większości obecnie dostępnych elektrolitów, natomiast podstawienia z Fe zazwyczaj zwiększają pojemność teoretyczną materiału, ze względu na odwracalną pracę dodatkowej pary redoks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. W tlenkach warstwowych o strukturze typu O3 ($x = 1$) rolę metalu przejściowego najczęściej pełnią Mn, Co lub Ni o zawartości molowej do 0,5, a także Fe o zawartości w zakresie 0,25 – 0,75. Wysoka zawartość Mn (pożądana z punktu widzenia bezpiecznego i zrównoważonego łańcucha dostaw, ze względu na łatwą

dostępność surowca) oraz Co (pierwiastka wzbudzającego kontrowersje ze względu na sposób wydobycia, niską zawartość w skorupie ziemskiej oraz nierównomiernie rozłożone zasoby) prowadzi do zwiększenia gęstości energii materiału. Z drugiej strony wysoka zawartość Ni i Fe daje odwrotny efekt, prowadząc do zmniejszenia gęstości energii.^[22] W trakcie procesu desodowania (oraz sodowania) tlenku o strukturze O3 zachodzi odwracalna transformacja: $O3 \leftrightarrow O'3 \leftrightarrow P3 \leftrightarrow P'3$ (gdzie ' oznacza dystorsję). Gdy część jonów Na^+ opuści strukturę, pozostałe lokują się w pozycji przyzmatycznej (co jest bardziej uprzywilejowane energetycznie). Jednocześnie, przy zmniejszaniu ilości kationów Na^+ w materiale katodowym, w warstwach sodu następuje silne odpychanie tlenu, prowadzące do zwiększenia odległości między warstwami i szybkości dyfuzji. Struktura P3 może być otrzymana nie tylko w procesie elektrochemicznego desodowania, ale również w niskiej temperaturze podczas syntezy związków o strukturze P2.^[18]

Drugą grupę materiałów katodowych stanowią związki polianionowe, posiadające w swojej strukturze wielościany MO_x (M: Fe, Mn, Co...) oraz grupy anionowe $(XO_4)_m^{n-}$ lub $(X_mO_{3m+1})^{n-}$ (X: P, Si, S...), połączone krawędziami lub wierzchołkami. Trójwymiarowa, stabilna struktura pozwala na zbudowanie jedno, dwu-, a nawet trójwymiarowych ścieżek dyfuzji jonów Na^+ .^[62] Obecność tetraedru $(XO_4)_m^{n-}$ umożliwia stabilizację potencjału redoks jonów metali przejściowych (atom tlenu posiada wiązanie kowalencyjne zarówno z metalem przejściowym, jak i niemetalem, skutkując wyższym napięciem redoks w porównaniu z tlenkami warstwowymi dzięki efektowi indukcyjnemu wysoce elektroujemnych grup anionowych). Związki polianionowe występują o zróżnicowanych strukturach oraz składach m.in. oliwiny (np. $NaFePO_4$), alluaudyty (np. $Na_2Fe_2(SO_4)_3$), $NaVPO_4F$, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, a także materiały typu NASICON (ang. *Na-Super-Ionic-Conductors*) o wzorze ogólnym $A_nM_2(XO_4)_3$ (gdzie A – jon alkaliczny, M – metal przejściowy, lub z głównej grupy, X – S, P, Si lub As).^[22] W celu poprawy właściwości elektrochemicznych (przewodnictwa elektrycznego, pojemności) związków z tej grupy stosowane są różne strategie, takie jak: pokrywanie węglem, nanostrukturyzacja oraz mieszanie zróżnicowanych grup polianionowych.^[60]

Do trzeciej grupy, PBA, należą materiały o wzorze ogólnym $Na_xM_y[M'(CN)_6]_z \cdot nG$ ($0 \leq x \leq 2$, M, M' – metale przejściowe, G – neutralne molekuly np. H_2O).^[22] W ich strukturze jeden lub więcej jonów metali przejściowych jest koordynowane przez aniony CN^- w celu utworzenia kompleksu heksacyjanowego. W strukturze występują tunele oraz przestrzenie międzywęzłowe umożliwiające szybką

dyfuzję jonów alkalicznych. W większości związków PBA wykorzystuje się szeroko dostępne metale przejściowe tj. Mn oraz Fe, otrzymując najlepszy stosunek ceny do wydajności (gęstość energii zawiera się w przedziale 200 – 600 Wh·kg⁻¹) spośród materiałów katodowych. Tak, jak w przypadku poprzednich grup, gęstość grawimetryczna PBA zależy od struktury, stechiometrii oraz początkowego stężenia jonów Na⁺. Wyróżniane są dwa mechanizmy pracy związków PBA: w pierwszym z nich aktywna jest tylko grupa [M'(CN)₆]_zⁿ⁻, a w drugim dodatkowo aktywny jest metal przejściowy M, co w efekcie daje wyższą pojemność (jak np. w przypadku Na_xMn[Fe(CN)₆]_z · n H₂O). Niestety obecność cząsteczek wody w materiale (zwłaszcza w pozycjach międzywęzłowych) pogarsza transport jonów alkalicznych, a dodatkowo obecność wakancji [M'(CN)₆] może doprowadzić do zniekształcenia sieci i zapadnięcia się struktury. W celu poprawy właściwości PBA stosowane są metody dehydratacji, domieszkowania innymi metalami przejściowymi oraz modyfikacje morfologii.^[60]

Podsumowując dostępne materiały katodowe dla ogniw sodowych, każda z opisanych grup posiada zalety i wady. W zależności od konkretnego zastosowania można wykorzystać odpowiednią grupę. Poniżej wskazano kilka parametrów ważnych przy procesie komercjalizacji, które mogą wpłynąć na wybór danej technologii:

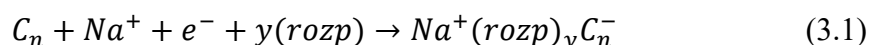
- Metoda produkcji materiału powinna być łatwa do przeskalowania (np. metoda współstrącania w celu otrzymania tlenków warstwowych metali przejściowych oraz metoda reakcji wysokotemperaturowej w fazie stałej w celu syntezy związków polianionowych) oraz przyjazna środowisku (tu każda z grup ma swoje wady, jednak o ile w przypadku dwóch pierwszych grup można ograniczyć wykorzystanie wanadu oraz kobaltu, tak w przypadku PBA w wysokiej temperaturze oraz kwasowym środowisku występuje niebezpieczeństwo uwolnienia toksycznych cyjanów).
- Technologia (od wydobycia surowców, poprzez obróbkę oraz wszelkie następne procesy) powinna być opłacalna ekonomicznie (w tym aspekcie PBA mają przewagę nad pozostałymi grupami ze względu na zastosowanie tanich surowców).
- Gęstość energii materiałów powinna być jak najwyższa (tlenki warstwowe metali przejściowych charakteryzują się najlepszą wartością).
- Materiały powinny mieć możliwość pracy przez dużą liczbę cykli bez ich degradacji (związki polianionowe ze względu na strukturę 3D mogą zapewnić najlepszą wydajność pod tym względem).^[60]

3.2. Materiały anodowe

Wymagania materiałów anodowych są zbliżone do wymagań dla materiałów katodowych, przy czym, w przeciwieństwie do powyżej opisanej grupy, materiały anodowe dla ogniw sodowych powinny charakteryzować się niskim potencjałem chemicznym względem Na^+/Na (w celu zmaksymalizowania wartości napięcia ogniwa). Wyróżniamy materiały anodowe pracujące w oparciu o mechanizm interkalacji, konwersji, stopowania, a także konwersji-stopowania i taki podział został zastosowany w poniższym przeglądzie. Dodatkowo, dwa podrozdziały: 3.2.1 oraz 3.2.2 zostały poświęcone szczegółowemu opisowi materiałów na bazie antymonu i krzemu – przedmiotowi badań niniejszej rozprawy.

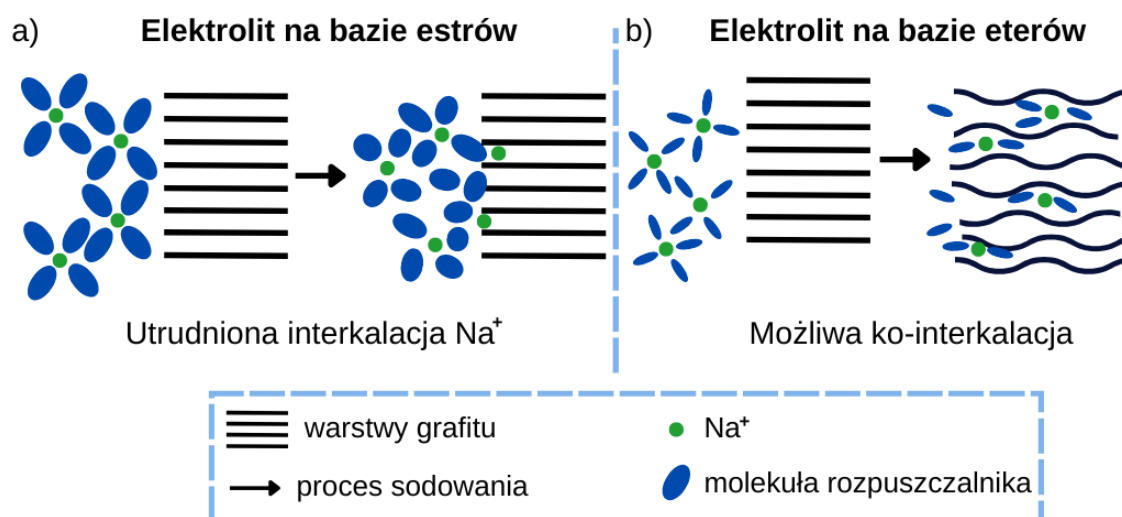
Wśród materiałów pracujących w oparciu o reakcję interkalacji wyróżniane są dwie grupy: materiały węglowe oraz tlenki na bazie tytanu. Materiały węglowe można z kolei podzielić na grafitowe i nie grafitowe. Grafit, najpopularniejszy materiał anodowy dla ogniw litowych nie sprawdza się w przypadku interkalacji jonów Na^+ , dając pojemność ok. $35 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ dla związku NaC_{64} .^[32] Tak niska wartość pojemności spowodowała dalsze badania, w których udowodniono, że interkalacja jonów sodu do struktury grafitu jest możliwa przy zastosowanie elektrolitu z rozpuszczalnikiem na bazie eteru – diglyme (dokładny opis elektrolitów znajduje się w podrozdziale 3.3, str. 64).

W opisanym układzie zachodzi ko-interkalacja rozpuszczonych jonów alkalicznych z utworzeniem trójskładnikowego interkalacyjnego związku grafitu, co opisano Równaniem 3.1 i przedstawiono na Rys. 3.2.^[63]



C_n – n atomów węgla w podsieci grafitu,

rozp – molekuła rozpuszczalnika.

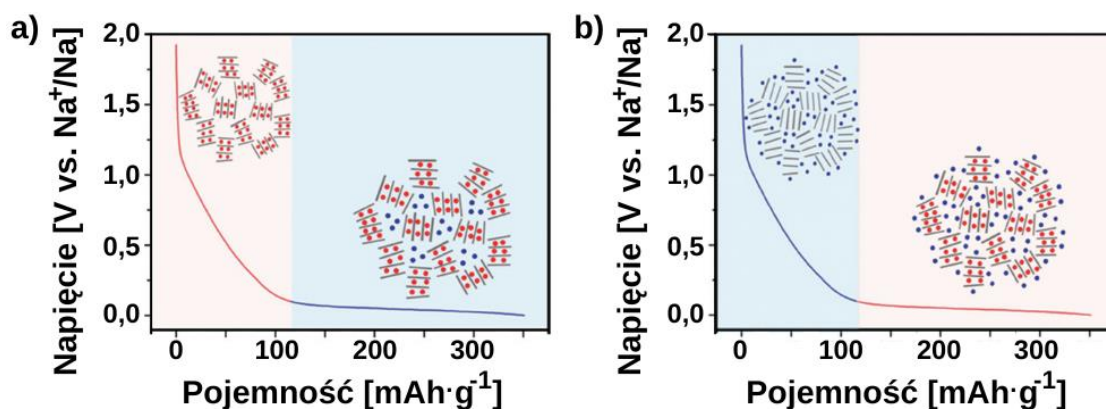


Rys. 3.2 Schemat magazynowania Na^+ w graficie w przypadku rozpuszczalnika elektrolitu na bazie a) estrów oraz b) eterów. Opracowanie na podstawie [64].

Zmiana rozpuszczalnika elektrolitu pozwoliła na uzyskanie odwracalnej pojemności grafitu o wartości $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Elektrolity na bazie eterów pozwalają na zatrzymanie dalszego rozkładu elektrolitu, i w konsekwencji utworzenia zaniedbywalnie cienkiej warstwy SEI umożliwiającej transport rozpuszczalnika jonów Na^+ do struktury grafitu (elektrolity na bazie estrów tworzą grube warstwy SEI, blokujące transport rozpuszczalnika).^[64] Ze względu na duży rozmiar wprowadzanych cząsteczek w procesie ko-interkalacji równocześnie zachodzą duże zmiany objętości, przekraczające 300 %.^[65]

Znacznie większą uwagę badaczy oraz firm komercjalizujących ogniwa sodowe przyciągają inne materiały węglowe. Materiały typu *hard carbon* (HC) o grawimetrycznej pojemności teoretycznej ok. $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, a wolumetrycznej $420 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ są obiecującymi materiałami anodowymi dla ogniw *Na-ion*. W strukturze materiałów HC występują małe, zakrzywione warstwy grafenu, których nie można rozłożyć, ani spłaszczyć w celu dalszego ułożenia w grafit, nawet w wysokiej temperaturze ($> 3000 \text{ }^\circ\text{C}$). Dahn et al. opisali tę strukturę modelem „spadających kart” („domku z kart”), sugerując obecność losowo rozmieszczonych małych warstw grafenu (domen grafitowych, o uporządkowaniu krótko zasięgowym składających się z 2 do 6 warstw), a także amorficznych regionów z defektami oraz nanoporów w strukturze.^[66] Znaczna część pojemności podczas sodowania jest otrzymywana w trakcie reakcji przy napięciu poniżej 0,2 V (vs. Na^+/Na), co umożliwia dostarczenie wysokiej gęstości energii. Synteza materiałów HC opiera się na reakcji pirolizy organicznych prekursorów, które mogą być otrzymane z odnawialnych materiałów z biomasy,^[67] dostępnych na

rynku polimerów,^[68] a nawet zużytych opon,^[69] co znacznie ogranicza koszt surowców. Jednak w zależności od użytych prekursorów oraz temperatury procesu właściwości produktów mogą się znacznie różnić. Jednocześnie materiały HC charakteryzują się niską wartością sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu (poniżej 80 %) oraz niestabilną warstwą SEI, ulegającą modyfikacji w trakcie cyklowania.^[70] Magazynowanie jonów Na^+ w materiałach typu HC jest możliwe na 3 sposoby: adsorpcja Na^+ na powierzchni oraz przy defektach, wypełnianie nanoporów oraz interkalacja pomiędzy warstwami grafenu. Równocześnie kształt krzywej rozładowania ogniwa $\text{Na}||\text{HC}$ można podzielić na dwa regiony: jednostajne nachylenie powyżej 0,1 V oraz plateau poniżej 0,1 V. Ze względu na nieuporządkowaną strukturę materiału oraz duże zróżnicowanie prekursorów dokładne zdefiniowanie mechanizmu jest skomplikowane. Początkowe badania przewidywały, że nachylony region na krzywej odpowiada interkalacji, a plateau – adsorpcji (Rys. 3.3a).^[71] Jednak dalsze badania z wykorzystaniem szerszego zakresu technik badawczych wskazywały odwrotny mechanizm: nachylony kształt krzywej odpowiada reakcji adsorpcji na powierzchni, natomiast plateau – reakcji interkalacji (Rys. 3.3b).^[72] Te dwa mechanizmy pracy zostały odpowiednio nazwane „interkalacji – adsorpcji” oraz „adsorpcji – interkalacji”. Jednak w dalszych badaniach Morikawa et al. zaproponowali, że na późnym etapie plateau ma miejsce wypełnianie porów, wobec czego najbardziej prawdopodobny jest trzyetapowy mechanizm „adsorpcja – interkalacja – wypełnianie porów”.^[70,73–75]



Rys. 3.3 Schemat magazynowania jonów Na^+ w materiale HC przy pomocy mechanizmu a) „interkalacji – adsorpcji” oraz b) „adsorpcji – interkalacji”.^[72]

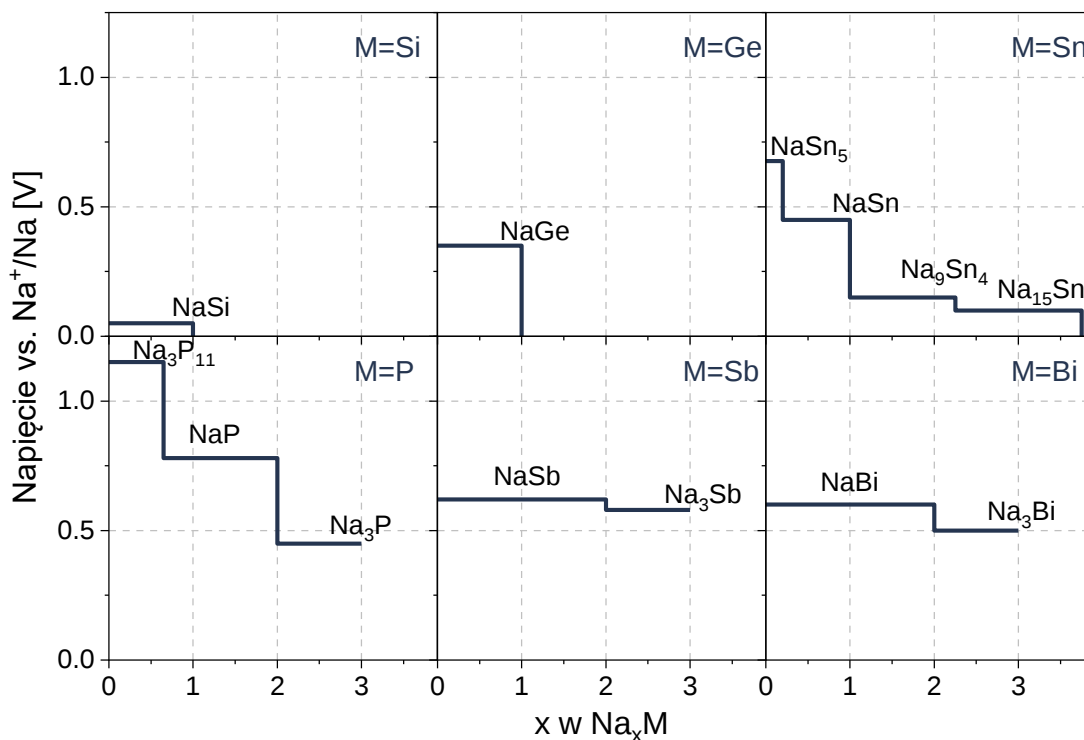
Wśród tlenków na bazie tytanu wyróżniane są m.in. TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ostatni o strukturze warstwowej wykazuje pojemność $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).^[48] Związki te pracują w oparciu o reakcję redoks pomiędzy Ti^{4+} oraz Ti^{3+} . Materiały anodowe na bazie

tlenków tytanu charakteryzują się małymi zmianami objętości, nietoksycznym charakterem, zdolnością pracy przy różnym obciążeniu prądowym oraz dobrą stabilnością pracy w trakcie cyklowania, ale równocześnie wysokim napięciem pracy oraz niską pojemnością, co znacznie utrudnia ich zastosowanie w ogniwach ze względu na niekorzystną gęstość energii.^[18,70]

Znacznie wyższą pojemnością niż przedstawione grupy charakteryzują się materiały pracujące w oparciu o mechanizm konwersji. Badania tego typu związków rozpoczęto w 2002 roku od NiCo_2O_4 , dla którego zaobserwowano, że w trakcie sodowania powstaje Ni, Co oraz Na_2O , dając pojemność niemal $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.^[76] Dalsze badania zaprowadziły do stworzenia całej grupy materiałów anodowych w tym głównie tlenków oraz chalcogenków metali przejściowych. Wśród tlenków uwagę przykuwają Fe_3O_4 oraz Fe_2O_3 ze względu na wysoką pojemność teoretyczną (sięgającą $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), niską cenę, nietoksyczność oraz wysoką zawartość surowców w skorupie ziemskiej. Natomiast wśród chalcogenków najbardziej obiecującymi związkami są siarczki. Charakteryzują się słabszym wiązaniem M–S niż M–O w tlenkach, co jest korzystne z kinetycznego punktu widzenia dla reakcji konwersji z jonami Na^+ . Ponadto odwracalność formowania się fazy Na_2S jest lepsza niż Na_2O (ze względu na wyższe przewodnictwo Na_2S). Wśród siarczków również związki żelaza są szeroko badane, FeS_2 charakteryzuje się pojemnością teoretyczną $894 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, a także CoS oraz MoS_2 o pojemności teoretycznej odpowiednio 589 oraz $668 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Pomimo wysokich pojemności, materiały pracujące w oparciu o reakcję konwersji borykają się z problemem utrudnionej odwracalności i wykazują dosyć szybki spadek pojemności w trakcie długiego cyklowania ze względu na duże zmiany zachodzące w strukturze. W celu złagodzenia tych problemów stosuje się techniki zmniejszenia rozmiaru cząstek oraz syntezy materiałów kompozytowych z węglem.^[18,48,52,70,77]

Trzecią grupę materiałów anodowych dla ogniw sodowych stanowią materiały pracujące w oparciu o mechanizm stopowania do której należą pierwiastki z 14. i 15. grupy układu okresowego. Charakteryzują się wysoką pojemnością teoretyczną (mogą magazynować spore ilości jonów Na^+ w swojej strukturze) przy względnie niskim napięciu. Teoretyczne krzywe napięcia (w odniesieniu do Na^+/Na) dla faz Na_xM (M: Si, Ge, Sn, P, Sb, Bi), obliczone przy wykorzystaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT, ang. *density functional theory*) zostały przedstawione na Rys. 3.4.^[78–80] Materiały z 14. grupy układu okresowego charakteryzują się niższym teoretycznym napięciem pracy niż

z grupy 15. Ponadto większość materiałów może zmagazynować więcej niż 1 mol jonów Na^+ na mol materiału anodowego. Reakcje stopowania przebiegają przez szereg zmian strukturalnych, w których wiązania są tworzone lub zrywane, i dopiero końcowe produkty określają pojemność teoretyczną oraz zmiany objętości (Tab. 3.1).^[18,32]



Rys. 3.4 Teoretyczne krzywe napięcia (w odniesieniu do Na^+/Na) dla faz Na_xM (M: Si, Ge, Sn, P, Sb, Bi), obliczone przy wykorzystaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT). Opracowanie na podstawie ^[78,79].

Tab. 3.1 Właściwości materiałów pracujących w oparciu o mechanizm stopowania.^[18,25,48,80–83]

Pierwiastek	Zasodowana faza ^c	Teoretyczna pojemność [mAh·g ⁻¹]	Zmiany objętościowe [%]	Zawartość w skorupie ziemskiej [%]
Si	NaSi / Na _{0,76} Si	954 / 725	114	28,2
Ge	NaGe / Na _{1,56} Ge	369 / 576	205	1,5 × 10 ⁻⁴
Sn	Na ₁₅ Sn ₄	847	420	2,3 × 10 ⁻⁴
P	Na ₃ P	2596	>300	9,3 × 10 ⁻²
Sb	Na ₃ Sb	660	390	2 × 10 ⁻⁵
Bi	Na ₃ Bi	385	250	8,5 × 10 ⁻⁷

^c Badania wykazały, że dla Na_xM (M: Si, Ge) możliwe jest utworzenie amorficznych faz o innej stechiometrii niż wyliczona przy wykorzystaniu DFT, tzn. Na_{0,75}Si oraz Na_{1,56}Ge. Zmiany objętościowe w tych dwóch przypadkach są opisane dla stopów Na_{0,76}Si oraz Na_{1,56}Ge.

Magazynowanie wysokiej liczby jonów w strukturze materiałów pracujących w oparciu o mechanizm stopowania powoduje bardzo duże zmiany objętości, które w konsekwencji prowadzą do pęknięć i pulweryzacji materiałów. Najbardziej obiecującymi materiałami z wymienionych w Tab. 3.1 są Sn oraz Sb ze względu na wysoką pojemność teoretyczną. W celu przeciwdziałania skutkom zmian objętości, badania nad tą grupą w dużej mierze skupiają się na modyfikacji morfologii oraz pokrywaniu węglem w celu buforowania naprężeń oraz tworzenia przewodzących „ścieżek”.^[18] Takie rozwiązania mają swoje wady m.in. zwiększona powierzchnia pomiędzy elektrolitem, a elektrodą może prowadzić do większej konsumpcji sodu oraz materiału aktywnego w reakcjach pobocznych z elektrolitem, a wprowadzenie węgla do materiału anodowego obniża gęstość energii ogniwa. Ze wszystkich dostępnych materiałów anodowych dla ogniw sodowych fosfor charakteryzuje się najwyższą pojemnością ze względu na swoją niską masę i możliwość formowania stopu Na_3P . Wyróżniane są trzy odmiany alotropowe: biały, czerwony oraz czarny, z których dwie ostatnie odmiany są badane pod kątem zastosowania jako materiały anodowe. Fosfor czarny charakteryzuje się lepszą stabilnością oraz przewodnictwem, co przekłada się na lepsze właściwości elektrochemiczne. Podejścia mające na celu złagodzenie zmian objętości występujących podczas sodowania fosforu ponownie skupiają się głównie wokół formowania kompozytów z węglem.^[18] W porównaniu do przedstawionych powyżej materiałów, bizmut nie przykuwa zbyt dużej uwagi badaczy, co jest konsekwencją niskich zasobów tego pierwiastka w skorupie ziemskiej. Si oraz Ge charakteryzują się najmniejszymi teoretycznymi zmianami objętości spośród materiałów pracujących w oparciu o mechanizm stopowania. Jednak badania wykazały, że zarówno krystaliczny Si, jak i krystaliczny Ge charakteryzują się wysoką barierą energetyczną dla jonów Na^+ , co skierowało badania w kierunku form amorficznych.^[80,84–86]

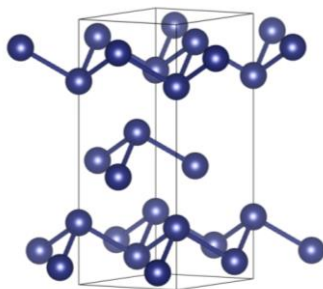
Połączenie materiałów pracujących w oparciu o mechanizm stopowania z innymi metalami lub metaloidami skutkuje zaprojektowaniem dwuskładnikowych stopów międzymetalicznych o nowych właściwościach fizykochemicznych. Większość badań skupia się nad związkami Sn-M oraz Sb-M, gdzie rolę M mogą pełnić zarówno pierwiastki nietworzące stopów z Na (np. Cu, Ni, Fe, Zn, Mo) lub tworzące stopy z Na (np. Sb, Sn, Bi). Nieaktywny metal po pierwszym procesie sodowania może utworzyć matrycę, która nie będzie brała udziału w procesie magazynowania jonów Na^+ , ale ograniczy zmiany objętości. Jeśli rolę M pełni pierwiastek, który magazynuje jony Na^+

w oparciu o mechanizm stopowania, to materiały te charakteryzują się zwiększoną pojemnością oraz dobrą stabilnością cyklowania. Mechanizm ich pracy polega na wielostopniowej reakcji stopowania najpierw z jednym, a następnie z drugim pierwiastkiem ze związku. Wśród metod otrzymywania materiałów z tej grupy popularne są techniki m.in. mielenia mechanicznego oraz osadzania warstw.^[80]

Ponadto należy wyróżnić materiały pracujące w oparciu o połączony mechanizm konwersji i stopowania, tworzące czwartą grupę materiałów anodowych dla ogniw sodowych. Charakteryzują się wieloetapowym procesem sodowania w którym najpierw zachodzi reakcja konwersji, prowadząca do utworzenia matrycy Na_nX (X: O, S, Se, P...) oraz nanocząstek pierwiastka z 14. lub 15. grupy układu okresowego. W kolejnym etapie następuje reakcja stopowania tych nanocząstek. Przykładami materiałów anodowych pracujących w oparciu o reakcję konwersji – stopowania są SnO_2 , SnS_2 , Sb_2O_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , GeP_3 . Mimo, że materiały te charakteryzują się bardzo wysokimi wartościami teoretycznej pojemności grawimetrycznej nie udało się otrzymać tych wartości eksperymentalnie ze względu na utrudnienia, jakimi są m.in. ogromne zmiany objętości, niska wartość ICE oraz niska odwracalność.^[48,87]

3.2.1. Materiały anodowe na bazie antymonu

Antymon, pierwiastek z 15. grupy układu okresowego, zaliczany do metaloidów, charakteryzuje się wysoką wartością całkowitej przewodności elektrycznej właściwej ($2,56 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) oraz warstwową strukturą krystaliczną (grupa przestrzenna 166, $R\bar{3}m$, Rys. 3.5) o przestrzeniach międzywarstwowych odpowiednio dużych do transportu jonów Na^+ .^[22,88]



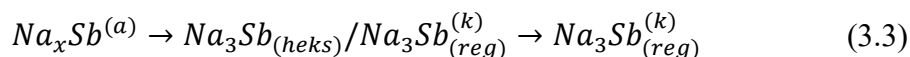
Rys. 3.5 Struktura krystaliczna Sb (grupa przestrzenna 166, $R\bar{3}m$).

Antymon w ogniwie sodowym pracuje w oparciu o mechanizm stopowania, formując stop Na_3Sb przy równoczesnych zmianach objętości równych 390 %, przy średnim napięciu pracy ok. 0,6 V. Pojemność teoretyczna materiału wynosi $660 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

Mimo wysokiej pojemności szerokie zastosowanie antymonu boryka się z problemami do jakich należy wysoka cena oraz niska zawartość w skorupie ziemskiej (0,00002 %).^[22,89–91]

Rozwój badań nad mechanizmem pracy antymonu jako materiału anodowego w ogniwach *Na-ion* nastąpił w 2012 roku głównie dzięki dwóm pracom jakie się wtedy ukazały. Autorzy pierwszej z nich założyli, zgodnie z obliczeniami DFT oraz diagramem fazowym, że proces sodowania antymonu jest dwuetapowy.^[92] Faza pośrednia pomiędzy początkową Sb i końcową Na₃Sb (o układzie heksagonalnym) to NaSb (o układzie jednoskośnym).^[79,93] W dalszych badaniach Darwiche et al. zasugerowali, że najpierw powstaje faza amorficzna Na_xSb, a następnie w materiale występuje mieszanina dwóch faz Na₃Sb o strukturze heksagonalnej (grupa przestrzenna 194, *P6₃/mmc*) oraz regularnej (grupa przestrzenna 225, *Fm $\bar{3}$ m*) przed uformowaniem się końcowej fazy, czyli Na₃Sb o strukturze heksagonalnej, co opisali Równaniami 3.2 oraz 3.3.^[20,94] Ponieważ faza Na₃Sb_(reg) nie jest stabilna w warunkach ciśnienia atmosferycznego, jej obecność sugeruje metastabilność faz pośrednich. Autorzy zasugerowali również, że podczas ładowania powstaje antymon o strukturze amorficznej (Równanie 3.4).^[20]

Rozładowanie:



Ładowanie:



gdzie:

^(k) – faza krystaliczna,

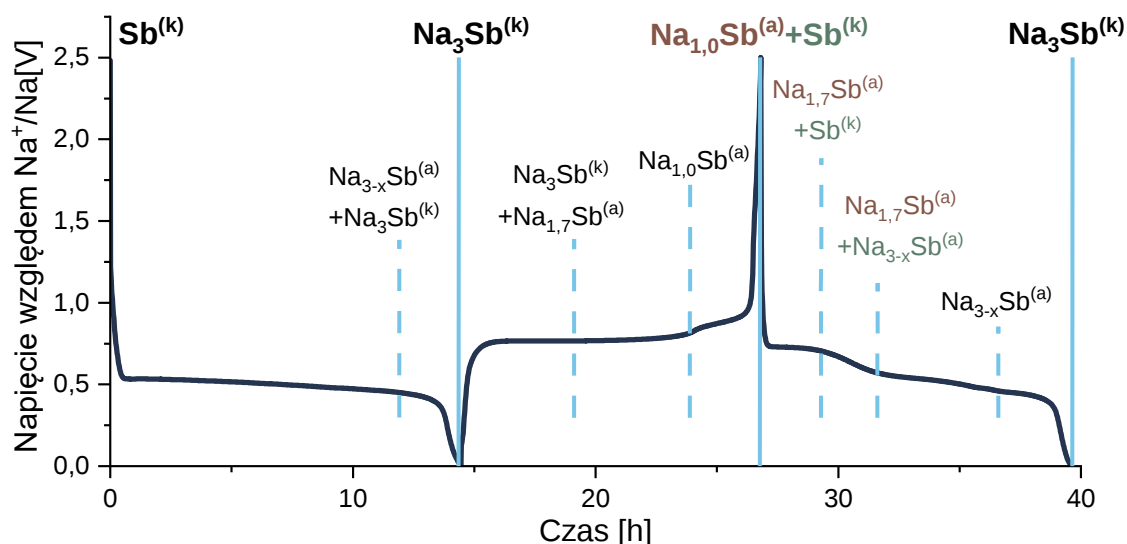
^(a) – faza amorficzna,

_(heks) – struktura heksagonalna,

_(reg) – struktura regularna.

Dalsze badania z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz funkcji dystrybucji par (PDF) pozwoliły na wyznaczenie dokładnego mechanizmu procesu sodowania i desodowania antymonu w trakcie dwóch

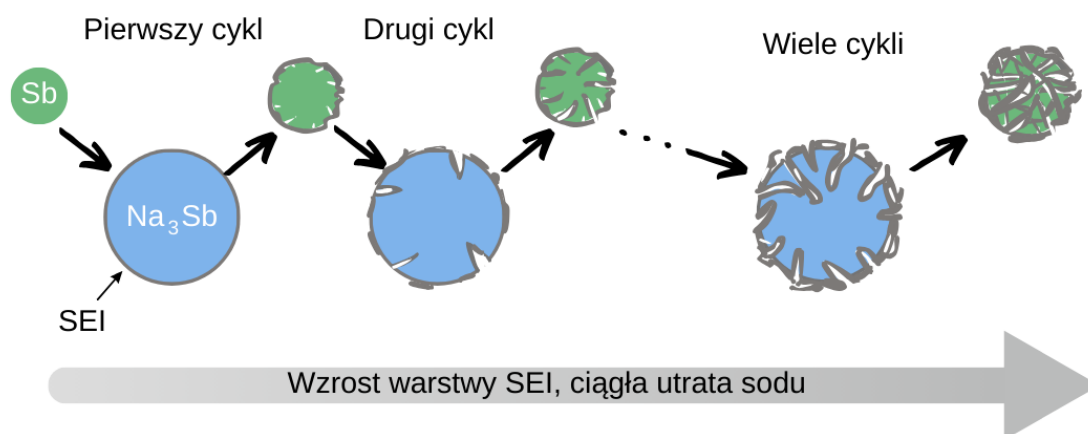
pierwszych cykli pracy, który przedstawiono na Rys. 3.6. Proces sodowania jest wieloetapowy, z uwzględnieniem faz pośrednich. Pierwsze rozładowanie, z amorficzną fazą pośrednią Na_{3-x}Sb ($0,4 < x < 0,5$), prowadzi do utworzenia krystalicznej fazy $\text{Na}_3\text{Sb}_{(\text{heks})}$ (bez obecności zaproponowanej wcześniej, pośredniej fazy $\text{Na}_3\text{Sb}_{(\text{reg})}$). Faza pośrednia Na_{3-x}Sb ma zbliżone uporządkowanie bliskiego zasięgu do fazy $\text{Na}_3\text{Sb}_{(\text{heks})}$, ale ze zmniejszonymi odległościami pomiędzy warstwami Sb, wynikającymi ze znacznej liczby wakancji Na. Następnie, w trakcie ładowania występują dwie fazy amorficzne $\text{Na}_{1,7}\text{Sb}$ oraz $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$. Pierwsza z nich charakteryzuje się obecnością wiązań Sb–Sb w swojej strukturze, a w drugiej zawartość sodu wskazuje na stechiometrię $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$, jednak faza ta jest wysoce nieuporządkowana i nie zaobserwowano zarówno oddziaływań Na–Na, jak i Na–Sb. Dalsze usuwanie sodu skutkuje utworzeniem krystalicznej fazy Sb. Na koniec procesu desodowania ok. 60 – 70 % antymonu pozostaje w postaci $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$. W trakcie drugiego rozładowania najpierw sodowana jest faza $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$ do $\text{Na}_{1,7}\text{Sb}$, a następnie zasodowaniu ulega krystaliczny Sb do fazy Na_{3-x}Sb . Formowanie się fazy Na_3Sb następuje dopiero po rozerwaniu wiązań Sb–Sb, dlatego poprzedza ją faza Na_{3-x}Sb . Dobra stabilność cyklowania może być konsekwencją współistnienia antymonu o amorficznej i krystalicznej strukturze. Amorficzny charakter faz pośrednich pozwala na złagodzenie naprężeń generowanych przez wielokrotne przejścia fazowe.^[95]



Rys. 3.6 Mechanizm procesu sodowania oraz desodowania antymonu podczas początkowych cykli pracy. Opracowanie na podstawie ^[95]. Litery w nawiasach oznaczają: (a) – faza amorficzna, (k) – faza krystaliczna, $0,4 < x < 0,5$. Kolorem brązowym i zielonym przedstawiono kolejne etapy sodowania faz $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$ oraz Sb.

Głównym problemem materiałów anodowych na bazie antymonu są duże zmiany objętości w trakcie pracy. W wyniku tych zmian podczas reakcji sodowania

i desodowania odkrywane są powierzchnie niepokryte dotychczas przez warstwę SEI (Rys. 3.7). Odbudowanie się warstwy SEI jest związane z konsumpcją jonów Na^+ , prowadząc do nieodwracalnej utraty pojemności. Ponadto, zmiany objętości skutkują pulweryzacją materiału co również skutkuje zmniejszeniem pojemności w ogniwie, poprzez np. oderwanie się materiału od kolektora prądowego. W celu zapobiegania utraty pojemności w trakcie cyklowania stosuje się trzy podejścia: zmniejszenie rozmiaru cząstek antymonu, wprowadzanie dodatków węglowych w celu przygotowania kompozytowych elektrod Sb/C oraz modyfikacja elektrolitu. Dwa pierwsze podejścia mają na celu głównie zmniejszenia występujących naprężeń mechanicznych, a trzecie opiera się na stabilności warstwy SEI.^[91]

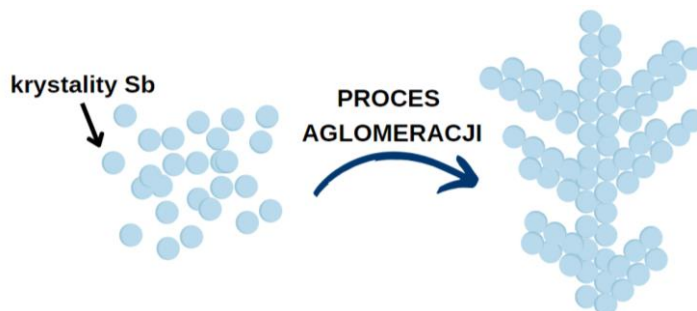


Rys. 3.7 Zmiany objętości oraz pulweryzacja mikrostruktury w trakcie procesów sodowania i desodowania antymonu. Opracowanie na podstawie ^[91].

Qian et al. wykazali, że dodatek węglanu fluoroetyleny (FEC) do elektrolitu na bazie estrów zatrzymuje wzrost oporu warstwy SEI w trakcie cyklowania.^[92] Pozytywny wpływ dodatku FEC dla stabilności pracy ogniw z anodą na bazie antymonu potwierdziły również kolejne prace.^[20] Badania przeprowadzone na metalicznym Sb w postaci proszku o mikrometrycznym rozmiarze ziaren, wykazały pojemność o wartości ok. $580 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ przez 160 cykli (ładowania i rozładowania prądem o wartości $110 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) przy zachowaniu sprawności kulombowskiej powyżej 98% w ogniwie z dodatkiem FEC. Analogiczne testy bez dodatku FEC wykazały spadek pojemności do $0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ po stu cyklach pracy.^[20]

Prace badawcze skupiające się wokół modyfikacji morfologii oraz zmniejszenia rozmiaru ziaren antymonu prezentują zarówno szeroki zakres stosowanych metod, jak i otrzymywanych morfologii. Zaletą antymonu jest możliwość formowania cząstek

w sposób anizotropowy (Rys. 3.8), gdzie tempo wzrostu nie jest równe we wszystkich kierunkach (jest to również cecha charakterystyczna dla wzrostu roślin). Ta zaleta została wykorzystana przy konstrukcji ogniw sodowych (a także litowych) poprzez zastosowanie antymonu o określonej morfologii. Znane są rozwiązania otrzymywania ziaren w kształcie liści paproci (metodą osadzania elektrochemicznego),^[96] liści cyprysu (reakcja strącania w temperaturze pokojowej),^[97] a także nanocząstek (synteza roztworu koloidalnego),^[98] oraz nanołańcuchów (metoda strącania).^[99]



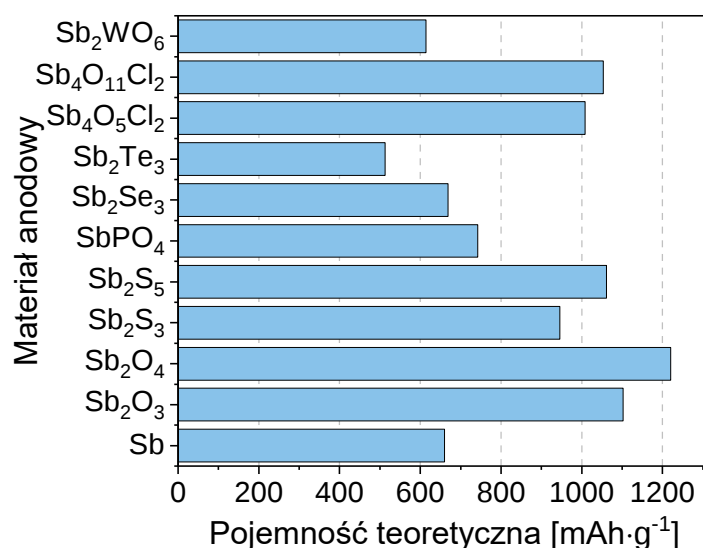
Rys. 3.8 Schemat procesu anizotropowego formowania Sb o morfologii liści cyprysu.
Opracowanie na podstawie ^[97].

Kompozyty z węglem charakteryzują się niższą wartością pojemności właściwej w porównaniu z elektrodami z czystego Sb. Jednak mniejsze naprężenia mechaniczne, obecne w materiałach kompozytowych, wpływają na polepszenie stabilności pracy. W literaturze można się spotkać głównie z dwoma metodami otrzymywania kompozytów tj. mielenie mechaniczne ^[91,92,100,101] oraz otrzymywanie włókien z wykorzystaniem metody elektroprzędzenia ^[102–104]. Do innych, mniej popularnych metod otrzymywania kompozytów należą: metoda strąceniowa (np. w obecności zredukowanego tlenku grafenu) ^[105] oraz metoda solwotermalna ^[106].

Próby zmniejszenia zmian objętościowych w antymonie zostały również podjęte poprzez zastosowanie stopów z innymi metalami lub materiałami pracującymi w oparciu o mechanizm stopowania. W przypadku stopów z nieaktywnym metalem o określonej morfologii obecność dodatkowego składnika oraz mikrostruktura mogą wspólnie zredukować zmiany objętości oraz agregację cząstek. Takie rozwiązanie pozytywnie wpływa na stabilność cyklowania, ale równocześnie obniża wartość pojemności grawimetrycznej, ze względu na obecność dodatkowego elementu w elektrodzie. Synergia dwóch podejść (modyfikacji morfologii oraz utworzenia stopu) została wykorzystana przy otrzymywaniu stopów NiSb o morfologii połączonych nanosfer ^[107] oraz stopów AlSb o morfologii koralowca i plastra miodu.^[108] Zamiana składnika, który

nie tworzy stopów z Na podczas sodowania na materiał pracujący w oparciu o mechanizm stopowania może zwiększyć pojemność właściwą elektrody, np. Sb-Sn.^[109] W 2019 roku Kalisvaart et al.^[110] przeanalizowali napylany film składający się ze stopu antymonu oraz krzemu. Uzyskane materiały o składach $\text{Si}_{0.07}\text{Sb}_{0.93}$ oraz $\text{Si}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}$ charakteryzowały się wyższą pojemnością oraz stabilnością niż czysty Sb. Zauważyli również, że dalszy wzrost zawartości krzemu w materiale miał negatywny wpływ na właściwości elektrochemiczne.

Nie tylko metaliczny antymon, ale również jego związki (m.in. tlenki i siarczki) mogą pracować jako materiały anodowe w ogniwach *Na-ion*. Na Rys. 3.9 zebrano wartości teoretycznej pojemności właściwej materiałów anodowych na bazie antymonu. Większość z przedstawionych materiałów charakteryzuje się wyższą pojemnością niż metaliczny antymon, co jest obiecujące pod kątem zastosowania materiału w ogniwie.



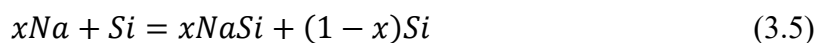
Rys. 3.9 Teoretyczna pojemność właściwa materiałów anodowych na bazie antymonu.^[111]

Na podstawie Rys. 3.9 można wyznaczyć 3 grupy charakteryzujące się pojemnością teoretyczną przekraczającą $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$: tlenki, siarczki oraz tlenochlorki. Niestety, podobnie jak w przypadku metalicznego antymonu, dla chalcogenków również występują problemy ze stabilnością cyklowania, które są rozwiązywane poprzez zastosowanie nanostruktur lub kompozytów z węglem.^[89,111] Badanie tlenochlorków zostało rozpoczęte od analizy wprowadzania jonów Li^+ do związków MOCl ($\text{M}=\text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}$) przez Whittinghama.^[40] Prace nad procesem sodowania związków typu SbOCl rozpoczęto od kompozytu $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$.^[112] Lakshmi et al. otrzymali czysty $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ o mikrostrukturze w kształcie kwiatu, pracujący w oparciu o reakcję konwersji – stopowania. Wysoka, początkowa wartość pojemności rozładowania wynosząca

830 mAh·g⁻¹ jest nieodwracalna i po pięćdziesięciu cyklach pracy pojemność ogniwa spada do 314 mAh·g⁻¹. Spowodowane jest to dużymi zmianami objętości, formowaniem warstwy SEI, a także powolną kinetyką procesów sodowania i desodowania. Poprzez modyfikację materiału i zakotwiczenie Sb₄O₅Cl₂ na matrycy aerożelowej z grafenu otrzymali sieć pozwalającą na ułatwiony transport ładunku oraz buforowanie zmian objętościowych.^[113]

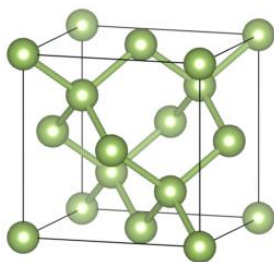
3.2.2. Materiały anodowe na bazie krzemu

Jednym z częściej analizowanych materiałów anodowych dla ogniw litowych jest krzem ze względu na wysoką grawimetryczną pojemność teoretyczną (4200 mAh·g⁻¹) podczas tworzenia fazy Li_{4,4}Si.^[114,115] Do jego zalet należą także: wysoka zawartość w skorupie ziemskiej, przyjazność dla środowiska, niska cena i wysokie wydobycie (7,2 × 10⁶ ton rocznie).^[32] Ze względu na wiele analogii łączących ogniwa litowe i sodowe rozpoczęto badania nad zastosowaniem krzemu w ogniwach *Na-ion*. Pomimo, że teoretyczna pojemność krzemu w ogniwach sodowych wynosi 954 mAh·g⁻¹ przy utworzeniu fazy NaSi (co wynika z teoretycznej krzywej napięcia, Rys. 3.4, str. 51) to początkowe prace eksperymentalne sugerowały, że jest on nieaktywny względem sodu, a pojemność w ogniwie pochodzi od dodatku węglowego oraz rozkładu elektrolitu.^[116,117] Dalsze obliczenia teoretyczne wykazały, że krystaliczny Si (k-Si) nie pracuje, ale równocześnie 1 mol amorficznego Si (a-Si) może przyjąć maksymalnie 0,76 mol Na, tworząc fazę Na_{0,76}Si i dostarczając pojemność 725 mAh·g⁻¹.^[84] Mimo wysokiej pojemności teoretycznej, niskiego napięcia pracy (względem Na⁺/Na) oraz małych zmian objętości (w porównaniu do innych materiałów pracujących w oparciu o mechanizm stopowania) mało prac dotyczących ogniw sodowych jest skupionych wokół tego pierwiastka również ze względu na zachodzącą pulweryzację i niskie przewodnictwo elektryczne Si (2,52 × 10⁻⁴ S·m⁻¹).^[25,89] W 2016 roku Xu et al. wykazali aktywność obu faz, zarówno k-Si jak i a-Si oraz zaobserwowali różnice w wartości napięcia pomiędzy reakcjami sodowania poszczególnych faz. Sodowanie k-Si zachodzi przy napięciu ok. 0,04 V vs. Na/Na⁺, a desodowania ok. 0,08 V. Natomiast dla a-Si analogiczne reakcje są obserwowane w wyższym zakresie napięcia. Zaproponowany przez autorów mechanizm sodowania i desodowania zakłada współistnienie dwóch faz zarówno podczas sodowania jak i desodowania (Równania 3.5 oraz 3.6).^[81]



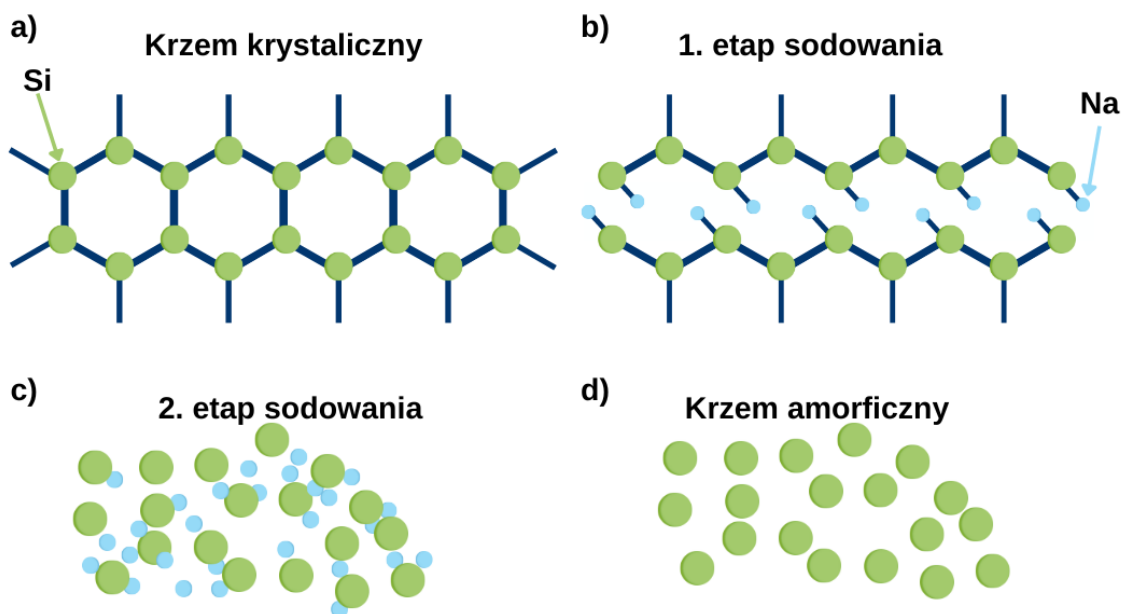
$$NaSi = Na_{(1-x)}Si + xNa \quad x \leq 1 \quad (3.6)$$

Krystaliczny charakter krzemu (grupa przestrzenna 227, $Fd\bar{3}m$, Rys. 3.10) spowalnia kinetykę dyfuzji jonów Na^+ . Energia wiązania Li w krzemie ma wartość ujemną (korzystną) i wynosi -1,41 eV. Natomiast energia wiązania Na jest dodatnia (niekorzystna) i wynosi +0,60 eV.^[118] Tak znacząca różnica w energii wiązania jest konsekwencją znacznych naprężeń związanych z wprowadzeniem sodu do struktury.



Rys. 3.10 Struktura krystaliczna k-Si (grupa przestrzenna 227, $Fd\bar{3}m$).

Ze względu na większy promień atomu Na (względem Li), wprowadzenie go do struktury krzemu powoduje znacznie większe przesunięcie sąsiednich atomów krzemu.^[118] Ponadto, powodem utrudnionego procesu magazynowania energii jest zbyt wysoka bariera energetyczna, którą mają do pokonania jony Na^+ w trakcie procesu sodowania, która wynosi 1,14 eV oraz 0,61 eV dla jonów Na^+ oraz Li^+ , odpowiednio.^[119] Zmniejszenie bariery aktywacyjnej i ułatwienie dyfuzji jonów Na^+ jest możliwe poprzez zwiększenie odległości międzyatomowych, co występuje w nieuporządkowanej strukturze a-Si.^[120] Dodatkowo, w przeciwieństwie do k-Si, w a-Si większość atomów krzemu nie jest związana z 4 innymi atomami, tylko występują dostępne wiązania do których z łatwością dołączają atomy sodu, zwiększając pojemność.^[121] Zhang et al. wykazali, że w trakcie procesu sodowania k-Si przechodzi transformację do a-Si (podobnie do procesu litowania), co przedstawiono na Rys. 3.11.^[122,123] W trakcie procesu sodowania k-Si następuje zerwanie wiązań Si-Si występujących w strukturze krystalicznej (Rys. 3.11 a oraz Rys. 3.11 b). Dalsze zerwanie wiązań Si-Si oraz wprowadzenie atomów sodu prowadzi do otrzymania amorficznego stopu Na-Si (Rys. 3.11 c). Po procesie desodowania krzem pozostaje w fazie amorficznej (Rys. 3.11 d). Taka przemiana fazowa prowadzi jednak do zwiększenia objętości anody, ze względu na większe odległości między atomami w nieuporządkowanej strukturze, prowadząc w konsekwencji do pulweryzacji i zmniejszenia przewodnictwa.^[122]



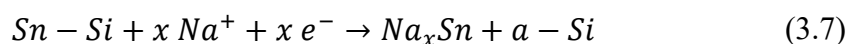
Rys. 3.11 Schemat zmian zachodzących w trakcie procesu sodowania krystalicznego krzemu.
Opracowanie na podstawie ^[122].

Dotychczasowe badania krzemu skupiają się głównie na modyfikacji morfologii przy zachowaniu wysokiej zawartości fazy amorficznej. Metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej Xu et al. otrzymali nanocząstki krzemu zebrane w większe grupy (klastry) o morfologii drzewa, co pozwoliło na stabilną, odwracalną pracę. Pojemność materiału anodowego podczas setnego ładowania prądem o wartości $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ wynosiła $248 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. ^[81] Zaprojektowanie gąbczastej morfologii a-Si pozwoliło na uzyskanie pojemności $176 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ w setnym cyklu pracy pod obciążeniem o wartości $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. ^[124] Wśród innych modyfikacji można wyróżnić nanomateriały zawierające zarówno a-Si oraz k-Si. Materiał o morfologii nanomembrany charakteryzuje się stosunkowo niskimi zmianami objętości (41 %), a równocześnie stabilną pracą i otrzymanie pojemności rozładowania $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ po 2000 cyklach pracy prądem o wartości $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. ^[121] Nanowłókna (o średnicy 40 nm) składające się z amorficznego krzemu na powierzchni oraz rdzenia z krzemu krystalicznego dostarczyły odwracalną pojemności ok. $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (w setnym cyklu pracy pod obciążeniem o wartości $72,5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). ^[125]

W celu zwiększenia stabilności struktury oraz przewodności k-Si przeprowadzono również badania mające na celu utworzenie kompozytów z węglem. Morfologia nanowłókien Si/C połączonych w matrycę (otrzymanych metodą elektroprzędzenia) pozwoliła na utrzymanie pojemności rozładowania po 2000 cyklach pracy pod wysokim obciążeniem o wartości $5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ na poziomie 75 % (wartości ok. $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). ^[122]

Kompozyt Si/C, otrzymany metodą mielenia mechanicznego (w stosunku wagowym Si:C – 6:3) dostarczył pojemności rozładowania $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ w setnym cyklu ładowania i rozładowania prądem o wartości $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.^[126] Innym rozwiązaniem jest zastosowanie cienkich warstw z Si, osadzonych na grafenie. Modyfikacja pozwoliła na otrzymanie odwracalnej pojemności $240 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ w 100 cyklu ładowania i rozładowania prądem o wartości $72,5 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.^[127]

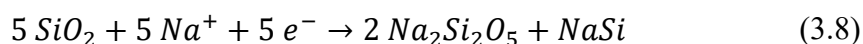
Inne modyfikacje, mające na celu zwiększenie pojemności oraz przyspieszenie dyfuzji, opierają się na połączeniu a-Si z innymi materiałami pracującymi w oparciu o reakcję stopowania np. Sn lub Ge. Zgodnie z obliczeniami DFT dla Na-Sn oraz Na-Si (Rys. 3.4) proces sodowania Sn powinien nastąpić jako pierwszy, a następnie po nim, proces sodowania Si. Dodatek cyny może ułatwić dostęp jonów sodu do a-Si. Ponadto proces sodowania cyny w kompozycie Sn-Si powoduje utworzenie dodatkowych domen a-Si, zgodnie z Równaniem 3.7.^[128]



Lim et al. poprzez mielenie mechaniczne otrzymali kompozyt Si-Sn, o odwracalnej pojemności $161 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ w czwartym cyklu ładowania i rozładowania prądem o wartości $36,25 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.^[128] Inne rozwiązanie zastosowali Yue et al., którzy otrzymali matrycę z nanorurek o strukturze krzemowego rdzenia, warstwy buforowej zbudowanej z Ti/TiN oraz warstwy zewnętrznej z germanu, pozwoliło na dostarczenie pojemności $390 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ po 200 cyklach pracy pod obciążeniem o wartości $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.^[129]

Powyższe modyfikacje również nie umożliwiły wykorzystania pojemności teoretycznej krzemu w pełni. W związku z tym rozpoczęto poszukiwania innych materiałów anodowych na bazie krzemu. Wśród nich uwagę przykuły podtlenki krzemu o wzorze ogólnym SiO_x , gdzie $0 < x < 2$, które znalazły już zastosowanie dla ogniwi *Li-ion* (SiO_x wykazuje się relatywnie małymi zmianami objętości w porównaniu do czystego Si oraz umożliwia formowanie się faz Li_2O oraz krzemianów litu).^[130–132] Występują dwa modele do opisu związków typu SiO_x . Pierwszy z nich mówi, że dwa typy wiązań Si–Si oraz Si–O są losowo rozmieszczone w ciągłej sieci jednofazowego materiału SiO (model losowych wiązań). Drugi model, który został potwierdzony eksperymentalnie, zakłada, że jest to mieszanina wielofazowa składająca się z małych domen Si oraz SiO_2 (model losowej mieszaniny).^[132]

Badania nad związkami typu SiO_x jako materiałami anodowymi dla ogniw sodowych nie wykazały znacznej poprawy pojemności grawimetrycznej materiału. Materiał anodowy na bazie zmielonego SiO po stu cyklach ładowania i rozładowania prądem o wartości $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ma pojemność $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Jednak przy założeniu, że tylko faza Si w tej mieszaninie magazynuje jony sodu, to początkowa pojemność jest zbliżona do teoretycznej wartości otrzymywanej przez sodowanie fazy Si do $\text{Na}_{0.76}\text{Si}$.^[133] Autorzy zasugerowali, że drobne cząstki Si, rozproszone w trójwymiarowej matrycy zawierającej tetraedry SiO_4 , charakteryzują się wyższą aktywnością i łatwiej tworzą stop NaSi , niż materiał jednofazowy Si.^[133] Lim et al. w swojej pracy wykazali znacznie niższe pojemności materiału typu SiO o wartości $74 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (przy ładowaniu i rozładowaniu prądem o wartości $36,25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$). Jednak przy podobnym założeniu jak autorzy poprzedniej pracy (jeśli tylko Si pracuje), to pojemności ogniwa wynosiła $233 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Si}}^{-1}$.^[128] Dalsze modyfikacje materiałów pozwoliły wyciągnąć wniosek o pozytywnym wpływie dodatku Sn do SiO_x , umożliwiającym otrzymanie pojemności rozładowania o wartości $340 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ w setnym cyklu ładowania i rozładowania prądem o wartości $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Ponadto wykazali aktywność fazy SiO_2 , co potwierdzili obecnością fazy $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ w zasodowanym materiale zgodnie z Równaniem 3.8.^[134]



Dodatkowo, wykazali, że elektroda składająca się tylko z SiO_2 na podłożu miedzianym dostarczyła odwracalną pojemność $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ po dziesięciu cyklach pracy pod obciążeniem prądowym $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.^[134]

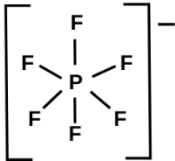
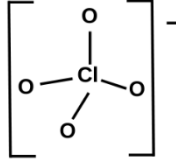
Warto dodać, że wśród związków na bazie krzemu rozważane były również polisilan (Si_6H_6), siloksan oraz silicen (alotropowa odmiana krzemu, pojedyncza warstwa, analogiczna do grafenu). Obliczenia teoretyczne przewidują możliwość magazynowania jonów Na^+ ze względu na znacznie niższą barierę energetyczną dla ich dyfuzji, wynoszącą w przypadku polisilanu - $0,41 \text{ eV}$,^[118] a silocenu - $0,16 \text{ eV}$.^[135] Dodatkowo, obliczenia teoretyczne wykazały, że wbudowywanie sodu w warstwowe polisilany oraz silicen jest egzotermiczne z ujemną wartością (korzystną) energii wiązania, wynoszącą odpowiednio - $0,57$ oraz - $0,32 \text{ eV}$, odpowiednio.^[118] Natomiast badania eksperymentalne dla siloksanu wykazały odwracalną pojemność o wartości $311 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.^[136]

3.3. Elektrolity

Elektrolit w ogniwach sodowych powinien posiadać wysokie przewodnictwo jonowe oraz znikome przewodnictwo elektronowe, mieć szerokie okno stabilności, być stabilny termicznie (o temperaturze topnienia i wrzenia poza zasięgiem pracy ogniwa), a także charakteryzować się niską ceną i małą toksycznością, oraz mało skomplikowanym procesem wytwarzania. ^[137,138]

Elektrolity dla ogniw sodowych można podzielić na elektrolity organiczne, elektrolity wodne, ciecze jonowe, stałe elektrolity polimerowe oraz stałe elektrolity nieorganiczne. Spośród tych grup najczęściej stosowanymi są elektrolity organiczne (elektrolity konwencjonalne) składające się z soli sodu rozpuszczonej w rozpuszczalnikach organicznych, w szczególności rozpuszczalnikach na bazie estrów i eterów. Swoją popularność zyskały głównie dzięki stosunkowo wysokiemu przewodnictwu jonowemu oraz dobrej zwilżalności.^[137] Stosowana sól sodowa powinna posiadać zdolność do całkowitego rozpuszczania i dysocjacji w rozpuszczalniku. W efekcie jony (w szczególności Na⁺) w elektrolicie powinny poruszać się bez barier energetycznych i kinetycznych. Dodatkowe wymagania dla soli to szeroka stabilność elektrochemiczna oraz obojętność chemiczna względem pozostałych elementów ogniwa.^[137] Najpopularniejszymi stosowanymi obecnie solami są NaPF₆ oraz NaClO₄ (ich właściwości porównano w Tab. 3.2).

Tab. 3.2 Właściwości soli stosowanych dla elektrolitów w ogniwach sodowych.^[137,139,140]

Sól	NaPF ₆	NaClO ₄
Temperatura rozkładu [°C]	302	472
Przewodnictwo jonowe w 25 °C w 1 M roztworze PC [mS·cm ⁻¹]	7,98	6,4
Różnica pomiędzy poziomami HOMO i LUMO [eV]	8,2	5,8
Struktura anionu		

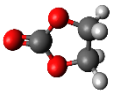
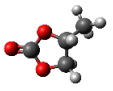
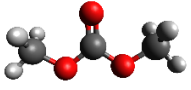
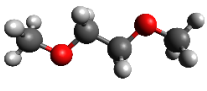
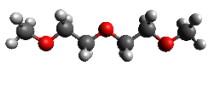
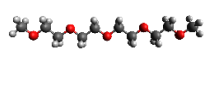
Sól NaClO_4 posiada wyższą stabilnością termiczną (a także niższą ceną), jednak posiada silną zdolność utleniania i jest podatna na eksplozję w stanie suchym, co utrudnia jej stosowanie na skalę komercyjną. Natomiast sól NaPF_6 , charakteryzująca się zbliżonym procesem syntezy do syntezy LiPF_6 (co ułatwia proces komercjalizacji), jest wrażliwa na obecność wody i może wyprodukować wysoko korodujący kwas HF .^[137,140] Inną grupę soli stosowanych w elektrolitach dla ogniw sodowych tworzą sole zawierające grupy anionowe: FSI (anion bis(fluorosulfonylo)imidkowy) lub TFSI (anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy), charakteryzujące się wysoką stabilnością termiczną oraz nietoksycznym charakterem. Jednak, aniony te działają korozyjnie na kolektor prądowy wykonany z folii aluminiowej.^[140]

Rozpuszczalnik w elektrolitach organicznych powinien być polarny, posiadać wysoką wartość stałej dielektrycznej, wykazywać niską lepkość (aby umożliwić dobrą mobilność jonów), być obojętnym wobec powierzchni elektrod oraz posiadać ciekły stan skupienia w dużym zakresie temperatury. Ze względu na szerokie wymagania ciężko znaleźć idealny rozpuszczalnik. Dlatego stosuje się mieszaninę kilku, najczęściej dwóch, rozpuszczalników w odpowiedniej proporcji w celu uzyskania odpowiednich właściwości. Najczęściej stosowane są rozpuszczalniki na bazie estrów i eterów (wymienione w Tab. 3.3).

Wśród rozpuszczalników na bazie estrów wyróżniamy te, których struktura jest pierścieniowa (np. węglan etylenu, węglan propylenu) oraz te o łańcuchu liniowym (np. węglan dietylu, węglan dimetylu). Rozpuszczalniki na bazie estrów zyskały popularność wśród elektrolitów ze względu na wysokie przewodnictwo jonowe oraz możliwość formowania stabilnej warstwy SEI na materiałach węglowych.^[138,141] Jednak, jak zauważono w trakcie badań nad grafitem jako materiałem anodowym dla ogniw *Na-ion*, rozpuszczalnik ma kluczowy wpływ na pracę ogniwa (Rys. 3.2). Rozpuszczalniki na bazie eterów charakteryzują się znacznie niższą wartością stałej dielektrycznej niż węglany pierścieniowe, ale wyższą niż węglany łańcuchowe. Równocześnie posiadają niski poziom HOMO co w konsekwencji daje niestabilność przy wysokim napięciu pracy ogniwa (powyżej 4 V) i z tego powodu ich zastosowanie nie jest tak powszechne jak rozpuszczalników na bazie estrów.^[138,141] Elektrolity z rozpuszczalnikami na bazie eterów są w szczególności dobierane do ogniw z anodą z metalicznego sodu ze względu na następujące zalety: zwiększenie zwilżalności elektrody, konstrukcja efektywnej, stabilnej

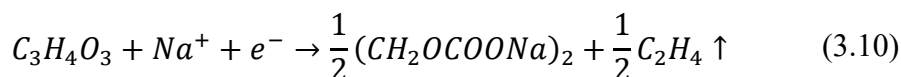
warstwy SEI, umożliwienie uzyskanie wyższej wartości sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu i polepszenie kinetyki reakcji.^[138,142]

Tab. 3.3 Właściwości rozpuszczalników organicznych stosowanych w elektrolitach.^[50,138,141,143]

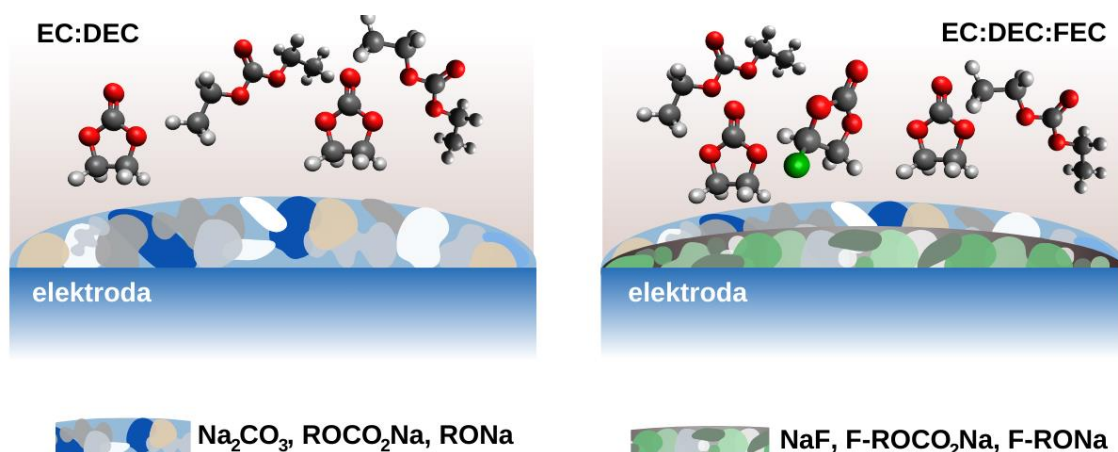
Rozpuszczalnik	Wzór cząsteczkowy	Wzór strukturalny	Temperatura [°C]			Stała di- elektryczna w 25 °C [F·m ⁻¹]
			topnienia	wrzenia	zapłonu	
Węglan etylenu (EC)	C ₃ H ₄ O ₃		36	248	160	89,8
Węglan propylenu (PC)	C ₄ H ₆ O ₃		-48	242	132	64,9
Węglan dietylu (DEC)	C ₅ H ₁₀ O ₂		-74	126	31	2,8
Węglan dimetylu (DMC)	C ₃ H ₆ O ₃		4	91	18	3,1
Eter dimetylowy glikolu etylenowego (DME)	C ₄ H ₁₀ O ₂		-58	84	7	7,3
Eter dimetylowy glikolu dietylenowego (DEGDME, diglyme)	C ₆ H ₁₄ O ₃		-64	162	57	7,2
Eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego (TEGDME, tetraglyme)	C ₁₀ H ₂₂ O ₅		-30	275	140	7,7

Poprzez stosowanie dodatków do elektrolitów (zazwyczaj w ilości < 5 % wagowo lub objętościowo) można poprawić właściwości elektrolitu oraz zoptymalizować pracę ogniwa. Poprzez modyfikację składu warstwy SEI dodatki mogą zmniejszać

nieodwracalne straty pojemności oraz umożliwić większą liczbę cykli pracy.^[144] Rolą dodatków może być również ochrona przed przeładowaniem lub ochrona właściwości objętościowych.^[137] Najpopularniejszym, stosowanym obecnie dodatkiem do rozpuszczalników na bazie estrów jest węglan fluoroetylenu (FEC), który umożliwia uzyskanie stabilnej warstwy SEI, a w efekcie stabilnie pracującego ogniwa.^[92,145] W trakcie pracy ogniwa, na powierzchni elektrody najpierw rozkłada się FEC, posiadający poziom Fermiego poniżej poziomu LUMO rozpuszczalnika EC,^[146] tworząc gęstą i cienką powłokę pasywną, zawierającą fluor (warstwa wzbogacona nieorganicznie), a następnie rozkłada się EC oraz DEC, formując w efekcie podwójną warstwę SEI (Rys. 3.12).^[144] Rozkład FEC oraz EC w obecności jonów Na^+ następuje zgodnie z Równaniami 3.9 oraz 3.10, odpowiednio.^[146]



Pierwsza warstwa, zawierająca fluor charakteryzuje się niższym oporem. Zarówno dekompozycja FEC jak i EC jest związana z „otwarcie” pierścienia w strukturze, a bariera energetyczna wymagana do zerwania wiązań w pierścieniu FEC jest niższa niż dla EC.^[147]



Rys. 3.12 Schemat formowania się warstwy SEI w elektrolicie z rozpuszczalnikami EC:DEC bez dodatku oraz z dodatkiem FEC. R – grupy alkilowe. Opracowanie na podstawie ^[144].

W przypadku dodatku FEC do węglanu propylenu (PC) umożliwia on odwracalne rozpuszczanie metalicznego sodu poprzez tłumienie reakcji ubocznych pomiędzy sodem metalicznym, a roztworem PC zawierającym sole sodu.^[145] Pozytywny wpływ dodatku FEC do elektrolitu jest obserwowany w szczególności dla materiałów pracujących w oparciu o reakcję konwersji lub stopowania.^[50] Tuż po całkowitym zużyciu dodatku

FEC zaobserwowano proces nagłej degradacji ogniwa. Podobny proces był także zaobserwowany dla anody Si-C w ogniwach litowych.^[148,149]

Elektrolity wodne składają się z soli rozpuszczonej w wodzie. Rozpuszczalnik charakteryzuje się wysokim przewodnictwem jonowym. Elektrolity te są bezpieczne dla środowiska oraz tańsze od rozpuszczalników organicznych, jednak mogą pracować tylko w zakresie napięcia do 1,23 V – powyżej tej wartości następuje ich rozkład.^[150]

Elektrolity na bazie cieczy jonowych składają się z kationowych związków organicznych i anionowych związków organicznych lub nieorganicznych, które znajdują się w ciekłym stanie skupienia w temperaturze pokojowej. Charakteryzują się niską prężnością par, wysoką temperaturą wrzenia, szerokim oknem elektrochemicznym, dobrą stabilnością termiczną, bezpieczeństwem użytkowania (w porównaniu do elektrolitów konwencjonalnych) oraz dobrą żywotnością. Jednak ze względu na wysoką lepkość i odpowiadającą jej niską wartość przewodnictwa jonowego ich zastosowanie jest utrudnione.^[151]

Problemem wszystkich elektrolitów ciekłych jest możliwość wystąpienia zwarcia, spowodowanego wzrostem dendrytów i przebiciem separatora. Dodatkowo, stosowanie łatwopalnych i lotnych cieczy zmniejsza poziom bezpieczeństwa użytkowania ogniw. Rozwiązaniem mogą być elektrolity stałe, które nie tylko znacznie zwiększają bezpieczeństwo, ale także posiadają szerokie okno elektrochemiczne, wysoką stabilność termiczną i dużą żywotność.^[152] Wyróżniane są elektrolity stałe polimerowe oraz nieorganiczne.^[151] Stałe elektrolity polimerowe można podzielić na elektrolity żelowe (wyższe przewodnictwo jonowe) oraz bezropuszczalnikowe (ze względu na lepsze właściwości mechaniczne może być przygotowywany w postaci membrany bez dodatkowego nośnika, ale charakteryzuje się gorszym przewodnictwem). W elektrolicie żelowym transport jonów zachodzi poprzez mechanizm zbliżony do elektrolitów ciekłych, a w stałym elektrolicie bezropuszczalnikowym jony Na^+ są rozpuszczone w polimerowym nośniku i transportowane wraz z nim.

Stałe elektrolity nieorganiczne (ceramiczne lub szklano-ceramiczne) składają się z lokalnej struktury – tzw. szkieletu oraz mobilnych jonów. Transport jonów zachodzi poprzez ruch defektów punktowych, zatem przewodnictwo jonowe uzależnione jest od liczby mobilnych jonów i wakancji oraz miejsc dostępnych dla *hopping'u*. Wyróżniane są stałe elektrolity nieorganiczne na bazie siarczków (do ich zalet należy niska

temperatura procesu syntezy oraz dobre przewodnictwo) oraz tlenków (posiadają doskonałą stabilność chemiczną w otoczeniu powietrza). Poprzez wprowadzenie do polimerowych nośników aktywnych wypełniaczy ceramicznych (np. NASICON) można utworzyć kompozytowe stałe elektrolity ceramiczno-polimerowe, które pozwalają na uzyskanie zwiększonego przewodnictwa jonowego, dobrych właściwości mechanicznych oraz wysokiej stabilności chemicznej i termicznej.^[153]

3.4. Pozostałe elementy ogniwa

Elementem pozwalającym na osadzenie elektrody na kolektorze prądowym jest spoiwo (ang. *binder*), którego masa zazwyczaj wynosi 5 – 10 % masy elektrody.^[50] Najpopularniejszym spoiwem jest poli(fluorek winylidenu) (PVDF) ze względu na dobrą stabilność chemiczną i elektrochemiczną. Jednak produkcja elektrod z wykorzystaniem PVDF wiąże się z wysokim kosztem oraz toksycznością, ze względu na stosowany rozpuszczalnik, jakim jest N-metylo-2-pirolidon (NMP). Alternatywnym rozwiązaniem, w szczególności dla materiałów anodowych, pracujących w oparciu o mechanizm konwersji oraz stopowania jest karboksymetyloceluloza (CMC) oraz karboksymetyloceluloza sodu (Na-CMC). Spoiwa te są tanie, przyjazne dla środowiska oraz umożliwiają preparatykę elektrody w środowisku wodnym. Dla materiałów pracujących w oparciu o mechanizm stopowania zwiększa się zawartość spoiwa w elektrodzie, w celu przeciwdziałania pulweryzacji materiału elektrodowego. Zmiany objętości w materiale anodowym powodują również naprężenia spoiwa. Jeśli spoiwo jest za słabe by kontrolować rozrost cząstek, mogą one utracić kontakt z kolektorem prądowym. Natomiast, zbyt mocne spoiwo ograniczy rozrost cząstek prowadząc do powstania pęknięć i niepełnego procesu stopowania.^[18,50] Pozytywny wpływ zastąpienia PVDF przez CMC w ogniwie z anodą Sb został potwierdzony eksperymentalnie.^[154] Można wyróżnić również inne rodzaje spoiw m.in. chitosan (polisacharyd pochodzący z pancerzy skorupiaków),^[155,156] alginian sodu (polisacharyd pozyskiwany z alg)^[157] oraz kwas poliakrylowy (PAA).

Kluczową rolę w ogniwie pełnią separatory, które wpływają na opór wewnętrzny ogniwa, a w konsekwencji na jego stabilność cyklowania, pojemność oraz bezpieczeństwo użytkowania. Separatory dostępne komercyjnie to głównie polimery (poliolefiny, np. Celgard®) charakteryzujące się niską ceną, dobrymi właściwościami mechanicznymi i doskonałą stabilnością chemiczną. Jednak ze względu na problemy ze zwilżalnością, stabilnością termiczną oraz bezpieczeństwem rozważane są też inne

materiały. Alternatywą, wykorzystywaną w skali laboratoryjnej dla ogniów sodowych, jest włókno szklane (np. Whatman®). Ten rodzaj separatora charakteryzuje się wysoką porowatością, doskonałą stabilnością termiczną oraz wysokim przewodnictwem jonowym. Jednak duża grubość oraz ubogie właściwości mechaniczne ograniczają wykorzystanie tego rodzaju separatorów na skalę komercyjną.^[158]

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Metodyka badań

Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki badań oraz ich analiza odnoszą się do właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych oraz elektrochemicznych analizowanych materiałów. Poniższy rozdział, dotyczący metodyki badań został podzielony na 4 podrozdziały: otrzymywanie materiałów, pomiary właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych, pomiary właściwości elektrochemicznych oraz pomiary *operando* (przeprowadzone w trakcie ładowania lub rozładowania ogniwa).

Przedstawione w niniejszej rozprawie wykresy zostały przygotowane z wykorzystaniem oprogramowania OriginLab 2021b.^[159] Do przygotowania schematów oraz rysunków wykorzystano oprogramowania Canva^[160] oraz Inkscape^[161]. Przedstawione w poniższej pracy struktury narysowano przy wykorzystaniu oprogramowania VESTA.^[162] Wzory strukturalne przygotowano z wykorzystaniem oprogramowania Avogadro.^[163,164]

4.1. Otrzymywanie materiałów

W trakcie badań posłużono się zarówno materiałami dostępnymi komercyjnie jak i otrzymano materiały w laboratorium. Wykorzystano dostępny komercyjnie nanoproszek krzemu (*silicon nanopowder*, Nanostructured & Amorphous Materials Inc, APS: 30 – 50 nm, 98 %), oznaczony w pracy jako **n-Si**. Zastosowane metody otrzymywania materiałów zostały opisane w poniższych podrozdziałach.

4.1.1. Metoda strąceniowa

Antymon o mikrostrukturze liści cyprysu (**s-Sb**) otrzymano w wyniku reakcji strącania, zgodnie z procedurą dostępną w literaturze.^[97] W 80 ml glikolu etylenowego (POCH, 98,5 % <) rozpuszczono 2 g SbCl₃ (Chempur, 99,0 % <). Roztwór mieszano przez 1 h przy wykorzystaniu mieszadła magnetycznego. Następnie do roztworu dodano 0,4 g Mg (Sigma Aldrich, powder, > 99 %) i po upływie 2 h dodano 120 ml 1 M HCl (przygotowany z kwasu solnego 35 – 38 %, Eurochem BGD Sp. z o.o., 99,9 % <). W kolejnym kroku odwirowano produkt przez 5 min przy prędkości obrotowej 4000 rpm (wirówka MPW M-UNIVERSAL). Końcowy produkt otrzymano w wyniku dwukrotnej

sekwencji odwirowania w wodzie destylowanej oraz alkoholu etylowym (POCH, 96 % <), a następnie wysuszono go w temp. 80 °C.

Materiały kompozytowe **s-Sb-Super C45** oraz **s-Sb-Si** otrzymano w sposób zbliżony do metody otrzymywania s-Sb. Modyfikacja procesu polega na dodatku węgla Super C45 (TIMCAL Graphite&Carbon) lub n-Si (w ilości 0,0561 g) do roztworu zawierającego 2 g SbCl₃ rozpuszczonego w glikolu etylenowym.

W celu otrzymania materiału **s-Sb₄O₅Cl₂** zmieszano 7,5 ml HCl (stężony 35,5 %) z 250 ml wody destylowanej. Następnie do roztworu dodano 2,85 g SbCl₃ i mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 4 h. Po tym czasie produkt dwukrotnie przepłukano wodą, odwirowano przy obrotach 5000 rpm i wysuszono w suszarce próżniowej w temp. 50 °C. Syntezę przeprowadzono na podstawie ^[165].

4.1.2. Metoda solwotermalna

Materiały kompozytowe na bazie antymonu otrzymano również w wyniku reakcji solwotermalnej. 2,3445 g SbCl₃ rozpuszczono w 180 ml rozpuszczalnika (Tab. 4.1). Rolę rozpuszczalnika pełnił glikol etylenowy lub propanol (Chemland, 99,8%). Proces rozpuszczania był prowadzony w temperaturze pokojowej przez 1 h przy wykorzystaniu mieszadła magnetycznego. Następnie do mieszaniny dodano czerni acetylenową (AB, ang. *acetylene black*, Alfa Aesar, 99,9 %), w przypadku próbek z dodatkiem węglowym.

Tab. 4.1 Zestawienie zastosowanych rozpuszczalników, masy Zn oraz masy czerni acetylenowej podczas otrzymywania materiałów kompozytowych na bazie antymonu metodą solwotermalną.

Nazwa produktu	Rozpuszczalnik	Masa Zn [g]	Masa AB [g]
Glikol – AB (Sb-Sb₄O₅Cl₂-C)	Glikol etylenowy	1,008	0,0652
Glikol	Glikol etylenowy	1,008	-
Propanol - AB	Propanol	1,516	0,0652
Propanol	Propanol	1,516	-

Po 5 minutach mieszania otrzymany roztwór przetransportowano do wkładu teflonowego o pojemności 300 ml i dodano Zn (Chempur, 99,9 % <). Całość została umieszczona w autoklawie (Buchi Miniclave) wyposażonym w system grzania i chłodzenia (Julabo termostat) oraz mieszadło (Heidolph Hei Torque) i szczelnie zamknięta po upływie kolejnych 5 min. Mieszanina została podgrzana do temperatury

180 °C w ciągu 2 h i pozostawiona w tej temperaturze na czas 10 h przy prędkości mieszania 400 rpm (obrotów na minutę). Następnie mieszanina została ochłodzona do temperatury pokojowej, a produkt odwirowano przez 10 min przy prędkości obrotowej 5000 rpm. Produkt końcowy otrzymano w wyniku dwukrotnej sekwencji odwirowania w alkoholu etylowym, 5 % roztworze HCl oraz wodzie destylowanej przez 10 min w każdym. Otrzymany produkt wysuszono w suszarce pod ciśnieniem atmosferycznym przez 4 h w 50 °C.

Na powyższy proces z wykorzystaniem glikolu etylenowego oraz dodatku węglowego został złożony wniosek o udzielenie patentu pod numerem P.447216 do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej p.t.: *Sposób otrzymywania kompozytowego materiału anodowego na bazie Sb dla ogniw galwanicznych, w szczególności sodowych.*

4.1.3. Wysokotemperaturowa reakcja w fazie stałej

Dwutlenek krzemu, w pracy nazywany jako **t-SiO₂**, otrzymano w wyniku wysokotemperaturowej reakcji w fazie stałej. W tym celu naważkę n-Si (0,27 g) umieszczono w piecu. Tempo grzania ustalono jako 5 °C·min⁻¹ do temp. 1000 °C. Następnie, w tej temperaturze utrzymano próbkę przez 6 h w powietrzu.

4.1.4. Mechanosynteza

Proces mielenia prowadzony był według parametrów przedstawionych w Tab. 4.2.

Tab. 4.2 Parametry mielenia mechanicznego. W nawiasach podano stosunek masowy mielonych materiałów.

Procedura (nazwa produktu)	Mielone materiały	Czas mielenia [min]	Czas przerwy [min]	Prędkość [rpm]	Liczba cykli
A (Si-MM)	n-Si	15	10	600	96
B (n-Si-Super C45)	n-Si, Super C45 (7:3)	10	60	300	16
C (Si-MM-Super C45)	Si-MM, Super C45 (7:3)	10	60	300	16
D (Si-SiO ₂ -MM)	n-Si, t-SiO ₂ (3:1)	15	10	600	96

Sumaryczna masa mielonego materiału w każdej procedurze wynosiła 0,5 g. Proces mechanosyntezy prowadzony był przy wykorzystaniu młyna planetarno-kulowego Fritsch Pulverisette 7 premium line z kulami mielącymi o średnicy 5 mm. Stosunek masy mielonego materiału do masy kul mielących wynosił 1:15. Materiał wraz z kulami mielącymi został zamknięty w stalowej misie mielącej w atmosferze argonu.

4.2. Pomiary właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych

W celu przeanalizowania właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych otrzymanych materiałów wykorzystano szereg metod pomiarowych. Zestawienie zastosowanych metod wraz z informacjami jakie uzyskano z każdej z nich przedstawiono w Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Wykorzystane metody pomiarowe właściwości strukturalnych wraz z uzyskanymi informacjami.

Metoda	Uzyskane informacje
Dyfrakcja rentgenowska	Skład fazowy, struktura krystaliczna
Spektroskopia Ramana	Struktura krystaliczna, skład fazowy
Analiza termogravimetryczna	Skład fazowy
Spektroskopia Absorpcyjna Promieniowania Rentgenowskiego	Skład fazowy (zarówno do faz krystalicznych i amorficznych), struktura, stopień utlenienia
Skaningowa mikroskopia elektronowa	Morfologia, skład chemiczny
Transmisyjna mikroskopia elektronowa	Struktura krystaliczna, zawartość faz amorficznych i krystalicznych

4.2.1. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Skład fazowy oraz strukturę krystaliczną analizowanych próbek zbadano przy pomocy metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, ang. *X-ray diffraction*). Pomiary prowadzono przy wykorzystaniu dyfraktometru Empyrean PANalytical (z lampą miedzaną o długości fali $\lambda = 0,15418$ nm) w zakresie kąta 2θ od 10° do 90° w temperaturze pokojowej. Podczas pomiarów zastosowano detektor Pixcell 3D. Próbki proszkowe zostały zamontowane na specjalnych podkładkach (ang. *holder*), a następnie zmierzone w powietrzu. Otrzymane dyfraktogramy porównano z danymi z bazy ICDD PDF-4+^[166] przy użyciu oprogramowania Panalytical HighScore.^[167] Dopasowanie

dyfraktogramów metodą Rietvelda wykonano przy użyciu oprogramowania GSAS-II.^[168] Warstwy elektrodowe do pomiarów *ex-situ* po rozmontowaniu ogniw zostały umieszczone na podkładkach przeznaczonych do pomiarów, a następnie uszczelnione folią kaptonową. Proces preparatyki próbek *ex-situ* przeprowadzono w komorze rękawicowej w atmosferze argonu.

4.2.2. Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana została przeprowadzona przy użyciu Thermo Scientific DXR3 Raman Microscope (z wykorzystaniem zielonego lasera 532 nm) w zakresie pomiaru przesunięcia Ramana 50 – 3576 cm⁻¹. Pomiary prowadzono w dwóch lub trzech punktach, w celu sprawdzenia homogeniczności próbki, a następnie uśredniano uzyskane wyniki. Uzyskane wyniki zostały opracowane przy wykorzystaniu oprogramowania Thermo Scientific OMNIC^[169] oraz SpectraGryph – optical spectroscopy software.^[170] Dekonwolucja pasm dla materiałów Si-MM oraz Si-SiO₂-MM została wykonana przy pomocy oprogramowania OriginLab, korzystając z narzędzia Peak Analyzer.^[159]

4.2.3. Analiza termograwimetryczna

Skład fazowy n-Si został zbadany przy użyciu analizy termogravimetrycznej we współpracy z dr Ekateriną Pomjakushiną (Center for Neutron and Muon Sciences, Paul Scherrer Institute, Villigen, Szwajcaria). Do badań wykorzystano analizator termiczny NETZSCH STA 449C. Analizę wykonano w powietrzu na próbce proszkowej w zakresie temperatury od 30 do 1000 °C z tempem grzania 5 °C·min⁻¹.

4.2.4. Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego (XAS)

Dokładną analizę struktury materiałów anodowych przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego (XAS, ang. *X-ray absorption spectroscopy*). Pomiary przeprowadzono na dwóch liniach badawczych Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS, Polska: ASTRA (ang. *Absorption Spectroscopy beamline for Tender energy Range and Above*) oraz PIRX (ang. *Premiere Instrument for Xas*) we współpracy z opiekunami linii badawczych: dr. Alexeyem Maximenko oraz dr. Marcinem Zającem.

Pomiary krawędzi L₃ dla antymonu przeprowadzono na linii ASTRA w trybie transmisji. Pomiary krawędzi K dla krzemu przeprowadzono na linii ASTRA w trybie

częściowej fluorescencji (PFY, ang. *Partial Fluorescence Yield*). Pomiar krawędzi K dla sodu przeprowadzono na linii PIRX w trybie pomiaru prądu próbki (TEY ang. *Total Electron Yield*) oraz PFY. Badaniom poddano materiały w formie proszku oraz materiały elektrodowe z różnym stopniem zawartości sodu (przy różnym stopniu naładowania) – pomiary *ex-situ* XAS. W celu uzyskania próbek do pomiarów *ex-situ* ogniwa rozmontowano w komorze rękawicowej wypełnionej argonem, a następnie wyciągnięte z ogniwa warstwy elektrodowe przemyto DEC. Dla pomiarów prowadzonych na linii ASTRA materiał elektrodowy szczelnie zaklejono folią kaptonową. Dla pomiarów prowadzonych na linii PIRX materiał elektrodowy przyklejono na taśmie węglowej i przetransportowano do linii badawczej z minimalną ekspozycją na powietrze. Do opracowania otrzymanych widm XAS wykorzystano pakiet Demeter ^[171,172] oraz oprogramowanie PyMca.^[173,174]

4.2.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologia próbek została zmierzona skaningową mikroskopią elektronową (SEM, ang. *scanning electron microscopy*) przy wykorzystaniu następującej aparatury:

- Mikroskop FEI Nova Nano SEM200 ze spektrometrem EDAX
- Mikroskop Apreo 2S
- Mikroskop Thermo-Fisher Scientific SCIOS II DUAL BEAM
- Mikroskop Phenom XL firmy ThermoFisher Scientific
- ZEISS Ultra 55

Część pomiarów została przeprowadzona we współpracy z dr hab. inż. Magdaleną Ziąbką (Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH, Kraków) oraz dr inż. Pawłem Czają (Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Kraków).

Dla materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ w trakcie pomiarów SEM, równocześnie wykonano również badania spektroskopii i analizy rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX, ang. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) w celu określenia składu pierwiastkowego w miejscu pomiaru. Dla pomiarów *ex-situ* rozładowano lub naładowano ogniwo do określonego napięcia, a następnie ogniwa rozłożono w komorze rękawicowej. Warstwy elektrodowe przemyto w węglanie dietylu i przetransportowano do komory mikroskopu z minimalną ekspozycją na powietrzu. W przypadku pomiarów *ex-situ* elektrod s-Sb oraz s-Sb-Si wyeliminowano kontakt z powietrzem poprzez zamknięcie próbek w dedykowanej komórce służącej do transferu próbek. Zdjęcia SEM warstw w przekroju

poprzecznym zostały wykonane po wytrawieniu fragmentu elektrody techniką frezowania jonowego (ang. *ion-milling*) przy użyciu Hitachi Ion Mill IM4000. Precyzyjne przecięcie było możliwe dzięki zastosowaniu maski pomiędzy działem jonowym a próbką.

4.2.6. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Pomiary metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM, ang. *transmission electron microscopy*) dla próbek na bazie krzemu zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu mikroskopu JEM-ARM 200F (pracującego przy napięciu 200 kV), we współpracy z Cristianem Radu (National Institute of Materials Physics, Bukareszt-Magurele, Rumunia). Zastosowano techniki ciemnego pola (DF, ang. *dark field*) z analizą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii, transmisyjnej mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości (HR-TEM, ang. *High-resolution transmission electron microscopy*) oraz dyfrakcji wybranych obszarów (SAED, ang. *Selected area electron diffraction*). Roztarte w moździerz próbeki proszkowe zostały umieszczone w etanolu i z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej przygotowano ich zawiesiny. Niewielka ilość zawiesiny (jedna lub dwie krople), pobrana przy pomocy szklanej pipety, została umieszczona na miedzianej siatce zawierającej cienką, amorficzną matrycę węglową, a następnie wysuszona przed umieszczeniem w komorze mikroskopu.

4.3. Pomiary właściwości elektrochemicznych

W celu zbadania właściwości elektrochemicznych analizowanych materiałów przygotowano warstwy elektrodowe, a następnie umieszczano je w ogniwach elektrochemicznych z metalicznym sodem. Dla wszystkich materiałów przedstawionych w niniejszej rozprawie przeprowadzono pomiary pod stałym obciążeniem prądowym. Następnie dla wybranych materiałów przeprowadzono pomiary woltamperometrii cyklicznej oraz miareczkowania galwanostatycznego.

4.3.1. Przygotowanie warstw elektrodowych

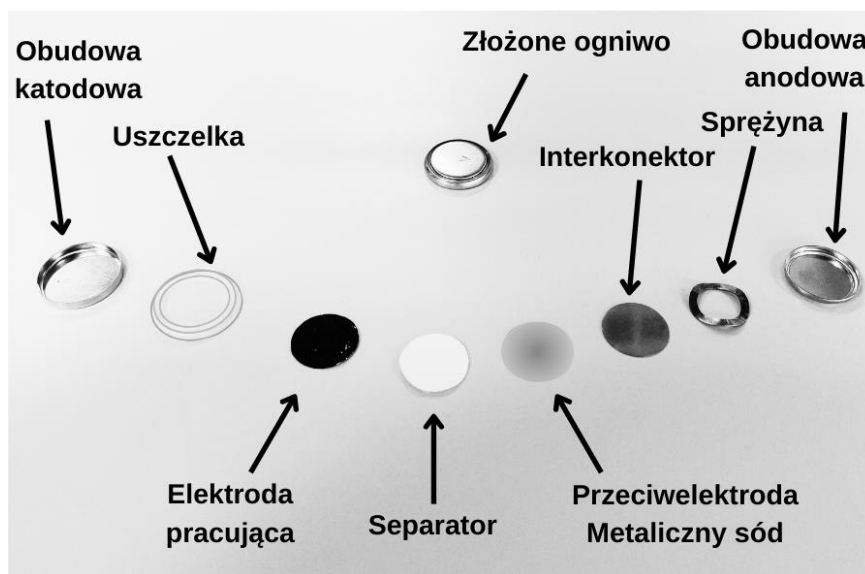
Otrzymane materiały pełniły rolę materiałów aktywnych w warstwach elektrodowych w pomiarach elektrochemicznych. Ze względu na optymalizację procesu przygotowywania warstw elektrodowych w niniejszej pracy zastosowano 4 procedury:

- a) Warstwy wykonane przy pomocy mieszadła
- b) Warstwy wykonane przy pomocy homogenizatora

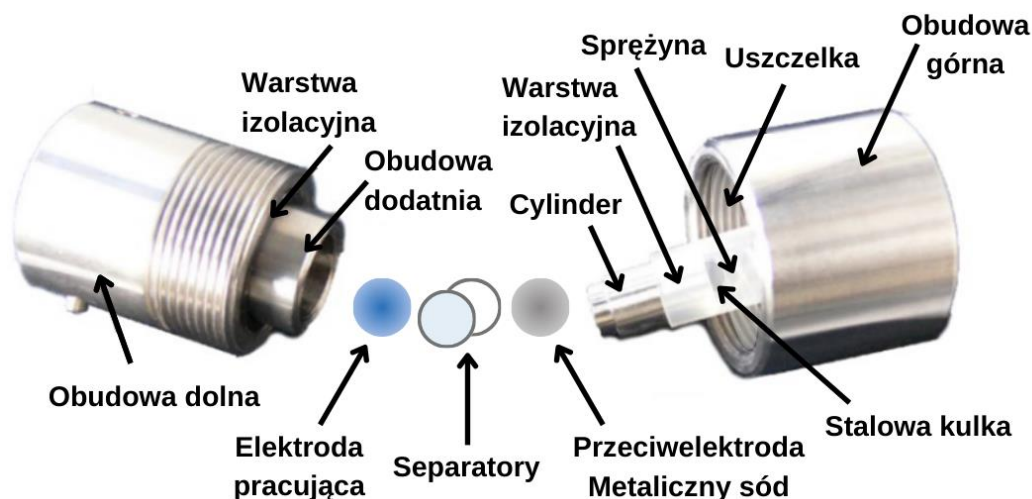
- c) Warstwy do pomiarów *ex-situ* XAS na linii ASTRA
 - d) Optymalizacja metody przygotowania warstw elektrodowych
- a) Warstwy elektrodowe wykonane przy pomocy mieszadła przygotowano w następujący sposób: gęstwa elektrodowa złożona z materiału aktywnego, dodatku węglowego – AB oraz spoiwa – CMC (MTI, czystość $\geq 99,5$ %) w stosunku wagowym 70:20:10 w wodzie dejonizowanej była poddana mieszaniu przez 16 h z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Otrzymaną masę rozprowadzono na folii aluminiowej przy pomocy rakla (Doctor Blade MSK-AFA-II-VC). Grubość mokrej warstwy ograniczono do 250 μm . Następnie warstwę elektrodową wysuszone w temperaturze 60 °C i wycięto z niej krążki anodowe o średnicy 13 mm. Tak otrzymane elektrody przetransportowano do komory rękawicowej o atmosferze argonowej i wygrzano w temp. 100 °C.
 - b) Warstwy elektrodowe przygotowywano przy pomocy homogenizatora w stosunku wagowym materiał aktywny : Super C45 : Na-CMC (Alfa Aesar) – 63:27:10 (elektrody na bazie Si) lub 70:20:10 (elektrody na bazie Sb). Składniki zmieszano przy pomocy homogenizatora (Polytron) i rozprowadzono na folii aluminiowej. Grubość mokrej warstwy ograniczono do 100 μm . Tak otrzymaną warstwę elektrodową wysuszone w temperaturze pokojowej (w przypadku warstw na bazie Si) lub 80 °C (w przypadku warstw na bazie Sb) przez 16 h. Następnie wycięto krążki anodowe o średnicy 13 mm i wygrzano w temp. 120 °C.
 - c) Dla pomiarów *ex-situ* XAS warstwy elektrodowe rozprowadzono na cienkiej folii aluminiowej o grubości 0,002 mm (GoodFellow, czystość $> 99,1$ %). Warstwy elektrodowe z materiałami s-Sb, n-Si oraz s-Sb-Si przygotowano w stosunku masowym 80:12:8 (materiał aktywny : Super C45 : Na-CMC). Warstwy elektrodowe z materiałami Si-MM oraz Si-SiO₂-MM przygotowano w stosunku masowym 63:27:10 (materiał aktywny : Super C45 : Na-CMC). Pozostały proces preparatyki był analogiczny do procedury 4.3.1.b)
 - d) Przed zoptymalizowaniem metody preparatyki warstw elektrodowych wykonano również warstwy o stosunku masowym 70:20:10 (materiał aktywny : dodatek węglowy : spoiwo) z dwoma rodzajami spoiw: alginianem sodu (SA, Sigma Aldrich) oraz CMC przy pomocy homogenizatora Polytron (prędkość obrotowa: 20 000 rpm, czas: 5 min). Wpływ metody preparatyki na wydajność elektrochemiczną materiału Sb-Sb₄O₅Cl₂-C został dokładnie opisany w podrozdziale 6.2.2, str. 114.

4.3.2. Konstrukcja ogniów

Przygotowane warstwy elektrodowe posłużyły do konstrukcji ogniów elektrochemicznych. W trakcie badań zastosowano dwa typy obudów. Pierwszym z nich były obudowy CR2032 tzw. guzikowe (ang. *coin cell*) (Rys. 4.1). Liczby w nazwie odnoszą się do wymiarów obudowy: są to cylindryczne ogniwa o średnicy 20 mm i wysokości 3,2 mm. Drugi rodzaj to obudowy wielokrotnego użytku, opracowane w Paul Scherrer Institute ^[175] (Rys. 4.2). Pomimo innego kształtu zewnętrznego, wewnątrz ogniwa odpowiada ogniwom guzikowym.



Rys. 4.1 Schemat ogniów elektrochemicznych z obudową CR2032.



Rys. 4.2 Schemat ogniów elektrochemicznych z obudową wielokrotnego użycia. Opracowanie na podstawie ^[176,177].

Proces konstrukcji wszystkich ogniów przebiegał w rękawicowej komorze argonowej (koncentracja O_2 oraz $H_2O < 0.1$ ppm). Ogniwa składane były z przeciwelektrodą z metalicznego sodu. Wykorzystano dwa rodzaje metalicznego sodu – w kawałkach (ang. *sodium sticks*, Alfa Aesar, 99,9%) oraz w krążkach (ang. *sodium metal chips*, AOT, 99,7%) o średnicy 15,6 mm, grubości 0,4 – 0,5 mm, przygotowanych na kolektorze prądowym z Al. Przed złożeniem ogniwa rozmiar krążków został zmniejszony do średnicy 14 mm. Rolę separatora pełniły dwa rodzaje materiałów: Celgard oraz Whatman. Do ogniów dodano 120 μ l elektrolitu - w przypadku ogniów guzikowych lub 500 μ l w przypadku ogniów złożonych w obudowie wielokrotnego użytku. W pomiarach wykorzystano cztery rodzaje elektrolitów, w skład których wchodziły: węglan etylenu (ang. *ethylene carbonate*, EC), węglan dietylu (ang. *diethyl carbonate*, DEC) oraz węglan fluoroetyleny (ang. *Fluoroethylene carbonate*, FEC) (zróżnicowanie zastosowanych elektrolitów w trakcie badań spowodowane było prowadzeniem badań w dwóch ośrodkach naukowych):

- 1 M $NaPF_6$ w rozpuszczalniku EC:DEC (1:1, v:v^d; EC: Alfa Aesar, 99 %, DEC: Sigma Aldrich, bezwodny, 99 %)
- 1 M $NaPF_6$ (Sigma Aldrich, 99.99 %) w EC:DEC (1:1, v:v; EC: Alfa Aesar, 99 %, DEC: Sigma Aldrich, bezwodny, 99 %) z 4 % (v:v) dodatkiem FEC (Sigma Aldrich, 99 %)
- 1 M $NaPF_6$ w EC:DEC (1:1 v:v; Fluorochem)
- 1 M $NaPF_6$ w EC:DEC (1:1 v:v; Fluorochem) z 5 % (v:v) dodatkiem FEC (Sigma Aldrich, 99 %).

4.3.3. Galwanostatyczne cykliczne ładowanie/rozładowanie

Ogniwa z materiałami na bazie antymonu poddano testom stabilności cyklowania przy obciążeniu 100, 200 lub 1000 $mA \cdot g^{-1}$ przez 100 (lub 200) cykli oraz przeprowadzono testy galwanostatycznego cyklowania przy następującym obciążeniu prądowym: 50, 100, 20, 500, 1000, 2000 $mA \cdot g^{-1}$ (po 10 cykli każde obciążenie) w temperaturze 23 °C. Dla materiałów na bazie krzemu przeprowadzono badania stabilności cyklowania przez 100 cykli przy prądzie o wartości 19 $mA \cdot g^{-1}$ – pierwszy cykl oraz 48 $mA \cdot g^{-1}$ – kolejne cykle. Podane wartości są równe natężeniu prądu, odpowiednio C/50 oraz C/20, obliczonych dla krzemu na podstawie jego pojemności teoretycznej ($1C = 954 \text{ mA} \cdot g^{-1}$). Testy

^d v:v – stosunek objętościowy

galwanostatycznego cyklowania pod różnym obciążeniem prądowym przeprowadzono dla następujących wartości natężenia prądu: 20, 50, 100, 200, 500 oraz 1000 mA·g⁻¹ (po 10 cykli każde obciążenie). Testy prowadzono w temperaturze 25 °C. Cykliczne testy ładowania i rozładowania ogniw pod stałym obciążeniem prądowym prowadzono w dwóch zakresach napięć:

- 0,005 – 2,5 V dla materiałów na bazie antymonu
- 0,005 – 3,0 V dla materiałów na bazie krzemu

Do pomiarów wykorzystano aparaturę: galwanostat/potencjostat Biologic VMP3, Arbin, Astrol. Proces sodowania materiału aktywnego w niniejszej pracy określany jest mianem rozładowania, a proces desodowania, związany ze wzrostem napięcia w ogniwie – procesem ładowania.

4.3.4. Woltamperometria cykliczna (CV)

Testy cyklicznej woltamperometrii (CV, ang. *cycling voltammetry*) prowadzono w zakresach napięć analogicznych dla galwanostatycznego ładowania i rozładowania przy szybkościach skanowania: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 mV·s⁻¹ (dla materiałów na bazie antymonu) w temperaturze 23 °C. Materiały na bazie krzemu zostały poddane testom przy prędkości skanowania: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 oraz 1,5 mV·s⁻¹ w temperaturze 25 °C. Testy prowadzono z wykorzystaniem potencjostatu Biologic VMP3.

4.3.5. Miareczkowanie galwanostatyczne (GITT)

Pomiary miareczkowania galwanostatycznego (GITT, ang. *galvanostatic intermittent titration technique*) przeprowadzono zgodnie z następującym algorytmem: przez 1 h obciążano ogniwo prądem o wartości 20 mA·g⁻¹, a następnie przez 5 h prowadzono proces relaksacji, bez obciążenia prądowego. Pomiary GITT prowadzono w zakresie napięcia 0,005 – 2,5 V, w temperaturze 23 °C z wykorzystaniem galwanostatu Biologic VMP3.

4.4. Pomiary *operando*

Rozdział ten opisuje metodykę pomiarów *operando*, w których równocześnie wraz z ładowaniem i rozładowaniem ogniwa prowadzono pomiar zmian właściwości strukturalnych (lub mikrostrukturalnych) elektrody pracującej.

4.4.1. XRD

Do pomiarów *operando* XRD zastosowano gazoszczelną komórkę z oknem berylowym, zaprojektowaną w Katedrze Energetyki Wodorowej AGH. Proces składania ogniwa prowadzony był w argonowej komorze rękawicowej. Wszystkie elementy komórki zostały wygrzane przez min. 12 h w temp. 80 °C. Warstwę elektrodową przygotowano o stosunku masowym: 70:20:10 (materiał aktywny : AB : CMC) bez kolektora prądowego. Gęstwę elektrodową przygotowaną w wodzie dejonizowanej rozprowadzono na podłożu szklanym i wysuszono w 30 °C w powietrzu. Następnie z elektrody wycięto krążki o średnicy 8 mm, które wygrzano w temp. 80 °C przez 16 h w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Tak przygotowaną elektrodę umieszczono w komórce wraz z dwoma separatorami Whatman. Rolę przeciwelektrody pełnił metaliczny sód. Do ogniwa dodano elektrolit 1M NaPF₆ w EC:DEC:FEC (4 % dodatku FEC). Uszczelnioną komórkę zainstalowano w dyfraktometrze Empyrean PANalytical. Zakres pomiarowy wartości 2θ wynosił 10 – 65°. Zastosowany równocześnie z pomiarami XRD galwanostat Biologic SP 150, umożliwił pomiary podczas rozładowania i ładowania ogniwa prądem 20 mA·g⁻¹.

4.4.2. Spektroskopia Ramana

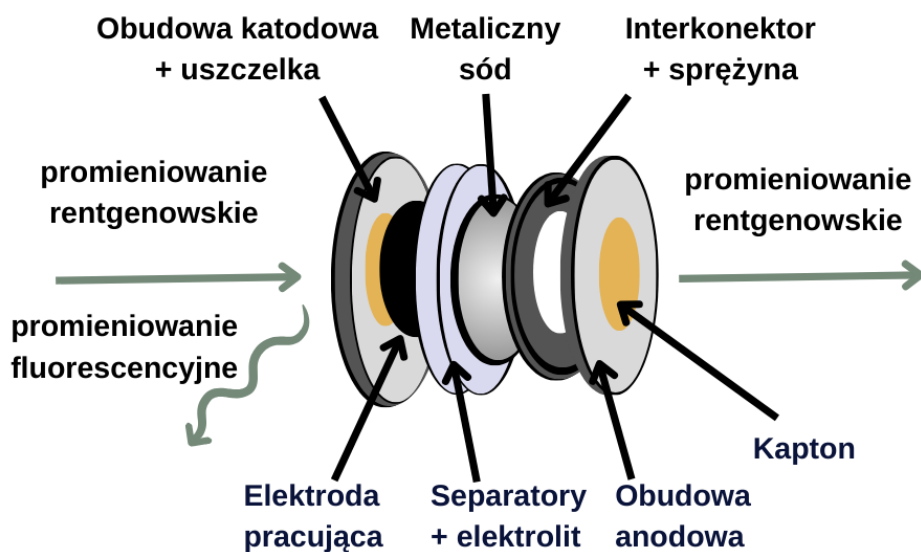
Pomiary *operando* spektroskopii Ramana zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu komórki ECC-Opto-Std zaprojektowanej przez firmę EL-CELL.^[178] Wszystkie elementy komórki zostały wygrzane przez min. 12 h w temp. 80 °C. Warstwa elektrodowa (przygotowana analogicznie do warstwy wykorzystanej w pomiarach *operando* XRD) została umieszczona w ogniwie wraz z dwoma separatorami Whatman. Rolę przeciwelektrody pełnił metaliczny sód. Rolę kolektora prądowego po stronie elektrody pracującej pełniła miedziana siatka (ang. *Cu mesh*). Do złożonego ogniwa dodano 120 µl elektrolitu 1M NaPF₆ w EC:DEC:FEC (4 % dodatku FEC). Dla pomiarów galwonostatycznych zastosowano ponownie Biologic SP 150. Ogniwo rozładowano i naładowano dwukrotnie prądem o wartości 20 mA·g⁻¹.

4.4.3. XAS

Warstwę elektrodową do pomiaru *operando* XAS wykonano w stosunku masowym 70:20:5:5 – materiał aktywny : AB : CMC : SBR (kautczuk butadienowo-styrenowy, ang. *styrene-butadiene rubber*, MTI, roztwór w wodzie w stosunku wagowym 45 %). Gęstwę elektrodową, przygotowaną w wodzie dejonizowanej mieszano przy

pomocy mieszadła magnetycznego przez 16 h przed dodaniem SBR oraz przez kolejną 1 h, po dodaniu SBR. Następnie gęstwę elektrodową rozproszono na podkładzie polipropylenowym i wysuszono w temperaturze 40 °C przez 1 h. Po wysuszeniu warstwę odklejono od podkładu, wycięto elektrody o średnicy 8 mm i wygrzano je przez 6 h w atmosferze argonu w komorze rękawicowej UNILAB mBraun w temperaturze 60 °C.

Pomiar *operando* XAS został wykonany przy wykorzystaniu zmodyfikowanej obudowy CR2032 zawierającej w obudowie katodowej, anodowej oraz interkonektorze współosiowe otwory uszczelnione folią poliimidową (kaptonową), umożliwiające pomiar (Rys. 4.3). Ogniwo złożono w komorze rękawicowej UNILAB mBraun w atmosferze argonu. W celu zapewnienia dobrego kontaktu elektrycznego pod warstwą elektrodową umieszczono folię aluminiową z wyciętym na środku otworem o średnicy 5 mm. Rolę przeciwelektrody pełnił metaliczny sód, a elektrolitu 1M NaPF₆ w EC:DEC:FEC (4 % dodatku FEC). Uszczelnione ogniwo przetransportowano na linię pomiarową i zamontowano na dedykowanym stojaku zawierającym wyjścia elektryczne. Pomiar *operando* wykonano z wykorzystaniem galwanostatu/potencjostatu Biologic SP 150. Ogniwo rozładowano i naładowano dwukrotnie prądem o wartości 40 mA·g⁻¹.

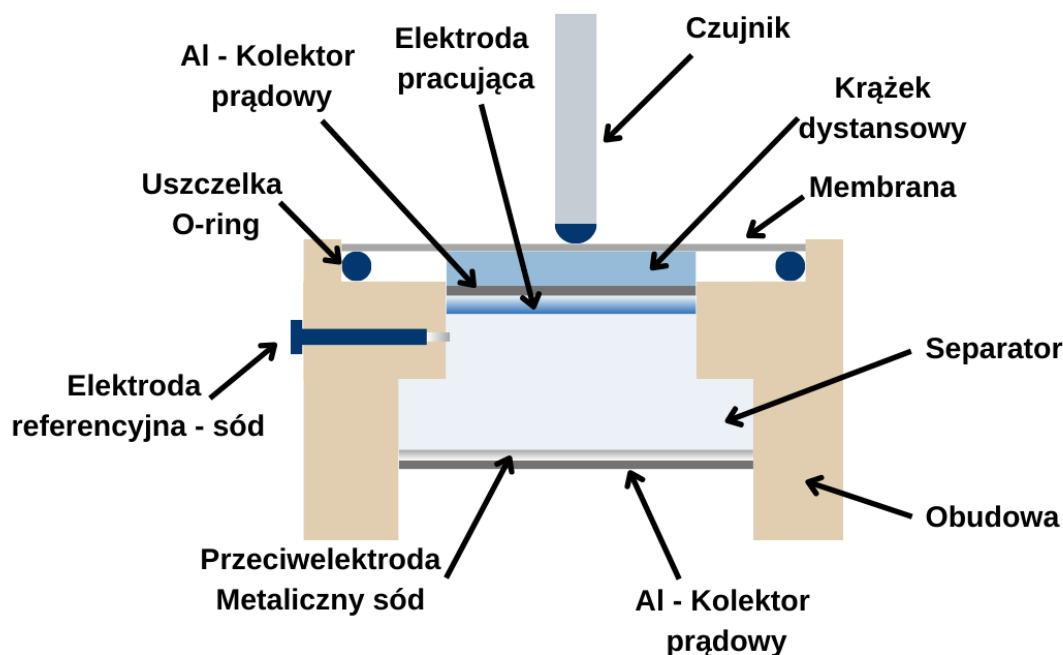


Rys. 4.3 Schemat budowy ogniwa do pomiarów spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego.

4.4.4. Dylatometria elektrochemiczna

Zmiany grubości elektrody w trakcie procesów sodowania i desodowania zostały zmierzone przy pomocy techniki *operando* dylatometrii elektrochemicznej. Pomiary zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu elektrochemicznego dylatometru ECD-3-

nano opracowanego przez firmę EL-CELL, dostosowanego do badań ogniw typu *Li-ion* oraz *Na-ion*.^[179] W środku dylatometru znajduje się komórka przedstawiona na Rys. 4.4.



Rys. 4.4 Schemat budowy komórki do pomiarów dylatometrycznych. Opracowanie na podstawie ^[176,179].

Komórka składa się z trzech elektrod: pracującej, referencyjnej oraz przeciwelektrody. W przypadku przeprowadzonych pomiarów, rolę elektrody referencyjnej i przeciwelektrody pełnił metaliczny sód, wycięty z krążków. Średnica elektrody roboczej została ograniczona wymiarami komórki i wynosiła 10 mm, przeciwelektrody – 12 mm, a średnica elektrody referencyjnej wynosiła 1 mm. Szklany separator, zamocowany w stałej, niezmienniej pozycji oddzielał od siebie elektrody. Za uszczelnienie ogniwa odpowiadała membrana wykonana z cienkiej metalicznej folii, nakładana na uszczelkę w kształcie O-ring. Ze względu na zastosowanie cienkiej warstwy elektrodowej, pomiędzy membraną, a elektrodą umieszczono krążek dystansowy. Proces składania komórki prowadzony był w argonowej komorze rękawicowej. Wszystkie elementy ogniwa, oprócz elektrod i separatora zostały wygrzane przez min. 12 h w temp. 80 °C. Separator wygrzany został w temp 120 °C przez min. 12 h. Po złożeniu komórki i umieszczeniu jej w szczelnej obudowie zamontowano ją w układzie zawierającym czujnik zmian grubości elektrody. Wraz ze zmianami zachodzącymi w trakcie rozładowania i ładowania czujnik podnosił się i obniżał odczytując zmiany grubości

elektrody. Ogniwo rozładowano i naładowano dwu- lub trzykrotnie prądem o wartości $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ przy wykorzystaniu galvanostatu Biologic SP 150.

4.4.5. Elektrochemiczna spektrometria mas online (OEMS)

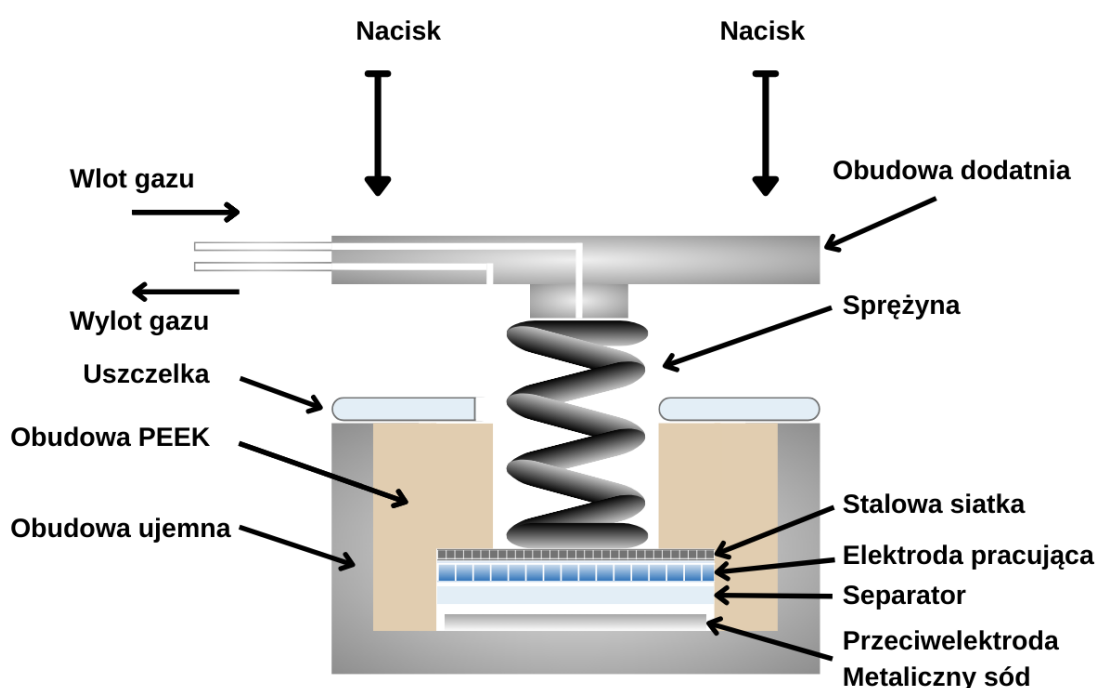
Spektrometria mas pozwala na określenie związków i jonów na podstawie ich stosunku masy do ładunku (m/z). Analizowana próbka w stanie gazowym przy zachowaniu wysokiej próżni jest wprowadzana do komory jonizacyjnej, w której ulega jonizacji. Za komorą znajduje się analizator, w którym jony są rozdzielane od siebie w zależności od wartości m/z . Rozdzielone gazowe związki są kierowane do detektora. W trakcie rozkładu elektrolitu mogą powstawać produkty stałe, ciekłe oraz gazowe. Te ostatnie są wskazówką do określenia pozostałych produktów na podstawie reakcji chemicznych. W Tab. 4.4 przedstawiono wartości m/z dla typowych produktów gazowych powstających podczas pracy ogniwa.^[146,180]

Tab. 4.4 Identyfikacja gazów oraz lotnych związków powstających w trakcie pracy ogniwa.

m/z	2	16	26	28	32	41	44	85
gaz	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	O ₂	C ₃ H ₆	CO ₂	POF ₃

Elektrochemiczna spektrometria mas online (OEMS, ang. *online electrochemical mass spectrometry*) pozwala na analizę lotnych produktów wydzielanych w trakcie pracy ogniwa. Schemat budowy komórki do pomiarów elektrochemicznej spektrometrii masowej online przedstawiono na Rys. 4.5. Proces składania komórki prowadzony był w argonowej komorze rękawicowej. Wszystkie elementy ogniwa, oprócz obudowy zewnętrznej, elektrod i separatora zostały wygrzane przez min. 12 h w temp. 80 °C. Zastosowano separator z włókna szklanego, typu Whatman o średnicy 22 mm, wygrzany w temp 120 °C przez min. 12 h. Do pomiarów OEMS przygotowano elektrody składające się z materiału aktywnego, Super C45 oraz Na-CMC w stosunku wagowym 70:20:10. Jednorodną gęstwą elektrodową (zmieszaną przy pomocy homogenizatora) rozproszono na siatce aluminiowej (ang. *Al mesh*) i ograniczono grubość mokrej warstwy do 200 µm. Po wysuszeniu warstwy wycięto z niej krążki o średnicy 17 mm, które wygrzano w próżni przez 6 h w 120 °C. Tak przygotowane warstwy elektrodowe umieszczono w ogniwie, do którego dodano 200 µl elektrolitu. Zastosowano przeciwelektrody z sodu metalicznego o średnicy 19 mm, wycięte z metalicznych kawałków. Komórka została zamknięta w specjalnej zewnętrznej obudowie,

zapewniającej docisk pomiędzy obudową dodatnią, a uszczelką. Szczelność ogniwa jest kluczowa w trakcie pomiaru, ponieważ jej brak może wprowadzić fałszywe dane w szczególności dla kanałów $m/z = 18, 28, 32, 44$ odpowiednich dla gazów występujących w otoczeniu. Pomiar OEMS opierał się na wprowadzaniu argonu do pracującego ogniwa. W efekcie napełnienia ogniwa nowym gazem, gazy dotychczas wydzielone były wypłukiwane przez wylot znajdujący się w obudowie i trafiały do spektrometru mas (Pfeiffer Vacuum). Pomiary OEMS przeprowadzono równocześnie przy pomiarze CV, przez dwa cykle, przy prędkości skanowania $0,03 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, wykorzystując potencjostat Astrol. Przy pomocy oprogramowania LabVIEW kontrolowano przepływ gazów.



Rys. 4.5 Schemat budowy komórki do pomiarów elektrochemicznej spektrometrii mas online.
Opracowanie na podstawie ^[181]

5. Jednofazowe materiały na bazie antymonu

Poniższy rozdział przedstawia charakterystykę wybranych materiałów jednofazowych na bazie antymonu, otrzymanych metodą strąceniową: s-Sb, pracujący w oparciu o mechanizm stopowania oraz s-Sb₄O₅Cl₂, pracujący w oparciu o mechanizm konwersji-stopowania. Dla obu materiałów przeprowadzono analizę właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych (XRD, SEM), właściwości elektrochemicznych podczas pracy w ogniwach z metalicznym sodem (cyklowanie galwanostaticzne) oraz przeprowadzono dokładną analizę mechanizmu pracy w trakcie pierwszego cyklu.

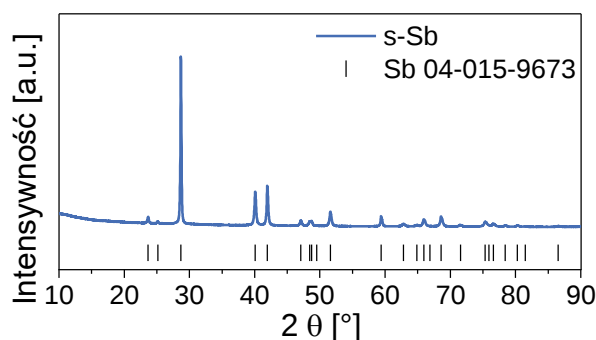
Część wyników badań przedstawionych w niniejszym rozdziale została opublikowana w pracy: Płotek, J.; Kulka, A.; Maximenko, A.; Kondracki, Ł.; Trabesinger, S.; Moździerz, M.; Czaja, P.; Molenda, J.: *Sb/Sb₄O₅Cl₂/C Composite as a Stable Anode for Sodium-ion Batteries*, Energy Storage Materials, 2024, 72, 103780 (DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103780).^[182]

5.1. Charakterystyka materiału s-Sb

Charakterystyka materiału s-Sb (metodyka otrzymywania materiału została przedstawiona w podrozdziale 4.1.1, str. 71) została podzielona na 3 części: analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych, analiza właściwości elektrochemicznych oraz analiza mechanizmu pracy s-Sb jako materiału anodowego. Dwie ostatnie części odnoszą się do badań przeprowadzonych z wykorzystaniem ogniw o schemacie Na/Na⁺/s-Sb. Do badań elektrochemicznych zastosowano elektrolit 1 M NaPF₆ w EC:DEC:FEC (5 % dodatku FEC). Analiza właściwości elektrochemicznych została przeprowadzona przy wykorzystaniu dwóch rodzajów dodatków węglowych: czerni acetylenowej (AB) oraz dodatku Super C45. Mechanizm pracy materiału został zbadany przy wykorzystaniu następujących technik *ex-situ* oraz *operando*: XAS, SEM, dylatometria elektrochemiczna oraz OEMS.

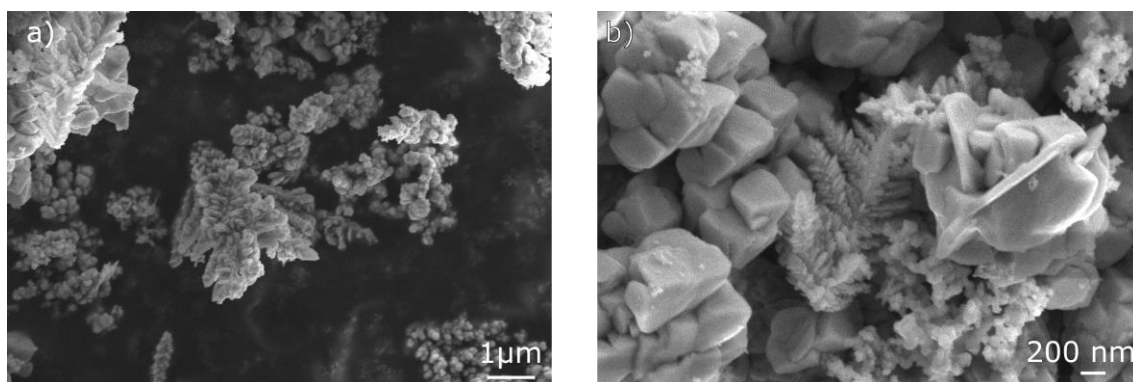
5.1.1. Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych

Skład fazowy wraz ze strukturą krystaliczną materiału s-Sb przeanalizowano z wykorzystaniem techniki XRD. Na Rys. 5.1 przedstawiono dyfraktogram materiału wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta charakterystyki 04-015-9673). Otrzymany materiał jest jednofazowy i charakteryzuje się układem trygonalnym, o grupie przestrzennej 166, $R\bar{3}m$.



Rys. 5.1 Dyfraktogram s-Sb zestawiony z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673). Intensywność wyrażona jest jednostką arbitralną (a.u.).

Następnie zbadano morfologię materiału s-Sb techniką SEM, a wyniki przedstawiono na Rys. 5.2. W wyniku anizotropowego wzrostu ziaren występującego w środowisku glikolu etylenowego otrzymano materiał o morfologii ziaren w kształcie gałęzi w rozmiarach nanometrycznych oraz mikrometrycznych. Otrzymana morfologia jest korzystna (z punktu widzenia materiału pracującego w oparciu o mechanizm stopowania) ze względu na udostępnienie przestrzeni na zmiany objętości zachodzące w trakcie sodowania i desodowania antymonu. Zmiany objętości pojawiające się w trakcie stopowania mogą wypełniać przestrzenie pomiędzy „gałęziami”, bez pulweryzacji elektrody.

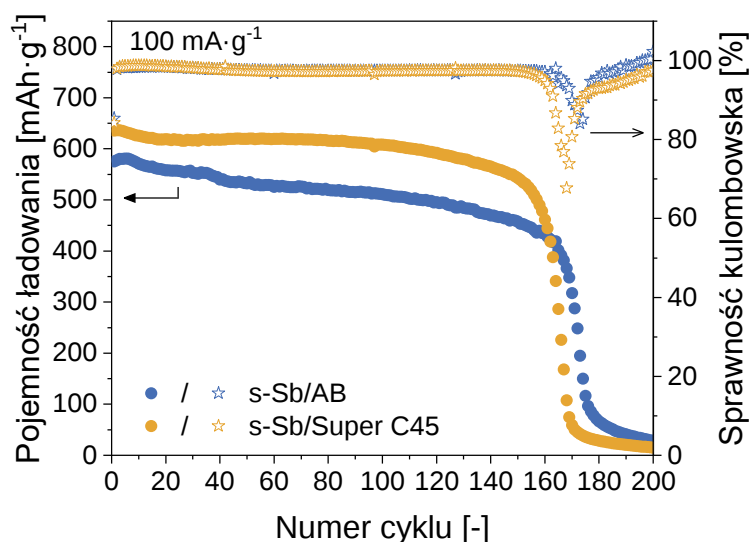


Rys. 5.2 Obrazy SEM materiału s-Sb.

5.1.2. Analiza właściwości elektrochemicznych

W celu określenia właściwości elektrochemicznych materiału s-Sb przygotowano warstwy elektrodowe z dwoma rodzajami dodatków węglowych oraz spoiw: jedna warstwa elektrodowa z dodatkiem czerni acetylenowej (AB) oraz karboksymetylocelulozy (CMC), a także druga warstwa z dodatkiem węglowym Super C45 oraz spoiwem z soli sodowej karboksymetylocelulozy (Na-CMC), zgodnie z procedurami opisanymi w podrozdziale 4.3.1 a oraz b (str. 78) przy zawartości materiału

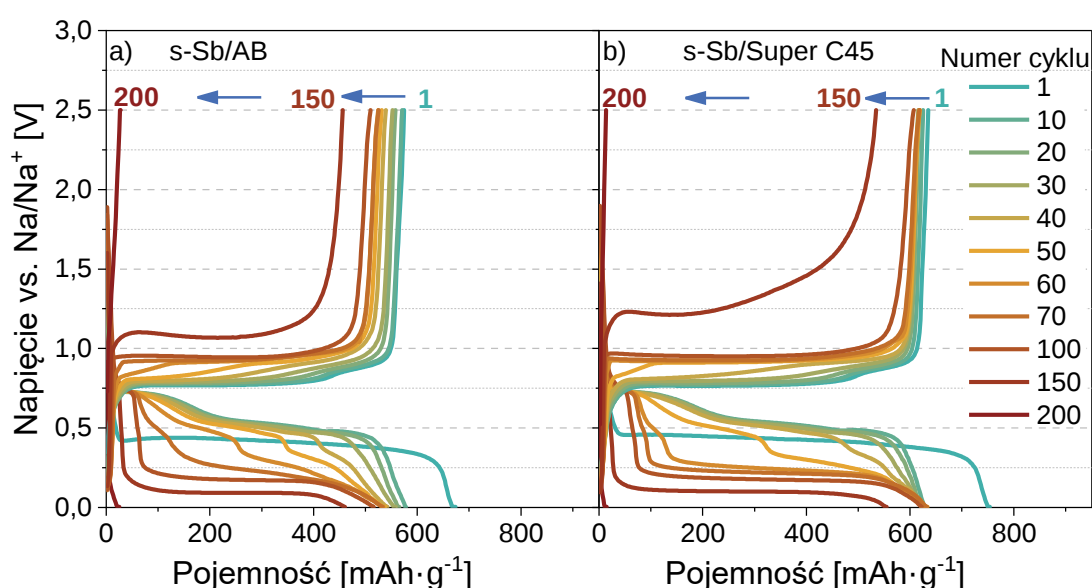
aktywnego 70 % wag. W niniejszej pracy warstwy elektrodowe zostały opisane odpowiednio jako s-Sb/AB oraz s-Sb/Super C45. Wartości pojemności ładowania oraz sprawności kulombowskiej w funkcji liczby cykli dla obu typów warstw elektrodowych podczas 200 cykli ładowania i rozładowania prądem o wartości $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ przedstawiono na Rys. 5.3. Pomimo różnic w preparatyce, różnic w dodatku węglowym oraz rodzaju spoiwa zauważalny jest taki sam trend stabilności pojemności. W ogniwie z warstwą s-Sb/AB pojemność podczas setnego ładowania wynosi 88,9 % pojemności ładowania w pierwszym cyklu. Z kolei dla ogniwa z warstwą s-Sb/Super C45 wartość ta wynosi aż 95,7 %, sugerując lepszą stabilność pracy. Wartości sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu (ICE) wynoszą odpowiednio 85,3 oraz 84,2 % dla ogniw z warstwą s-Sb/AB oraz s-Sb/Super C45, a przez kolejne 150 cykli wartość sprawności kulombowskiej nie spada poniżej 97 %. Jednak, niezależnie od preparatyki warstwy, po 150 cyklach występuje kluczowy spadek pojemności aż do wartości poniżej $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.



Rys. 5.3 Zestawienie pojemności ładowania oraz sprawności kulombowskiej ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}$ w zależności od preparatyki warstwy, podczas galwanostatycznego cyklowania przez 200 cykli prądem o wartości $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

Celem zrozumienia zjawiska nagłego spadku pojemności przeanalizowano kształt krzywych napięcia w funkcji pojemności w trakcie wybranych cykli rozładowania i ładowania (Rys. 5.4). Kształt krzywej pierwszego rozładowania różni się od kolejnych, co jest spowodowane innym przebiegiem reakcji, opisanym w części teoretycznej (podrozdział 3.2.1, str. 55). Niezależnie od preparatyki warstwy, pomimo stabilnej wartości pojemności w trakcie początkowych stu cykli zaobserwowano niestabilność kształtu profili napięcia w funkcji pojemności. Wraz ze wzrostem numeru cyklu maleje

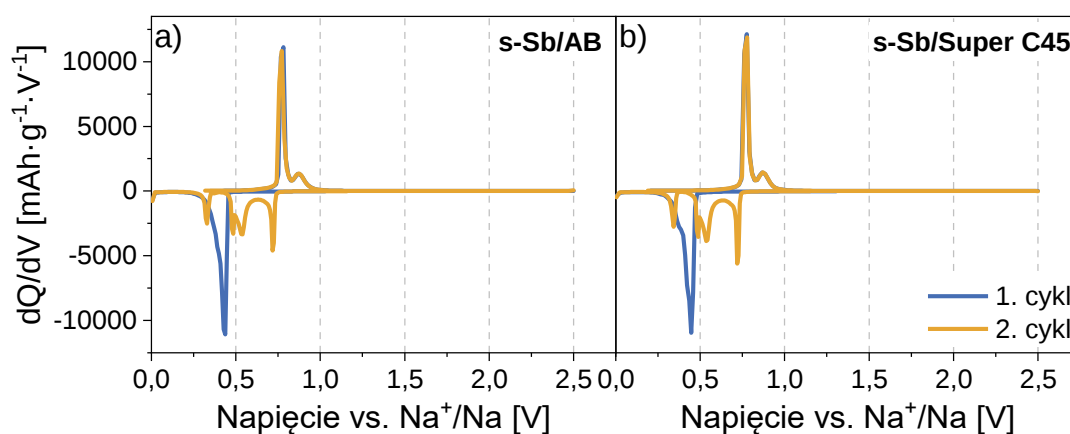
napięcie reakcji w trakcie procesu sodowania oraz wzrasta w trakcie desodowania. Podobny efekt został już zaobserwowany wcześniej dla antymonu.^[92] Zmiana przebiegu krzywych sugeruje zmiany w morfologii oraz rozmiarze cząstek w trakcie pracy, wskazując na pulweryzację lub uszkodzenia mikrostruktury.^[91,183] Ograniczony zakres napięcia cyklowania (0,005 – 2,5 V) wraz ze zmniejszającym się napięciem procesu sodowania nie pozwala na wykorzystanie całkowitej dostępnej pojemności elektrody. W efekcie, gdy obszar plateau występuje przy bardzo niskich napięciach, dalsze obniżenie napięcia w ciągu zaledwie kilku następnych cykli prowadzi do spadku pojemności o ok. 300 mAh·g⁻¹ uniemożliwiając wykorzystanie materiału anodowego.



Rys. 5.4 Krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności ogniw Na/Na⁺/s-Sb w trakcie cyklowania galwanostatycznego prądem o wartości 100 mA·g⁻¹, w których warstwa elektrodowa została przygotowana z dodatkiem węglowym a) AB oraz b) Super C45. Wykresy a) i b) posiadają wspólną oś pionową.

Dla pierwszego oraz drugiego cyklu pracy ogniw Na/Na⁺/s-Sb z warstwami elektrodowymi przygotowanymi z dodatkiem węglowym AB oraz Super C45 przeprowadzono dalszą analizę elektrochemiczną. Rys. 5.5 przedstawia wykres pochodnej z krzywej pojemności w funkcji napięcia (dQ/dV) (piki na krzywej dQ/dV odpowiadają obszarom pseudo-plateau na krzywej napięcie od pojemności). Krzywe dQ/dV mają zbliżony kształt (osobno dla pierwszego i dla drugiego cyklu) niezależnie od dodatku węglowego i preparatyki warstwy. Na tej podstawie można wnioskować, że dodatek węglowy nie wpłynął na mechanizm pracy materiału aktywnego w początkowych cyklach, ale na stabilność pracy elektrody. Podczas pierwszego sodowania występuje tylko jedna faza pośrednia Na_{3-x}Sb pomiędzy Sb

i Na_3Sb , co na krzywej dQ/dV jest przedstawione jako jeden intensywny pik przy napięciu 0,44 V, posiadający poszerzone ramię w kierunku niższych wartości napięcia. W trakcie drugiego sodowania i kolejnych cykli w reakcji bierze udział więcej faz: rozpoczynając od Sb i $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$, poprzez fazy pośrednie $\text{Na}_{1,7}\text{Sb}$, Na_{3-x}Sb do Na_3Sb . Wieloetapowa reakcja związana jest z obecnością kilku pików na krzywej dQ/dV przy następujących wartościach napięcia: 0,72; 0,54; 0,48 oraz 0,33 V. Ostatni pik, przy napięciu 0,33 V związany jest z sodowaniem Sb, który nie brał udziału w reakcji stopowania w pierwszym cyklu pracy. W trakcie ładowania zarówno dla pierwszego jak i drugiego cyklu piki występują przy tych samych wartościach napięcia tj.: 0,78 V oraz 0,87 V, odpowiednio reprezentując reakcje desodowania z fazami pośrednimi $\text{Na}_{1,7}\text{Sb}$ oraz $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$.^[20,95]

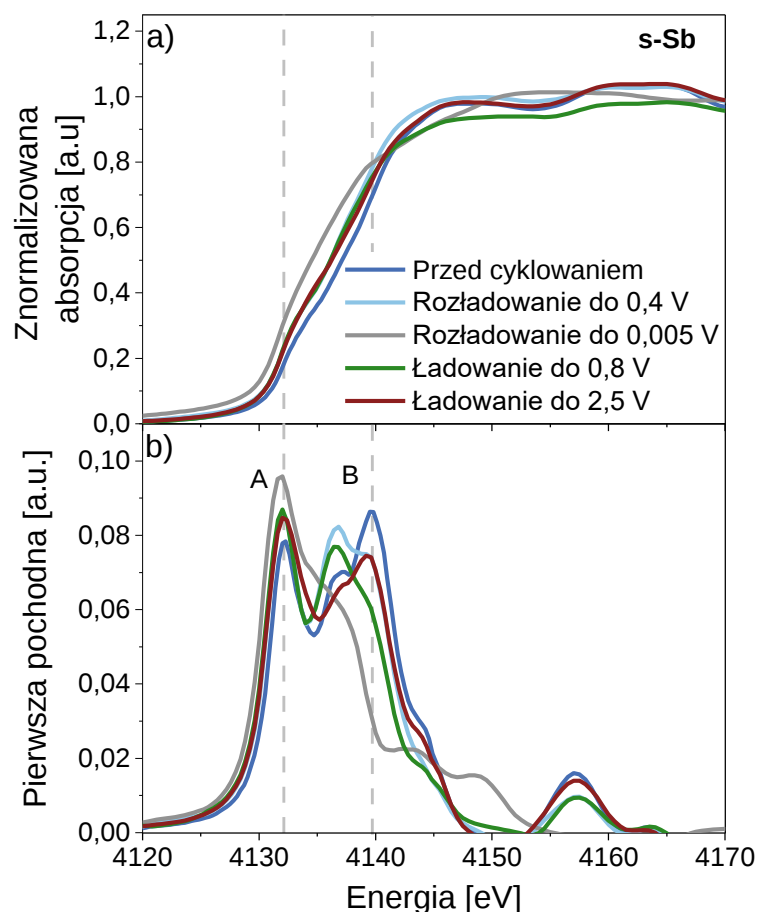


Rys. 5.5 Krzywe dQ/dV w funkcji napięcia dla pierwszego i drugiego cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}$ z dodatkiem węglowym a) AB oraz b) Super C45. Wykresy a) i b) posiadają wspólną oś pionową.

5.1.3. Analiza mechanizmu pracy materiału s-Sb

W celu dokładnej charakterystyki mechanizmu pracy materiału s-Sb przeprowadzono jego kompleksową analizę w trakcie początkowych cykli pracy technikami *ex-situ* oraz *operando*. W przedstawionych poniżej badaniach wykorzystano warstwy elektrodowe z dodatkiem węglowym Super C45. Wyniki spektroskopii promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi absorpcji (XANES) dla krawędzi L_3 Sb (odpowiadającej wzbudzeniu elektronów $2p_{3/2}$) w trybie transmisji, zmierzone *ex-situ* dla elektrody s-Sb wraz z pierwszą pochodną przedstawiono na Rys. 5.6. Badanie przeprowadzone w trybie transmisji pozwala na pomiar krawędzi w objętości próbki, a nie tylko na powierzchni. Zmierzono widma XANES w trakcie pierwszego cyklu rozładowania i ładowania ogniwa w następujących stanach: przed cyklowaniem, po

rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V oraz po naładowaniu do 2,5 V.

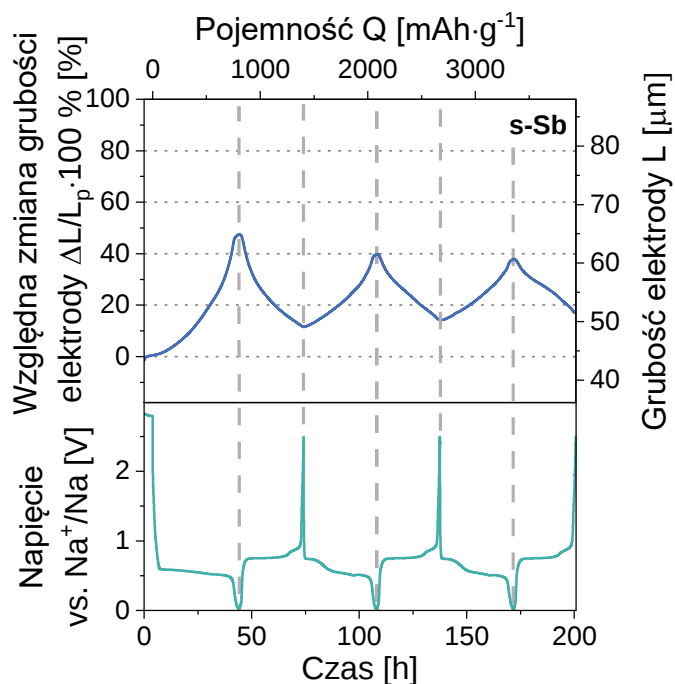


Rys. 5.6 a) Widma XANES zmierzone *ex-situ* dla krawędzi L_3 Sb w trybie transmisji dla elektrody s-Sb w następujących stanach naładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V, po naładowaniu do 2,5 V oraz b) pierwsza pochodna zmierzonych widm. Linia przerywaną zaznaczono maksima pików A i B dla próbki przed cyklowaniem.

Energię krawędzi absorpcji określono na podstawie położenia maksimum pierwszej pochodnej. Krawędź L_3 dla Sb można podzielić na dwie części, odpowiadające dwóm pikom na wykresie pierwszej pochodnej, opisanym odpowiednio jako A i B: pik przed krawędzią (ang. *pre-edge peak*), zaznaczony jako A i odpowiadający przejściu elektronów $2p_{3/2} \rightarrow 5s\sigma^*$ (* – orbital antywiązący) oraz główna krawędź, zaznaczona jako B, odpowiadająca przejściu $2p_{3/2} \rightarrow 5d$. Główna krawędź jest bardziej wrażliwa na zmiany stopnia utlenienia Sb (zmniejszanie się stopnia utlenienia powoduje przesunięcie krawędzi w kierunku niższych energii).^[184] Położenie pików A i B na wykresie pierwszej pochodnej jest stałe dla wszystkich analizowanych próbek oprócz tej rozładowanej do 0,005 V, gdzie występuje bardzo delikatne przesunięcie w stronę niższych energii (zaledwie o ok. 0,2 eV). Inna sytuacja ma miejsce dla położenia pików B, gdzie

obserwowane są znaczne różnice. Wraz z sodowaniem krawędź absorpcji Sb przesuwa się w stronę niższych energii. Maksima dla pików B występują dla zbliżonej wartości energii (4136,8 eV) dla próbki rozładowanej do 0,4 V oraz naładowanej do 0,8 V, oznaczając zbliżony stopień utlenienia Sb. Próbkę naładowaną do 2,5 V charakteryzuje się delikatnym przesunięciem maksimum B w stosunku do próbki przed cyklowaniem (o ok. 0,5 eV), potwierdzając niecałkowicie odwracalny proces sodowania i desodowania.

Ze względu na spodziewane duże zmiany objętości zachodzące w trakcie pracy ogniwa podjęto dalsze badania polegające na pomiarach zmian grubości elektrody w trakcie trzech początkowych cykli ładowania i rozładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb. W tym celu przeprowadzono pomiary dylatometrii elektrochemicznej, której wyniki przedstawiono na Rys. 5.7 oraz w Tab. 5.1.



Rys. 5.7 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrody s-Sb w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb. Krzywa zmiany grubości elektrody wraz z odpowiadającą jej krzywą napięcia posiadają wspólną oś poziomą.

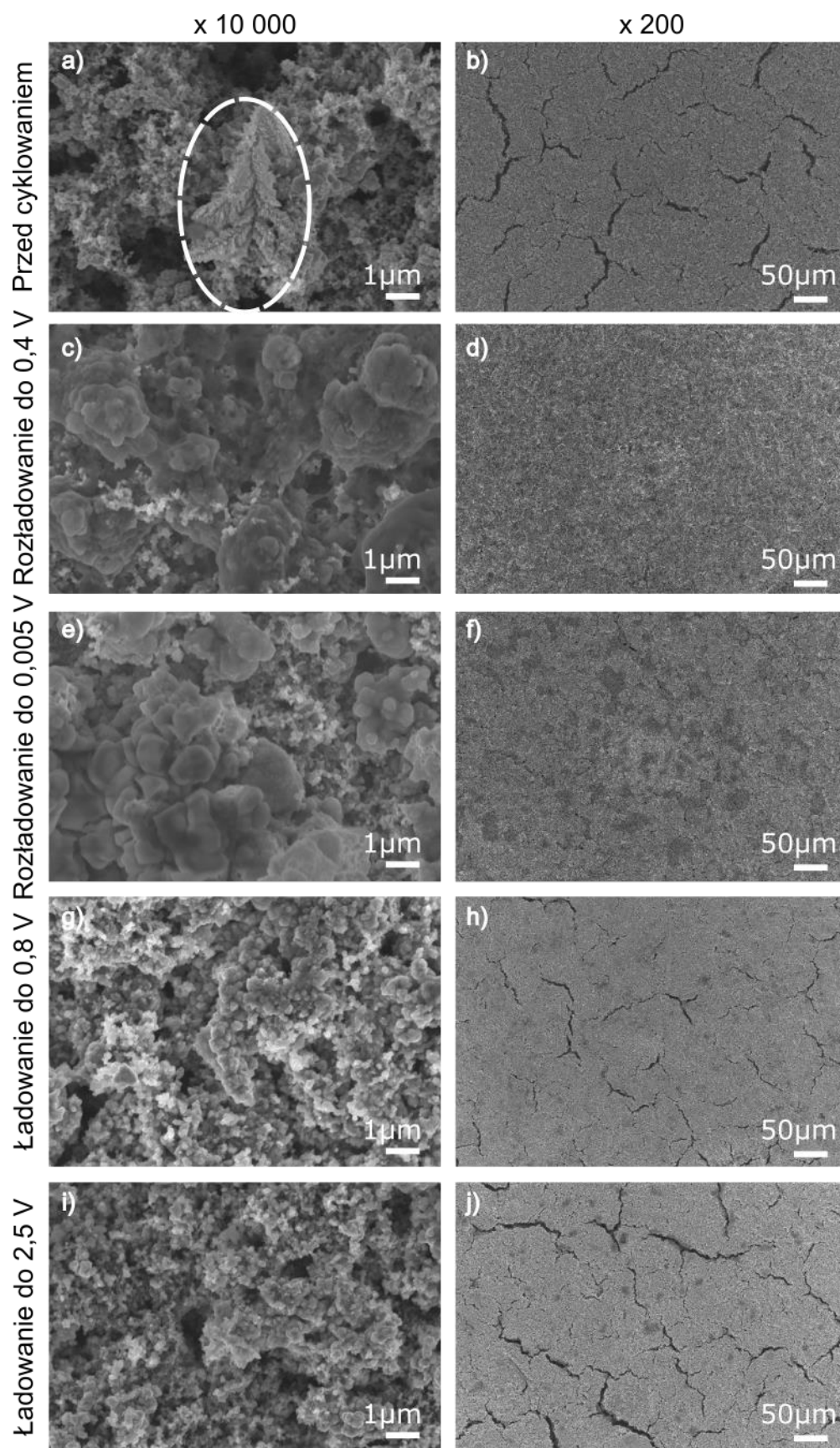
Opisane zmiany grubości elektrody nie są równe zmianom objętości, ponieważ pomiar dylatometrii pozwala na analizę zmiany rozmiaru elektrody tylko w jednej osi. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że opisane zmiany odnoszą się do całej elektrody, zawierającej również dodatek węglowy oraz spoiwo, a nie tylko materiał aktywny. Względną zmianę grubości elektrody, wyrażoną w %, obliczono na podstawie zmiany grubości ΔL w odniesieniu do początkowej grubości elektrody L_p .

Tab. 5.1 Zmiana grubości elektrody s-Sb w trakcie 3 cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.

Proces	Pojemność Q [mAh·g ⁻¹]	Względna zmiana grubości elektrody $\Delta L/L_p * 100 \%$ [%]	$\frac{\Delta L/L_p * 100 \%}{Q}$ [%·(mAh·g ⁻¹) ⁻¹]
1. rozładowanie	809,553	47,650	0,059
1. ładowanie	594,131	-36,109	-0,061
2. rozładowanie	684,021	28,360	0,041
2. ładowanie	583,905	-25,707	-0,044
3. rozładowanie	688,696	23,785	0,035
3. ładowanie	573,990	-21,094	-0,037

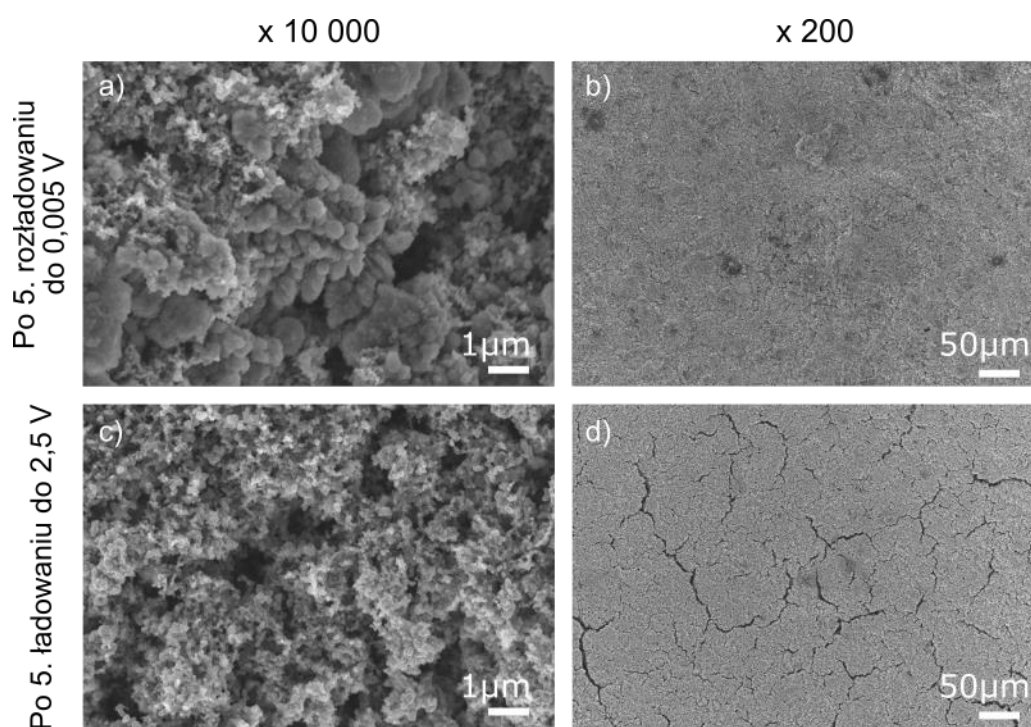
W trakcie pierwszego sodowania obserwowany jest wzrost grubości elektrody o niemal 50 %, który w kolejnym procesie desodowania jest niwelowany, jednak niecałkowicie. Po pierwszym cyklu warstwa elektrodowa jest grubsza o 11 % w porównaniu do początkowej grubości warstwy. Z każdym kolejnym cyklem następuje zwiększenie nieodwracalnej zmiany grubości. Największe zmiany grubości, a równocześnie największe naprężenia w ogniwie występują w trakcie pierwszego cyklu pracy. Względna zmiana grubości elektrody odniesiona do uzyskanej pojemności $\left(\frac{\Delta L/L_p * 100 \%}{Q}\right)$ w trakcie pierwszego sodowania wynosi 0,059 %·(mAh·g⁻¹)⁻¹, a w trakcie pierwszego desodowania 0,061 %·(mAh·g⁻¹)⁻¹. Równocześnie można zauważyć trend, że zmiana grubości elektrody w odniesieniu do uzyskanej pojemności podczas ładowania jest większa niż podczas poprzedzającego rozładowania. Powodem takiej sytuacji może być m.in. pulweryzacja materiału oraz zmiana ułożenia cząstek w elektrodzie, np. poprzez zmniejszenie i zapełnienie pustych przestrzeni. Nachylenie krzywej zmiany grubości elektrody zmienia się zarówno w trakcie rozładowania jak i ładowania. Zmiany są mniej intensywne na początku sodowania oraz na końcu desodowania, gdy w elektrodzie jest mniej jonów sodu.

W celu przeanalizowania zmian zachodzących w morfologii materiału w trakcie cyklowania wykonano zdjęcia *ex-situ* warstw elektrodowych s-Sb techniką SEM przy różnym stopniu naładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb (Rys. 5.8 oraz Rys. 5.9).



Rys. 5.8 Obrazy *ex-situ* SEM warstw elektrodowych s-Sb a,b) przed cyklowaniem, oraz w trakcie pierwszego cyklu: c,d) po rozładowaniu do 0,4 V, e,f) po rozładowaniu do 0,005 V, g,h) po naładowaniu do 0,8 V, i,j) po naładowaniu do 2,5 V.

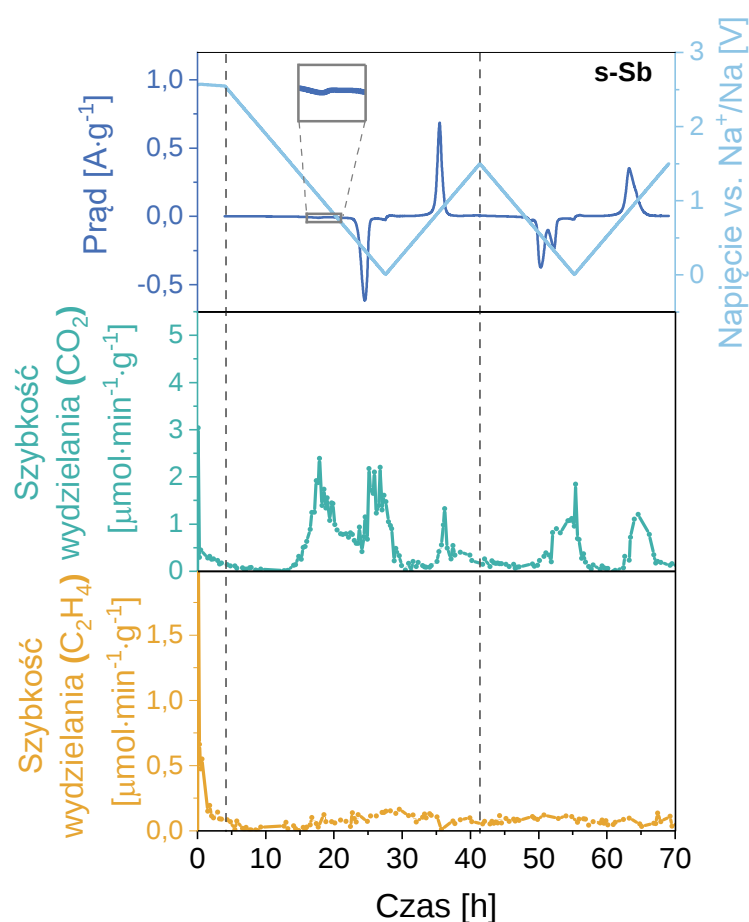
Ogniwa poddano cyklowaniu prądem o wartości $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Materiał anodowy przed cyklowaniem posiada morfologię o kształcie gałęzi (zaznaczona białym owalem na Rys. 5.8 a), o niejednorodnym rozmiarze ziaren. Przy mniejszym powiększeniu można zauważyć, że warstwa elektrodowa przed cyklowaniem posiada mikropęknięcia. Następnie wraz z procesem sodowania zaobserwowano wzrost wielkości cząstek oraz zanik morfologii gałęzi. Zmniejszeniu uległy także mikropęknięcia, które występowały w warstwie przed cyklowaniem (Rys. 5.8 d). Prawdopodobnie wzrost objętości cząstek spowodował wypełnienie tych luk. Wraz z rozładowaniem ogniwa, do wartości napięcia $0,005 \text{ V}$ występuje dalsze zwiększenie rozmiaru cząstek w materiale anodowym. Zaobserwowany wzrost objętości w trakcie sodowania jest odwracalny, co potwierdza obraz SEM po naładowaniu do $0,8 \text{ V}$ i co jest zgodne z rezultatami dylatometrii elektrochemicznej. Powtórnie zaobserwowano też obecność mikropęknięć w warstwie elektrodowej. Dalsze ładowanie do $2,5 \text{ V}$ skutkuje spodziewanym zmniejszeniem rozmiaru cząstek oraz zwiększeniem szerokości i ilości mikropęknięć w warstwie elektrodowej. Po pierwszym cyklu nie zaobserwowano odbudowania mikrostruktury w kształcie gałęzi. Obrazy *ex-situ* SEM w trakcie piątego cyklu (Rys. 5.9) przedstawiają cząstki o mniejszych rozmiarach niż w trakcie pierwszego cyklu, odpowiednio w stanie rozładowanym i naładowanym, świadcząc o postępującym zjawisku pulweryzacji.



Rys. 5.9 Obrazy *ex-situ* SEM warstw elektrodowych s-Sb a,b) po 5. rozładowaniu do $0,005 \text{ V}$ oraz c,d) po 5. naładowaniu do $2,5 \text{ V}$.

Wraz z pulweryzacją odsłania się większa „świeża” powierzchnia elektrody, powodując wzrost warstwy SEI. Rosnąca warstwa SEI może wpływać na zwiększanie się różnicy pomiędzy napięciem w reakcji sodowania i desodowania podczas cyklowania. Obrazy SEM wykonane przy mniejszym powiększeniu ponownie prezentują obecność mikropęknięć w warstwie po ładowaniu, które nie są widoczne w rozładowanym materiale.

Analiza gazów wydzielanych w trakcie pracy ogniwa może być wskazówką do określenia składu warstwy SEI na elektrodzie pracującej. Wyniki elektrochemicznej spektrometrii mas online (OEMS) dla ogniwa Na/Na⁺/s-Sb przedstawiono na Rys. 5.10.



Rys. 5.10. Analiza wydzielanych gazów CO₂ oraz C₂H₄ w trakcie 2 cykli testu CV ogniwa Na/Na⁺/s-Sb. Oś pozioma jest wspólna. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie na fragment krzywej CV, gdzie następuje pierwszy rozkład FEC.

W trakcie testu woltamperometrii cyklicznej (CV) zaobserwowano wydzielanie się zarówno CO₂ jak i C₂H₄, produktów rozkładu FEC oraz EC, zgodnie z Równaniami 3.9 oraz 3.10 (str. 67). W trakcie pierwszego sodowania na krzywej wydzielania CO₂ występują dwa piki o wartości 2 μmol·min⁻¹·g⁻¹. Następnie, podczas desodowania, jeden,

mniejszy pik, jest widoczny na krzywej wydzielania się CO_2 (o wartości $1,3 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$). W kolejnym cyklu zarówno w trakcie rozładowania jak i ładowania można zaobserwować wydzielanie CO_2 , potwierdzając dalszy rozkład FEC. Rozkład FEC w procesach następujących po pierwszym sodowaniu może sugeruje ponowne formowanie się warstwy SEI na powierzchniach, które zostały odkryte w wyniku dużych zmian objętości oraz pulweryzacji (jak przedstawiono na Rys. 5.9). Na krzywej wydzielania C_2H_4 można zanotować bardzo małe zmiany, nie przekraczające $0,25 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Jednak wydzielanie C_2H_4 obserwowane jest niemal przez cały czas od rozpoczęcia reakcji stopowania. Taki wynik sugeruje, iż rozkład EC w małym stopniu może przebiegać nieprzerwanie i tworzyć warstwę SEI na nowo odsłoniętych powierzchniach.

Materiał s-Sb posłużył również do złożenia pełnych ogniw z katodami: $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ oraz $\text{NaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Sn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Wyniki pracy pełnych ogniw zostały opublikowane w pracach:

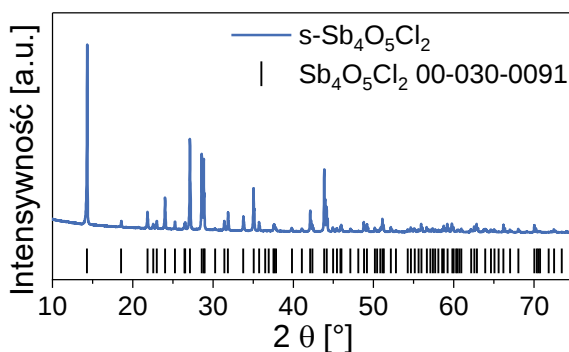
- Ważny, G. K.; Walczak, K.; Toboła, J.; Rybski, M.; Zając, W.; Czaja, P.; Wolczko, M.; Płotek, J.; Molenda, J.: *Effect of Mg Substitution on Structural Stabilization of Na_xMnO_2 Cathode for Na-Ion Batteries*. Energy Technology, 2023, 11 (8), 2300139 (DOI: 10.1002/ente.202300139).^[185]
- Nowak, M.; Walczak, K.; Milewska, A.; Płotek, J.; Budziak, A.; Molenda, J.: *Electrochemical Performance of Different High-Entropy Cathode Materials for Na-Ion Batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 968, 172316 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172316).^[186]

5.2. Charakterystyka materiału s-Sb₄O₅Cl₂

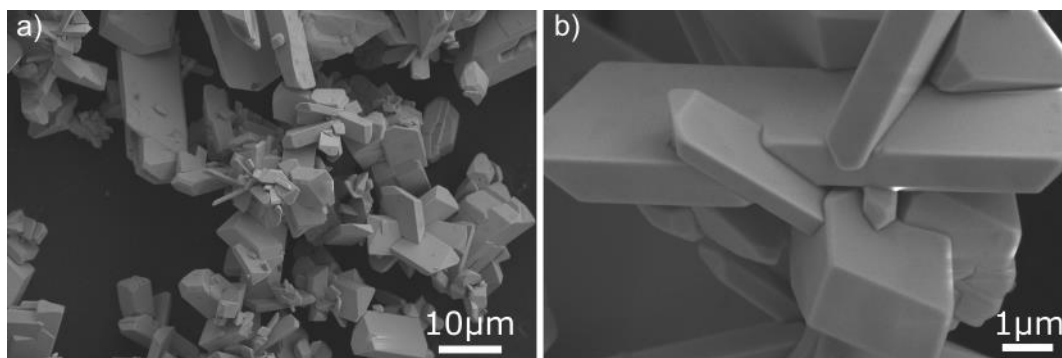
Charakterystyka tlenochlorku antymonu (metoda otrzymywania s-Sb₄O₅Cl₂ została przedstawiona w podrozdziale 4.1.1, str. 72) w niniejszym podrozdziale została podzielona na 3 części: badania strukturalne i mikrostrukturalne, analiza właściwości elektrochemicznych oraz analiza mechanizmu pracy poprzez pomiary *ex-situ* technikami XAS oraz XRD. Badania elektrochemiczne wraz z analizą mechanizmu pracy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem ogniw guzikowych o schemacie Na/Na⁺/s-Sb₄O₅Cl₂ złożonych z elektrolitem 1 M NaPF₆ w EC:DEC z 4 % dodatkiem FEC.

5.2.1. Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych

Otrzymany materiał s-Sb₄O₅Cl₂ poddano pomiarom metodą XRD w celu wyznaczenia składu fazowego oraz struktury krystalicznej. Dyfraktogram s-Sb₄O₅Cl₂ zestawiono z danymi z karty charakterystyki 00-030-0091 dla Sb₄O₅Cl₂ dostępnej w bazie ICDD PDF-4+ na Rys. 5.11, potwierdzając otrzymanie materiału jednofazowego, krystalizującego w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna 14, *P*2₁/*a*). Morfologia materiału została zbadana techniką SEM (Rys. 5.12). Materiał charakteryzuje się mikrostrukturą w kształcie graniastosłupów o rozmiarach mikrometrycznych.



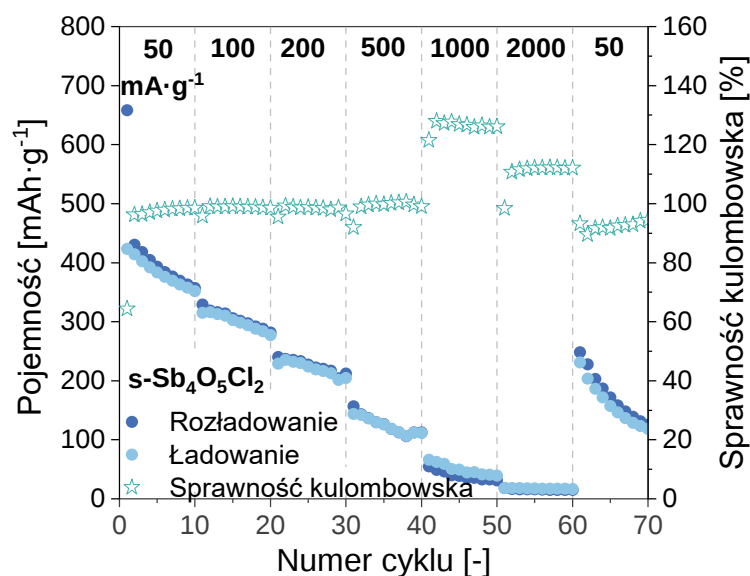
Rys. 5.11 Dyfraktogram s-Sb₄O₅Cl₂ zestawiony z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb₄O₅Cl₂, (karta 00-030-0091).



Rys. 5.12 Obrazy SEM materiału $s\text{-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

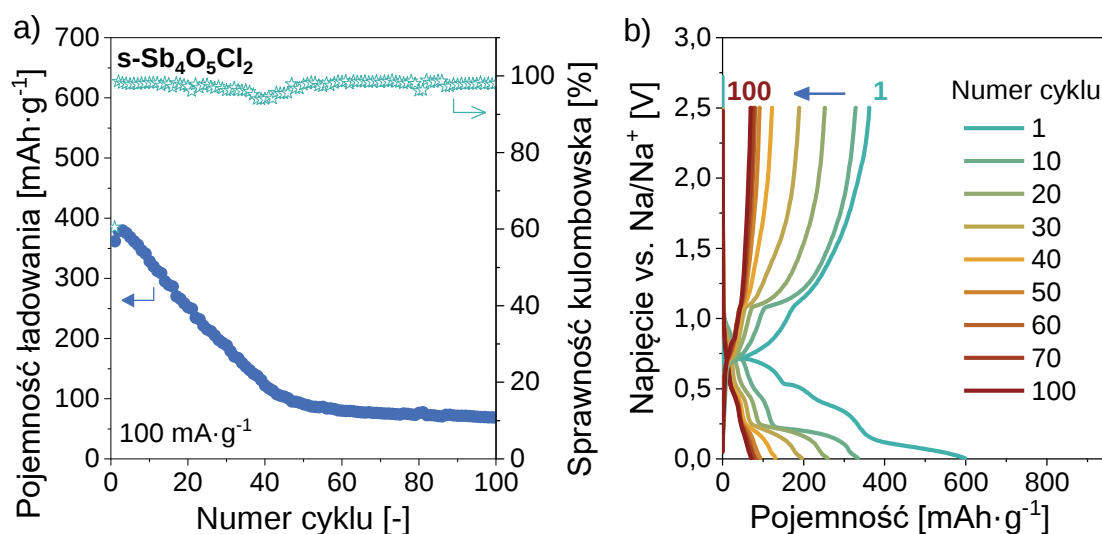
5.2.2. Analiza właściwości elektrochemicznych

Właściwości elektrochemiczne materiału $s\text{-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ zostały przeanalizowane przy wykorzystaniu warstw elektrodowych przygotowanych zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.3.1 a (str. 78). Zestawienie pojemności rozładowania i ładowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ podczas galwanostatycznego cyklowania przy różnym obciążeniu prądowym (w zakresie $50 - 2000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) wraz z odpowiadającymi wartościami sprawności kulombowskiej w funkcji liczby cykli przedstawiono na Rys. 5.13. Wysoka pojemność otrzymana w trakcie pierwszego rozładowania ($658 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) jest nieodwracalna, co potwierdza niska wartość sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu (64 %). Ponadto pojemność ogniwa maleje wraz z kolejnymi cyklami pracy, a wzrost obciążenia prądowego powoduje dodatkowe zmniejszenie pojemności. Podczas cyklowania prądem o wartości 1000 i $2000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ wartość sprawności kulombowskiej przekracza 100% , co sugeruje, że więcej jonów sodu opuszcza elektrodę podczas desodowania, niż było wprowadzonych w trakcie poprzedzającego sodowania. Taki wynik otrzymany podczas cyklowania pod wysokim obciążeniem prądowym może być spowodowany wystąpieniem reakcji ubocznych, np. związanych z degradacją warstwy SEI lub zwiększeniem udziału reakcji powierzchniowych. Wynik ten dodatkowo sugeruje utrudnioną kinetykę procesu sodowania w porównaniu do następującego po nim procesu desodowania. Jednak wartości pojemności (zarówno ładowania, jak i rozładowania) uzyskane przy wysokim obciążeniu prądowym ($\geq 1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) nie przekraczają $70 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ utrudniając zastosowanie $s\text{-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ jako materiału anodowego dla ogniw Na-ion . W trakcie powtórnego cyklowania prądem o wartości $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ wartość pojemności rozładowania 61. cyklu wzrasta i wynosi $248 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, natomiast z każdym kolejnym cyklem następuje bardzo szybki spadek pojemności, aż o połowę do $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ w ciągu zaledwie 10 cykli.



Rys. 5.13 Zestawienie pojemności ładowania i rozładowania wraz ze sprawnością kulombowską ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ przy różnym obciążeniu prądowym w funkcji liczby cykli pracy.

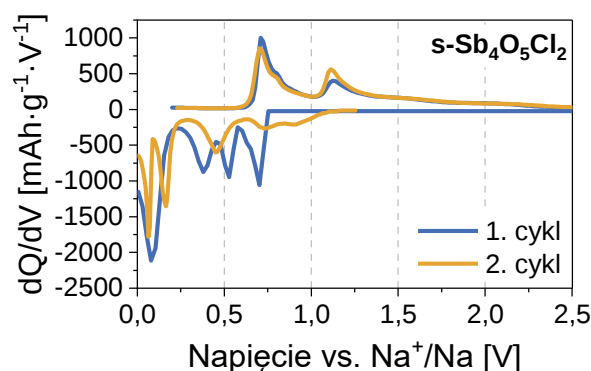
Dokładniejszą analizę właściwości elektrochemicznych przeprowadzono poprzez galwanostatyczne cyklowanie przez 100 cykli prądem o wartości $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (Rys. 5.14).



Rys. 5.14 Galwanostatyczne cyklowanie ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ przez 100 cykli prądem o wartości $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$: a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności dla wybranych cykli.

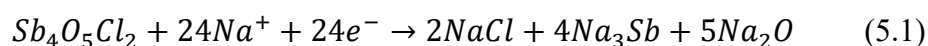
Wartość sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu wynosi 60,5 %, czyli jest niewiele niższa w porównaniu z cyklowaniem prądem o natężeniu $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Pojemność ładowania spada bardzo szybko z każdym kolejnym cyklem od trzeciego do pięćdziesiątego cyklu od wartości 380 do $91 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Porównując kształt krzywych rozładowania można zauważyć, że kształt krzywej pierwszego rozładowania nie jest

zachowany w kolejnych cyklach. Podobnie jest podczas ładowania, gdzie w trakcie dziesiątego cyklu plateau przy napięciu 1,1 V ma większy udział w całkowitej pojemności niż w pierwszym cyklu. Po 50 cyklach, gdy pojemność uzyskuje stabilną, niską wartość, można zaobserwować bardzo małe różnice pomiędzy cyklami w kształcie krzywych napięcie od pojemności. Na Rys. 5.15 przedstawiono wykres dQ/dV dla pierwszego i drugiego cyklu w funkcji napięcia.



Rys. 5.15 Krzywe dQ/dV w funkcji napięcia dla pierwszego i drugiego cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa $Na/Na^+/s-Sb_4O_5Cl_2$.

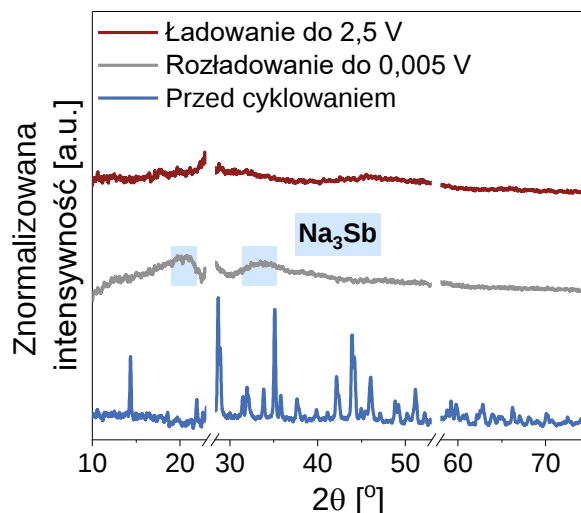
W trakcie pierwszego sodowania na krzywej dQ/dV występują 4 piki przy następujących wartościach napięcia: 0,7; 0,53; 0,38 oraz 0,08 V. W oparciu o dostępną literaturę można zapisać reakcję sodowania zgodnie z Równaniem 5.1, co wraz z formowaniem się warstwy SEI tłumaczy obecność czterech pików.^[187]



Podczas ładowania na krzywej dQ/dV występują dwa intensywne piki: przy napięciu 0,72 V z małym podniesieniem przy 0,8 V (odpowiadający reakcji usuwania sodu ze stopu Na_3Sb) oraz przy 1,1 V z rozciągnięciem ramienia piku aż do 1,6 V (odpowiadający, zgodnie z literaturą, reakcji konwersji do Sb_2O_3).^[188] Na krzywej dQ/dV dla drugiego rozładowania występują piki przy napięciu 0,91 V; 0,73 V; 0,45 V oraz dwa intensywne piki przy napięciu 0,16 V i 0,06 V. Różnice w przebiegu krzywej pomiędzy pierwszym, a drugim rozładowaniem wynikają zarówno z innego składu fazowego na początkowym etapie rozładowania, jak i prawdopodobnie ze zróżnicowanego mechanizmu stopowania (podobnie jak zaobserwowano w przypadku s-Sb). Na krzywej dQ/dV drugiego ładowania piki występują przy takich samych wartościach napięcia, co podczas pierwszego ładowania.

5.2.3. Analiza mechanizmu pracy materiału s-Sb₄O₅Cl₂ podczas pierwszego cyklu

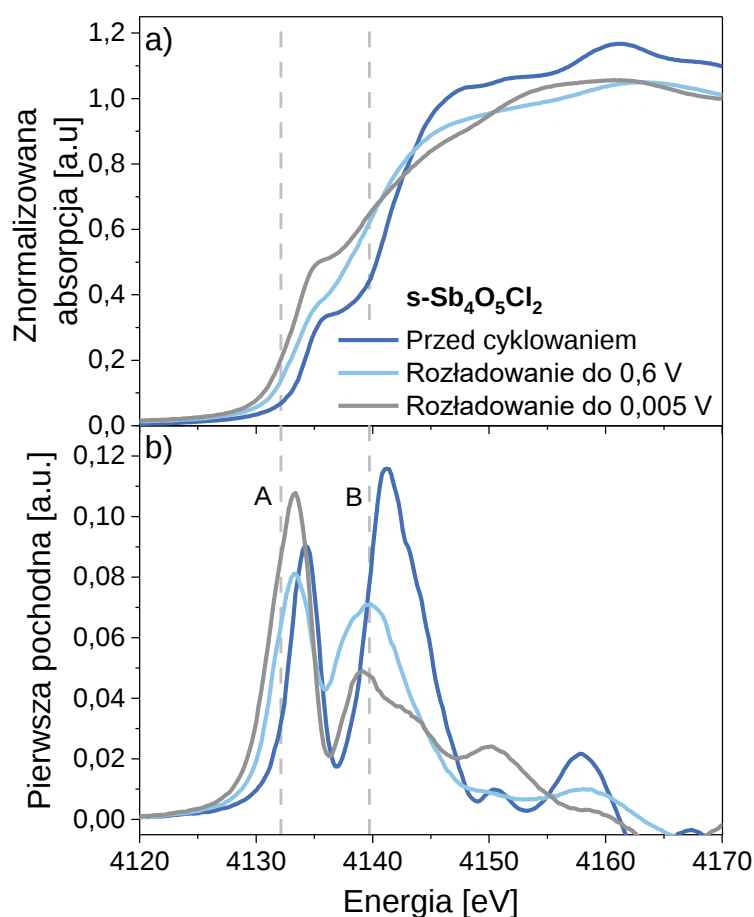
Zmiany struktury s-Sb₄O₅Cl₂ w trakcie pierwszego cyklu pracy zbadano techniką *ex-situ* XRD. Zestawienie dyfraktogramów warstw elektrodowych w następujących stopniach naładowania: przed cyklowaniem, po pierwszym rozładowaniu ogniwa do napięcia 0,005 V oraz po pierwszym naładowaniu do 2,5 V przedstawiono na Rys. 5.16. Przerwy w dyfraktogramach wynikają z obecności refleksów pochodzących od folii kaptonowej (Rys. Z.1 przedstawiający dyfraktogram folii kaptonowej dostępny w Załącznikach, str. 196). Dyfraktogram próbki przed cyklowaniem potwierdza krystaliczną strukturę Sb₄O₅Cl₂. Po rozładowaniu do 0,005 V na dyfraktogramie występują szerokie refleksy o niskiej intensywności w okolicy kąta 21° oraz 34°, sugerujące obecność amorficznej lub nanokrystalicznej fazy Na₃Sb. Jest to zgodne z mechanizmem reakcji konwersji-stopowania, gdzie w jej trakcie powstaje amorficzna matryca zawierająca nanocząstki pierwiastka ulegającego stopowaniu. Po zasodowaniu, cząstki Na₃Sb również są nanometryczne. Dyfraktogram próbki po naładowaniu do 2,5 V nie wykazuje żadnych refleksów, świadcząc o amorficznej strukturze. Jest to zgodne z dotychczasowymi doniesieniami oraz badaniami elektrochemicznymi, mówiącymi że po desodowaniu faza Sb₄O₅Cl₂ nie jest ponownie formowana, a powstaje Sb₂O₃.^[113]



Rys. 5.16 Zestawienie dyfraktogramów *ex-situ* elektrod s-Sb₄O₅Cl₂ w trakcie pierwszego cyklu w następujących stanach naładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb₄O₅Cl₂: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,005 V, po ładowaniu do 2,5 V. Przerwy na osi poziomej pomiędzy 23 i 28,3° oraz 53-58° wynikają z obecności refleksów dla folii kaptonowej (Rys. Z.1).

Pomiary *ex-situ* XAS dla krawędzi L₃ (Sb) w trybie transmisji dla s-Sb₄O₅Cl₂ przeprowadzono dla elektrod w trakcie pierwszego rozładowania w następujących

stopniach naładowania ogniwa: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,6 V, po rozładowaniu do 0,005 V, co pozwoliło na określenie zmian w strukturze materiału. Widma XANES wraz z odpowiadającą im pierwszą pochodną przedstawiono na Rys. 5.17. Linie przerywane A i B przebiegają dla tych samych wartości energii co dla s-Sb na Rys. 5.6 (str. 92).



Rys. 5.17 a) Widma XANES zmierzone ex-situ dla krawędzi L_3 Sb w trybie transmisji dla elektrody $s\text{-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ w następujących stanach naładowania ogniwa: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,6 V oraz po rozładowaniu do 0,005 V. b) Pierwsza pochodna zmierzonych widm. Linie przerywane przebiegają dla tych samych wartości energii co na Rys. 5.6.

Przed cyklowaniem krawędź absorpcji przesunięta jest w kierunku wyższych energii w porównaniu z elektrodą s-Sb przed cyklowaniem, co jest spodziewane, ponieważ w $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ antymon występuje na +3 stopniu utlenienia. Po rozładowaniu ogniwa do napięcia 0,6 V zarówno główna krawędź jak i pik przed krawędzią przesuwają się w kierunku niższych energii, świadcząc o zmniejszeniu się stopnia utlenienia Sb. Ponieważ główna krawędź L_3 po rozładowaniu ogniwa do 0,6 V występuje dla tej samej wartości energii co dla próbki s-Sb przed cyklowaniem można wnioskować, że

w materiale elektrodowym zaszła już reakcja konwersji i następuje sodowanie metalicznego antymonu. Główna krawędź L_3 po rozładowaniu do 0,005 V jest jeszcze bardziej przesunięta w kierunku niższych energii, potwierdzając reakcję stopowania zachodzącą w zakresie napięcia pomiędzy 0,6 V i 0,005 V.

5.3. Podsumowanie rozdziału

W powyższym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących jednofazowych materiałów anodowych na bazie Sb otrzymanych metodą strąceniową. Materiał s-Sb charakteryzuje się unikatową morfologią o kształcie gałęzi. Porównano pracę materiału z dwoma rodzajami dodatków węglowych. Niezależnie od zastosowanego dodatku węglowego oraz preparatyki warstw elektrodowych materiał charakteryzuje się wysoką pojemnością początkową, ale równocześnie problematyczną stabilnością krzywych napięcia podczas cyklowania. Duże zmiany objętości, potwierdzone pomiarami dylatometrii chemicznej, prowadzą do pulweryzacji materiału i uszkodzenia morfologii, a w konsekwencji niestabilnego kształtu krzywych napięcia.

Materiał s-Sb₄O₅Cl₂ posiada wysoką pojemność pierwszego rozładowania, ale równocześnie niską wartość sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu. Wraz z każdym kolejnym cyklem rozładowania i ładowania znacznie spada pojemność ogniwa, która po 50 cyklach (przy obciążeniu prądowym 100 mA·g⁻¹) nie przekracza 70 mAh·g⁻¹. Badania mechanizmu pracy wykazały, że podczas pierwszego sodowania w wyniku reakcji konwersji – stopowania powstaje amorficzny materiał z nanokrystaliczną fazą Na₃Sb. Struktura Sb₄O₅Cl₂ nie jest formowana ponownie po procesie desodowania.

6. Kompozytowe materiały na bazie antymonu

Dotychczasowe badania wykazały, że jednofazowe materiały na bazie antymonu charakteryzują się problemami ze stabilnością przy długim cyklowaniu, wobec tego dalsze badania poświęcono materiałom kompozytowym. W niniejszym rozdziale przeprowadzono wstępną analizę właściwości strukturalnych (techniką XRD) i elektrochemicznych (cyklowanie galwanostatyczne) materiałów kompozytowych na bazie antymonu otrzymanych metodą strąceniową (metodyka otrzymywania przedstawiona w podrozdziale 4.1.1, str. 72) oraz metodą solwotermalną (metodyka otrzymywania przedstawiona w podrozdziale 4.1.2, str. 72) w celu doboru metody syntezy. Następnie dla materiału o najlepszych właściwościach elektrochemicznych ($\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$) przeprowadzono kompleksową charakterystykę mającą na celu zbadanie właściwości materiału, analizę wpływu preparatyki warstwy elektrodowej na stabilność pracy w ogniwie oraz zbadanie mechanizmu pracy.

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań zostały opublikowane w pracy: Płotek, J.; Kulka, A.; Maximenko, A.; Kondracki, Ł.; Trabesinger, S.; Moździerz, M.; Czaja, P.; Molenda, J.: *Sb/Sb₄O₅Cl₂/C Composite as a Stable Anode for Sodium-ion Batteries*, Energy Storage Materials, 2024, 72, 103780 (DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103780).^[182]

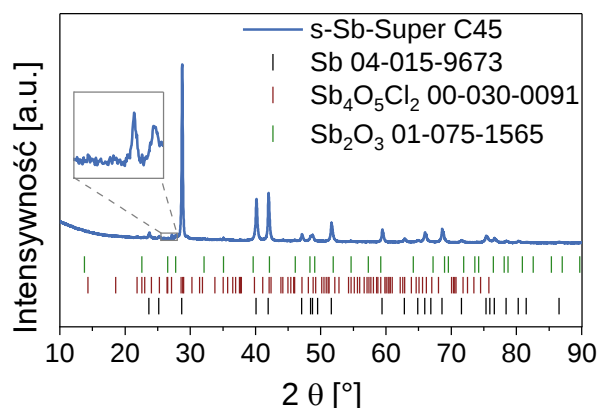
6.1. Dobór metody syntezy

Badania dotyczące doboru metody syntezy kompozytowych materiałów rozpoczęto od dwóch podejść: metodą strąceniową oraz metodą solwotermalną. W metodzie strąceniowej skupiono się na poznanej dotychczas metodzie redukcji SbCl_3 z wykorzystaniem Mg w środowisku glikolu etylenowego, ale przed dodatkiem reduktora w zlewce umieszczono dodatek węglowy – w postaci węgla Super C45. Natomiast w metodzie solwotermalnej skupiono się na otrzymaniu materiału zawierającego dwie fazy: Sb oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.

6.1.1. Metoda strąceniowa

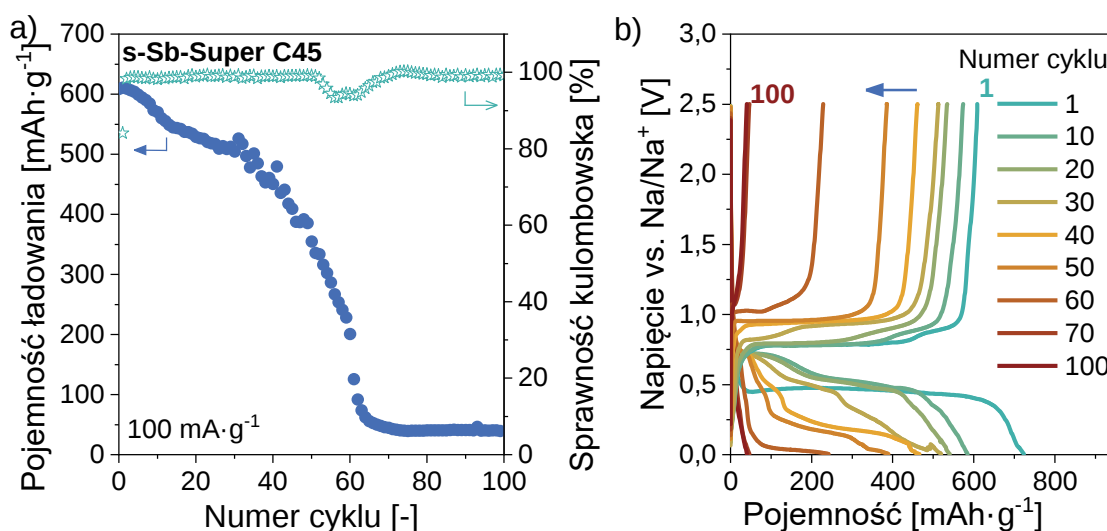
Dyfraktogram materiału kompozytowego s-Sb-SuperC45, otrzymanego metodą strąceniową wraz z danymi bazy danych ICDD PDF-4+ dla Sb (karta charakterystyki 04-015-9673), $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (karta charakterystyki 00-030-0091) oraz Sb_2O_3 (karta charakterystyki 01-075-1565) przedstawiono na Rys. 6.1. Na dyfraktogramie

najintensywniejsze refleksy odpowiadają fazie Sb o grupie przestrzennej $R\bar{3}m$, potwierdzając, że jest to główna faza w otrzymanym materiale. Jednocześnie występują również refleksy pochodzące od innej fazy, zaznaczone na wykresie wewnętrznym w zakresie kąta 2θ od $25,5^\circ$ do 28° , które prawdopodobnie pochodzą od fazy $Sb_4O_5Cl_2$ o grupie przestrzennej $P2_1/a$ lub Sb_2O_3 o grupie przestrzennej $Fd\bar{3}m$.



Rys. 6.1 Dyfraktogram s-Sb-Super C45 zestawiony z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673), $Sb_4O_5Cl_2$ (karta 00-030-0091) oraz Sb_2O_3 (karta 01-075-1565). Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie dyfraktogramu w zakresie kąta 2θ : $25,5 - 28^\circ$.

Z otrzymanego materiału s-Sb-Super C45 przygotowano warstwę elektrodową (zgodnie w procedurę opisaną w podrozdziale 4.3.1 b, str. 78), którą poddano galwanostaticznemu cyklowaniu w ogniwie Na/Na⁺/s-Sb-Super C45 przez 100 cykli prądem o wartości $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (wyniki przedstawiono na Rys. 6.2).

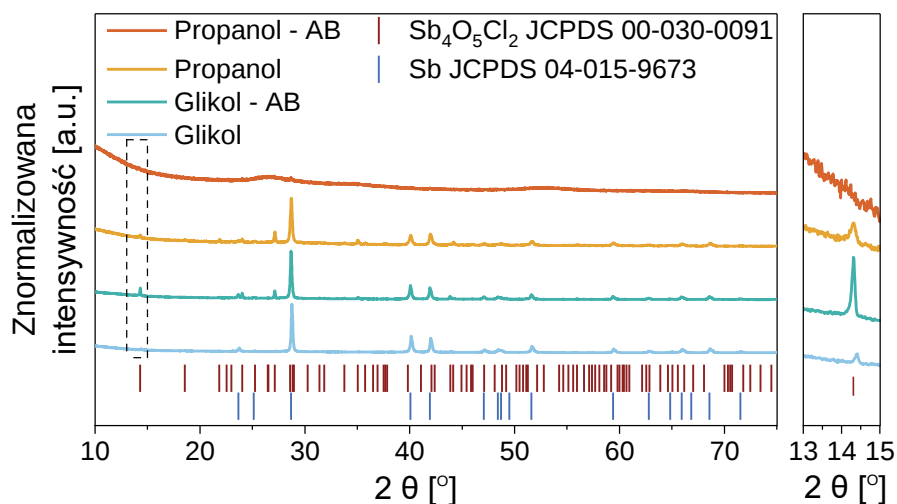


Rys. 6.2 Galwanostaticzne cyklowanie ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Super C45 przez 100 cykli prądem o wartości $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$: a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności dla wybranych cykli.

Mimo wysokich wartości pojemności w początkowych cyklach (powyżej $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) oraz wartości sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu, równej 84 % materiał nie pracuje stabilnie. Pojemność ładowania nie jest stabilna i zaledwie po 70 cyklach pracy spada poniżej $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Równocześnie zaobserwowano niestabilny profil krzywych ładowania i rozładowania. Zarówno spadek pojemności, jak i niestabilny kształt krzywych świadczą o gwałtowniejszym procesie degradacji elektrody niż w przypadku elektrody s-Sb (Rys. 5.3 oraz Rys. 5.4, str. 89-90).

6.1.2. Metoda solwotermalna

W metodzie solwotermalnej zastosowano dwa rodzaje rozpuszczalników: propanol oraz glikol etylenowy. Dla każdego z rozpuszczalników przeprowadzono reakcję solwotermalną z dodatkiem węglowym w postaci czerni acetylenowej (AB) oraz bez dodatku węglowego. Zestawienie dyfraktogramów materiałów otrzymanych metodą solwotermalną wraz z danymi z bazy danych ICDD PDF-4+ dla Sb (karta charakterystyki 04-015-9673) oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (karta charakterystyki 00-030-0091) przedstawiono na Rys. 6.3 (nazwy próbek są zgodnie z zastosowanym rozpuszczalnikiem oraz w przypadku dodatku czerni acetylenowej, dopiskiem AB).

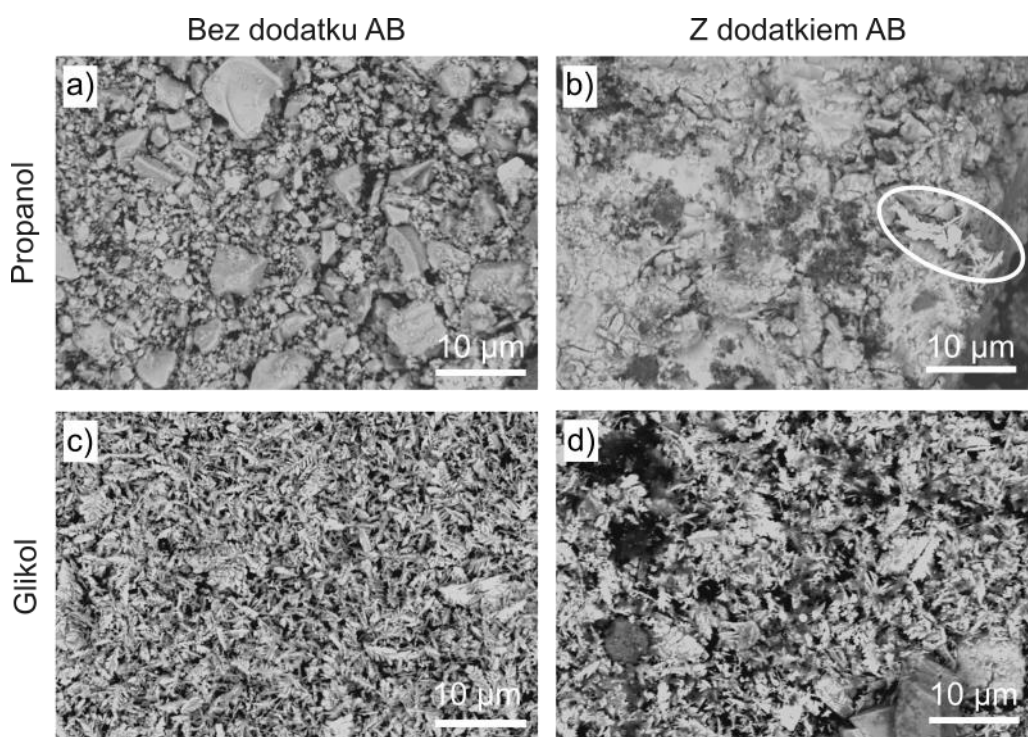


Rys. 6.3 Zestawienie dyfraktogramów materiałów otrzymanych metodą solwotermalną w propanolu oraz glikolu etylenowym z dodatkiem węglowym oraz bez wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673) oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (karta 00-030-0091). Wykres po prawej stronie przedstawia przybliżenie dyfraktogramów w zakresie kąta 2θ : 13-15°.

Dyfraktogramy 3 materiałów (obu otrzymanych w glikolu oraz otrzymanego w propanolu bez dodatku czerni acetylenowej) są do siebie bardzo zbliżone. Oprócz refleksów odpowiadających fazie Sb, o grupie przestrzennej $R\bar{3}m$, występują również refleksy o znacznie niższej intensywności (obecne m.in. w zakresie kąta 2θ od 13 do 15°,

które wyróżniono przerywaną linią i pokazano na powiększeniu), pochodzące od fazy $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ o grupie przestrzennej $P2_1/a$. Natomiast dyfraktogram dla materiału otrzymanego w propanolu z dodatkiem czerni acetylenowej charakteryzuje się innym kształtem. Nie występują ostre refleksy, natomiast dwa szerokie podniesienia dyfraktogramu o bardzo niskiej intensywności w okolicy kąta 26° oraz 53° świadczą o amorficznej strukturze materiału. Tylko na podstawie pomiaru XRD nie można zidentyfikować produktu.

W celu określenia morfologii materiałów otrzymanych metodą solwotermalną wykonano zdjęcia techniką SEM, które przedstawiono na Rys. 6.4.

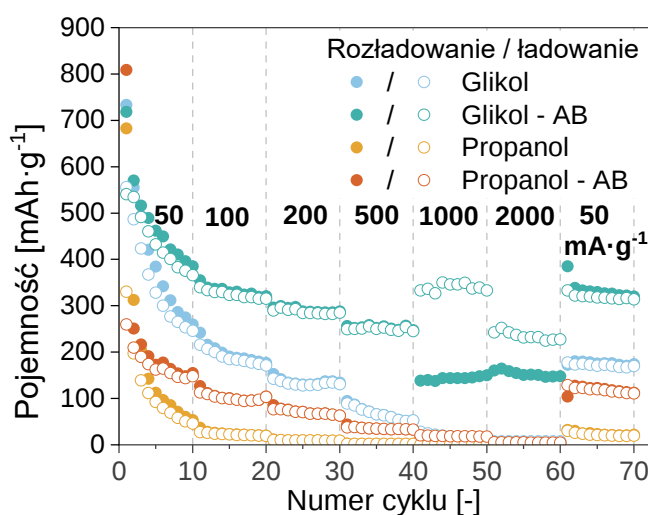


Rys. 6.4 Obrazy SEM materiałów otrzymanych metodą solwotermalną: materiał otrzymany w propanolu a) bez dodatku czerni acetylenowej oraz b) z dodatkiem czerni acetylenowej, materiał otrzymany w glikolu etylenowym c) bez dodatku czerni acetylenowej, d) z dodatkiem czerni acetylenowej.

Materiał otrzymany w propanolu bez dodatku węgla posiada morfologię graniastosłupów o wymiarach mikrometrycznych. Rozmiar cząstek jest niehomogeniczny. Dodatek czerni acetylenowej wpłynął na zmianę morfologii produktu. Materiał posiada morfologię dużego aglomeratu, nie są obserwowane pojedyncze cząstki. Jednak wśród aglomeratów można zaobserwować cząstki o unikatowej morfologii w kształcie gałęzi (zaznaczone w białym owalu, na Rys. 6.4 b). Zmiana rozpuszczalnika z propanolu na glikol etylenowy ma kluczowy wpływ na zmianę morfologii. Na Rys.

6.4 c można zaobserwować homogeniczną morfologię o kształcie gałęzi o rozmiarach nanometrycznych i mikrometrycznych. Po dodaniu czerni acetylenowej (Rys. 6.4 d) nadal występują cząstki o morfologii w kształcie gałęzi, ale także w kształcie graniastosłupów, w rozmiarach mikrometrycznych.

W celu wyboru materiału do dalszej analizy z otrzymanych materiałów przygotowano warstwy elektrodowe (według procedury opisanej w podrozdziale 4.3.1 d, str. 78 z alginianem sodu, jako spoiwem), które posłużyły do konstrukcji ogniw z metalicznym sodem jako przeciwelektrodą. Ogniwa poddano testom galwanostaticznego cyklowania przy różnym obciążeniu prądowym (w zakresie 50 – 2000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$). Pojemności ładowania i rozładowania przedstawiono na Rys. 6.5. Materiały otrzymane w glikolu dostarczają wyższe pojemności niż te otrzymane w propanolu (oprócz pierwszego cyklu), potwierdzając kluczową rolę morfologii materiału dla stabilności cyklowania. Ponadto materiał otrzymany w glikolu z dodatkiem czerni acetylenowej charakteryzuje się najwyższą pojemnością oraz stabilnością cyklowania ze wszystkich badanych materiałów. Ponownie, przy wysokim obciążeniu prądowym, pojemności ładowania przekraczają pojemności rozładowania, jak w przypadku $\text{s-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Rys. 5.13, str. 101). Do dalszych badań wybrano materiał kompozytowy otrzymany w glikolu etylenowym z dodatkiem czerni acetylenowej w reakcji solwotermalnej i nazwano go w niniejszej pracy **Sb-Sb₄O₅Cl₂-C**.



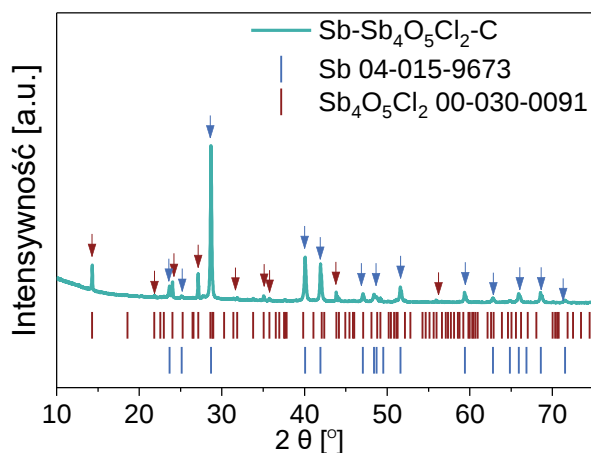
Rys. 6.5 Zestawienie pojemności rozładowania i ładowania ogniw złożonych z materiałów otrzymanych metodą solwotermalną (jako elektrody pracującej) oraz metalicznego sodu (jako przeciwelektrody) podczas galwanostaticznego cyklowania przy różnym obciążeniu prądowym w funkcji liczby cykli pracy.

6.2. Charakterystyka kompozytowego materiału Sb-Sb₄O₅Cl₂-C

Materiał Sb-Sb₄O₅Cl₂-C otrzymany metodą solwotermalną w glikolu etylenowym został poddany dokładnej analizie właściwości strukturalnych oraz mikrostrukturalnych technikami XRD, spektroskopii Ramana, XAS oraz SEM/EDX. Następnie przeprowadzono optymalizację metody preparatyki warstwy elektrodowej. Dla zoptymalizowanej warstwy elektrodowej przeprowadzono szeroko zakrojoną analizę właściwości elektrochemicznych (cyklowanie galwanostatyczne, CV, GITT). Badania właściwości elektrochemicznych w ogniwach Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C zostały przeprowadzone z elektrolitem 1 M NaPF₆ w EC:DEC z 4 % dodatkiem FEC. Następnie przeprowadzono kompleksową analizę mechanizmu pracy materiału technikami *operando* i *ex-situ*: XRD, spektroskopią Ramana, XAS, dylatometrią, SEM i OEMS. Celem zbadania wpływu dodatku FEC do elektrolitu na mechanizm pracy materiału badania dylatometrii elektrochemicznej oraz OEMS zostały przeprowadzone dla ogniw z dwoma rodzajami elektrolitów: 1 M NaPF₆ w EC:DEC oraz 1 M NaPF₆ w EC:DEC z 5 % dodatkiem FEC (zróżnicowana zawartość dodatku FEC w elektrolitach wynika z prowadzenia badań w dwóch ośrodkach naukowych).

6.2.1. Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych

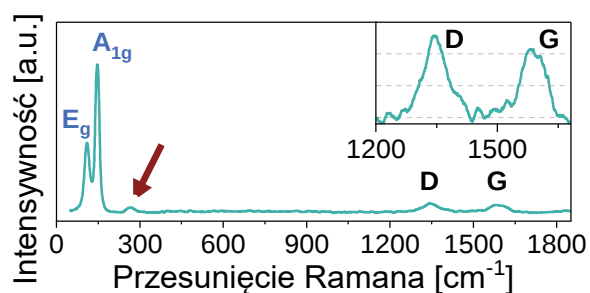
Dyfraktogram materiału Sb-Sb₄O₅Cl₂-C (Rys. 6.6) wykazuje refleksy należące do dwóch faz: Sb o grupie przestrzennej $R\bar{3}m$ oraz Sb₄O₅Cl₂ o grupie przestrzennej $P2_1/a$ (kolory strzałek wskazujące na poszczególne refleksy oznaczają od której fazy pochodzi dany refleks).



Rys. 6.6 Dyfraktogram Sb-Sb₄O₅Cl₂-C wraz z danymi z ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673) oraz dla Sb₄O₅Cl₂ (karta 00-030-0091).

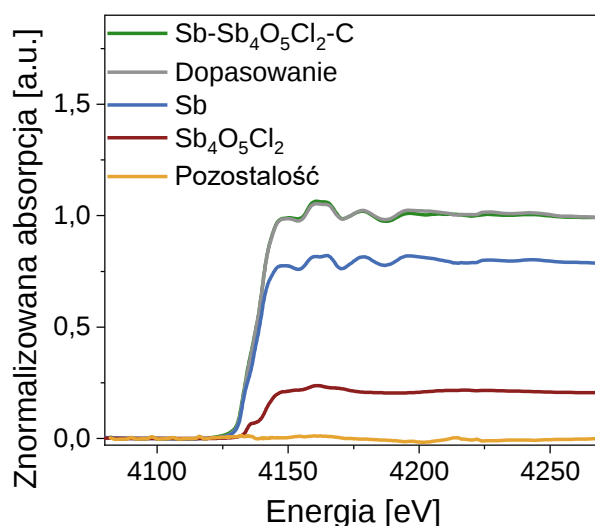
Na dyfraktogramie nie występują refleksy sugerujące obecność innych faz krystalicznych. Nie zaobserwowano refleksów pochodzących od dodatku węglowego zastosowanego w trakcie syntezy sugerując jego amorficzny lub nanokrystaliczny charakter.

W celu dokładniejszej analizy strukturalnej oraz zaobserwowania faz amorficznych przeprowadzono pomiar techniką spektroskopii Ramana (Rys. 6.7). Dwa najbardziej intensywne pasma występujące na widmie Ramana odpowiadają fazie Sb (pasmo E_g dla $113,7\text{ cm}^{-1}$ oraz pasmo A_{1g} dla $151,8\text{ cm}^{-1}$).^[189] Bordowa strzałka wskazuje pasmo w okolicy 270 cm^{-1} , odpowiadające drganiom wiązania Sb–O–Sb, występującym w fazie $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$.^[188,190] Ponadto, widoczne są dwa pasma dla przesunięcia Ramana o wartości 1348 cm^{-1} oraz 1590 cm^{-1} . Pasma te, nazywane D i G, są odpowiednio charakterystyczne dla węgla o hybrydyzacji sp^3 (typowej dla diamentu) oraz sp^2 (typowej dla grafitu). Na podstawie pozycji pasma G oraz stosunku intensywności pasm I(D) do I(G) (gdzie I oznacza intensywność) można stwierdzić, że dominującą hybrydyzacją węgla w analizowanym materiale jest hybrydyzacja sp^2 (korzystna z punktu widzenia materiału elektrodowego).^[191,192]



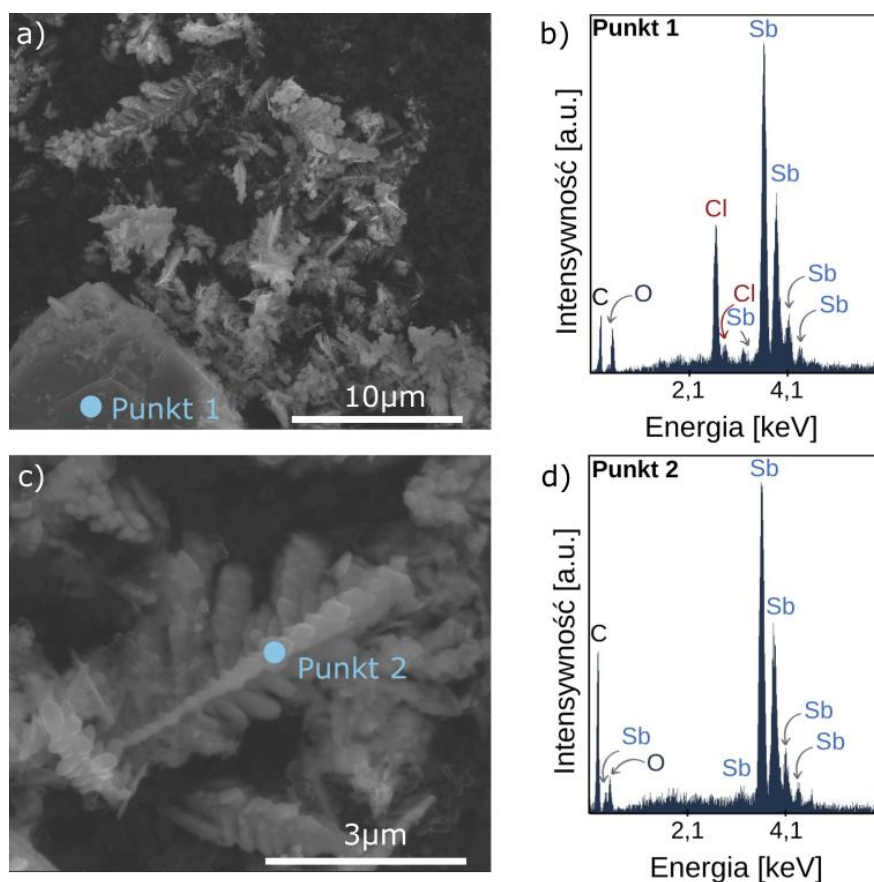
Rys. 6.7 Widmo Ramana materiału Sb- $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ -C. Wykres wewnętrzny przedstawia zbliżenie na pasma D i G pochodzące od węgla.

W celu określenia ilościowego składu fazowego materiału Sb- $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ -C wykonano liniowe dopasowanie widma XANES materiału kompozytowego wykorzystując widma materiałów jednofazowych Sb oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Dopasowanie przeprowadzono w zakresie energii 4080 – 4270 eV dla krawędzi L_3 (Sb) próbek zmierzonych w trybie transmisji (Rys. 6.8). Stosunek atomowy pomiędzy atomami w fazie Sb, a tymi w fazie $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ wynosi 79 % (Sb^0) do 21 % (Sb^{3+}).



Rys. 6.8 Widmo XANES materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ wraz z dopasowaniem z widm czystych faz: Sb oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Kolorem pomarańczowym oznaczono różnice pomiędzy dopasowaniem, a oryginalnym widmem (pozostałość z dopasowania).

Morfologia próbki wraz ze składem chemicznym zostały zmierzone techniką SEM z punktową analizą EDX. Analizę EDX przeprowadzono w dwóch punktach, wybrano cząstkę o morfologii gałęzi oraz cząstkę o morfologii graniastostłupa (Rys. 6.9).



Rys. 6.9 Obraz SEM materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ wraz z punktową analizą EDX.

Mimo, że węgiel występuje w wynikach analizy EDX, to nie został on ujęty w obliczeniach udziałów masowych i atomowych, ze względu na obecność taśmy węglowej. Z analizy EDX wynika, że w punkcie 1 zaobserwowano obecność Cl, której nie zaobserwowano w punkcie 2 (udziały masowe oraz atomowe pierwiastków Cl, O oraz Sb w badanych punktach są zestawione w Tab. 6.1). Na podstawie analizy EDX można wyciągnąć wniosek, że w materiale kompozytowym Sb posiada morfologię gałęzi, a $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ charakteryzuje się morfologią graniastosłupów.

Tab. 6.1 Udziały masowe oraz atomowe pierwiastków obliczone na podstawie analizy EDX

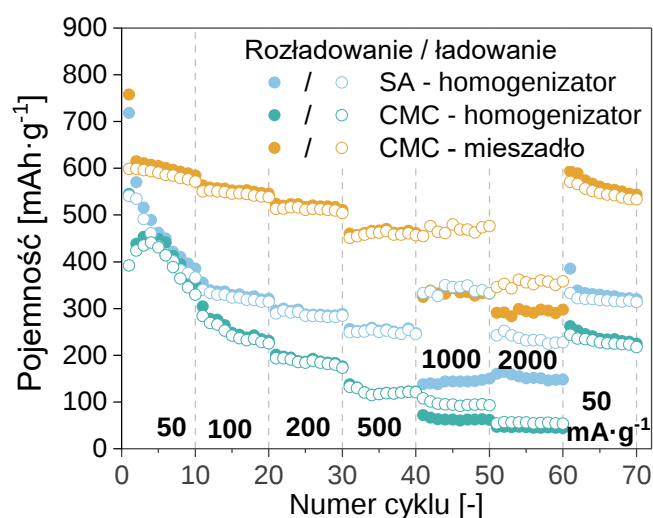
Pierwiastek	Punkt 1		Punkt 2	
	Udział	Udział	Udział	Udział
	masowy [%]	atomowy [%]	masowy [%]	atomowy [%]
O	3,38	17,54	2,04	13,66
Cl	10,04	23,49	--	--
Sb	86,58	58,98	97,96	86,34

6.2.2. Dobór metody preparatyki warstw elektrodowych

Należy zauważyć, że nie ma uniwersalnej metody preparatyki warstw elektrodowych dla wszystkich rodzajów materiałów aktywnych oraz spoiw. W związku z powyższym dla kompozytowych materiałów, które nie występowały dotychczas w literaturze ważna jest optymalizacja preparatyki warstwy elektrodowej. Porównano trzy metody preparatyki warstw elektrodowych z wykorzystaniem dwóch rodzajów spoiwa: alginianu sodu (SA) oraz karboksymetylocelulozy (CMC), gdzie rolę materiału aktywnego pełnił Sb- $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ -C. Warstwy z obydwoma rodzajami spoiw przygotowano przy pomocy homogenizatora zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.3.1 d (str. 78), odpowiednio nazywanymi SA – homogenizator oraz CMC – homogenizator. Dodatkowo, warstwę z CMC przygotowano również przy pomocy mieszadła magnetycznego (zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.3.1 a, str. 78). Warstwę tę w niniejszej pracy nazwano CMC - mieszadło. Otrzymane warstwy elektrodowe posłużyły do konstrukcji ogniw elektrodowych o schemacie $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb}-\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ i zostały poddane testom galwanostatycznego cyklowania przy różnym obciążeniu

prądowym (w zakresie 50 – 2000 mA·g⁻¹). Zestawienie pojemności rozładowania i ładowania ogniw Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C z warstwami elektrodowymi przygotowanymi trzema metodami w funkcji liczby cykli przedstawiono na Rys. 6.10.

Warstwy elektrodowe przygotowane przy pomocy homogenizatora charakteryzują się niższymi wartościami pojemności oraz mniejszą stabilnością niż ta przygotowana przy pomocy mieszadła. Dla wszystkich materiałów obserwowany jest spadek pojemności rozładowania wraz ze wzrostem obciążenia prądowego, jednak znacznie bardziej intensywny spadek jest obserwowany przez dziesięć początkowych cykli pracy dla warstw elektrodowych przygotowanych przy pomocy homogenizatora. Warstwa przygotowana na mieszadle magnetycznym jest stabilniejsza zarówno w początkowych dziesięciu cyklach jak i kolejnych trzydziestu. Dopiero przy wzroście obciążenia prądowego do wartości 1000 mA·g⁻¹ obserwowana jest delikatna niestabilność i wahania wartości pojemności o ± 20 mAh·g⁻¹. W związku z najbardziej obiecującą wydajnością elektrochemiczną warstwy przygotowanej na mieszadle z CMC jako spoiwem, tak przygotowane warstwy zostały poddane dalszej analizie.

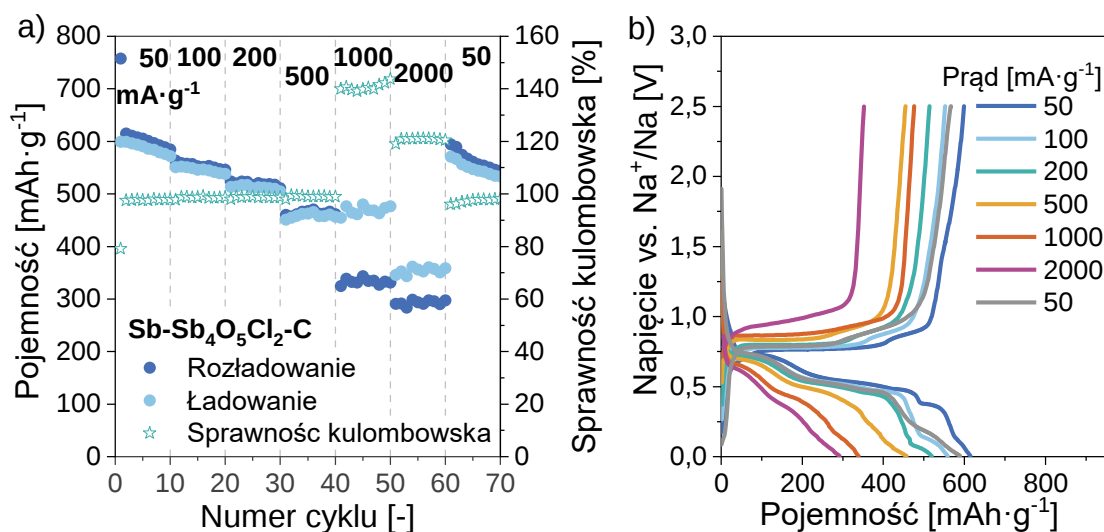


Rys. 6.10 Zestawienie pojemności rozładowania i ładowania ogniw Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C o zróżnicowanym sposobie przygotowania warstw elektrodowych przy różnym obciążeniu prądowym w funkcji liczby cykli pracy.

6.2.3. Analiza właściwości elektrochemicznych

Zoptymalizowane warstwy elektrodowe posłużyły do konstrukcji ogniw elektrochemicznych Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C. Na Rys. 6.11 zestawiono wartości pojemności ładowania i rozładowania wraz ze sprawnością kulombowską ogniwa Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C pod różnym obciążeniem prądowym (w zakresie 50 –

2000 mA·g⁻¹) wraz z krzywymi napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności dla drugiego cyklu dla każdego obciążenia prądowego.

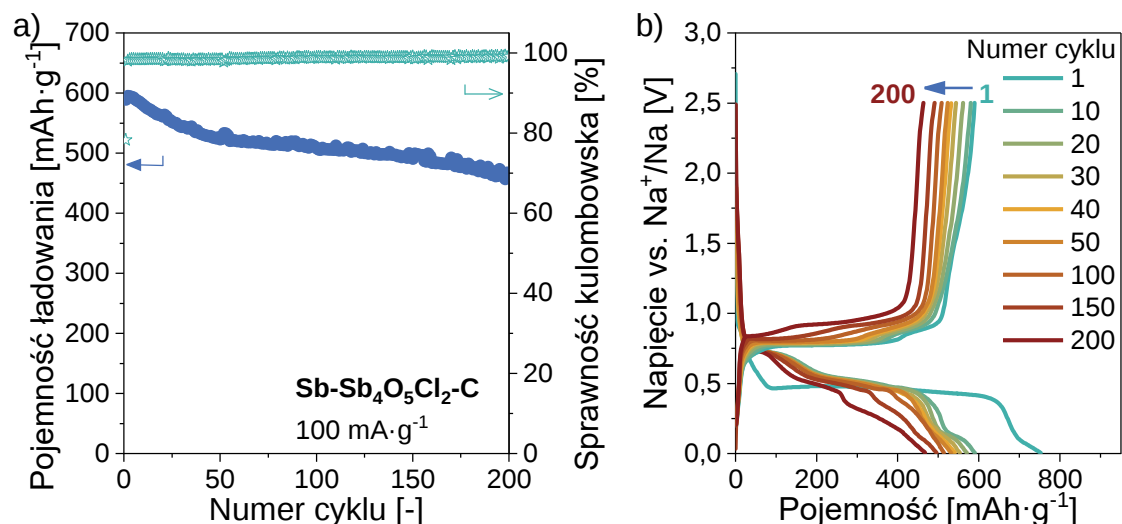


Rys. 6.11 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C pod różnym obciążeniem prądowym: a) zestawienie pojemności ładowania i rozładowania wraz z sprawnością kulombowską w funkcji liczby cykli pracy oraz b) krzywe ładowania i rozładowania drugiego cyklu dla każdego obciążenia prądowego.

Sprawność kulombowska dla wysokich wartości obciążenia prądowego (≥ 1000 mA·g⁻¹) ponownie przekracza 100 %. Proces sodowania przy wysokim obciążeniu jest bardziej utrudniony niż proces desodowania. Materiał kompozytowy charakteryzuje się dobrą wydajnością elektrochemiczną z wartościami pojemności ładowania: 599, 551, 513, 451, 454, 346 oraz 571 mAh·g⁻¹ odpowiednio dla natężenia prądu 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 oraz ponownie 50 mA·g⁻¹. Kształt krzywych ładowania dla obciążenia prądowego < 1000 mA·g⁻¹ prezentuje obecność dwóch obszarów pseudo-plateau. Dla wyższego obciążenia prądowego na krzywej ładowania widoczny jest tylko jeden obszar pseudo-plateau, co jest spowodowane wzrostem polaryzacji. Podobne różnice można zaobserwować porównując krzywe rozładowania. Wraz ze wzrostem obciążenia prądowego obszary pseudo-plateau są bardziej nachylone, a dla krzywej dla obciążenia prądowego 2000 mA·g⁻¹ obszary pseudo-plateau są niemal niewidoczne. Jednak po zmniejszeniu obciążenia prądowego do wartości początkowej (50 mA·g⁻¹) ponownie występują obszary plateau, sugerując stabilną pracę.

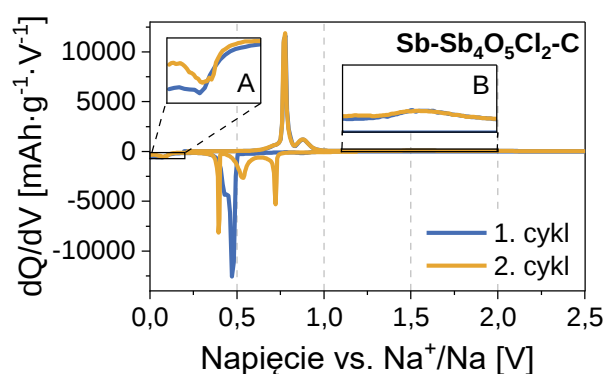
W celu potwierdzenia stabilności kształtu krzywych ogniwo Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C poddano cyklowaniu galwanostatycznemu prądem o wartości 100 mA·g⁻¹ przez 200 cykli (Rys. 6.12). Materiał kompozytowy charakteryzuje się dobrym utrzymaniem pojemności: pojemność ładowania po 200 cyklach wynosi 78,6 %

pojemności ładowania w pierwszym cyklu (odpowiednio 463,5 oraz 589,4 mAh·g⁻¹). W trakcie 200 cykli nie zaobserwowano nagłego spadku pojemności jak w przypadku materiałów jednofazowych (Rys. 5.3, str. 89 oraz Rys. 5.14, str. 101). Wartość sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu (ICE) wynosi 79 %, co oznacza, że znajduje się pomiędzy wartościami ICE dla ogniw Na/Na⁺/s-Sb oraz Na/Na⁺/s-Sb₄O₅Cl₂.



Rys. 6.12 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C przez 200 cykli prądem o wartości 100 mA·g⁻¹: a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe ładowania i rozładowania dla wybranych cykli.

Dokładna analiza przebiegu krzywej rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C dla pierwszego oraz drugiego cyklu została przeprowadzona w oparciu o krzywą dQ/dV (Rys. 6.13).

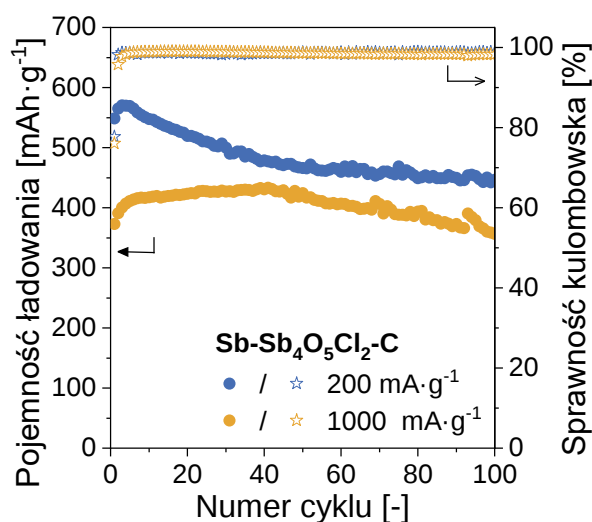


Rys. 6.13 Krzywe dQ/dV w funkcji napięcia dla 1. i 2. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie w następujących zakresach napięcia: A: 0,0 – 0,2 V; B: 1,1 – 2,0 V.

Krzywa dQ/dV dla materiału kompozytowego podczas pierwszego cyklu łączy cechy krzywych dQ/dV dla s-Sb (Rys. 5.5) oraz s-Sb₄O₅Cl₂ (Rys. 5.15). W trakcie

rozładowania dominująca jest reakcja z Sb (pik przy 0,47 V), odpowiadająca za ok. 80 % pojemności. Ponadto, obserwowany jest pik o znacznie niższej intensywności, przy 0,08 V, potwierdzający reakcję z $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Podczas ładowania występują dwa piki, które były obserwowane również dla s-Sb, przy napięciu 0,78 oraz 0,87 V, a także znacznie mniej intensywny, ale szerszy pik przy 1,6 V, widoczny dla s- $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, powiązany z reakcją konwersji do Sb_2O_3 . Podczas drugiego rozładowania obserwowane są cztery piki przy napięciu: 0,72; 0,53 (z przedłużonym ramieniem w stronę niższego napięcia); 0,39 oraz 0,08 V. Dwa pierwsze pokrywają się z tymi obserwowanymi dla s-Sb, a ostatni z obserwowanym dla s- $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Pik przy 0,39 V znajduje się pomiędzy pikami obserwowanymi dla obu faz pracujących samodzielnie. Krzywe dQ/dV dla pierwszego i drugiego ładowania mają zbliżony kształt, wskazując na podobieństwo mechanizmu.

Ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb}-\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2-\text{C}$ poddano następnie testom galwanostatycznego cyklowania przy wyższym obciążeniu prądowym (200 oraz $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) przez 100 cykli. Pojemności ładowania otrzymane w trakcie testu wraz ze sprawnością kulombowską przedstawiono na Rys. 6.14.

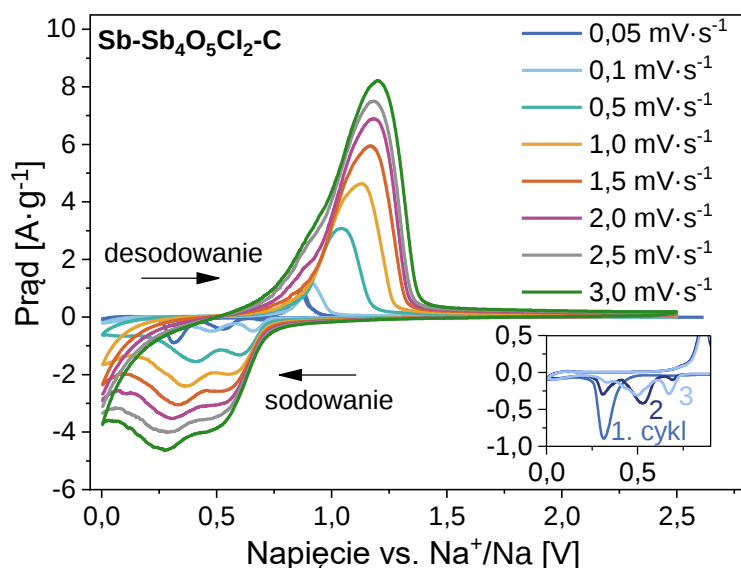


Rys. 6.14 Zestawienie pojemności ładowania oraz sprawności kulombowskiej w funkcji liczby cykli podczas galwanostatycznego cyklowania ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb}-\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2-\text{C}$ przez 100 cykli prądem o wartości $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ oraz $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

Wartości sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu pracy wynoszą odpowiednio 78 oraz 76 % dla obciążenia prądowego 200 i $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Jednak stosunek pojemności ładowania w setnym cyklu do pojemności ładowania otrzymanej w pierwszym cyklu wynosi 81 % dla testu przeprowadzonego przy obciążeniu prądowym $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, i 95 % dla testu przy obciążeniu prądowym $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, przekraczając

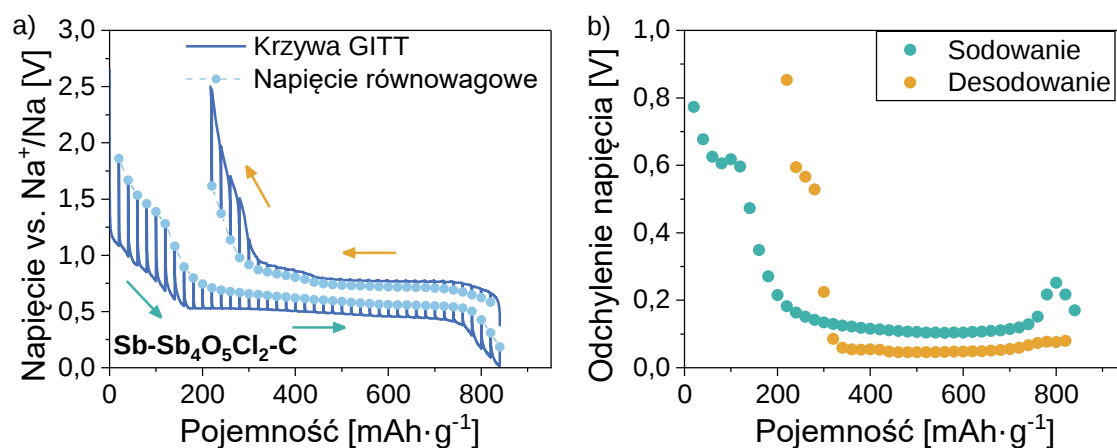
również wartość otrzymaną dla testu przy obciążeniu prądowym $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, gdzie po stu cyklach wartość ta wynosiła 86 % (analogiczne wartości stosunku pojemności w setnym rozładowaniu do pojemności w pierwszym rozładowaniu wynoszą odpowiednio 68 %, 64 % oraz 75 % dla 100, 200 i $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). Wysokie wartości utrzymania pojemności podczas cyklowania przy wysokim obciążeniu prądowym ($1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) spowodowane jest niewykorzystaniem pełnej pojemności ogniwa w początkowych cyklach.

Wynik pomiaru CV ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb}-\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2-\text{C}$ w zakresie napięcia 0,005 – 2,5 V dla prędkości skanowania od $0,05$ do $3,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ został przedstawiony na Rys. 6.15. Wraz ze wzrostem szybkości skanowania można zaobserwować przesunięcie pików w kierunku niższego napięcia (podczas sodowania) oraz w kierunku wyższego napięcia (podczas desodowania). Takie przesunięcia zostało już zaobserwowane dla materiałów anodowych na bazie Sb i jest wynikiem wzrostu polaryzacji.^[193,194] Kształt krzywej CV dla pierwszego i drugiego cyklu przy szybkości skanowania $0,05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ różni się od kolejnych co jest spowodowane obecnością nieodwracalnych reakcji i formowaniem się warstwy SEI, odzwierciedlonych obecnością pików przy napięciu 0,3 V. Dla kolejnych cykli, w trakcie sodowania dwa piki są widoczne, a w trakcie desodowania tylko jeden, bardzo intensywny pik, niezależnie od szybkości skanowania. Piki odpowiadające kilkustopniowej reakcji nakładają się i łączą, ze względu na zjawisko polaryzacji, dlatego widoczna jest mniejsza liczba pików niż na krzywych dQ/dV .^[144]



Rys. 6.15 Woltamperogramy ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb}-\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2-\text{C}$ przy szybkości skanowania od $0,05$ do $3,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

W celu pogłębienia wiedzy na temat kinetyki reakcji materiału kompozytowego przeprowadzono pomiary GITT. Ze względu na mechanizm pracy materiału, związany z przemianami fazowymi, na podstawie pomiaru GITT nie można określić wartości współczynnika dyfuzji (równania pozwalające na obliczenie współczynnika dyfuzji w materiale zostały wyprowadzone dla procesu w którym nie występuje przemiana fazowa).^[195,196] Natomiast na podstawie wartości bezwzględnej z odchylenia napięcia w stanie równowagi od napięcia pod obciążeniem prądowym można wyciągnąć wnioski dotyczące polaryzacji w ogniwie. Im niższa wartość odchylenia tym niższy jest opór w ogniwie i lepsza kinetyka.^[197,198] Wyniki pomiaru GITT wraz z wartościami odchylenia napięcia w funkcji pojemności dla pierwszego rozładowania i ładowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb}-\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2-\text{C}$ przedstawiono na Rys. 6.16.



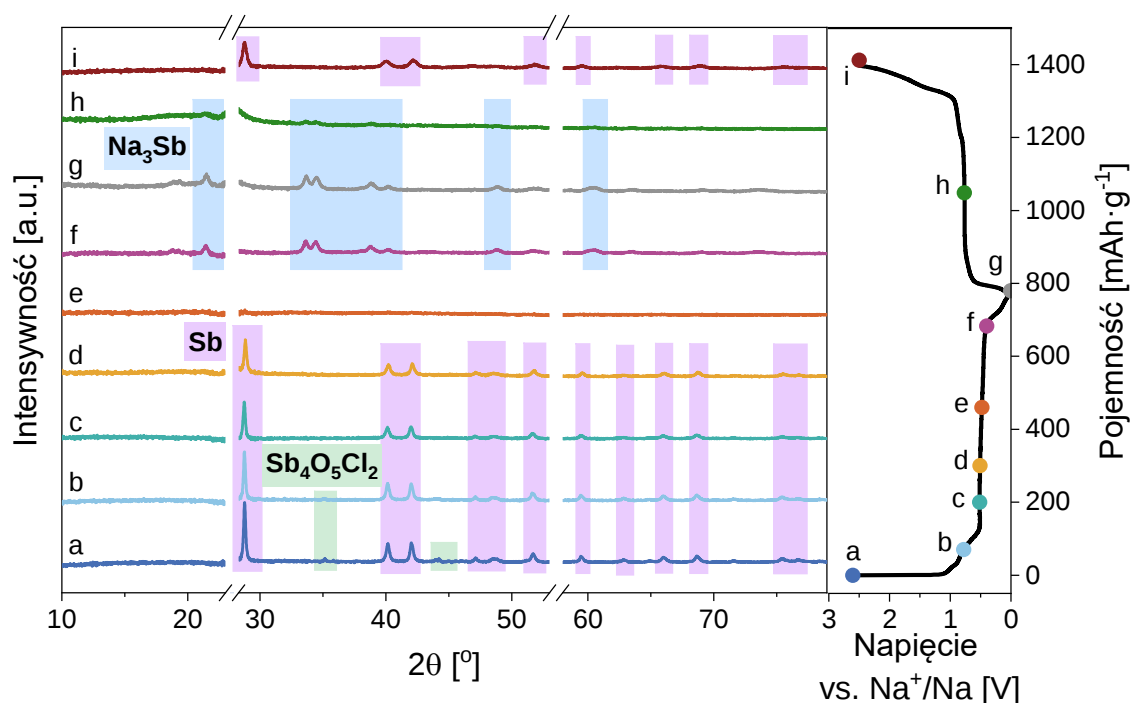
Rys. 6.16 a) Krzywa pomiaru GITT wraz z zaznaczonym napięciem w stanie równowagi ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb}-\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2-\text{C}$. b) Odchylenie napięcia w stanie równowagi od napięcia zmierzonego pod obciążeniem prądowym w funkcji pojemności dla poszczególnych kroków pomiaru GITT

Dla badanego materiału najwyższe wartości odchylenia napięcia są obserwowane na początku procesu sodowania i na końcu procesu desodowania. Malejąca różnica pomiędzy napięciami, a zatem również malejąca polaryzacja może zostać przypisana przede wszystkim zmianie mechanizmu reakcji – z konwersji na stopowanie (co tłumaczy również wzrost wartości odchylenia na koniec procesu sodowania), ale także zmianom zachodzącym w objętości materiału. W wyniku zwiększenia objętości cząstek, eliminowane są puste przestrzenie w materiale, cząstki elektrody lepiej przylegają do siebie nawzajem oraz do kolektora prądowego. W trakcie procesu desodowania zachodzi proces odwrotny, zmniejszenie objętości cząstek powoduje wzrost polaryzacji.^[198] W zakresie obszarów plateau na krzywej napięcia mniejsze odchylenia są obserwowane w trakcie procesu desodowania, co oznacza lepszą kinetykę tego procesu. Wyniki

otrzymane w pomiarze GITT są zgodne z cyklowaniem galwanostatycznym pod różnym obciążeniem prądowym, gdzie dla wysokich wartości ($\geq 1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) sprawność kulombowska przekraczała wartość 100 %.

6.2.4. Analiza mechanizmu sodowania i desodowania $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$

W niniejszym rozdziale przedstawiono badania mające na celu określenie mechanizmu magazynowania jonów Na^+ w $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$. W celu określenia zmian w strukturze w materiale kompozytowym podczas sodowania i desodowania przeprowadzono pomiary *ex-situ* XRD dla wybranych punktów w trakcie pierwszego cyklu pracy. Dyfraktogramy wraz z punktami pomiarowymi zaznaczonymi na krzywej napięcia przedstawiono na Rys. 6.17.

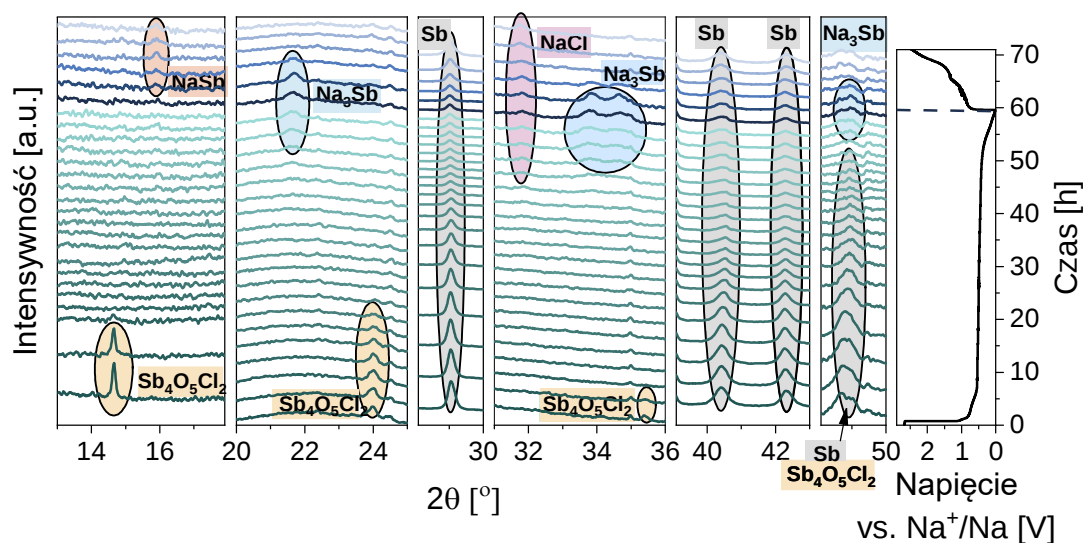


Rys. 6.17 Zestawienie dyfraktogramów *ex-situ* materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ w następujących stanach naładowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$: a) przed cyklowaniem, po rozładowaniu do pojemności b) 70, c) 200, d) 300, e) 460, f) 680 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (do napięcia 0,4 V), g) 780 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (do napięcia 0,005 V), h) po naładowaniu do pojemności 270 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ oraz g) po naładowaniu do pojemności 630 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (do napięcia 2,5 V). Punkty wybrane dla pomiarów *ex-situ* XRD zostały przedstawione na odpowiadającej krzywej napięcia po prawej stronie. Przerwy na osi poziomej pomiędzy 23 i 28,3° oraz 53-58° wynikają z obecności refleksów dla folii kaptonowej (Rys. Z.1).

Refleksy pochodzące od fazy Sb (grupa przestrzenna 166, $R\bar{3}m$) można zaobserwować w czterech początkowych etapach (a-d), a ich intensywność stopniowo maleje bez zarejestrowania obecności nowych refleksów. Pomiar dla etapu e wykazał, że wszystkie fazy w materiale są amorficzne (lub nanokrystaliczne). Jest to zgodne

z mechanizmem sodowania Sb, gdzie fazą pośrednią w trakcie pierwszego sodowania jest amorficzna faza Na_{3-x}Sb , w której nie występują już wiązania Sb-Sb.^[95] Następnie, pomiary w etapach *f* i *g* wykazały obecność fazy Na_3Sb (grupa przestrzenna 194, $P6_3/mmc$), a pomiędzy etapami obserwowany jest wzrost intensywności refleksów przypisanych do tej fazy. W trakcie ładowania, dla etapu *h* można zaobserwować spadek intensywności refleksów pochodzących od fazy Na_3Sb , w porównaniu do próbki w pełni rozładowanej. Jednocześnie nie pojawiają się refleksy pochodzące od fazy Sb. Refleksy pochodzące od Sb widoczne są dopiero dla próbki zmierzonej w etapie *i* (tj. po naładowaniu do 2,5 V) oraz charakteryzują się niższą intensywnością niż w materiale przed cyklowaniem. Jest to spowodowane niecałkowicie odwracalnym mechanizmem desodowania Na_3Sb , gdzie na koniec procesu w materiale elektrodowym występuje kompozyt fazy Sb z fazą $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$. Równocześnie, w materiale przed cyklowaniem (etap *a*) występują refleksy pochodzące od fazy $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (grupa przestrzenna 14, $P2_1/a$). Refleksy te nie są widoczne, gdy na krzywej napięcia rozpoczyna się obszar plateau (od etapu *c*), a także po naładowaniu, co jest zgodne z pomiarami *ex-situ* XRD dla s- $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (Rys. 5.16, str. 103), potwierdzając, że faza $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ulega zasodowaniu, a jej struktura nie jest ponownie formowana po desodowaniu.

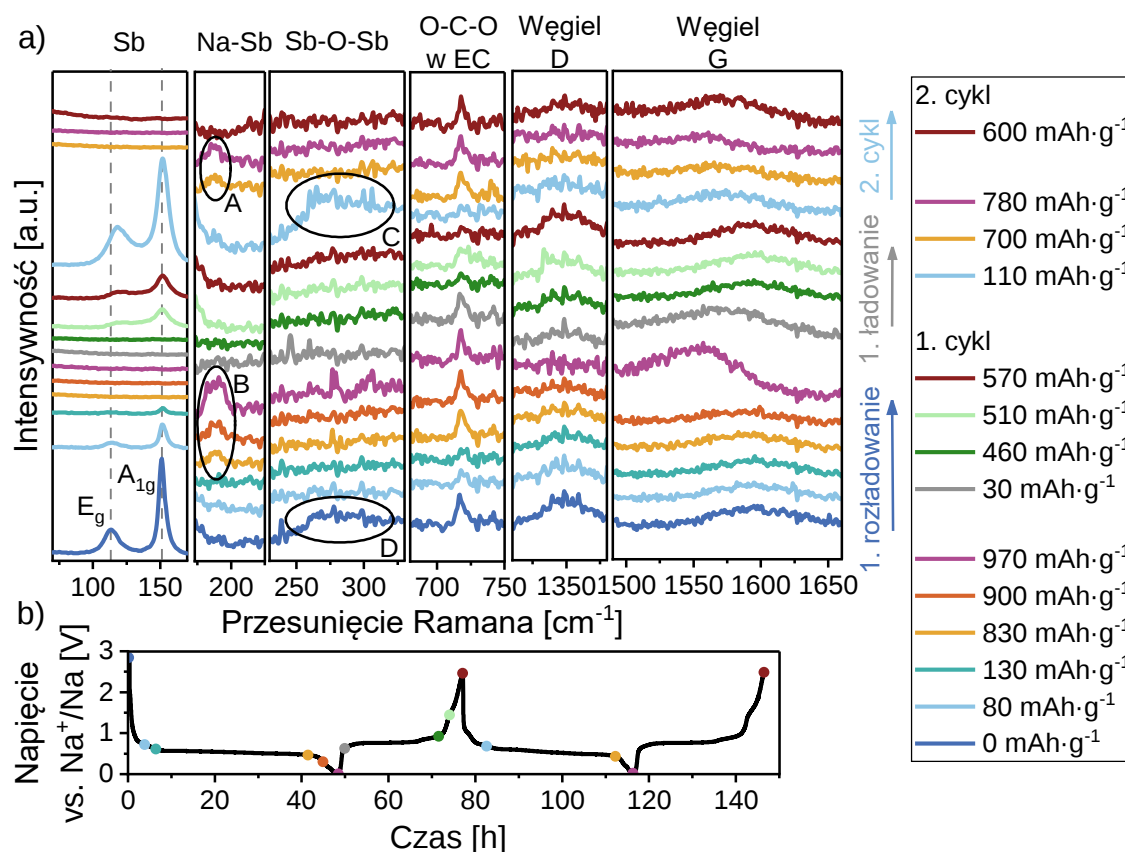
W celu przeanalizowania mniej stabilnych faz, na które może mieć wpływ proces preparatyki elektrod na pomiary *ex-situ* (lub opóźniony czas pomiaru) przeprowadzono pomiar XRD w trybie *operando* (Rys. 6.18).



Rys. 6.18 Zestawienie dyfraktogramów *operando* materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ w trakcie pierwszego cyklu pracy ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ wraz z odpowiadającą krzywą napięcia. Intensywność na pionowej skali jest dopasowana oddzielnie na poszczególnych wykresach.

Ze względu na konstrukcję ogniwa *operando*, które nie jest dostosowane do tak dużych zmian objętości, jakie zachodzą w przypadku reakcji stopowania, występują znaczne różnice pojemności pomiędzy procesem rozładowania i ładowania, a refleksy pochodzące od fazy Sb są cały czas widoczne, przy czym ich intensywność maleje w trakcie rozładowania. Dodatkowo, na końcu procesu sodowania można zaobserwować refleksy, o niskiej intensywności, pochodzące od fazy NaCl (grupa przestrzenna: $225, Fm\bar{3}m$), które nie zanikają w trakcie następującego desodowania. Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że formowanie się NaCl w ogniwie jest procesem nieodwracalnym, podobnie jak struktura $Sb_4O_5Cl_2$ nie jest formowana w trakcie desodowania. Ponadto, w trakcie ładowania widoczne są również refleksy pochodzące od fazy NaSb (grupa przestrzenna 14, $P2_1/c$), również o niskiej intensywności, co jest zgodne z niepełnym procesem desodowania.

Celem dalszej analizy zmian strukturalnych przeprowadzono pomiary *operando* spektroskopii Ramana w trakcie dwóch początkowych cykli ładowania i rozładowania ogniwa Na/Na⁺/Sb- $Sb_4O_5Cl_2$ -C (Rys. 6.19). W stanie początkowym, przed cyklowaniem zarówno pasmo A_{1g} (152 cm^{-1}) jak i E_g (113 cm^{-1}), charakterystyczne dla Sb są widoczne. W trakcie sodowania intensywność tych pasm zmniejsza się potwierdzając proces stopowania. Na koniec procesu sodowania (za obszarem plateau) nie zaobserwowano pasm charakterystycznych dla Sb (potwierdzając całkowity proces sodowania Sb) natomiast pojawiło się pasmo charakterystyczne dla wiązania Na-Sb (187 cm^{-1}). Pasma to występuje zarówno w trakcie pierwszego jak i drugiego rozładowania (odpowiednio zaznaczone obszarami B i A), co jest zgodne z wynikami XRD, potwierdzającymi obecność fazy Na_3Sb . W trakcie desodowania, na widmie zmierzonym za plateau (występującym przy napięciu 0,9 V) ponownie zarejestrowano obecność pasm E_g oraz A_{1g} charakterystycznych dla Sb, o intensywności rosnącej wraz z ładowaniem. Dodatkowo, po skończeniu ładowania obserwowany jest dalszy wzrost ich intensywności do początku obszaru plateau. Taki wynik może być spowodowany obecnością fazy Sb_2O_3 w stanie w pełni naładowanym i rozkładem tej fazy na Sb oraz Na_2O oraz formowaniem się fazy $Na_{1.7}Sb$ (posiadającej wiązanie Sb-Sb w swojej strukturze) na początku drugiego rozładowania. Przesunięcie pasma E_g (119 cm^{-1}) na początku drugiego rozładowania (w stosunku do stanu początkowego) może sugerować zmianę rozmiaru krystalitów, albo zmianę ułożenia płaszczyzn atomów Sb.^[183]

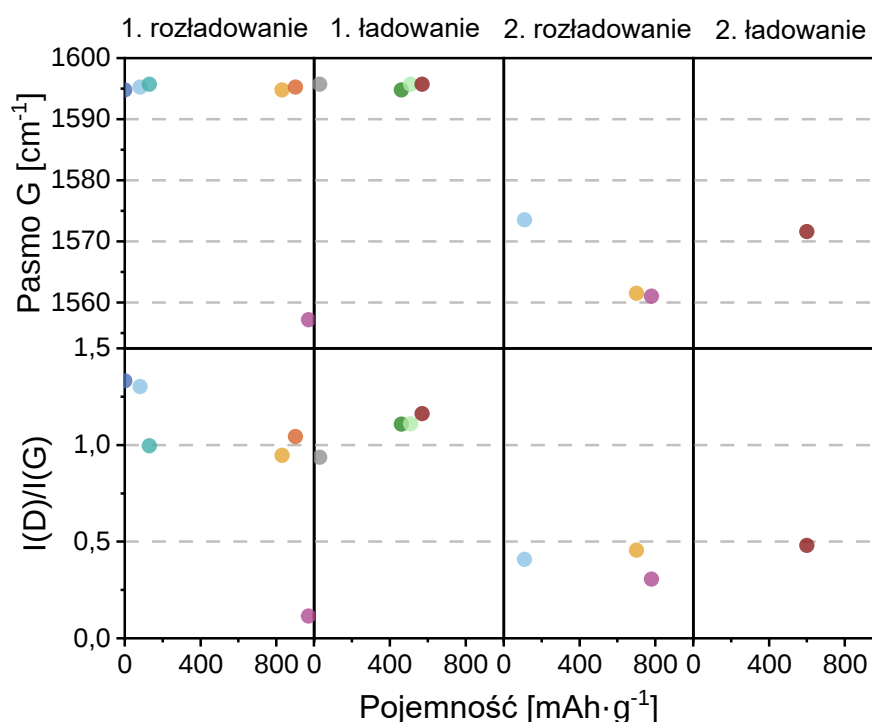


Rys. 6.19 a) Zestawienie widm Ramana materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ zmierzonych operando w wybranych stanach naładowania ogniwa $\text{Na}^+/\text{Na}/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$. Intensywność na pionowej skali jest dopasowana oddzielnie na poszczególnych wykresach. Obszary A i B wskazują pasma widoczne dla wiązania Na-Sb , a obszary C i D dla wiązania Sb-O-Sb . b) Krzywa napięcia wraz z zaznaczonymi punktami, dla których przedstawiono widma.

Podczas pomiarów spektroskopii Ramana zaobserwowano również inne pasma. W okolicy 270 cm^{-1} występuje pasmo odpowiadające wiązaniu Sb-O-Sb , pochodzące od fazy $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (zaznaczone obszarem D). Pasma to nie jest widoczne w kolejnych punktach pomiarowych, aż do początku drugiego rozładowania, gdzie zaobserwowany jest wzrost jego intensywności podczas pomiaru (obszar C). Na podstawie literatury oraz poprzednich badań (XRD) można wnioskować, że pasmo to prawdopodobnie pochodzi od fazy Sb_2O_3 .^[188] Pasma dla przesunięcia Ramana o wartości 717 cm^{-1} , widoczne na każdym etapie naładowania ogniwa pochodzi od rozpuszczalnika elektrolitu (EC).

Pasma widoczne w zakresie przesunięcia Ramana od 1310 do 1380 cm^{-1} oraz $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od węgla, odpowiednio pasmo D i G. Na podstawie zmiany położenia pozycji pasma G oraz stosunku intensywności pasm I(D) do I(G), przedstawionych na Rys. 6.20 można wysunąć wniosek, że węgiel również pracuje w materiale. Zmiany w położeniu pasma G oraz stosunku I(D)/I(G) zachodzące w trakcie pierwszego rozładowania można przypisać do etapu drugiego z trzystopniowego modelu

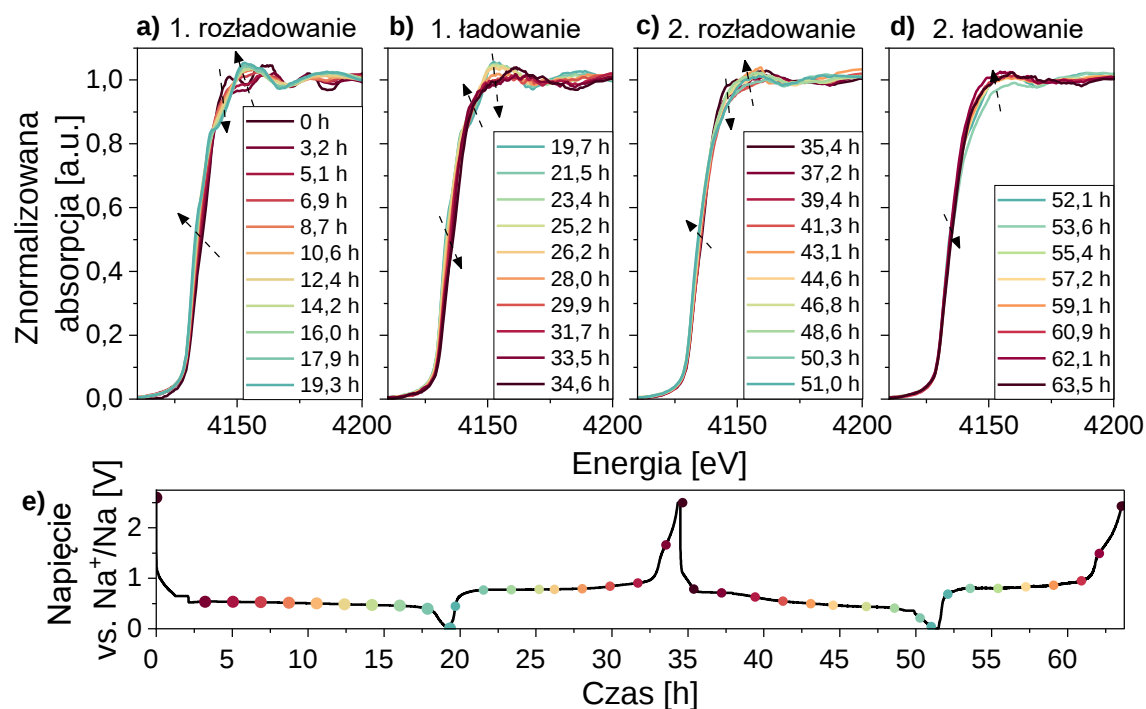
amorfizacji węgla (o dominującej hybrydyzacji węgla sp^2), określonego przez Ferrari i Robertsona.^[191] Nagła zmiana położenia pasma G na koniec pierwszego rozładowania oraz zmiana stosunku $I(D)/I(G)$ świadczy o przejściu od węgla nanokrystalicznego do bardziej amorficznego. W trakcie ładowania występuje odwrotna zależność, potwierdzając, że zachodzące zmiany są odwracalne. W trakcie drugiego cyklu również można zaobserwować odwracalne zmiany w położeniu pasma G, jednak mniej intensywne. Przyczyną przesunięcia położenia pasma G w kierunku niższych wartości jest wzrost nieuporządkowania wiązań. Podobne zmiany w przesunięciu pasma G zaobserwowano już wcześniej,^[57] gdzie osłabienie wiązań C–C zostało przypisane wprowadzeniu jonów Na^+ do struktury. Sodowanie węgla jest dodatkowym źródłem pojemności w ogniwie, tłumaczącym przekraczanie wartości teoretycznej dla Sb.



Rys. 6.20 Zmiany położenia pozycji pasma G oraz stosunek intensywności pasm D i G dla węgla – $I(D)/I(G)$ podczas 1. i 2. cyklu sodowania i desodowania materiału $Sb-Sb_4O_5Cl_2-C$. Kolory punktów są zgodne z kolorami przedstawiającymi widma Ramana na Rys. 6.19.

Zmiany w strukturze materiału zostały zbadane również przy pomocy techniki *operando* XAS w trybie PFY. Widma XANES dla krawędzi L_3 (Sb) zebrane w trakcie dwóch początkowych cykli pracy ogniwa $Na/Na^+/Sb-Sb_4O_5Cl_2-C$ przedstawiono na Rys. 6.21. W trakcie pierwszego sodowania występuje przesunięcie krawędzi L_3 w kierunku niższych energii równocześnie z modyfikacją kształtu widma. Jak już dowiedziono technikami XRD i spektroskopii Ramana dominująca część pojemności w ogniwie

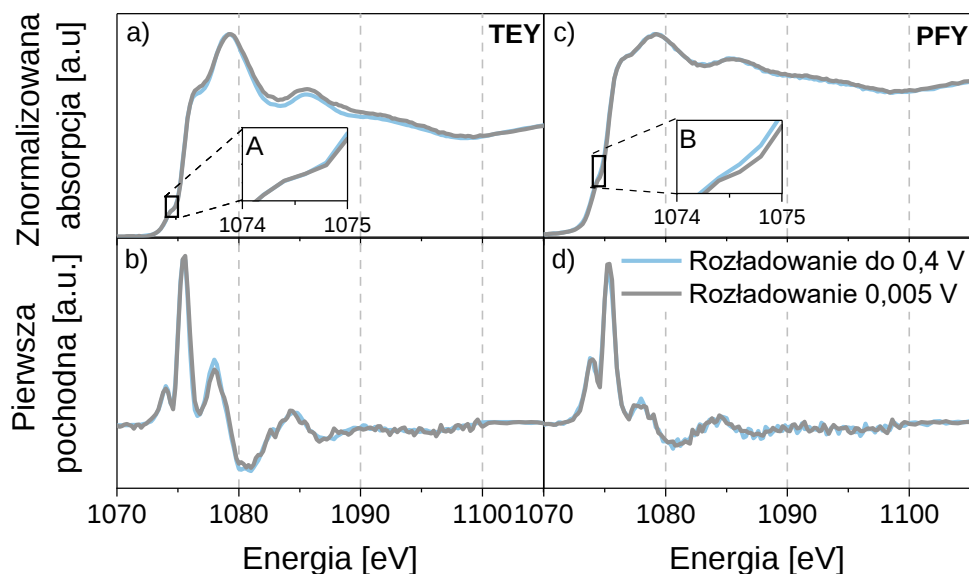
pochodzi z reakcji stopowania wpływającej na delikatne przesunięcie krawędzi (jak w przypadku s-Sb, Rys. 5.6, str. 92). Nie zaobserwowano różnicy pomiędzy położeniem oraz kształtem widm XANES na końcowym etapie pierwszego rozładowania (pomiędzy czasem 17,9 h, a 19,3 h), potwierdzając, że dodatkowa pojemność nie pochodzi od Sb. Zachodzące zmiany w trakcie pierwszego sodowania nie są w pełni odwracalne, co jest zgodne z poprzednimi wynikami potwierdzającymi częściową obecność fazy $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$ w naładowanym ogniwie oraz nieodwracalną reakcję z $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Przesunięcie pomiędzy widmami zmierzonymi w czasie 31,7 h oraz 34,6 h sugeruje utlenianie metalicznego Sb w kierunku Sb_2O_3 . W trakcie drugiego cyklu zarówno przesunięcie krawędzi jak i zmiana kształtu są mniejsze w porównaniu do pierwszego cyklu, co wynika z innego składu fazowego elektrody przed cyklowaniem (obecność faz Sb, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$) oraz elektrody po pierwszym cyklu (obecność faz: Sb, $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$, Sb_2O_3).



Rys. 6.21 Widma XANES zmierzone operando dla krawędzi L_3 Sb w trybie PFY dla elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ zebrane w trakcie a,b) pierwszego cyklu oraz c,d) drugiego cyklu pracy ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$. Wykresy a-d posiadają wspólną oś pionową. Strzałkami zaznaczono trend przesunięcia widm w trakcie procesu elektrochemicznego. e) Krzywa napięcia odpowiadająca pomiarom wraz z zaznaczonymi punktami, dla których przedstawiono widma. Podczas wstrzykiwania wiązki do linii pomiarowej na synchrotronie ogniwo było zatrzymane przy stałym napięciu, a widma XANES nie były zbierane.

Celem zbadania zmian zachodzących dla Na w końcowym etapie pierwszego rozładowania przeprowadzono pomiary *ex-situ* XAS w trybie TEY oraz PFY dla krawędzi K (Na). Otrzymane widma XANES wraz z pierwszą pochodną przedstawiono

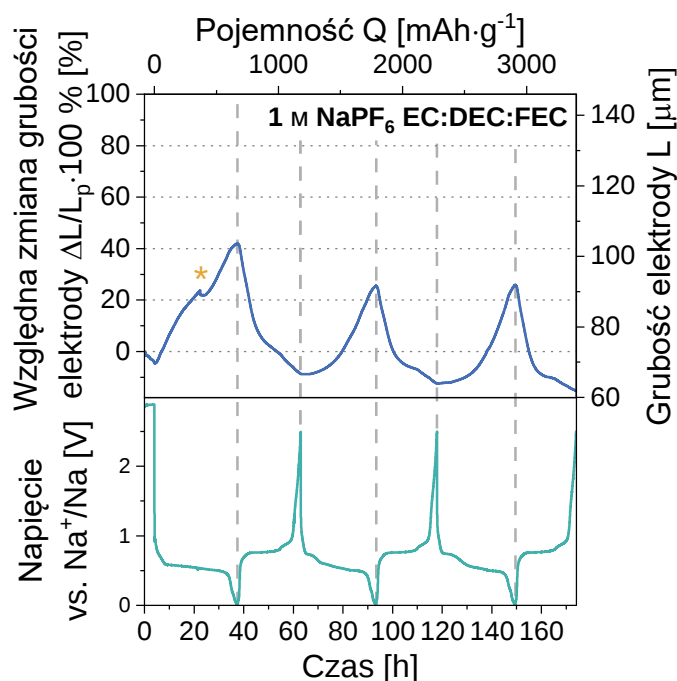
na Rys. 6.22. Zarówno położenie, jak i kształt otrzymanych widm jest niemal taki sam, dla dwóch stanów rozładowania ogniwa. Można zaobserwować bardzo delikatne przesunięcie na wykresie wewnętrznym B (w zakresie energii 1074 – 1075 eV) w trybie PFY pomiędzy widmami dla próbek: rozładowanej do 0,4 V oraz do 0,005 V. Taka zmiana sugeruje, że w objętości materiału nadal zachodzi reakcja z udziałem sodu, którą można powiązać z sodowaniem węgla, lub formowaniem fazy NaCl.



Rys. 6.22 Widma XANES wraz z pierwszą pochodną zmierzone *ex-situ* dla krawędzi K (Na) dla elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ po rozładowaniu ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ do napięcia 0,4 V oraz 0,005 V w trybie a,b) TEY, c,d) PFY. Wykresy a i c oraz b i d posiadają wspólne osie pionowe. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie widm XANES w zakresie energii 1074 -1075 eV.

W celu porównania zmian zachodzących w mikrostrukturze materiału kompozytowego $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ ze zmianami w materiale jednofazowym s-Sb przeprowadzono pomiary *operando* dylatometrii elektrochemicznej w trakcie 3 cykli pracy ogniwa. Wyniki dla ogniwa złożonego z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC z 5 % dodatkiem FEC przedstawiono na Rys. 6.23 oraz w Tab. 6.2. W trakcie pierwszego sodowania zmiana grubości elektrody wynosi 42 %, która już w kolejnym procesie desodowania jest niwelowana. Po pierwszym cyklu warstwa elektrodowa jest cieńsza od początkowej o niemal 9 %. Po kolejnych procesach desodowania grubość warstwy nadal maleje i po 3 cyklach pracy jest cieńsza o 15 % w stosunku do wartości początkowej. Największe zmiany grubości, a równocześnie największe naprężenia w ogniwie występują w trakcie pierwszego cyklu pracy, tak jak w przypadku materiału s-Sb. Zmiana grubości elektrody w odniesieniu do pojemności uzyskanej w trakcie pierwszego

sodowania i pierwszego desodowania wynosi odpowiednio $0,063 \text{ } \cdot (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})^{-1}$ oraz $0,100 \text{ } \cdot (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})^{-1}$, przekraczając wartości otrzymane dla materiału jednofazowego s-Sb (Rys. 5.7 oraz Tab. 5.1, str. 93-94). Równocześnie, dla elektrody z materiału kompozytowego również można zauważyć trend, że zmiana grubości elektrody w odniesieniu do uzyskanej pojemności podczas ładowania jest większa niż podczas poprzedzającego rozładowania. Warto zauważyć, że nachylenie krzywej zmiany grubości elektrody zmienia się zarówno w trakcie rozładowania jak i ładowania, przy czym różnice te są lepiej widoczne podczas desodowania. Na początku pierwszego ładowania zmiany grubości są intensywne (w trakcie formowania się fazy $\text{Na}_{1,7}\text{Sb}$), a następnie nachylenie krzywej zmiany grubości maleje jeszcze w trakcie pierwszego plateau (przy formowaniu $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$). Podczas dalszego desodowania (oraz przy formowaniu fazy Sb_2O_3) zmiany ponownie są intensywne. W kolejnych cyklach zmiany mają zbliżony charakter.

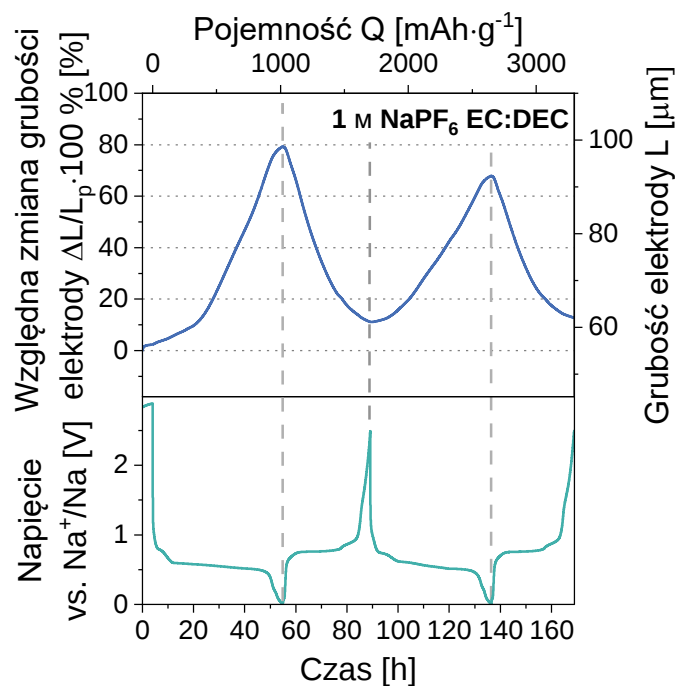


Rys. 6.23 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ pracującego z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC:FEC (5 % dodatku FEC). Krzywa zmiany grubości elektrody wraz z odpowiadającą jej krzywą napięcia. Niespodziewany skok na krzywej zmian grubości, zaznaczony *, pochodzi od urządzenia, a nie od materiału elektrodowego.

Tab. 6.2 Zmiana grubości elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ dla ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ pracującego z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC:FEC (5 % dodatku FEC) wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.

Proces	Pojemność Q [mAh·g ⁻¹]	Względna zmiana grubości elektrody $\Delta L/L_p \cdot 100 \%$ [%]	$\frac{\Delta L/L_p \cdot 100 \%}{Q}$ [%·(mAh·g ⁻¹) ⁻¹]
1. rozładowanie	672,831	42,116	0,063
1. ładowanie	507,494	-50,774	-0,100
2. rozładowanie	608,894	34,247	0,056
2. ładowanie	490,753	-37,984	-0,077
3. rozładowanie	633,009	38,390	0,061
3. ładowanie	489,976	-41,232	-0,084

Zjawisko sumarycznego zmniejszanie się grubości elektrody zostało już zaobserwowane wcześniej dla grafitu i cyny.^[199] W opisywanym przypadku powodem może być zarówno reorganizacja ułożenia cząstek w materiale, wypełnienia pustych przestrzeni, a przede wszystkim zapadnięciem się struktury $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Intensywne zmiany objętości na początku sodowania, ulepszające kontakt pomiędzy cząstkami i kolektorem prądowym tłumaczą malejące wartości odchylenia napięcia w pomiarze GITT (Rys. 6.16, str. 120). Celem potwierdzenia pozytywnego wpływu dodatku FEC do elektrolitu przeprowadzono pomiary dylatometrii elektrochemicznej w trakcie dwóch cykli pracy ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ złożonego z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC (Rys. 6.24 oraz Tab. 6.3). Wartości zmiany grubości elektrody w odniesieniu do uzyskanej pojemności podczas rozładowania wskazują na większe naprężenia w ogniwie pracującym bez dodatku FEC. Równocześnie, dla tego ogniwa obserwowany jest nieodwracalny wzrost grubości elektrody, występujący po kolejnych procesach sodowania, który może być związany nie tylko ze zmianą objętości materiału aktywnego, ale również wzrostem warstwy SEI. Przedstawione wyniki są zgodne z wcześniejszymi badaniami gdzie wykazano, że dodatek FEC pozytywnie wpłynął na budowę warstwy SEI materiałów anodowych na bazie antymonu.^[92]

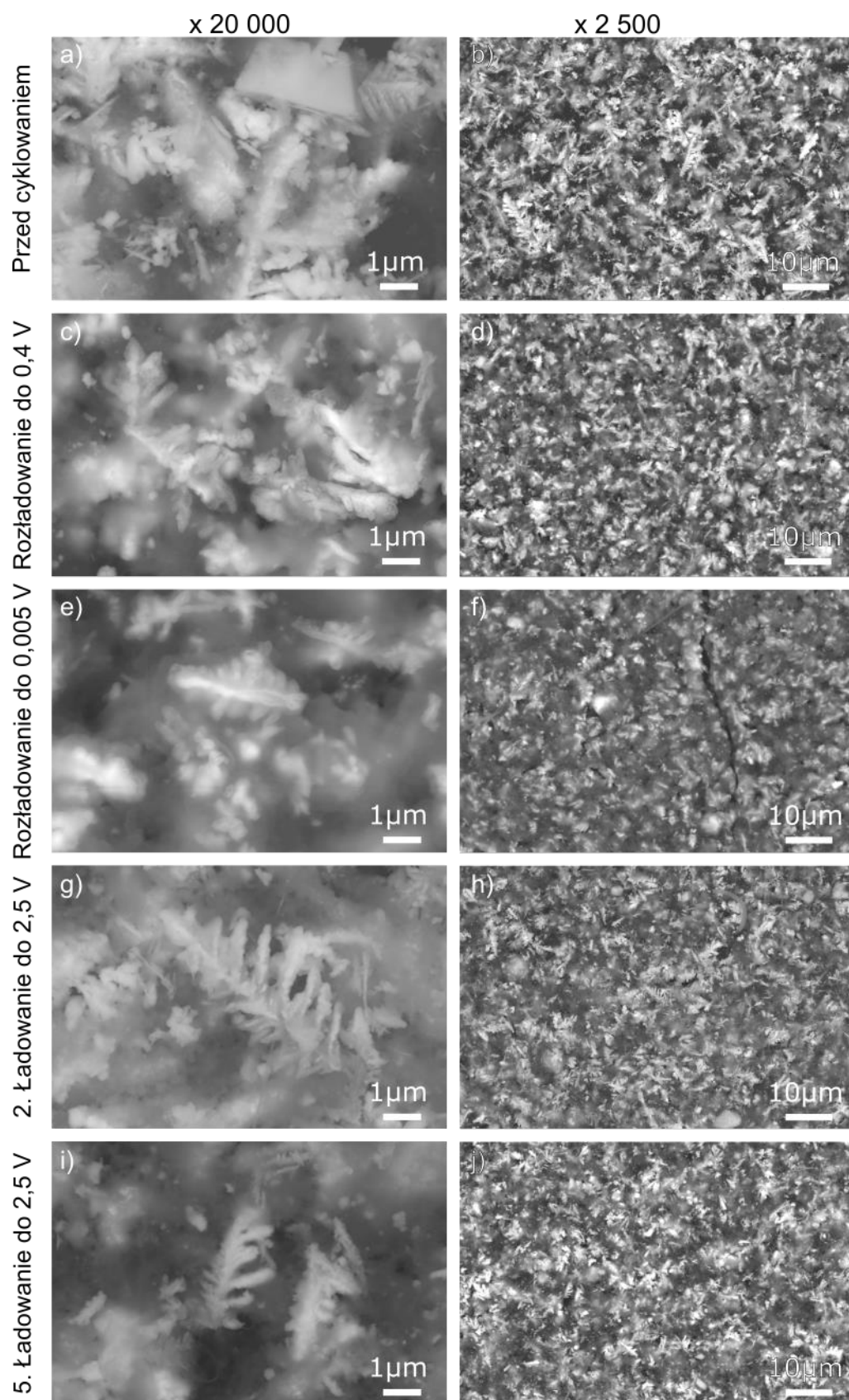


Rys. 6.24 Pomiar dylatometrii elektrochemicznej dla elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ w trakcie dwóch cykli rozładowania i ładowania ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ pracującego z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC . Krzywa zmiany grubości elektrody wraz z odpowiadającą jej krzywą napięcia.

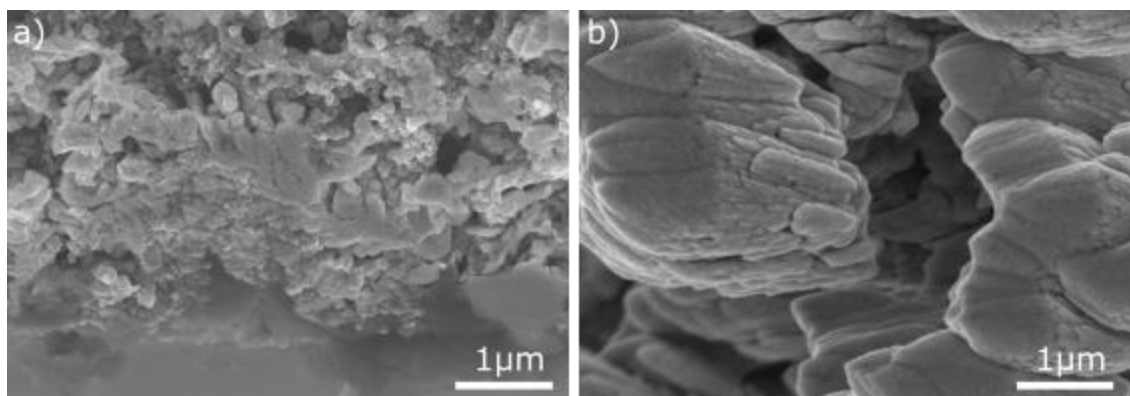
Tab. 6.3 Parametry zmian grubości elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ dla ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ pracującego z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.

Proces	Pojemność Q [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Względna zmiana grubości elektrody $\Delta L/L_p \cdot 100\%$ [%]	$\frac{\Delta L/L_p \cdot 100\%}{Q}$ [%·($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) ⁻¹]
1. rozładowanie	1020,270	79,311	0,078
1. ładowanie	683,131	-68,162	-0,100
2. rozładowanie	949,292	56,766	0,060
2. ładowanie	647,435	-55,158	-0,085

W celu zobrazowania zmian w morfologii materiału wykonano zdjęcia *ex-situ* techniką SEM dla warstw elektrodowych pracujących w ogniwach $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ przy zróżnicowanym stopniu naładowania (Rys. 6.25) oraz warstw w przekroju poprzecznym (Rys. 6.26).



Rys. 6.25 Obrazy ex-situ SEM warstw elektrodowych $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ a,b) przed cyklowaniem, c,d) po pierwszym rozładowaniu do 0,4 V, e,f) po pierwszym rozładowaniu do 0,005 V, g,h) po drugim naładowaniu do 2,5 V, i,j) po 5. naładowaniu do 2,5 V.

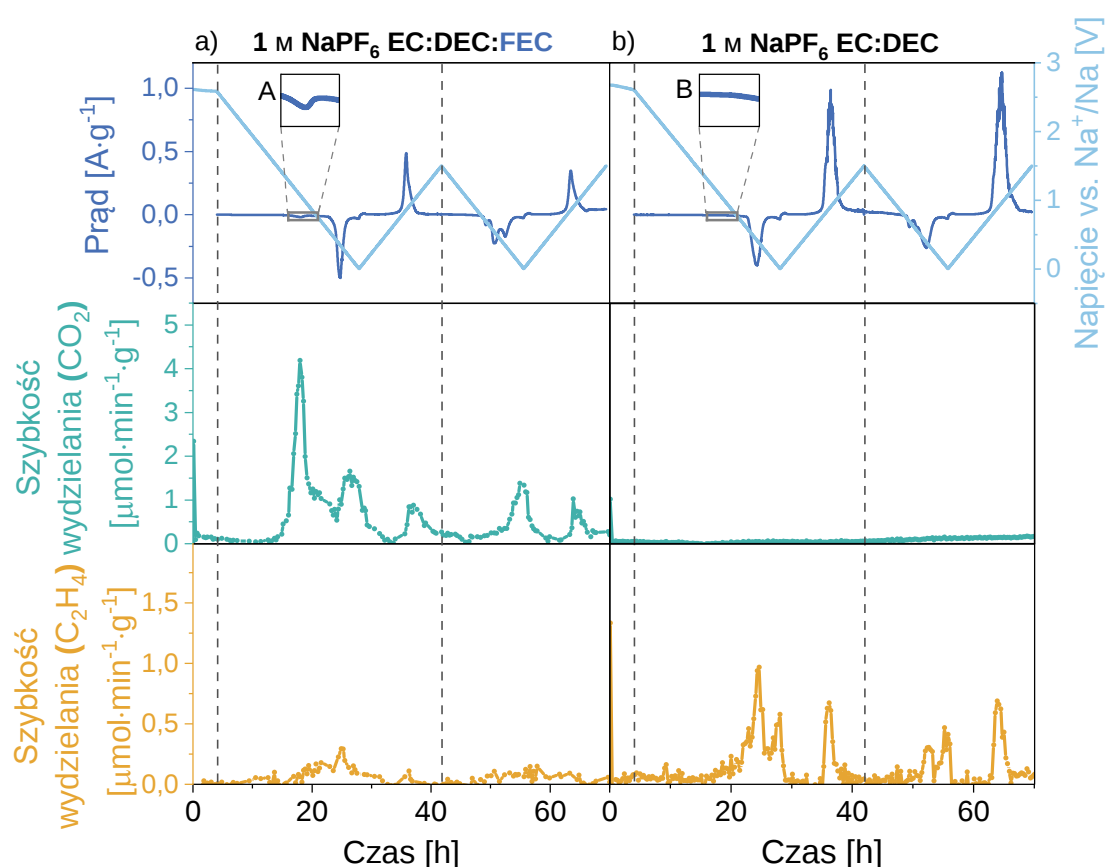


Rys. 6.26 Obrazy *ex-situ* SEM w przekroju poprzecznym warstw elektrodowych Sb-Sb₄O₅Cl₂-C: a) przed cyklowaniem, b) po pierwszym rozładowaniu do 0,005 V.

W warstwie przed cyklowaniem można wyróżnić dwa rodzaje oddzielnych cząstek: o morfologii gałęzi (Sb) oraz o morfologii graniastosłupów (Sb₄O₅Cl₂). Wraz z procesem sodowania obserwowany jest wzrost wielkości ziaren o kształcie gałęzi, a także rozmycie granic pomiędzy ziarnami. Puste przestrzenie pomiędzy gałęziami pozwalają na kompensację pojawiających się w trakcie sodowania zmian objętościowych, bez niszczenia ich mikrostruktury, co zostało również przedstawione w przekroju poprzecznym na Rys. 6.26. Po procesie desodowania ponownie obserwowana jest mikrostruktura gałęzi, zarówno po drugim, jak i piątym ładowaniu. Równocześnie, cząstki przypisane do fazy Sb₄O₅Cl₂ (o morfologii graniastosłupów) są widoczne tylko w materiale przed cyklowaniem. W kolejnych etapach pracy ogniwa nie zaobserwowano powrotu tej mikrostruktury. Najprawdopodobniej, obecność fazy Sb₄O₅Cl₂ ogranicza pulweryzację materiału anodowego poprzez utworzenie matrycy pomiędzy cząstkami Sb o morfologii gałęzi. W efekcie stabilność cyklowania jest znacznie lepsza w porównaniu do jednofazowych materiałów na bazie Sb, co wynika bezpośrednio z utrzymania mikrostruktury.

Wyniki analizy wydzielonych gazów CO₂ oraz C₂H₄ podczas pracy ogniwa Na/Na⁺/Sb-Sb₄O₅Cl₂-C z dwoma rodzajami elektrolitów: 1 M NaPF₆ w EC:DEC z 5 % dodatkiem FEC oraz 1 M NaPF₆ w EC:DEC przedstawiono na Rys. 6.27. Wydzielanie gazu CO₂ występuje tylko w przypadku ogniwa pracującego z elektrolitem z dodatkiem FEC, potwierdzając rozkład tego dodatku w początkowym etapie pracy ogniwa. Pierwszy pik na krzywej szybkości wydzielania CO₂ jest obserwowany w trakcie pierwszego sodowania przy napięciu powyżej 1 V (jest to również najbardziej intensywny pik o wartości 4,2 μmol·min⁻¹·g⁻¹). Przypisany mu pik na krzywej CV można zaobserwować na wykresie wewnętrznym A. Dla ogniwa pracującego z elektrolitem bez dodatku FEC,

na wykresie wewnętrznym B, nie zaobserwowano pików na krzywej CV w tym samym zakresie napięcia. Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że pik ten jest związany bezpośrednio z tworzeniem się warstwy SEI w obecności FEC, a nie z sodowaniem materiału aktywnego. Następnie, na koniec procesu sodowania w ogniwie pracującym z dodatkiem FEC do elektrolitu obserwowany jest kolejny pik potwierdzający wydzielanie CO_2 . Równocześnie pod koniec procesu sodowania następuje wydzielanie C_2H_4 . Wydzielanie drugiego gazu, odpowiadającego rozkładowi EC jest dowodem na formowanie się podwójnej warstwy SEI. Wydzielanie C_2H_4 , z zarejestrowaną większą szybkością występuje na koniec sodowania w ogniwie pracującym bez dodatku FEC.



Rys. 6.27 Analiza wydzielanych gazów CO_2 oraz C_2H_4 w trakcie 2 cykli testu CV ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb}-\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2-\text{C}$ dla ogniwa pracującego z elektrolitem a) 1 M NaPF_6 w EC:DEC z 5 % dodatkiem FEC, b) 1 M NaPF_6 w EC:DEC. Oś pozioma wykresów jest wspólna. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie na fragment krzywej CV, gdzie następuje pierwszy rozkład FEC.

Należy dodać, że po zakończeniu pierwszego sodowania w kolejnych procesach zarejestrowano wydzielanie zarówno CO_2 (tylko dla ogniwa pracującego z elektrolitem z dodatkiem FEC) jak i C_2H_4 (dla obu ogniw). Świadczy to o procesie formowania warstwy SEI trwającym dłużej niż tylko przez pierwsze rozładowanie.

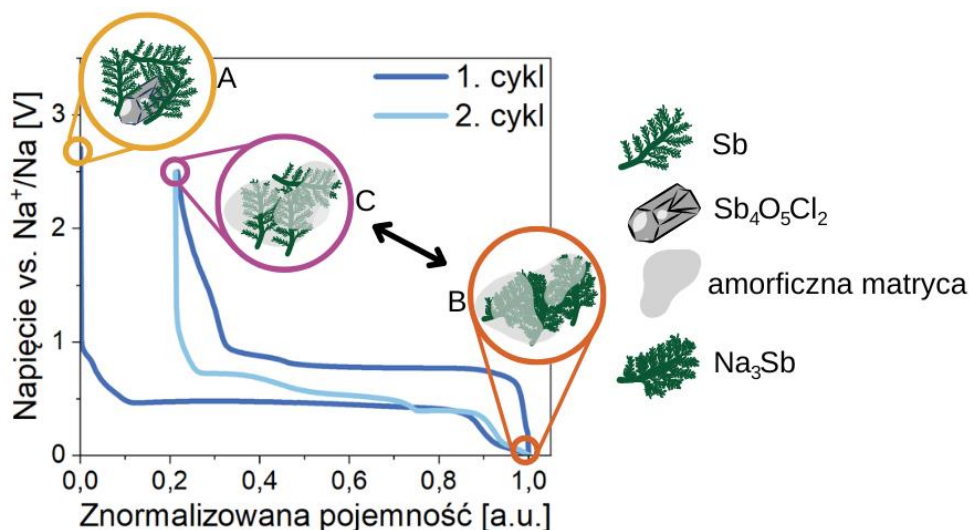
6.3. Podsumowanie rozdziału

W powyższym rozdziale przeprowadzono dobór metody syntezy materiału kompozytowego na bazie antymonu. Dodatek węgla do strąceniowej metody otrzymywania s-Sb miał negatywny wpływ na stabilność cyklowania otrzymanego produktu. Rozpuszczalnik zastosowany w metodzie solwotermalnej ma wpływ na morfologię otrzymanego produktu. Materiał $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ otrzymany w glikolu z dodatkiem czerni acetylenowej charakteryzuje się najlepszą wydajnością elektrochemiczną spośród badanych materiałów kompozytowych. Po wykonaniu analizy strukturalnej i mikrostrukturalnej, zoptymalizowano metodę preparatyki warstwy elektrodowej i przeprowadzono testy elektrochemiczne oraz analizę mechanizmu pracy materiału.

Materiał kompozytowy $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ posiada cechy zarówno s-Sb jak i $\text{s-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, ale pracuje stabilniej i bardziej odwracalnie niż pojedyncze fazy. W trakcie pierwszego sodowania wszystkie fazy w materiale są aktywne. Jako pierwsza ma miejsce reakcja z $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ co zostało potwierdzone zmniejszeniem się intensywności refleksów na zestawieniu dyfraktogramów przedstawionych na Rys. 6.17, str. 121 oraz Rys. 6.18, str. 122 (konwersja do amorficznego Sb_2O_3 , a następnie formowanie Sb oraz Na_2O). Jako kolejna zachodzi reakcja stopowania – sodowanie Sb, prowadząca do formowania fazy Na_3Sb . Ze względu na amorficzną strukturę oraz jonowy charakter Na_2O , faza nie została wykryta zarówno przy pomocy techniki XRD, jak i spektroskopii Ramana. Na koniec procesu sodowania formowana jest krystaliczna faza NaCl (Rys. 6.18) oraz następuje sodowanie węgla (Rys. 6.20, str. 125). W trakcie procesu desodowania formowane są następujące fazy: Sb_2O_3 i C (amorficzne, potwierdzone spektroskopią Ramana) oraz Sb, NaCl, NaSb (krystaliczne, potwierdzone techniką XRD). W efekcie, proces drugiego sodowania rozpoczyna się od innych faz niż pierwsze sodowanie, ale produkt końcowy jest taki sam. Reakcje pierwszego ładowania i drugiego rozładowania są odwracalne przez dużą liczbą cykli.

Zmiany mikrostruktury w trakcie cyklowania podsumowano na Rys. 6.28. W materiale przed cyklowaniem obie fazy: Sb oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ występują oddzielnie (etap A, Rys. 6.28). W trakcie sodowania cząstki o morfologii gałęzi zwiększają swoją objętość, wypełniając puste przestrzenie pomiędzy nimi, a cząstki o mikrostrukturze graniastosłupów ulegają rozpadowi tworząc amorficzną matrycę (etap B, Rys. 6.28). W trakcie ładowania objętość cząstek o mikrostrukturze gałęzi ulega zmniejszeniu,

powracając do początkowego stanu. Częstki te są ułożone w amorficznej matrycy stworzonej z produktów sodowania $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ oraz węgla (etap C, Rys. 6.28).



Rys. 6.28 Schemat zmian mikrostrukturalnych w trakcie procesu sodowania i desodowania $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$. W stanie początkowym (etap A) Sb oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ to osobne fazy. Po pierwszym sodowaniu (etap B) obecne są zarówno amorficzna matryca (zawierająca częściowo zasodowany węgiel, Na_2O , NaCl) jak i faza Na_3Sb . Po pierwszym desodowaniu (etap C) morfologia gałęzi powraca dla fazy Sb oraz występuje amorficzna matryca (zawierająca węgiel, Sb_2O_3 oraz NaCl).

Dylatometria elektrochemiczna wykazała zmniejszenie grubości elektrody po pierwszym cyklu pracy (dla ogniwa pracującego z elektrolitem dodatkiem FEC), które może zostać wytłumaczone powstaniem amorficznej matrycy zawierającej Na_2O , Sb_2O_3 oraz C. Matryca łagodzi naprężenia wynikające ze zmian objętości w trakcie reakcji stopowania redukując proces pulweryzacji, dzięki czemu Sb może pracować odwracalnie przez wiele cykli. Dodatek FEC do elektrolitu na bazie EC:DEC pozwala na zbudowanie podwójnej warstwy SEI, zapewniając lepszą stabilność cyklowania i zmniejszając zmiany objętości elektrody.

Połączenie sprzyjającej procesowi stopowania morfologii Sb z możliwością utworzenia amorficznej matrycy przez produkty sodowania $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ oraz dodatku węglowego do materiału pozwoliło na otrzymanie stabilnie pracującego materiału kompozytowego o wydajności elektrochemicznej przewyższającej materiały jednofazowe.

7. Materiały na bazie krzemu

Poniższy rozdział opisuje charakterystykę krzemu, drugiego najobficiej występującego pierwiastka w skorupie ziemskiej, jako materiału anodowego w ogniwach *Na-ion*. Skupiono się na prostych i tanich metodach modyfikacji nanoproszku Si tzn. mielenia mechanicznego z oraz bez dodatku SiO₂. Zbadano trzy materiały: n-Si (nanoproszek Si), Si-MM (otrzymany poprzez mielenie mechaniczne n-Si zgodnie z procedurą **A**, Tab. 4.2, str. 73) oraz Si-SiO₂-MM (otrzymany poprzez mielenie mechaniczne n-Si oraz t-SiO₂ zgodnie z procedurą **D**, Tab. 4.2, str. 73). Wszystkie materiały poddano analizie właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych (XRD, SEM, spektroskopia Ramana) oraz właściwości elektrochemicznych (cyklowanie galwanostaticzne, woltamperometria cykliczna), a także analizie mechanizmu z wykorzystaniem pomiarów *ex-situ* XAS.

Warstwy elektrodowe do badań elektrochemicznych przedstawionych w niniejszym rozdziale wykonano zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.3.1 b, str. 78. Natężenie prądu w testach galwanostaticznego cyklowania zostało obliczone na jednostkę masy materiału zawierającego Si (n-Si, Si-MM, Si-SiO₂-MM).

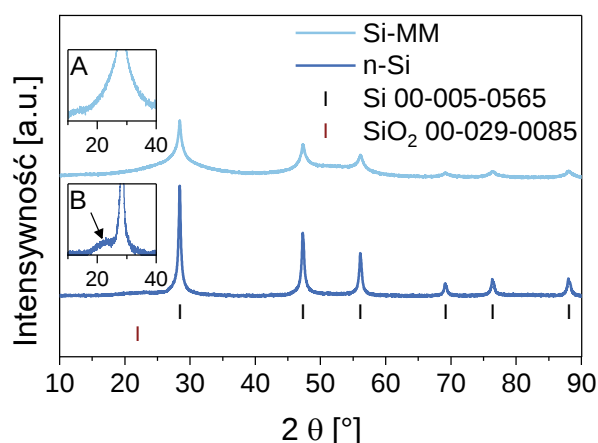
7.1. Charakterystyka materiałów n-Si oraz Si-MM

Niniejszy rozdział, opisujący materiały n-Si oraz Si-MM został podzielony na trzy części. W pierwszej z nich przeprowadzono analizę właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych. Następnie opisano badania właściwości elektrochemicznych z wykorzystaniem ogniw o schemacie Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM złożonych z elektrolitem 1 M NaPF₆ w EC:DEC. Porównano także wpływ wprowadzenia dodatku węglowego w procesie mielenia mechanicznego na właściwości elektrochemiczne. W ostatniej części przedstawiono analizę mechanizmu pracy z wykorzystaniem techniki *ex-situ* XAS oraz *operando* dylatometrii elektrochemicznej.

7.1.1. Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych

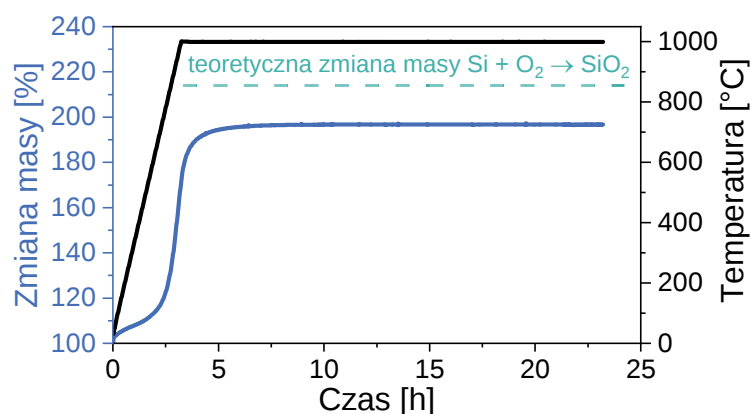
Strukturę krystaliczną materiałów n-Si oraz Si-MM przeanalizowano wykorzystując technikę XRD. Na Rys. 7.1 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów analizowanych próbek wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si (karta charakterystyki 00-005-0565) oraz dla SiO₂ (karta charakterystyki 00-029-0085). Położenie refleksów potwierdza obecność fazy o grupie przestrzennej 227, $Fd\bar{3}m$ (Si) w obu materiałach.

Refleksy pochodzące od tej fazy dla materiału Si-MM charakteryzują się niższą intensywnością i większą szerokością w porównaniu do n-Si, sugerując większy udział fazy amorficznej w materiale po mieleniu. Efekt amorfizacji został zaobserwowany już wcześniej przy zastosowaniu mielenia wysokoenergetycznego.^[126,128] Dla wartości kąta 2θ pomiędzy 17, a 27° , występuje szeroki refleks o niskiej intensywności, zaznaczony strzałką na wykresie wewnętrznym B (ze względu na poszerzony refleks pochodzący od fazy Si, dla kąta $28,4^\circ$ na wykresie wewnętrznym A nie można stwierdzić obecności dodatkowego refleksu). Jego położenie wskazuje na obecność amorficznej lub nanokrystalicznej fazy SiO_2 . Podczas przechowywania krzemu w powietrzu następuje samorzutna reakcja utleniania wierzchniej warstwy materiału do SiO_2 . Ze względu na gwałtowność reakcji, utworzona faza zazwyczaj jest amorficzna.^[200,201]

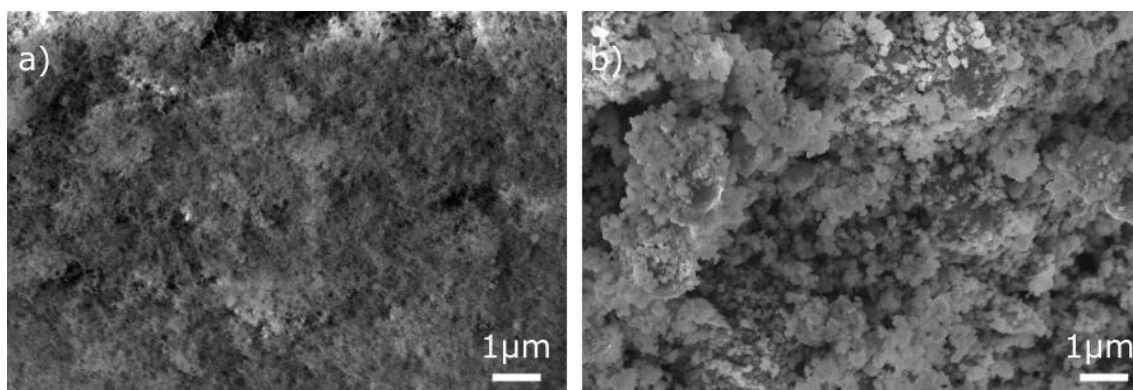


Rys. 7.1 Zestawienie dyfraktogramów n-Si oraz Si-MM z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si (karta 00-005-0565) oraz SiO_2 (karta 00-029-0085). Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie na dyfraktogramy Si-MM oraz n-Si w zakresie kąta 2θ 10 – 40 $^\circ$. Strzałką na wykresie B wskazano refleks sugerujący obecność SiO_2 w materiale n-Si.

Zawartość SiO_2 w próbce n-Si została przeanalizowana przy pomocy analizy termograwimetrycznej. Rys. 7.2 przedstawia krzywą termograwimetryczną materiału n-Si podczas wygrzewania w powietrzu. Teoretyczną zmianę masy, przy założeniu, że wyjściowa próbka składa się tylko z Si zaznaczono linią przerywaną. Na podstawie różnicy pomiędzy wartością teoretyczną, a wartością zmiany masy otrzymaną doświadczalnie, wyznaczono zawartość fazy SiO_2 w materiale – 8,2 % (wagowo). Morfologię analizowanych materiałów n-Si oraz Si-MM zbadano techniką SEM. W trakcie mielenia mechanicznego nanometryczne cząstki n-Si (widoczne na Rys. 7.3 a) uległy aglomeracji w większe zespoły o zróżnicowanych rozmiarach (Rys. 7.3 b).



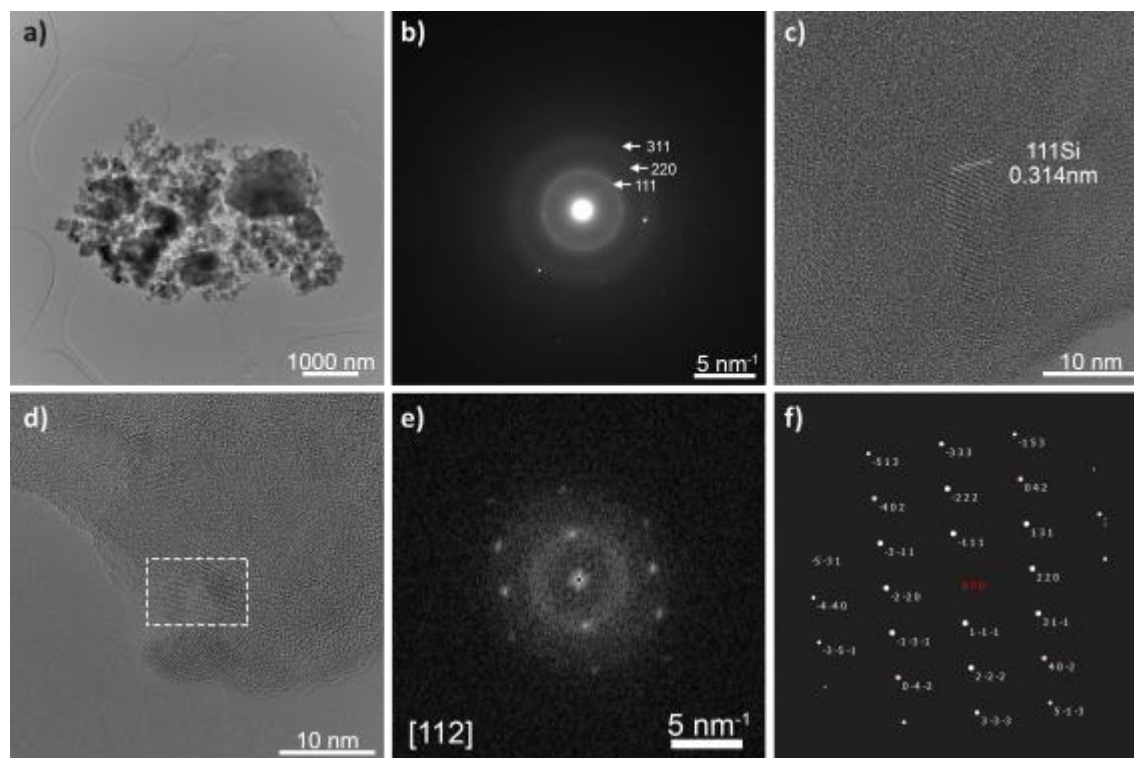
Rys. 7.2 Krzywa termograwimetryczna w funkcji czasu dla materiału n-Si, otrzymana podczas wygrzewania w powietrzu. Odpowiadająca krzywa zmian temperatury w funkcji czasu jest zaznaczona kolorem czarnym. Linia przerywaną zaznaczono teoretyczną zmianę masy, przy założeniu, że wyjściowy materiał składa się w całości z Si.



Rys. 7.3 Obrazy SEM materiałów a) n-Si oraz b) Si-MM.

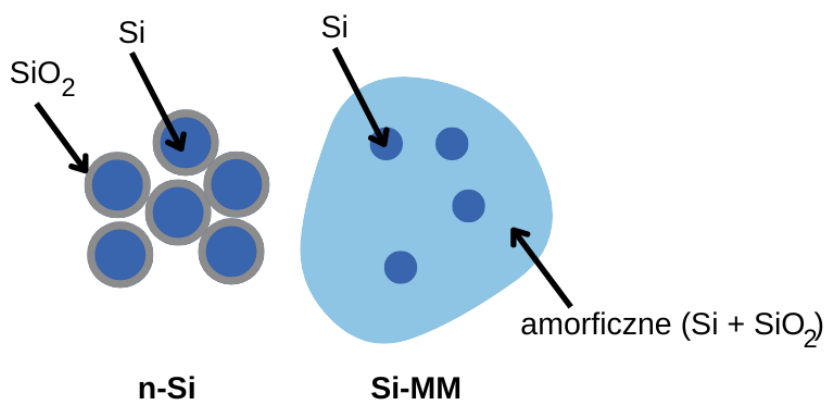
W celu dokładniejszej analizy materiału Si-MM przeprowadzono pomiary HR-TEM (Rys. 7.4). Na obrazie dyfrakcyjnym zaznaczono pierścienie odpowiadające płaszczyznom o wskaźnikach Millera: 111, 220 oraz 311 o odległościach międzypłaszczyznowych 3,15 Å, 1,92 Å oraz 1,64 Å, potwierdzając obecność Si o grupie przestrzennej 227, $Fd\bar{3}m$. Obecność słabo widocznych okręgów na obrazie dyfrakcyjnym wskazuje na duży stopień amorficzności próbki i obecność wielu krystalitów o nanometrycznych rozmiarach. Analiza HR-TEM wykazała, że w materiale występują zarówno obszary amorficzne, jak i krystaliczne. Odległość międzypłaszczyznowa w obszarze krystalicznym wynosi 0,314 nm potwierdzając obecność krystalitów Si (o rozmiarach ~10 nm). Dodatkowo, zbliżone wzory otrzymane zarówno z szybkiej transformaty Fouriera (FFT, ang. *Fast Fourier Transform*), jak i symulacji SAED krystalitu Si zorientowanego w kierunku [112] (Rys. 7.4 e – f) również potwierdziły obecność krystalitów Si w badanym obszarze. W materiale nie

zaobserwowano innych cząstek krystalicznych, w tym w szczególności SiO_2 , wskazując na amorficzny charakter SiO_2 pochodzącego z utlenionej warstwy cząstek n-Si.



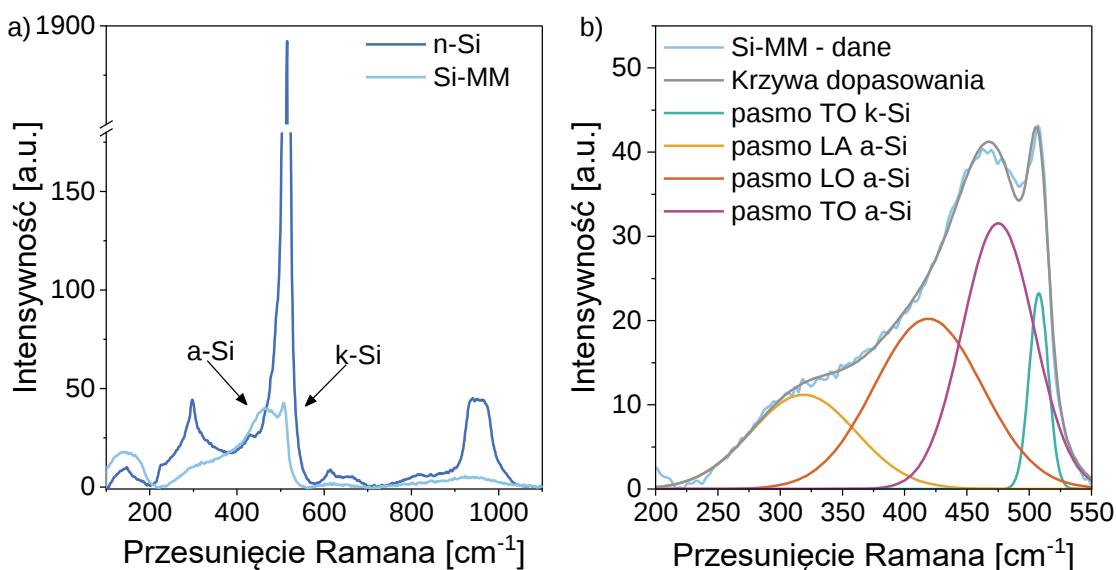
Rys. 7.4 Charakteryzacja TEM materiału Si-MM a) ogólny widok przy małym powiększeniu, wraz z odpowiadającym mu b) wzorem dyfrakcji elektronów SAED, c) obraz przy większym powiększeniu z zaznaczoną odległością międzyplaszczynową w obszarze krystalicznym, d) obraz HR-TEM wraz z e) FFT zaznaczonego obszaru oraz f) symulacja SAED krystalitu Si zorientowanego w kierunku [112].

W oparciu o badania SEM oraz TEM na Rys. 7.5 zaproponowano wizualizację mikrostruktury materiałów n-Si i Si-MM. Materiał n-Si składa się z krystalicznych cząstek o rozmiarach nanometrycznych, otoczonych przez warstwę SiO_2 . Materiał Si-MM natomiast posiada nanokrystaliny Si umieszczone w amorficznej matrycy.



Rys. 7.5 Wizualizacja mikrostruktury materiałów n-Si oraz Si-MM.

Dalszą analizę strukturalną przeprowadzono przy pomocy spektroskopii Ramana (Rys. 7.6). Pasma na widmie Ramana dla krzemu o strukturze krystalicznej (k-Si) oraz amorficznej (a-Si) charakteryzują się odmiennym położeniem. Poszczególne pasma zależą od oscylacji fononów, wśród których wyróżniane są podłużne akustyczne (LA, ang. *longitudinal acoustical*), poprzeczne akustyczne (TA, ang. *transverse acoustical*), podłużne optyczne (LO, ang. *longitudinal optical*), poprzeczne optyczne (TO, ang. *transverse optical*).^[202]



Rys. 7.6 a) Widma Ramana materiałów n-Si oraz Si-MM. Strzałkami wskazano pasma TO dla a-Si oraz k-Si. b) Widmo Ramana materiału Si-MM dopasowane z wykorzystaniem poszczególnych pasm w zakresie przesunięcia Ramana 200 – 550 cm⁻¹.

Na Rys. 7.6 a strzałkami wskazano pasma TO charakterystyczne dla a-Si oraz k-Si. Widmo Ramana dla n-Si charakteryzuje się obecnością trzech intensywnych pasm przy następujących wartościach przesunięcia Ramana: 300, 514 oraz 935 – 975 cm⁻¹. Wymienione wartości przesunięcia Ramana pokrywają się z wartościami dla k-Si, potwierdzając wysoki stopień krystaliczności materiału. Najbardziej intensywne pasmo, zaobserwowane przy wartości 514 cm⁻¹, może ulegać przesunięciu w zależności od wielkości krystalitów (im mniejsze krystality, tym niższe wartości przesunięcia Ramana).^[203–205] Widmo Ramana dla Si-MM charakteryzuje się odmiennym kształtem. Intensywność pasm typowych dla k-Si jest znacznie niższa, najintensywniejsze z nich występujące przy wartości 509 cm⁻¹, wskazuje na mniejszy rozmiar krystalitów, niż w materiale n-Si (co jest zgodne z wynikami TEM). Dodatkowo, występują inne pasma, które można przypisać do a-Si, o przesunięciu Ramana: 155, 319, 419, 475, 625 oraz 896 cm⁻¹.^[206] Dokładna dekonwolucja pasm w zakresie przesunięcia Ramana 200 – 550

cm⁻¹ z zaznaczeniem rodzaju pasm została przedstawiona na Rys. 7.6 b (dane dotyczące poszczególnych pasm przedstawiono w Załącznikach, Tab. Z.1, str. 196). Na podstawie stosunku powierzchni pasm TO dla k-Si oraz a-Si można wyznaczyć stopień krystaliczności materiału X_k zgodnie z Równaniem 7.1, który dla Si-MM wynosi 20 % (rozmiar krystalitów został przyjęty jako 10 nm, na podstawie pomiarów TEM).^[207]

$$X_k = \frac{A_{k-Si}}{A_{k-Si} + \left(0.1 + e^{-\left(\frac{d}{0.25}\right)}\right) A_{a-Si}} \times 100\% \quad (7.1)$$

X_k – stopień krystaliczności [%]

A_{k-Si} – powierzchnia pod pasmem charakterystycznym dla k-Si

A_{a-Si} – powierzchnia pod pasmem charakterystycznym dla a-Si

d – rozmiar krystalitów [nm]

7.1.2. Analiza właściwości elektrochemicznych

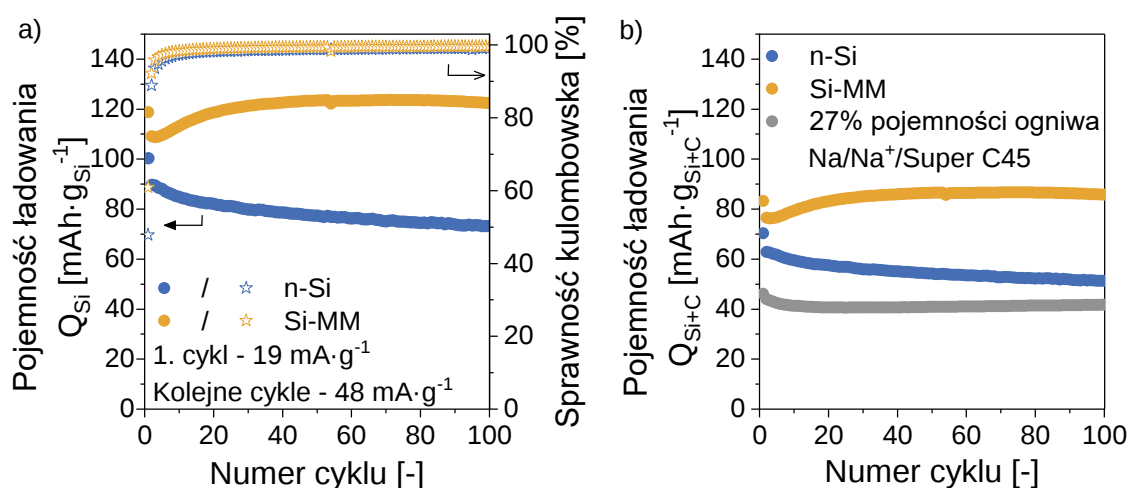
Zestawienie pojemności ładowania (Q_{Si} , odniesionej do masy materiału n-Si lub Si-MM) oraz sprawności kulombowskiej w funkcji liczby cykli (pod obciążeniem 19 mA·g⁻¹ w pierwszym cyklu oraz 48 mA·g⁻¹ w kolejnych 99 cyklach) dla ogniw Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM zostały przedstawione na Rys. 7.7 a. Proces mielenia mechanicznego, a w efekcie zmiany struktury i mikrostruktury materiału pozytywnie wpłynęły na zwiększenie wartości pojemności oraz wartości sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu (47 % dla ogniwa Na/Na⁺/n-Si oraz 61 % dla ogniwa Na/Na⁺/Si-MM). Dodatkowo, dla ogniwa Na/Na⁺/Si-MM występuje znaczny wzrost pojemności w trakcie początkowych 30 cykli (oprócz spadku pomiędzy pierwszym, a trzecim cyklem). Należy jednak zauważyć, że materiały charakteryzują się pojemnością znacznie niższą niż teoretyczna, nie przekraczając 130 mAh·g⁻¹, przy wysokiej zawartości węgla (27 %) w warstwie elektrodowej. Celem zbadania możliwego wpływu pojemności pochodzącej od dodatku węglowego cyklowaniu poddano również ogniwo Na/Na⁺/Super C45 (zawartość węgla Super C45 w warstwie elektrodowej wynosiła 90 %, wyniki przedstawiono w Załącznikach na Rys. Z.2, str. 196). W trakcie stu cykli pracy pod analogicznym obciążeniem pojemność ładowania ogniwa Na/Na⁺/Super C45 znajduje się w zakresie 150 – 170 mAh·g⁻¹, przekraczając pojemności otrzymane w ogniwach testowanych z materiałami na bazie krzemu. Z uzyskanych danych wynika, że w badanym zakresie napięć występuje również proces sodowania i desodowania węgla

Super C45. W związku z dużą zawartością węgla w elektrodzie konieczne jest ujęcie jego masy również w obliczeniach pojemności ogniów pracujących z materiałami anodowymi na bazie krzemu. Rys. 7.7 a przedstawia zestawienie pojemności ładowania (Q_{Si}) ogniów z anodami na bazie Si, dla których założono, że cała pojemność pochodzi od krzemu (bez ujęcia pojemności dodatku węglowego w obliczeniach). Rys. 7.7 b przedstawia zestawienie pojemności ładowania (oznaczonej Q_{Si+C} , obliczonej zgodnie z Równaniem 7.2) tych samych ogniów, przy założeniu, że pojemność pochodzi zarówno od krzemu (n-Si lub Si-MM) oraz węgla Super C45 (pojemność pochodząca od pracy dodatku Super C45 została obliczona jako 27 % pojemności ładowania ogniwa Na/Na⁺/Super C45).

$$Q_{Si+C} = \frac{q}{m_{Si}+m_C} \quad (7.2)$$

m_{Si} – masa materiału zawierającego krzem (n-Si lub Si-MM)

m_C – masa węgla Super C45



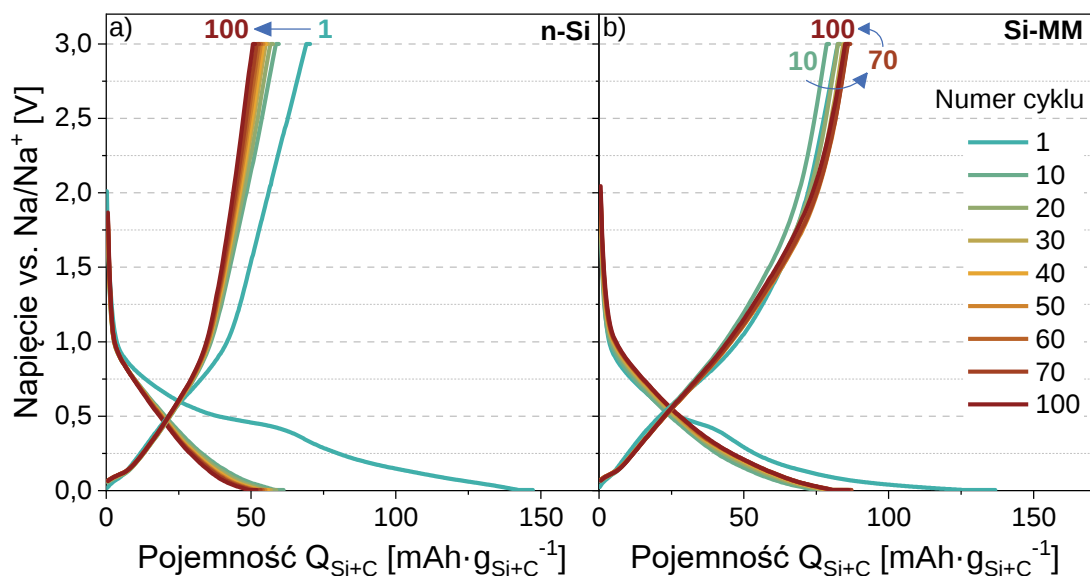
Rys. 7.7 Galwanostaticzne cyklowanie ogniów Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM przez 100 cykli przy obciążeniu prądem o wartości 19 mA·g⁻¹ w 1. cyklu oraz 48 mA·g⁻¹ w kolejnych cyklach. a) Zestawienie pojemności ładowania odniesionej do masy materiału zawierającego krzem Q_{Si} oraz sprawności kulombowskiej, b) Zestawienie pojemności ładowania odniesionej do masy materiału zawierającego krzem oraz masy węgla, Q_{Si+C} , wraz z wartością 27 % pojemności ładowania ogniwa Na/Na⁺/Super C45 (27 % Q_C).

W dalszej części dyskusji dotyczącej materiałów na bazie krzemu pojemność ogniów jest odniesiona do sumarycznej masy materiału zawierającego krzem oraz masy węgla (oznaczana Q_{Si+C}). Jak wynika z Rys. 7.7 b, pojemność ogniwa Na/Na⁺/n-Si nieznacznie przekracza wartości wynoszące 27 % pojemności Q_C , potwierdzając że n-Si pracuje w warstwie elektrodowej w niewielkim zakresie. Wyższe wartości pojemności, niemal dwukrotnie przekraczające pojemność otrzymaną z pracy dodatku węglowego,

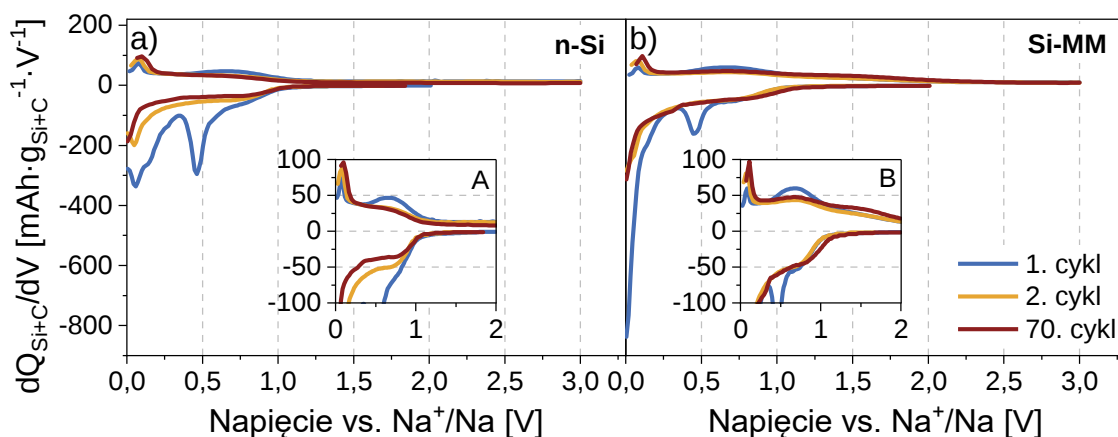
uzyskało ogniwo $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$. Stosunek pojemności ładowania otrzymanej w setnym cyklu, do pojemności otrzymanej w drugim ładowaniu wynosi 82 % oraz 112 % dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ oraz $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$, odpowiednio, wskazując na zjawisko rosnącej pojemności w ogniwie z materiałem poddanym procesowi mielenia (zjawisko to zostanie dokładniej wytłumaczone w dalszej części). W celu optymalizacji właściwości warstw elektrodowych podjęto również badania polegające na wprowadzeniu dodatku węglowego do analizowanych materiałów w procesie mielenia mechanicznego (procedury **B** oraz **C**, Tab. 4.2, str. 73). Wyniki analizy strukturalnej, mikrostrukturalnej oraz galwanostatycznego cyklowania materiałów n-Si-Super C45 oraz Si-MM-Super C45 przedstawiono w Załącznikach, str. 197 (Nota Uzupełniająca 1: Modyfikacja materiałów n-Si oraz Si-MM). Mimo, że wprowadzona modyfikacja poprawiła pojemność ogniw podczas pierwszego ładowania to po 100 cyklach pracy zaobserwowano zmniejszenie pojemności w stosunku do ogniw pracujących z materiałami niepoddanymi mieleniu z węglem, w związku z czym nie podjęto dalszej analizy dla tych materiałów i skupiono się na materiałach n-Si oraz Si-MM.

Celem dalszej analizy elektrochemicznej porównano krzywe napięcia ładowania i rozładowania ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ i $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$ w funkcji pojemności dla wybranych cykli (Rys. 7.8). W trakcie pierwszego rozładowania na krzywych dla obu analizowanych ogniw występują dwa obszary pseudo-plateau, z których pierwszy występuje przy napięciu ok. 0,46 V, a drugi poniżej 0,25 V, przy czym dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$ drugie pseudo-plateau występuje przy niższym napięciu niż dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$. Ponieważ pierwszy z opisywanych obszarów pseudo-plateau nie jest obserwowany w kolejnych cyklach, to można go powiązać z formowaniem się warstwy SEI. Ogniwo z warstwą z n-Si charakteryzuje się wyższą pojemnością pierwszego rozładowania otrzymaną w obszarze pierwszego pseudo-plateau, sugerując większą pojemność poświęconą na nieodwracalną reakcję formowania warstwy SEI (co jest zgodne z niską wartością sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu). Również całkowita wartość pojemności pierwszego rozładowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ jest wyższa niż ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$. Podczas ładowania kształt krzywych jest bardzo zbliżony niezależnie od numeru cyklu. Dla obu ogniw występuje bardzo krótki obszar pseudo-plateau przy niskim napięciu ok. 0,1 V oraz przegięcie krzywej w obszarze napięcia ok. 0,75 – 1,0 V, sugerując dwuetapową reakcję. Ze względu na zjawisko wzrostu pojemności w trakcie cyklowania w ogniwie $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$, nie występuje trend przesunięcia krzywych, jak w ogniwie

Na/Na⁺/n-Si (zaznaczony niebieską strzałką). W ogniwie z materiałem poddanym mieleniu mechanicznemu pojemność pierwszego ładowania jest wyższa niż podczas 10 cyklu (ze względu na niższą wartość natężenia prądu w pierwszym cyklu). Następnie, aż do siedemdziesiątego cyklu obserwowany jest wzrost pojemności, która wraz z dalszym wzrostem numeru cyklu spada. W celu dogłębnego zrozumienia zmian w kształcie krzywych napięcia, analizie poddano krzywe $dQ_{\text{Si+C}}/dV$ dla pierwszego, drugiego i siedemdziesiątego cyklu (Rys. 7.9).



Rys. 7.8 Krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności ogniw a) Na/Na⁺/n-Si oraz b) Na/Na⁺/Si-MM w trakcie cyklowania galwanostatycznego prądem o wartości 19 mA·g⁻¹ w 1. cyklu oraz 48 mA·g⁻¹ dla wybranych cykli. Wykresy a) i b) posiadają wspólną oś pionową.

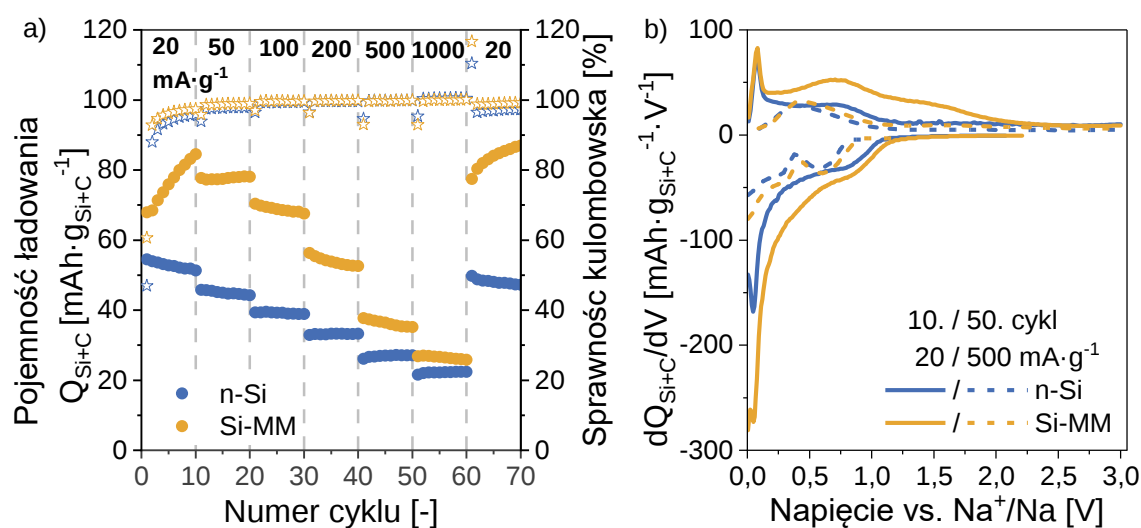


Rys. 7.9 Krzywe $dQ_{\text{Si+C}}/dV$ w funkcji napięcia dla pierwszego, drugiego i siedemdziesiątego cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniw a) Na/Na⁺/n-Si oraz b) Na/Na⁺/Si-MM. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenia w zakresie napięcia 0,0 – 2,0 V. Wykresy a) i b) posiadają wspólną oś pionową.

Podczas pierwszego sodowania obu ogniw, na krzywej dQ_{Si+C}/dV występuje pik z maksimum przy 0,46 V, który nie jest widoczny w kolejnych cyklach wskazując na nieodwracalną reakcję formowania warstwy SEI. Równocześnie, szeroki pik o niskiej intensywności w zakresie napięcia 1,0 – 0,4 V, który, zgodnie z literaturą, można przypisać do reakcji sodowania a-Si występuje dla obu materiałów. Natomiast pik przy niskich wartościach napięcia (poniżej 0,06 V), występujący dla wszystkich cykli, można przypisać do reakcji sodowania k-Si (charakteryzujący się większą intensywnością dla materiału Si-MM). Podczas procesu ładowania obu analizowanych materiałów na krzywych dQ_{Si+C}/dV występuje mały pik przy wartości napięcia ok. 0,08 V, sugerujący reakcję desodowania k-Si. Wraz ze wzrostem napięcia, przy wartości ok. 0,7 V występuje szeroki pik o niskiej intensywności, widoczny w szczególności na wykresach wewnętrznych A i B, który można przypisać reakcji desodowania a-Si. Duża różnica w intensywności pików dla sodowania i desodowania k-Si wynika z nieodwracalnych zmian struktury w trakcie sodowania i amorfizacji materiału (zjawisko zostało opisane w części teoretycznej i przedstawione na Rys. 3.11, str. 61). Opisane powyżej piki (oprócz piku sugerującego formowanie SEI) można również przypisać do reakcji sodowania i desodowania dodatku węglowego Super C45 (krzywe dQ_C/dV dla dodatku węglowego Super C45 przedstawiono w załączniku na Rys. Z.2 b, str. 196). Dodatkowo, na krzywej dQ_{Si+C}/dV dla procesu ładowania ogniwa Na/Na⁺/Si-MM występuje również szeroki pik o niskiej intensywności w zakresie napięcia 1,0 – 2,0 V, który nie jest obserwowany ani w ogniwie Na/Na⁺/n-Si, ani Na/Na⁺/Super C45. Reakcja przy tej wartości napięcia została zaobserwowano wcześniej dla anod krzemowych ^[81,133] i prawdopodobnie oznacza desodowanie a-Si.

Na Rys. 7.10 a przedstawiono zestawienie pojemności ładowania wraz ze sprawnością kulombowską w funkcji liczby cykli ogniw Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM podczas cyklowania galwanostatycznego pod różnym obciążeniem prądowym. Dla każdego cyklu pojemności uzyskane przez ogniwo pracujące ze zmielonym materiałem są wyższe niż przez ogniwo pracujące z materiałem bez mielenia. Dla ogniwa Na/Na⁺/Si-MM podczas początkowych dziesięciu cykli widoczny jest znaczny wzrost pojemności od 68 do 85 mAh·g_{Si+C}⁻¹, podczas gdy dla ogniwa Na/Na⁺/n-Si występuje odwrotny efekt: niewielki spadek pojemności od początkowej wartości 55 do 51 mAh·g_{Si+C}⁻¹. Wraz ze wzrostem natężenia prądu do wartości 50 mA·g_{Si}⁻¹ pojemność obu ogniw spada do wartości 78 oraz 46 mAh·g_{Si+C}⁻¹ dla

Na/Na⁺/Si-MM oraz Na/Na⁺/n-Si, odpowiednio. Jednak w ogniwie z materiałem Si-MM w ciągu kolejnych dziesięciu cykli ponownie obserwowany jest wzrost pojemności, do wartości 78 mAh·g_{Si+C}⁻¹ w dwudziestym cyklu. Wraz z dalszym wzrostem natężenia prądu pojemności obu ogniw spadają, i w sześćdziesiątym cyklu (pod obciążeniem 1000 mA·g_{Si+C}⁻¹) mają zbliżoną wartość: 22 i 26 mAh·g_{Si+C}⁻¹ dla ogniw Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM, odpowiednio. Wartości sprawności kulombowskiej, od bardzo niskich w początkowym cyklu (47 % i 61 % dla ogniw z warstwą z n-Si oraz Si-MM, odpowiednio), rosną wraz ze wzrostem natężenia prądu. Podobne zjawisko zostało już zaobserwowane wcześniej dla anod na bazie Si, gdzie autorzy sugerowali, że cyklowanie pod wysokim obciążeniem prądowym skutkuje większym udziałem magazynowania na powierzchni materiału, bez dyfuzji jonów do cząstek Si.^[81] Wraz z ponownym zmniejszeniem natężenia prądu wartości sprawności kulombowskiej maleją, natomiast wartości pojemności rosną, sugerując, że materiał nie uległ degradacji podczas cyklowania przy wyższym obciążeniu.

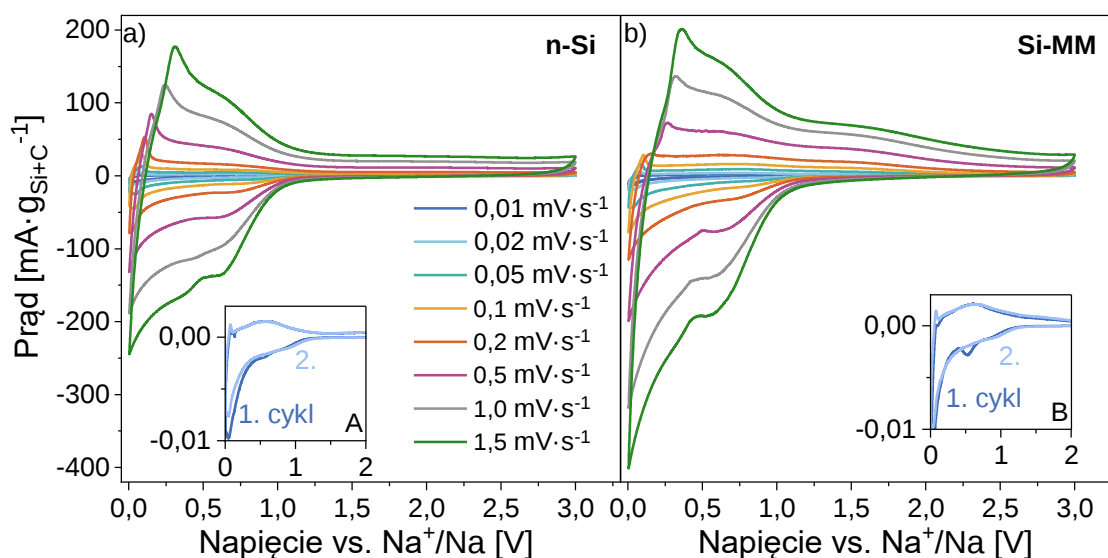


Rys. 7.10 Galwanostaticzne cyklowanie ogniw Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM pod różnym obciążeniem prądowym: a) zestawienie pojemności ładowania i sprawności kulombowskiej w funkcji liczby cykli, b) krzywe dQ_{Si+C}/dV w funkcji napięcia dla 10. i 50. cyklu pracy.

Na Rys. 7.10 b przedstawiono krzywe dQ_{Si+C}/dV podczas dziesiątego i pięćdziesiątego cyklu (przy obciążeniu prądowym 20 mA·g⁻¹ i 500 mA·g⁻¹). W trakcie dziesiątego cyklu różnice pojemności ogniw wynikają z sodowania k-Si (pik przy niskich wartościach napięcia, poniżej 0,2 V) oraz desodowania a-Si (piki przy wartościach powyżej 0,3 V). Natomiast podczas cyklowania przy wysokim natężeniu prądu (500 mA·g⁻¹) krzywe dQ_{Si+C}/dV mają zbliżony kształt niezależnie od materiału, potwierdzając, że wprowadzone modyfikacje poprawiają wydajność elektrochemiczną

tylko przy niskim natężeniu prądu. Nie występują piki charakterystyczne dla reakcji z k-Si (jedynie nachylenie krzywej, bardziej intensywne dla Na/Na⁺/Si-MM podczas sodowania). Podczas desodowania żadna reakcja nie jest obserwowana poniżej napięcia 0,2 V. Pojemność zarejestrowana w trakcie cyklowania pod obciążeniem prądowym 500 mA·g⁻¹ pochodzi od reakcji z a-Si (oraz ewentualnie Super C45). Na podstawie powyższej dyskusji (oraz wartości sprawności kulombowskiej) można wysunąć wniosek, że przy wysokim obciążeniu prądowym reakcja zachodzi zbyt szybko, aby mogła zajść dyfuzja jonów Na⁺ do k-Si.

Wynik pomiaru woltamperometrii cyklicznej (CV) ogniw Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM w zakresie napięcia 0,005 – 3,0 V dla prędkości skanowania 0,01 – 1,5 mV·s⁻¹ przedstawiono na Rys. 7.11 (wartość prądu została znormalizowana do masy materiału zawierającego krzem oraz węgiel). Dla obu ogniw kształt woltamperogramów jest zbliżony do kształtu krzywych dQ_{Si+C}/dV, prezentując obecność pików przypisanych do reakcji z a-Si oraz k-Si. Wraz ze wzrostem szybkości skanowania występuje przesunięcie pików w kierunku niższych wartości napięcia, dla procesu sodowania (efekt nie jest widoczny dla pików symbolizujących reakcję z k-Si ze względu na ograniczony zakres napięcia), oraz w kierunku wyższych wartości napięcia dla procesu desodowania. Takie zjawisko było już obserwowany wcześniej dla anod na bazie Si.^[81]



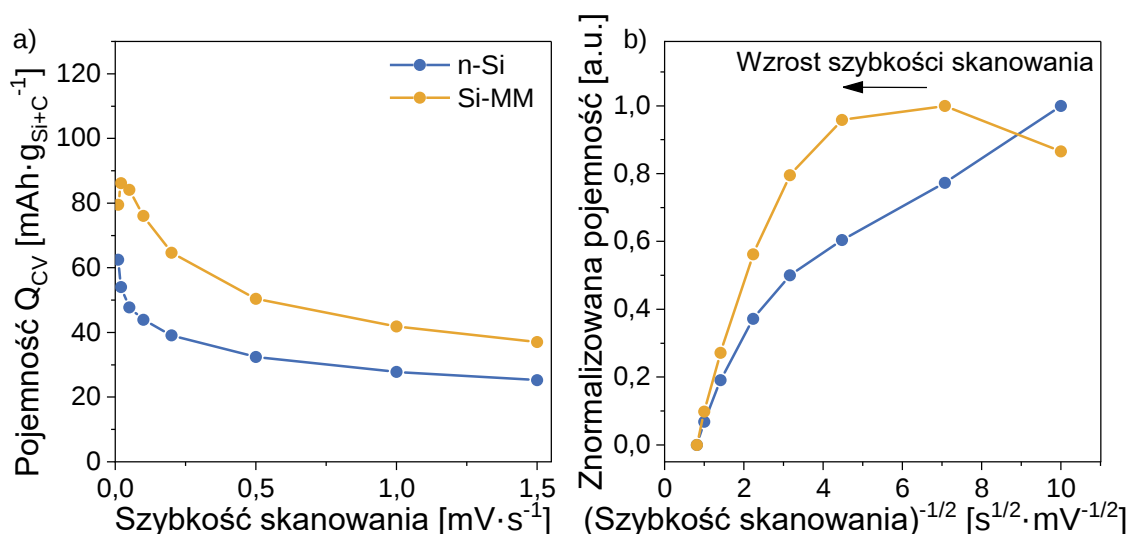
Rys. 7.11 Woltamperogramy ogniw a) Na/Na⁺/n-Si oraz b) Na/Na⁺/Si-MM przy szybkości skanowania 0,01 – 1,5 mV·s⁻¹. Pionowa oś jest wspólna dla wykresów a i b. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie na woltamperogramy pierwszego i drugiego cyklu przy szybkości skanowania 0,01 mV·s⁻¹.

W celu dalszej analizy kinetyki reakcji określono zależność pomiędzy pojemnością ogniów (Q_{CV}), obliczoną na podstawie woltamperogramów, a szybkością skanowania (ν) zgodnie z Równaniem 7.3 i przedstawiono na Rys. 7.12 a.

$$Q_{CV} = \frac{A_{CV} \cdot 1000}{2 \cdot \nu \cdot 3600} \quad (7.3)$$

A_{CV} – powierzchnia pod krzywą CV na wykresie prąd vs. napięcie [$\text{mA} \cdot \text{V} \cdot \text{g}_{\text{Si+C}}^{-1}$]

Dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$ ponownie występuje wzrost pojemności w początkowych cyklach (tak jak podczas galwanostaticznego cyklowania), co w tym przypadku przekłada się na wzrost pojemności wraz ze wzrostem szybkości skanowania do $0,02 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Na podstawie zależności pomiędzy znormalizowaną wartością pojemności, a $\nu^{-1/2}$ (Rys. 7.12 b) można określić jaki proces limituje magazynowanie sodu w materiale. W zakresie szybkości skanowania, w którym zależność Q_{CV} od $\nu^{-1/2}$ jest liniowa, proces dyfuzji sodu jest czynnikiem limitującym magazynowanie energii. Natomiast, w zakresie szybkości skanowania, gdzie pojemność jest niezależna od $\nu^{-1/2}$ magazynowanie na powierzchni jest procesem limitującym.^[208]



Rys. 7.12 a) Pojemność ogniów $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ oraz $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$ obliczona na podstawie krzywych CV w funkcji szybkości skanowania. b) Znormalizowana pojemność w funkcji szybkości skanowania^{-1/2}.

Pojemność ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ zależy liniowo od $\nu^{-1/2}$ w całym analizowanym zakresie ν wskazując, że dyfuzja jest procesem limitującym magazynowanie energii. Inna zależność jest zaobserwowana dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$, gdzie przy niskich szybkościach skanowania $\leq 0,05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pojemność jest niezależna liniowo od $\nu^{-1/2}$, wskazując na magazynowanie ładunku na powierzchni jako proces limitujący. Na

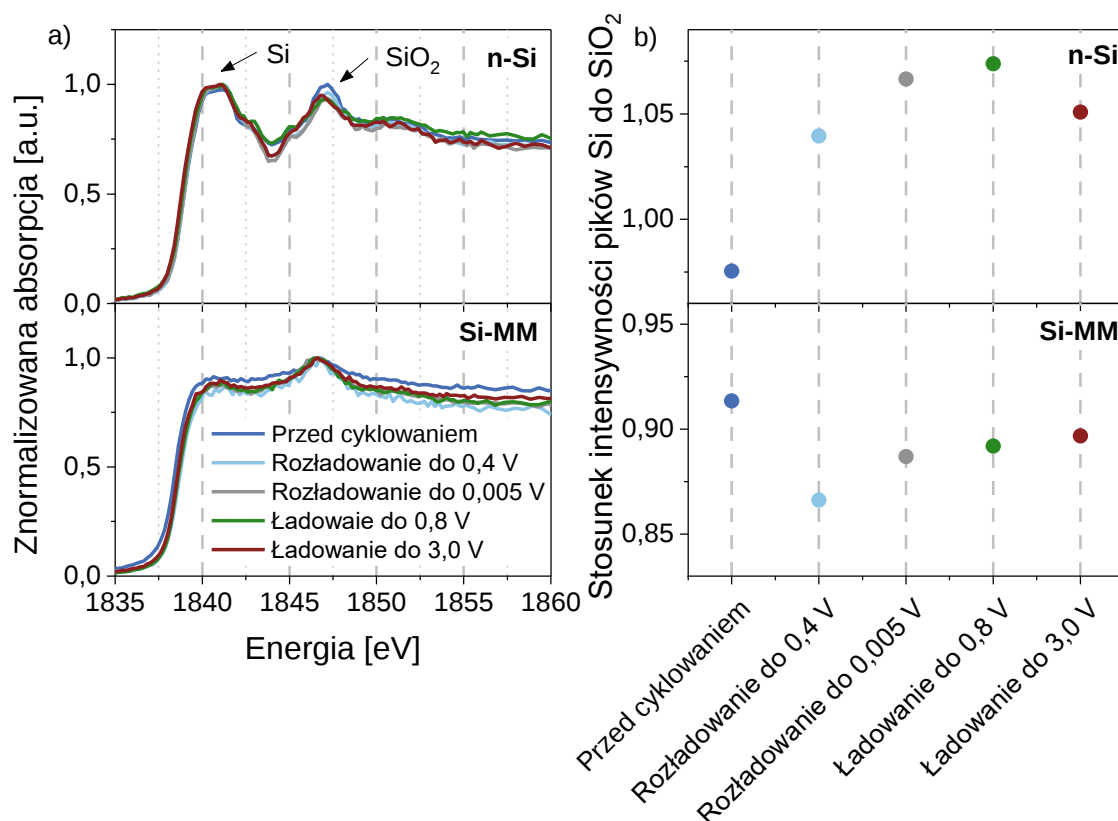
podstawie powyższych wyników można wyciągnąć wniosek, że mielenie mechaniczne poprawiło dyfuzję w materiale. Otrzymany wynik jest spójny z wynikami galwanostatycznego cyklowania, gdzie na krzywych dQ_{Si+C}/dV dla ogniwa z materiałem po mieleniu piki charakterystyczne dla sodowania k-Si miały większą intensywność (Rys. 7.9 oraz Rys. 7.10 b). Dla $v > 0,05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dla obu ogniw procesem limitującym jest proces dyfuzji. Otrzymane rezultaty wskazują, że metody wytwarzania materiałów anodowych na bazie Si powinny być zorientowane na zwiększanie zawartości fazy o amorficznej strukturze.

7.1.3. Analiza mechanizmu pracy materiałów n-Si oraz Si-MM

W badanych materiałach obecne są dwie fazy zawierające Si: faza Si oraz SiO_2 (pochodząca z samorzutnej reakcji utleniania krzemu). W literaturze stosowane są dwa podejścia; według pierwszego z nich faza SiO_2 jest całkiem nieaktywna (lub prowadzi do nieodwracalnych reakcji w pierwszym cyklu) i utrudnia proces sodowania krzemu,^[81,128,133] a zgodnie z drugim podejściem krzemian sodu ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), utworzony podczas sodowania SiO_2 ułatwia dyfuzję jonów Na^+ do cząstek Si.^[134] W celu weryfikacji czy faza SiO_2 również jest aktywna przeprowadzono pomiary *ex-situ* XANES dla krawędzi K Si w trakcie pierwszego cyklu pracy ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ oraz $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$ w trybie PFY (Rys. 7.13). Ogniwo $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ zostało poddane rozładowaniu i ładowaniu z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC:FEC (5 % dodatku FEC), a ogniwo $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$ z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC. Na wszystkich otrzymanych widmach XANES występują dwa piki przy energii 1840 eV oraz 1846 eV, które odpowiadają Si^0 oraz Si^{4+} , a więc fazom Si oraz SiO_2 . Wraz z sodowaniem i desodowaniem nie zaobserwowano znacznych zmian w kształcie lub położeniu analizowanych krawędzi.

Następnie analizie poddano stosunek intensywności pików Si do intensywności pików SiO_2 . Warstwa elektrodowa przygotowana z materiałem Si-MM ma wyższy udział fazy SiO_2 niż warstwa przygotowana z materiałem n-Si. Prawdopodobną przyczyną tej różnicy jest odsłonięcie nowych, dotychczas nieutlenionych powierzchni w trakcie mielenia i utlenienie tych powierzchni w kontakcie z powietrzem. Zgodnie z Równaniem 3.8 (str. 63) podczas sodowania SiO_2 powstają fazy $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oraz NaSi , przy czym formowanie tej drugiej jest związane ze zmniejszeniem stopnia utlenienia. Na podstawie zmiany stosunku intensywności pików Si i SiO_2 można zweryfikować, czy faza SiO_2 również uległa sodowaniu. Wzrost stosunku intensywności pików Si do SiO_2 jest

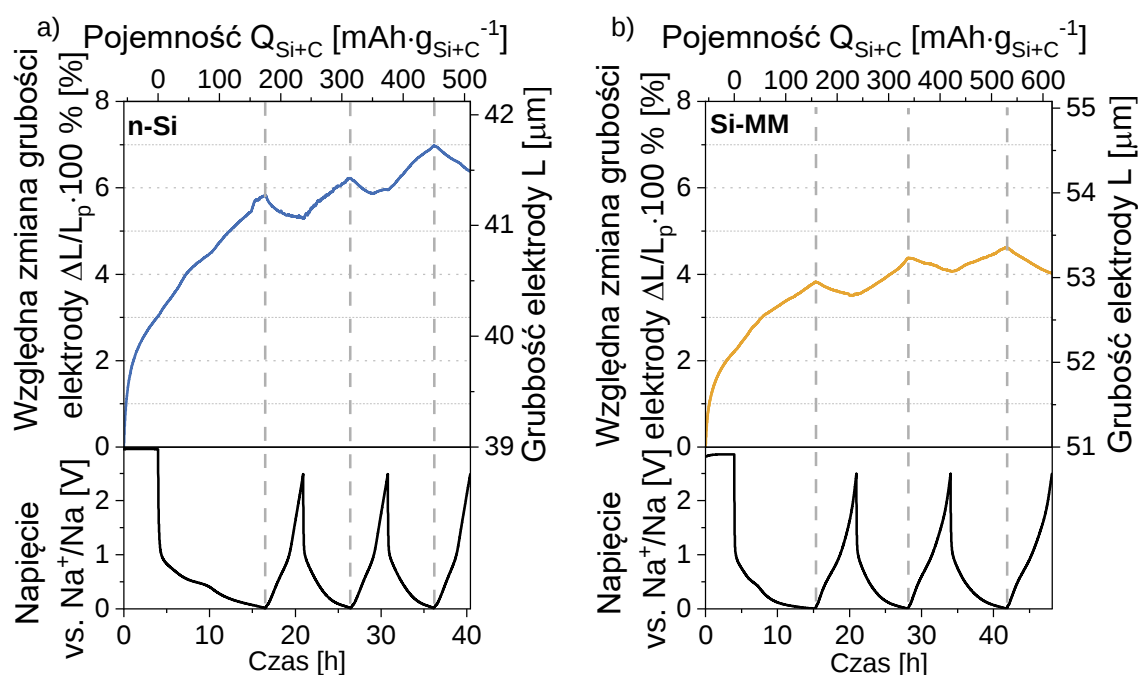
widoczny w bardzo małym stopniu dla elektrod n-Si podczas rozładowania. Na podstawie tego wyniku można spekulować, że w małym stopniu SiO_2 w tej elektrodzie również uległo sodowaniu, ale proces ten nie jest odwracalny. Dla elektrody Si-MM zmiany są znikome, a dodatkowo po rozładowaniu do 0,005 V stosunek intensywności pików jest mniejszy niż przed cyklowaniem wskazując, że w tym materiale nie pracuje faza SiO_2 .



Rys. 7.13 a) Widma XANES zmierzone ex-situ dla krawędzi K Si w trybie PFY dla elektrod n-Si oraz Si-MM w następujących stanach naładowania ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ oraz $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V, po naładowaniu do 3,0 V oraz b) stosunek intensywności pików typowych dla Si oraz SiO_2 przy różnym stopniu naładowania ogniw.

W celu przeanalizowania wpływu mielenia mechanicznego na zmianę grubości elektrod podczas pracy materiału w ogniwie przeprowadzono pomiary dylatometrii elektrochemicznej w trakcie trzech cykli pracy ogniw $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ oraz $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$ (Rys. 7.14, Tab. 7.1 oraz Tab. 7.2). Różnice w grubości elektrod można zaobserwować już w trakcie pomiaru OCV (trwającego 4 h), przed rozpoczęciem cyklowania. Dla elektrody n-Si obserwowany jest wzrost grubości elektrody o 3 %, a dla elektrody Si-MM o 2 %. Czynnikiem wpływającym na to zjawisko może być wiele, wśród nich zróżnicowana morfologia warstwy oraz mikrostruktura materiałów aktywnych wpływająca na inny mechanizm przenikania elektrolitu do wnętrza elektrody.^[209] Dla

ogniwa Na/Na⁺/n-Si obserwowane są większe względne zmiany grubości elektrody w trakcie cyklowania, niż dla ogniwa Na/Na⁺/Si-MM. Dla ogniwa Na/Na⁺/n-Si nieodwracalne zmiany grubości rosną z każdym kolejnym cyklem, a dla ogniwa Na/Na⁺/Si-MM stabilizują się po drugim cyklu. Zmiana morfologii oraz zwiększenie udziału struktury amorficznej w materiale wpłynęło na zmniejszenie zmian objętości w materiale.



Rys. 7.14 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrod a) n-Si oraz b) Si-MM w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM. Krzywe zmian grubości elektrody wraz z odpowiadającymi im krzywymi napięcia.

Tab. 7.1 Zmiana grubości elektrody n-Si w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na⁺/n-Si wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.

Proces	Pojemność $Q_{\text{Si+C}}$ [mAh·g _{Si+C} ⁻¹]	Względna zmiana grubości elektrody $\Delta L/L_p \cdot 100 \%$ [%]	$\frac{\Delta L/L_p \cdot 100 \%}{Q}$ [%·(mAh·g _{Si+C} ⁻¹) ⁻¹]
Pomiar OCV	-	3,031	-
1. rozładowanie	175,484	2,795	0,016
1. ładowanie	61,560	-0,531	-0,009
2. rozładowanie	78,056	0,927	0,012
2. ładowanie	60,325	-0,273	-0,005
3. rozładowanie	75,528	1,032	0,014
3. ładowanie	59,315	-0,606	-0,010

Tab. 7.2 Zmiana grubości elektrody Si-MM w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na⁺/Si-MM wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.

Proces	Pojemność Q_{Si+C} [mAh·g _{Si+C} ⁻¹]	Względna zmiana grubości elektrody $\Delta L/L_p * 100 \%$ [%]	$\frac{\Delta L/L_p * 100 \%}{Q}$ [%·(mAh·g _{Si+C} ⁻¹) ⁻¹]
Pomiar OCV	-	2,208	-
1. rozładowanie	158,374	1,617	0,010
1. ładowanie	79,398	-0,277	-0,003
2. rozładowanie	101,029	0,832	0,008
2. ładowanie	82,298	-0,307	-0,004
3. rozładowanie	109,815	0,549	0,005
3. ładowanie	87,433	-0,600	-0,007

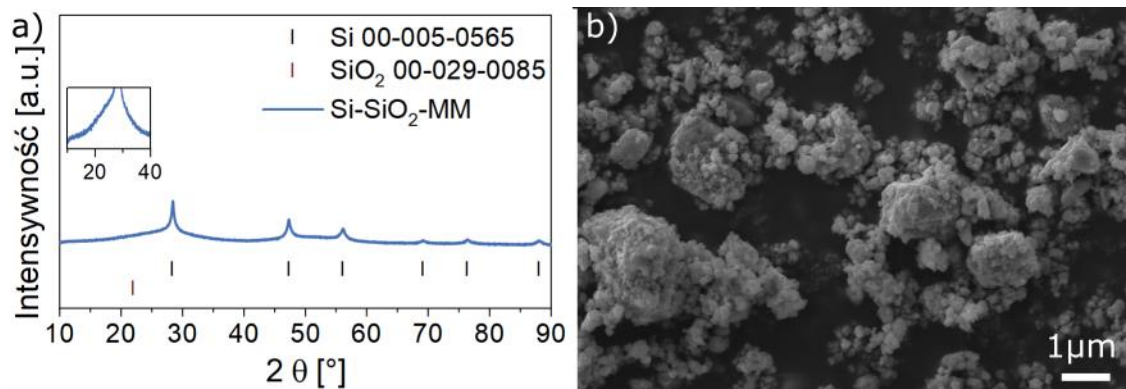
7.2. Charakterystyka Si-SiO₂-MM

W niniejszym rozdziale skupiono się na analizie materiału Si-SiO₂-MM, powstałego w wyniku mielenia mechanicznego n-Si (nanokrystalicznego krzemu) oraz t-SiO₂ (otrzymanego w wyniku utleniania n-Si w wysokiej temperaturze, metodyka otrzymywania przedstawiona w podrozdziale 4.1.3, str. 73). Charakterystykę materiału t-SiO₂ (zarówno analizę strukturalną i mikrostrukturalną, a także analizę właściwości elektrochemicznych) przedstawiono w Załącznikach, str. 199 (Nota Uzupełniająca 2: Charakterystyka t-SiO₂). Charakterystykę materiału Si-SiO₂-MM zaprezentowano w trzech częściach (analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych, analiza właściwości elektrochemicznych, analiza mechanizmu pracy), analogicznie do opisanych już materiałów na bazie krzemu (w celu umożliwienia porównania właściwości materiałów). Wartości pojemności przedstawione w badaniach elektrochemicznych w poniższych podrozdziałach zostały odniesione do sumarycznej masy materiału zawierającego krzem (Si-SiO₂-MM) oraz masy dodatku węglowego – Super C45.

7.2.1. Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych

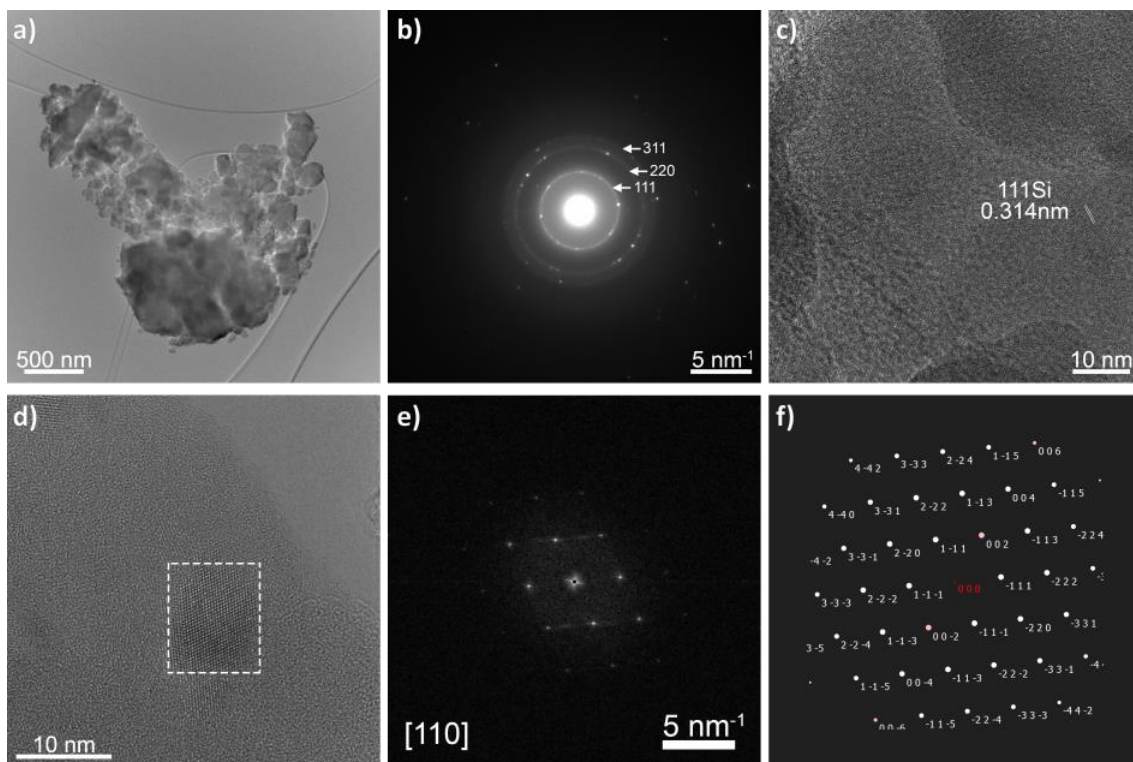
Rys. 7.15 a przedstawia dyfraktogram materiału Si-SiO₂-MM wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si (karta charakterystyki 00-005-0565) oraz SiO₂ (karta charakterystyki 00-029-0085). Intensywność refleksów odpowiadających fazie Si o grupie przestrzennej 227, $Fd\bar{3}m$ jest niższa niż dla n-Si (podobnie jak w przypadku

materiału Si-MM, mielenie mechaniczne zwiększyło stopień amorfizacji materiału). Równocześnie na dyfraktogramie występuje szeroki refleks o niskiej intensywności, pomiędzy 17° , a 27° , który sugeruje obecność amorficznej fazy SiO_2 w materiale. Dodatkowy refleks wpływa na niesymetryczność refleksu występującego dla $28,4^\circ$ (pochodzącego od Si, widoczny na wykresie wewnętrznym). Badanie techniką SEM wykazało, że mielenie mechaniczne spowodowało aglomerację nanometrycznych cząstek n-Si oraz t- SiO_2 w zespoły o rozmiarach mikrometrycznych (Rys. 7.15 b).

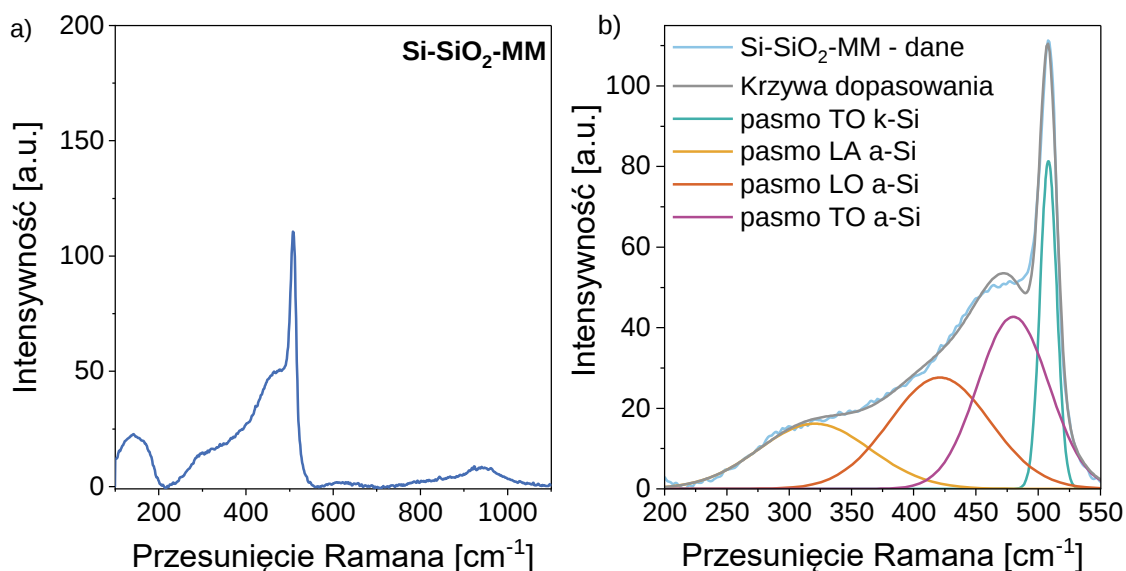


Rys. 7.15 a) Dyfraktogram Si-SiO₂-MM wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si (karta 00-005-0565) oraz SiO_2 (karta 00-029-0085). Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie w zakresie kąta 2θ 10 – 40° b) Obraz SEM materiału Si-SiO₂-MM.

Analiza TEM wykazała, że w badanym materiale występują krystality Si o rozmiarach ok. 10 nm osadzone w amorficznej matrycy zawierającej Si oraz SiO_2 (Rys. 7.16). Pierścienie obecne na wzorze dyfrakcyjnym są lepiej widoczne dla Si-SiO₂-MM niż dla Si-MM, sugerując wyższy stopień krystaliczności w analizowanym materiale. Na podstawie dopasowania widma Ramana (Rys. 7.17, dane dotyczące poszczególnych pasm wykorzystanych przy dopasowaniu zestawiono w Załącznikach, Tab. Z.2, str. 200) obliczono stopień krystaliczności materiału wynoszący 37 % (wyższa wartość niż dla materiału Si-MM jest zgodna z przewidywaniami z analizy TEM).



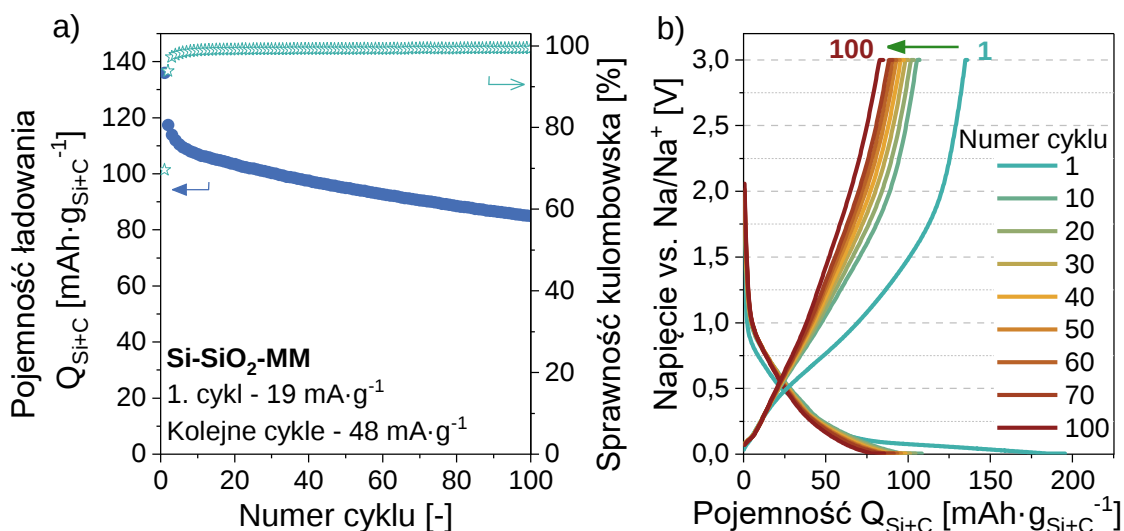
Rys. 7.16 Charakteryzacja TEM materiału Si-SiO₂-MM a) ogólny widok przy małym powiększeniu, wraz z odpowiadającym mu b) wzorem dyfrakcji elektronów SAED, c) obraz przy większym powiększeniu z zaznaczoną odległością międzyplaszczynową w obszarze krystalicznym, d) obraz HR-TEM wraz z e) FFT zaznaczonego obszaru oraz f) symulacja SAED krystalitu Si zorientowanego w kierunku [110].



Rys. 7.17 Widmo Ramana materiału Si-SiO₂-MM a) w zakresie przesunięcia Ramana 100 – 1100 cm⁻¹, b) w zakresie przesunięcia Ramana 200 – 550 cm⁻¹ dopasowane poszczególnymi pasmami.

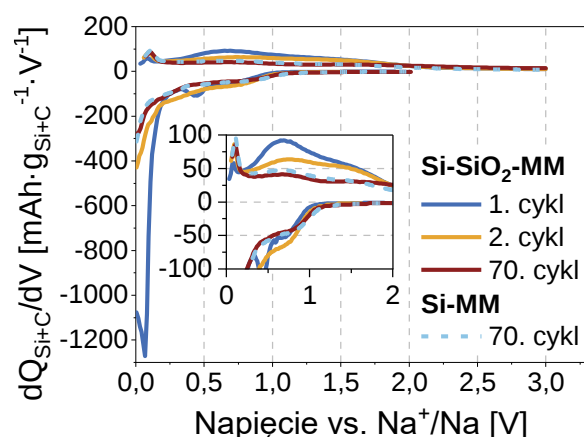
7.2.2. Analiza właściwości elektrochemicznych

Na Rys. 7.18 przedstawiono wyniki galwanostatycznego cyklowania ogniwa Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM przez 100 cykli prądem o wartości 19 mA·g⁻¹ (w pierwszym cyklu) oraz 48 mA·g⁻¹ (w kolejnych cyklach).



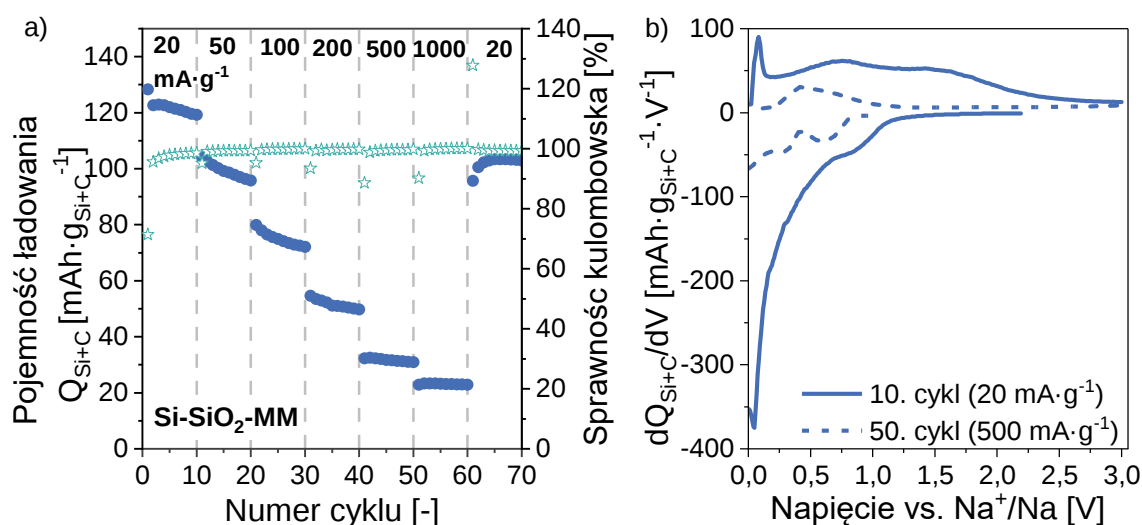
Rys. 7.18 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM przez 100 cykli prądem o wartości 19 mA·g⁻¹ w 1. cyklu oraz 48 mA·g⁻¹ w kolejnych cyklach: a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe napięcia ładowania i rozładowania dla wybranych cykli.

Ogniwo posiada wyższą pojemnością ładowania w pierwszym cyklu niż pozostałe ogniwa złożone z materiałami na bazie Si, wynoszącą 136 $\text{mAh} \cdot \text{g}_{Si+C}^{-1}$. Jednak pojemność ta nie jest utrzymana w trakcie testu cyklowania. Stosunek pojemności ładowania uzyskanej w setnym cyklu do pojemności drugiego ładowania wynosi 72 % (dla ogniwa Na/Na⁺/n-Si wartość ta wynosi 82 %, a dla ogniwa Na/Na⁺/Si-MM – 112 %). W efekcie pojemności ładowania w setnym cyklu ogniwa Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM oraz Na/Na⁺/Si-MM są sobie równe. Spadek pojemności można zaobserwować również na krzywych napięcia przedstawionych dla wybranych cykli (Rys. 7.18 b) oraz krzywych dQ_{Si+C}/dV (Rys. 7.19). W trakcie pierwszego rozładowania na krzywej napięcie vs. pojemność można zaobserwować długi obszar pseudo-plateau przy niskich wartościach napięcia (poniżej 0,08 V) sugerując reakcję z k-Si. Równocześnie, plateau charakterystyczne dla formowania SEI (przy napięciu ok. 0,5 V) jest krótsze niż dla ogniwa Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM, wskazując na różnice w budowie SEI. Kształt krzywych dQ_{Si+C}/dV w siedemdziesiątym cyklu dla ogniwa Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM oraz Na/Na⁺/Si-MM jest bardzo zbliżony, sugerując, że mechanizm pracy obu ogniwa na tym etapie galwanostatycznego cyklowania jest do siebie zbliżony.



Rys. 7.19 Krzywe dQ_{Si+C}/dV w funkcji napięcia dla 1., 2. i 70. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM. Dla porównania na wykres naniesiono również krzywą dQ_{Si+C}/dV w 70. cyklu pracy ogniwa Na/Na⁺/Si-MM. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie w zakresie napięcia 0,0 – 2,0 V.

Wyniki galwanostatycznego cyklowania przy różnym obciążeniu prądowym ogniwa Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM wraz z krzywymi dQ_{Si+C}/dV dla dziesiątego i pięćdziesiątego cyklu przedstawiono na Rys. 7.20.

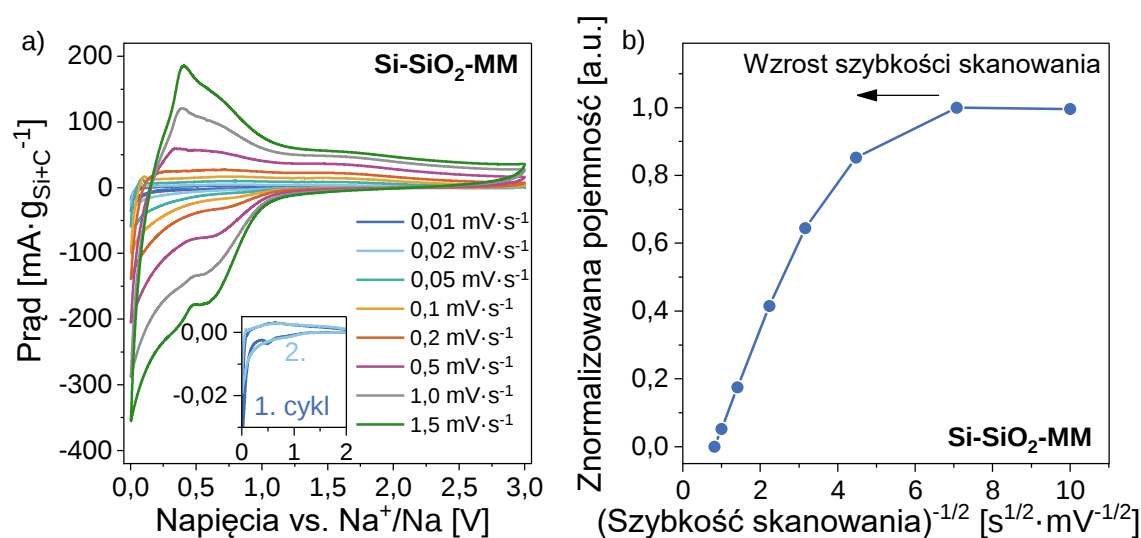


Rys. 7.20 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM pod różnym obciążeniem prądowym: a) zestawienie pojemności ładowania i sprawności kulombowskiej w funkcji liczby cykli, b) krzywe dQ_{Si+C}/dV w funkcji napięcia dla 10. i 50. cyklu pracy.

Podczas cyklowania prądem o niskiej wartości (≤ 100 mA·g⁻¹) ogniwo Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM posiada wyższą pojemność niż ogniwa Na/Na⁺/n-Si oraz Na/Na⁺/Si-MM. Wraz ze wzrostem natężenia prądu występują znaczne spadki pojemności, aż do 23 mA·g_{Si+C}⁻¹ przy obciążeniu prądowym 1000 mA·g⁻¹. Jednak pomimo bardzo niskiej pojemności otrzymanej pod wysokim obciążeniem prądowym, zmniejszenie natężenia prądu do 20 mA·g⁻¹ spowodowało ponowny wzrost pojemności

ogniwa do wartości $96 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{Si+C}}^{-1}$. Wprowadzone modyfikacje materiału n-Si skutkują lepszymi parametrami elektrochemicznymi tylko przy niskim obciążeniu prądowym.

W celu określenia procesu limitującego magazynowanie energii w materiale, dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-SiO}_2\text{-MM}$ przeprowadzono pomiar woltamperometrii cyklicznej przy szybkościach skanowania $0,01 - 1,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (Rys. 7.21). Woltamperogramy ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-SiO}_2\text{-MM}$ posiadają kształt zbliżony do tych dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$. Zarówno w trakcie sodowania oraz desodowania występują piki pochodzące od reakcji z k-Si oraz a-Si. W zakresie niskich szybkości skanowania ($v \leq 0,05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) znormalizowana pojemność ogniwa jest niezależna liniowo od $v^{-1/2}$, wskazując, że procesem limitującym magazynowanie energii jest magazynowanie na powierzchni (podobnie jak w przypadku ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$). Wraz ze wzrostem szybkości skanowania, proces dyfuzji limituje dalsze magazynowanie ładunku. Otrzymany wynik jest spójny z rezultatami galwanostatycznego cyklowania pod różnym obciążeniem, wskazując, że wprowadzona modyfikacja poprawiła dyfuzję.

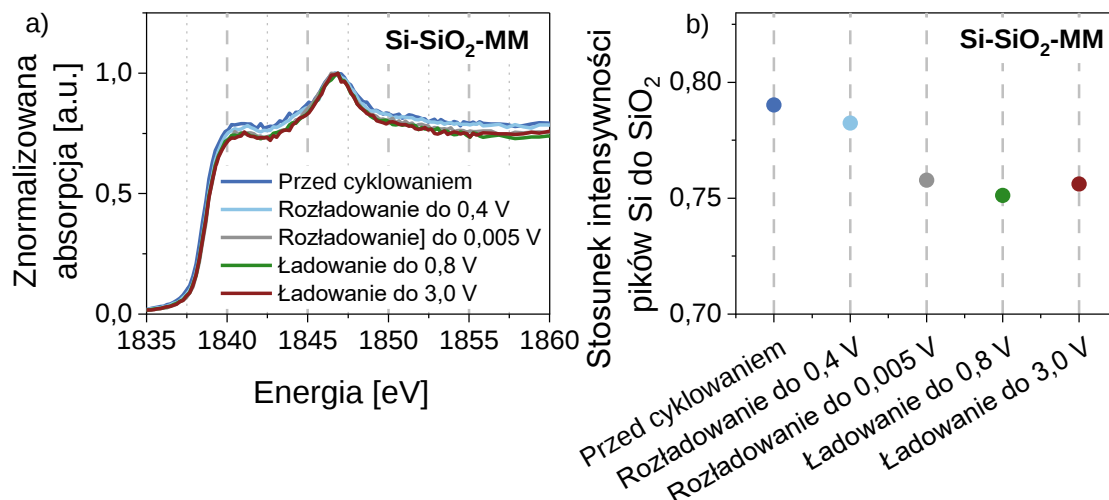


Rys. 7.21 a) Woltamperogramy ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-SiO}_2\text{-MM}$ przy szybkości skanowania $0,01 - 1,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie na woltamperogramy 1. i 2. cyklu przy szybkości skanowania $0,01 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. b) Znormalizowana pojemność Q_{cv} ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-SiO}_2\text{-MM}$ w funkcji szybkości skanowania $^{-1/2}$.

7.2.3. Analiza mechanizmu pracy w trakcie pierwszego cyklu

Analiza aktywności fazy SiO_2 w materiale została dokonana przy wykorzystaniu techniki XAS. Widma XANES zmierzone *ex-situ* dla krawędzi K Si w trybie PFY elektrody $\text{Si-SiO}_2\text{-MM}$ w trakcie pierwszego cyklu pracy ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-SiO}_2\text{-MM}$

(pracującego z elektrolitem 1 M NaPF₆ w EC:DEC), przy różnych stopniach naładowania przedstawiono na Rys. 7.22 a.



Rys. 7.22 a) Widma XANES zmierzone *ex-situ* dla krawędzi K Si w trybie PFY dla elektrod Si-SiO₂-MM w następujących stanach naładowania ogniwa Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V, po naładowaniu do 3,0 V oraz b) stosunek intensywności pików typowych dla Si oraz SiO₂ przy różnym stopniu naładowania ogniwa.

Niezależnie od stopnia naładowania ogniwa, widma posiadają zbliżony kształt z obecnością dwóch pików: mniej intensywnym przy 1840 eV oraz bardziej intensywnym przy 1846 eV. Stosunek intensywności pików pochodzącego od Si do intensywności pików pochodzącego od SiO₂ w poszczególnych stanach naładowania ogniwa przedstawiono na Rys. 7.22 b. Zawartość fazy SiO₂ jest wyższa niż w materiałach n-Si oraz Si-MM, co wynika z wprowadzenia t-SiO₂ w procesie mielenia mechanicznego. Zmiany stosunku intensywności pików są bardzo małe, nie zaobserwowano wzrostu intensywności pików pochodzącego od Si w stosunku do intensywności pików pochodzącego od SiO₂ wskazując, że faza SiO₂ nie pracuje w materiale Si-SiO₂-MM. Na podstawie otrzymanych wyników można wysunąć wniosek, że pojemność w ogniwie Na/Na⁺/Si-SiO₂-MM pochodzi od fazy Si oraz węgla Super C45.

7.3. Podsumowanie rozdziału

W powyższym rozdziale przedstawiono badania dotyczące modyfikacji krzemu o rozmiarach nanometrycznych i wpływu tych modyfikacji na właściwości elektrochemiczne podczas magazynowania jonów Na⁺. Pomiar SEM oraz TEM wykazały, że proces mielenia mechanicznego wpłynął na zmianę struktury oraz

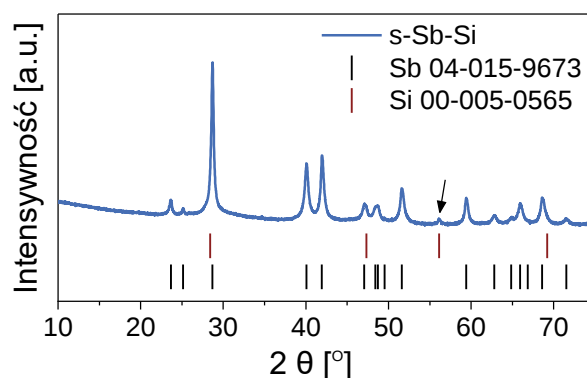
mikrostruktury materiału wyjściowego. W materiałach Si-MM oraz Si-SiO₂-MM krystality Si o rozmiarach ~ 10 nm są umieszczone w amorficznej matrycy. Na podstawie spektroskopii Ramana wyznaczono stopień krystaliczności materiałów po mieleniu, który wynosił 20 i 37 % dla Si-MM oraz Si-SiO₂-MM, odpowiednio. Wykazano, że zarówno w materiale n-Si, jak i w zmodyfikowanych wersjach (Si-MM, Si-SiO₂-MM) aktywny jest zarówno k-Si, jak i a-Si. Dodatek węglowy Super C45 również jest aktywny w trakcie pracy ogniów i pojemność od niego pochodząca nie może zostać przeoczona. Wprowadzenie dodatku węglowego do materiałów n-Si oraz Si-MM w procesie mielenia mechanicznego wpłynęło negatywnie na stabilność cyklowania ogniów. Nie zaobserwowano aktywności pochodzącej od fazy SiO₂ w materiałach Si-MM oraz Si-SiO₂-MM. Spośród badanych materiałów na bazie Si, materiał Si-SiO₂-MM (o wyższym stopniu krystaliczności niż Si-MM) wykazał najwyższą pojemność początkową, wskazując, że w materiale ważna jest obecność obu faz: k-Si oraz a-Si. Jednocześnie dla tego materiału występuje największy spadek pojemności w trakcie cyklowania. Materiał Si-MM charakteryzuje się rosnącą pojemnością w początkowych cyklach wynikającą z rosnącej zawartości a-Si w materiale. Mielenie mechaniczne poprawiło dyfuzję w materiałach, ale tylko w zakresie niskiego natężenia prądu. Na podstawie dylatometrii elektrochemicznej wykazano, że poprzez zmianę struktury oraz mikrostruktury można ograniczyć zmiany objętości materiału.

8. Kompozytowy materiał s-Sb-Si

Kontynuując badania nad materiałami kompozytowymi skupiono się na analizie materiału składającego się z Sb oraz Si (a także SiO_2 , pochodzącego z utlenionej warstwy Si). Zastosowano metodę strącaniową w celu otrzymania Sb o morfologii ziaren w kształcie gałęzi, jednak przed dodaniem reduktora w zlewce umieszczono n-Si (metodykę otrzymywania opisano w podrozdziale 4.1.1, str. 71). Niniejszy rozdział przedstawia charakterystykę materiału s-Sb-Si podzieloną na trzy części. W pierwszej z nich przeanalizowano właściwości strukturalne i mikrostrukturalne materiału technikami XRD oraz SEM. W drugiej części przeanalizowano właściwości elektrochemiczne na podstawie galwanostatycznego cyklowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb-Si}$ (złożonego z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC z 4 % dodatkiem FEC). W ostatniej części porównano mechanizm pracy materiału z materiałem s-Sb na podstawie pomiarów technikami *ex-situ* XAS, SEM oraz *operando* dylatometrii elektrochemicznej i OEMS.

8.1. Analiza właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych

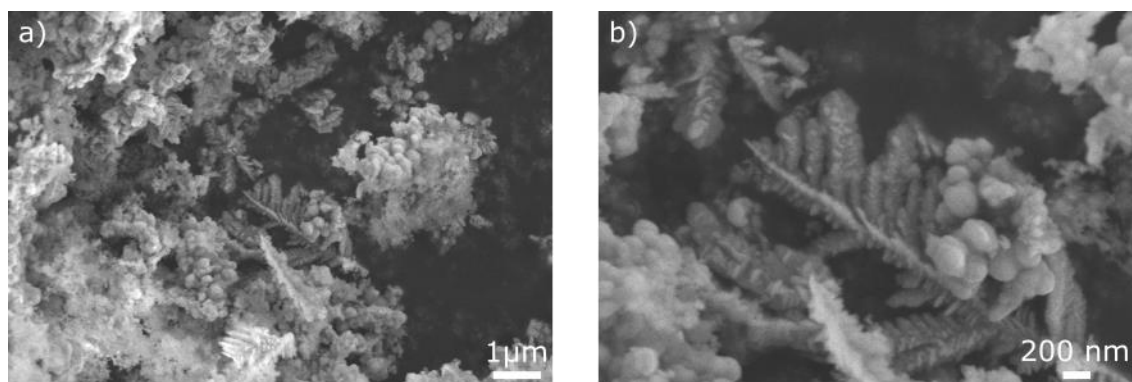
Strukturę krystaliczną materiału s-Sb-Si przeanalizowano z wykorzystaniem techniki XRD. Na Rys. 8.1 przedstawiono dyfraktogram materiału wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta charakterystyki 04-015-9673) oraz dla Si (karta charakterystyki 00-005-0565). Większość refleksów pochodzących od fazy Si nakłada się z refleksami pochodzącymi od fazy Sb, jednak refleks o niskiej intensywności występujący dla wartości 2θ równej $56,1^\circ$ (zaznaczony czarną strzałką) potwierdza obecność obu faz w materiale.



Rys. 8.1 Dyfraktogram s-Sb-Si zestawiony z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673) oraz dla Si (karta 00-005-0565). Strzałką wskazano refleks pochodzący od fazy Si.

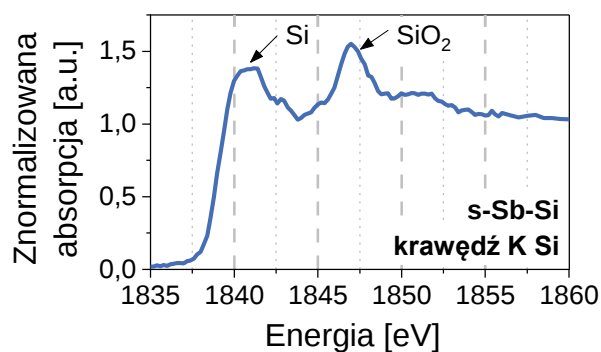
Zawartość fazy Sb (wyznaczona na podstawie dopasowania metodą Rietvelda) wynosi 98,5 %. Należy jednak zwrócić uwagę, że ze względu na nakładające się pozycje

refleksów pochodzących od obu faz oraz nanokrystaliczny charakter n-Si (wpływający na poszerzenie refleksów) wyznaczony stosunek może być obarczony błędem. Założona, docelowa zawartość fazy Si powinna wynosić 5 % (na podstawie masy dodanego n-Si oraz przebiegu reakcji redukcji SbCl_3). Dodatkowo w materiale również można spodziewać się obecności amorficznego SiO_2 (pochodzącego z utlenionej warstwy nanokrystalicznego n-Si), jednak ze względu na niską zawartość fazy Si oraz amorficzny charakter SiO_2 , utleniona faza nie może zostać zidentyfikowana na podstawie dyfraktogramu (jej obecność jest potwierdzona pomiarami XAS dla warstwy elektrodowej, Rys. 8.3). Na Rys. 8.2 przedstawiono obrazy SEM materiału s-Sb-Si. Morfologia materiału nie jest jednorodna, występują zarówno cząstki o mikrostrukturze w kształcie gałęzi (tak jak w materiale s-Sb), ale również cząstki o rozmiarach nanometrycznych (odpowiadające n-Si).



Rys. 8.2 Obrazy SEM materiału s-Sb-Si.

Na Rys. 8.3 przedstawiono wyniki pomiaru XANES dla krawędzi K Si warstwy elektrodowej s-Sb-Si (wykonanej zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.3.1 c, str. 78).

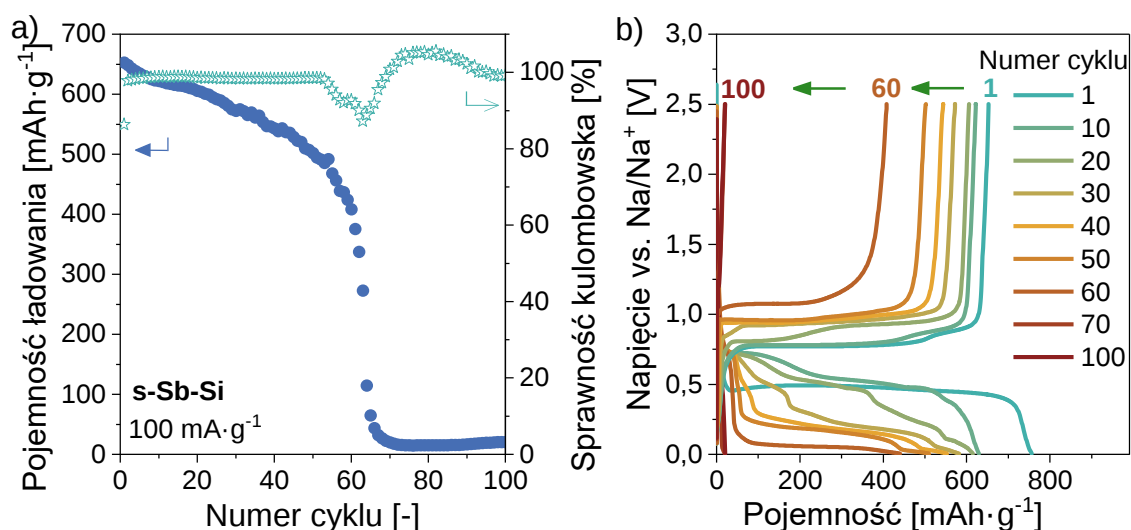


Rys. 8.3 Widmo XANES dla krawędzi K Si w trybie PFY dla elektrody s-Sb-Si przed cyklowaniem.

Podobnie, jak w przypadku innych materiałów na bazie Si, na widmie XANES można zaobserwować piki pochodzące od Si oraz SiO₂. Stosunek intensywności piku pochodzącego od fazy Si do intensywności piku pochodzącego od fazy SiO₂ wynosi 0,89 i jest niższy od wartości tego stosunku w warstwie n-Si przed cyklowaniem (wartość 0,97 przedstawiona na Rys. 7.13 b, str. 150). Różnice w zawartości obu faz w materiale wynikają z preparatyki materiału s-Sb-Si, gdzie wprowadzono warunki sprzyjające wzrostowi warstwy SiO₂ (suszenie w podwyższonej temperaturze, odwirowanie w obecności H₂O).^[200,210]

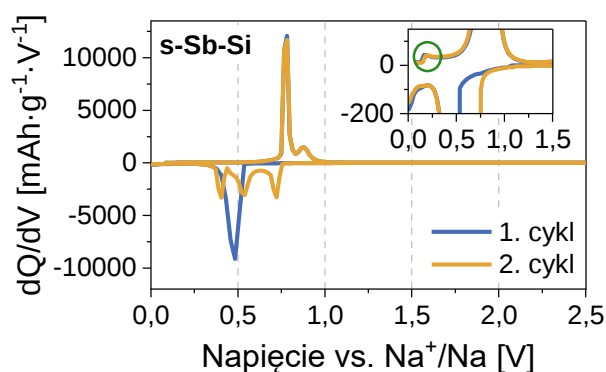
8.2. Analiza właściwości elektrochemicznych

Właściwości elektrochemiczne materiału s-Sb-Si zostały przeanalizowane przy wykorzystaniu warstw elektrodowych przygotowanych zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.3.1 b, str. 78. Na Rys. 8.4 przedstawiono wyniki galwanostatycznego cyklowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si przez 100 cykli prądem o wartości 100 mA·g⁻¹ (wartości pojemności są odniesione do masy materiału s-Sb-Si). Ogniwo posiada wysoką pojemność ładowania w pierwszym cyklu (653 mAh·g⁻¹) oraz wysoką wartość sprawności kulombowskiej w pierwszym cyklu (86,3 %), przekraczającą wartości otrzymane dla ogniw Na/Na⁺/s-Sb oraz Na/Na⁺/s-Sb-Super C45. Jednak pojemność ładowania nie jest stabilna w trakcie cyklowania i wraz z każdym kolejnym cyklem następuje znaczny spadek pojemności aż do wartości poniżej 20 mAh·g⁻¹ po 70 cyklach.



Rys. 8.4 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si przez 100 cykli prądem o wartości 100 mA·g⁻¹: a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności dla wybranych cykli.

W celu weryfikacji aktywności faz w trakcie cyklowania dokładnej analizie poddano kształt krzywych dQ/dV dla pierwszego i drugiego cyklu (Rys. 8.5). Zarówno podczas sodowania jak i desodowania występują piki typowe dla reakcji z Sb (podobnie jak na Rys. 5.5, str. 91) reprezentując zbliżony przebieg reakcji jak dla materiału s-Sb i potwierdzają formowanie fazy Na_3Sb .^[110] Na wykresie wewnętrznym Rys. 8.5 zielonym kółkiem zaznaczono pik przy napięciu 0,18 V o niskiej intensywności, który nie występuje dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}$. Pik ten sugeruje reakcję desodowania k-Si, wskazując na aktywność obu faz w materiale. Obecność pików typowych dla sodowania i desodowania a-Si nie jest możliwa do stwierdzenia ze względu na nakładające się piki pochodzące od reakcji z Sb (o znacznie wyższej intensywności).

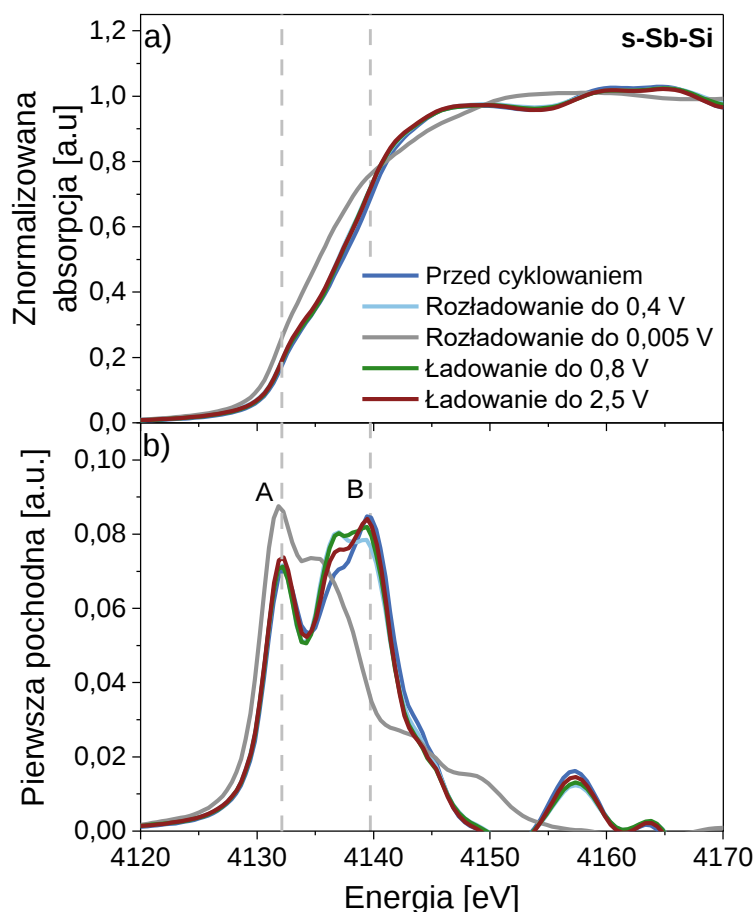


Rys. 8.5 Krzywe dQ/dV w funkcji napięcia dla 1. i 2. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb-Si}$. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie krzywych dQ/dV w zakresie napięcia 0,0 – 1,5 V.

8.3. Analiza mechanizmu pracy ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb-Si}$ w odniesieniu do ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}$

Wyniki XANES dla krawędzi L_3 Sb w trybie transmisji, zmierzone *ex-situ* dla elektrody s-Sb-Si wraz z pierwszą pochodną przedstawiono na Rys. 8.6. Linie przerywane przebiegają przy energiach dla których występuje maksimum pochodnej dla elektrody s-Sb przed cyklowaniem na Rys. 5.6. Dla tych samych wartości energii występują maksima pochodnej dla elektrody s-Sb-Si przed cyklowaniem, co potwierdza podobieństwo fazy Sb w tych dwóch materiałach. Przesunięcia widm w trakcie pracy ogniwa są zbliżone do przesunięć uzyskanych w elektrodzie s-Sb. Podczas sodowania, maksimum B ulega przesunięciu w kierunku niższych energii, wskazując na zmniejszenie się stopnia utlenienia Sb. Podczas desodowania maksimum B ulega przesunięciu w stronę wyższych energii, wskazując zwiększenie stopnia utlenienia Sb. Widmo zmierzone dla elektrody po naładowaniu do 2,5 V jest bardziej zbliżone do próbki wyjściowej niż

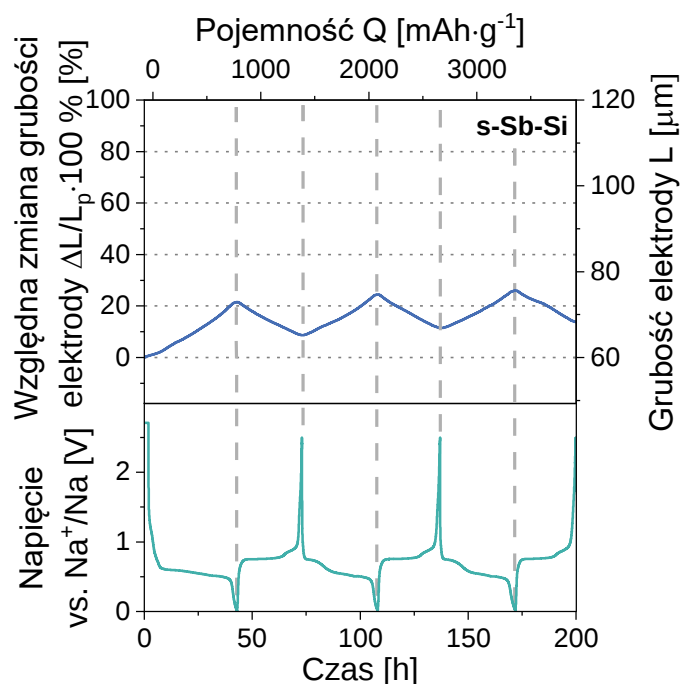
w przypadku materiału s-Sb, co wskazuje na wyższy stopień odwracalności reakcji sodowania Sb w ogniwie Na/Na⁺/s-Sb-Si.



Rys. 8.6 a) Widma XANES zmierzone *ex-situ* dla krawędzi L_3 Sb w trybie transmisji dla elektrody s-Sb-Si w następujących stanach naładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V, po naładowaniu do 2,5 V oraz b) pierwsza pochodna zmierzonych widm. Linie przerywane przebiegają dla tych samych wartości energii co na Rys. 5.6.

Zmiany grubości elektrody s-Sb-Si (warstwa elektrodowa przygotowana była według procedury opisanej w podrozdziale 4.3.1 b, str. 78 z tą różnicą, że stosunek masowy s-Sb-Si : Super C45 : Na-CMC wynosił 80:12:8) w trakcie trzech cykli ładowania i rozładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si przeanalizowano z wykorzystaniem dylatometrii elektrochemicznej (Rys. 8.7, Tab. 8.1). Zanotowane zmiany są znacznie mniejsze niż w przypadku ogniwa Na/Na⁺/s-Sb (wyniki przedstawione na str. 93-94). Podczas pierwszego rozładowania obserwowany jest wzrost grubości warstwy o 22 %, a w kolejnych dwóch cyklach odpowiednio o 16 i 15 %. Zmiany grubości nie są niwelowane w całości w trakcie procesów ładowania, co powoduje nieodwracalny wzrost grubości elektrody. Po trzech cyklach pracy, elektroda jest grubsza o niemal 14 %

w stosunku do wartości początkowej. Zmiany grubości elektrody w odniesieniu do uzyskanej pojemności w poszczególnych procesach ładowania i rozładowania są w przybliżeniu dwukrotnie mniejsze niż dla ogniwa Na/Na⁺/s-Sb.



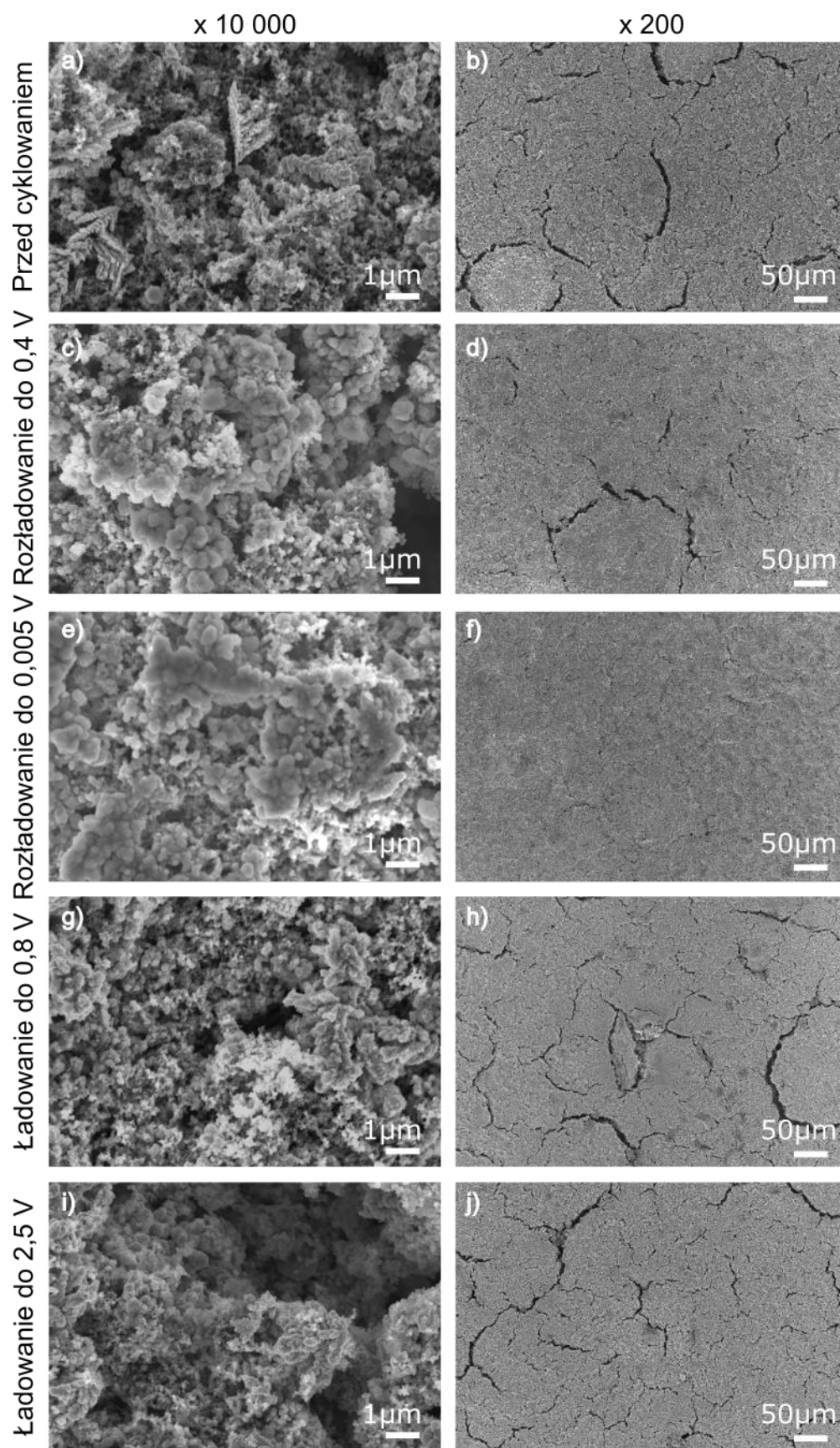
Rys. 8.7 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrody s-Sb-Si w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si. Krzywa zmiany grubości elektrody wraz z odpowiadającą jej krzywą napięcia.

Tab. 8.1 Zmiana grubości elektrody s-Sb-Si w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.

Proces	Pojemność Q [mAh·g ⁻¹]	Względna zmiana grubości elektrody $\Delta L/L_p * 100 \%$ [%]	$\frac{\Delta L/L_p * 100 \%}{Q}$ [%·(mAh·g ⁻¹) ⁻¹]
1. rozładowanie	820,748	21,577	0,026
1. ładowanie	601,454	-12,934	-0,022
2. rozładowanie	701,477	15,880	0,023
2. ładowanie	577,130	-13,069	-0,023
3. rozładowanie	699,158	14,617	0,021
3. ładowanie	558,130	-12,273	-0,022

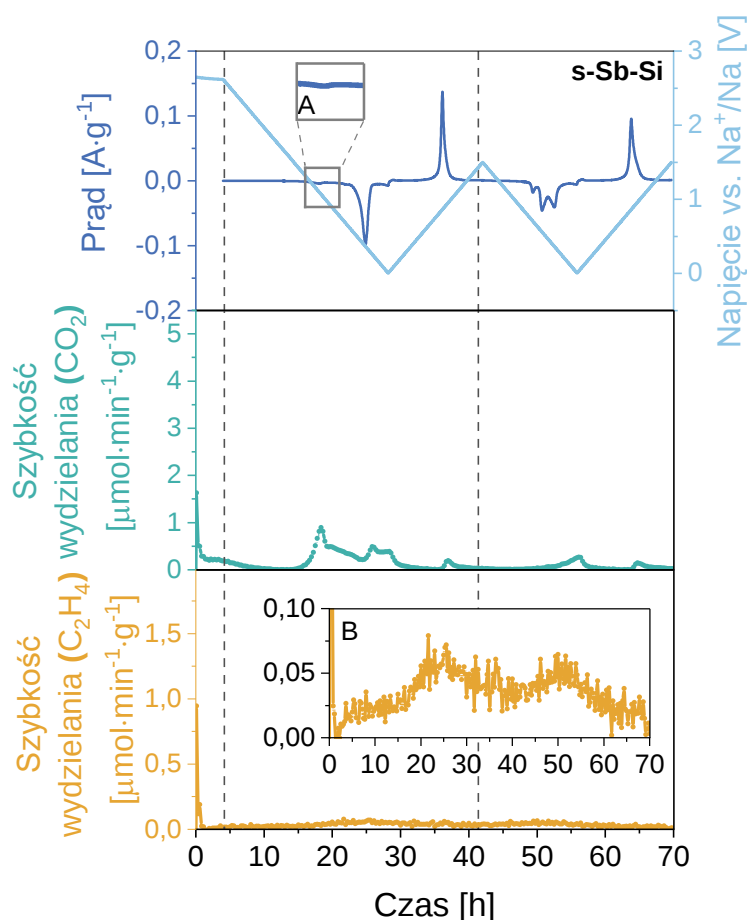
W celu zweryfikowania różnic w grubości elektrod pomiędzy materiałami z dodatkiem Si oraz bez, przeprowadzono pomiary *ex-situ* warstw elektrodowych s-Sb-Si (przygotowanych tak jak do pomiaru dylatometrii) techniką SEM przy różnym

stopniu naładowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb-Si}$ w trakcie pierwszego cyklu pracy (Rys. 8.8). Materiał przed cyklowaniem charakteryzuje się morfologią gałęzi (tak jak w przypadku s-Sb). Nie zaobserwowano skupiska cząstek n-Si , co wskazuje na homogenizację warstwy w trakcie preparatyki. Zmiany morfologii w trakcie pracy są zbliżone do zmian zanotowanych dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}$ (Rys. 5.8). Jednak cząstki w warstwie po rozładowaniu do 0,005 V są mniejsze dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb-Si}$ niż dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}$ (co jest zgodne z wynikami dylatometrii). Zaobserwowane różnice wskazują na ograniczenie rozrostu cząstek w materiale kompozytowym przy zachowaniu zbliżonej pojemności. Po naładowaniu do 2,5 V morfologia materiału różni się od początkowej. Cząstki o mikrostrukturze gałęzi mają większą objętość, a materiał uległ pulweryzacji w niewielkim stopniu. Wraz ze zmianami objętości, występują zmiany szerokości mikropęknięć w warstwie elektrodowej (wraz ze wzrostem objętości cząstek ulegają one zmniejszeniu, a wraz ze zmniejszeniem objętości – ulegają poszerzeniu).



Rys. 8.8 Obrazy ex-situ SEM warstw elektrodowych s-Sb-Si a,b) przed cyklowaniem, oraz w trakcie pierwszego cyklu: c,d) po rozładowaniu do 0,4 V, e,f) po rozładowaniu do 0,005 V, g,h) po naładowaniu do 0,8 V, i,j) po naładowaniu do 2,5 V.

Dla ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si również przeprowadzono analizę wydzielanych gazów w trakcie pracy w celu porównania z ogniwnem Na/Na⁺/s-Sb. Rys. 8.9 przedstawia wynik pomiaru OEMS wydzielania gazów CO₂ i C₂H₄ w trakcie dwóch cykli testu CV ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si.



Rys. 8.9 Analiza wydzielanych gazów CO₂ oraz C₂H₄ w trakcie dwóch cykli testu CV ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si. Wykres wewnętrzny A przedstawia przybliżenie na fragment krzywej CV, gdzie następuje pierwszy rozkład FEC. Wykres wewnętrzny B przedstawia zmiany wydzielania gazu C₂H₄ w przybliżonej skali.

Piki wskazujące wydzielanie CO₂ występują dla tych samych wartości napięcia co w przypadku ogniwa Na/Na⁺/s-Sb (zarówno w pierwszym, jak i drugim cyklu), jednak charakteryzują się niższymi szybkościami wydzielania. Niższe są również wartości odpowiedzi prądowej ogniwa Na/Na⁺/s-Sb-Si (w porównaniu do ogniwa Na/Na⁺/s-Sb), co może być powodem mniejszej ilości wydzielanych gazów. W trakcie pierwszego sodowania ponownie zaobserwowano reakcję wskazującą na rozkład FEC (wykres wewnętrzny A). Szybkość wydzielania CO₂ jest bardzo niska w drugim cyklu co może wskazywać na stabilniejszą warstwę SEI. Na krzywej wydzielania C₂H₄ zanotowano

znikome zmiany, nie przekraczające $0,1 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ (wykres wewnętrzny B), występujące dla tych samych wartości napięcia co w ogniwie Na/Na⁺/s-Sb.

8.4. Podsumowanie rozdziału

W powyższym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących kompozytowego materiału s-Sb-Si otrzymanego metodą strąceniową. Materiał posiada cechy morfologii zarówno s-Sb (ziarna w kształcie gałęzi) jak i n-Si (cząstki o rozmiarach nanometrycznych). Analizie poddano właściwości elektrochemiczne materiału oraz porównano mechanizm pracy ogniw Na/Na⁺/s-Sb-Si z ogniwami Na/Na⁺/s-Sb. Dla ogniw pracujących z kompozytowym materiałem występuje niska stabilność krzywych napięcia w trakcie cyklowania. Pojemność ogniwa spada poniżej $20 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ w siedemdziesiątym cyklu. Na podstawie krzywych dQ/dV wykazano, że w początkowych cyklach zarówno faza Sb, jak i Si pracują w materiale kompozytowym. Utworzenie kompozytu Sb z Si wpłynęło na ograniczenie zmian grubości elektrody, przy zachowaniu zbliżonego mechanizmu sodowania Sb.

Podsumowanie i wnioski rozprawy doktorskiej

Prace badawcze przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej skupiały się wokół powiązania właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych i elektrochemicznych z mechanizmem pracy następujących grup materiałów anodowych dla ogniw sodowych:

- materiały jednofazowe oraz kompozytowe na bazie Sb
- materiały na bazie Si
- materiał kompozytowy na bazie Sb-Si

Wykonane badania pozwoliły na zrealizowanie wszystkich założonych celów, a ich analiza pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

w zakresie jednofazowych materiałów na bazie Sb:

- Uzyskano materiał s-Sb z morfologią o kształcie gałęzi i wykazano korzystny wpływ uzyskanej morfologii na właściwości elektrochemiczne.
- Testy elektrochemiczne wykazały, że materiały jednofazowe s-Sb oraz s-Sb₄O₅Cl₂ charakteryzują się wysoką pojemnością początkową, ale równocześnie problematyczną stabilnością krzywych napięcia, co w konsekwencji prowadzi do spadku pojemności materiału.
- Duże zmiany objętości zachodzące w trakcie pracy ogniwa Na/Na⁺/s-Sb prowadzą do pulweryzacji materiału aktywnego i uszkodzenia morfologii.
- Nieodwracalne zmiany w morfologii i zanik morfologii w kształcie gałęzi prowadzą do dalszego budowania warstwy SEI po zakończeniu pierwszego cyklu pracy.
- Proces sodowania Sb₄O₅Cl₂ prowadzi do amorfizacji materiału. Struktura krystaliczna Sb₄O₅Cl₂ nie jest formowana ponownie po procesie desodowania.

w zakresie kompozytowych materiałów na bazie Sb:

- Rozpuszczalnik zastosowany w metodzie solwothermalnej ma wpływ na morfologię otrzymanego produktu. Zastosowanie propanolu prowadzi do otrzymania materiału o morfologii w kształcie graniastosłupów, a zastosowanie glikolu etylenowego prowadzi do otrzymania materiału o morfologii w kształcie gałęzi.

- Metodą solwotermalną otrzymano kompozytowy materiał złożony z dwóch faz zawierających antymon: Sb oraz $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, a także węgla o hybrydyzacji sp^2 .
- Wykazano, że materiał kompozytowy $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ posiada cechy zarówno s-Sb jak i s- $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, ale pracuje stabilniej i bardziej odwracalnie niż pojedyncze fazy.
- Testy elektrochemiczne wykazały, że ogniwo $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ charakteryzuje się utrzymaniem pojemności na poziomie 78,6 % po 200 cyklach pracy (przy prądzie o wartości $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$).
- Reakcja pierwszego sodowania faz zawierających antymon prowadzi do otrzymania Na_3Sb , Na_2O oraz NaCl . Na koniec procesu rozładowania dodatkową pojemność dostarcza sodowania węgla, co wykazano za pomocą spektroskopii Ramana. Amorficzna matryca utworzona w wyniku reakcji konwersji $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ redukuje proces pulweryzacji elektrody, a wzrost objętości jest niwelowany poprzez obecność luk w mikrostrukturze o kształcie gałęzi.
- W procesie desodowania formowane są fazy amorficzne Sb_2O_3 oraz C oraz fazy krystaliczne Sb i NaSb . Utworzona w trakcie pierwszego sodowania faza NaCl nie bierze udziału w dalszym cyklowaniu.
- Wykazano, że dodatek FEC do elektrolitu na bazie EC:DEC pozwala na zbudowanie podwójnej warstwy SEI skutkującej zmniejszeniem zmian objętości elektrody.

w zakresie materiałów na bazie Si:

- Proces mielenia mechanicznego wpłynął na zmianę struktury oraz mikrostruktury materiału wyjściowego. W materiałach Si-MM oraz Si- SiO_2 -MM krystalicyt Si o rozmiarach $\sim 10 \text{ nm}$ znajdują się w amorficznej matrycy zawierającej Si oraz SiO_2 . Stopień krystaliczności Si-MM oraz Si- SiO_2 -MM wynosi, odpowiednio, 20 % i 37 %.
- Nie zaobserwowano aktywności fazy SiO_2 w zmielonych materiałach.
- Uzyskane pojemności w trakcie testów elektrochemicznych ogniw z materiałami na bazie Si znacznie odbiegają od wartości teoretycznych.
- Na podstawie woltamperometrii cyklicznej wykazano, że materiały otrzymane poprzez mielenie mechaniczne charakteryzują się lepszą dyfuzją sodu.

- Wprowadzone modyfikacje poprawiają parametry pracy ogniw tylko w zakresie niskiego obciążenia prądowego.
- Testy elektrochemiczne wykazały, że sodowaniu ulega zarówno a-Si, jak i k-Si.
- Ogniwo $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-SiO}_2\text{-MM}$ posiada najwyższą wartość pojemności w początkowych cyklach, spośród badanych materiałów na bazie krzemu. Równocześnie dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-SiO}_2\text{-MM}$ zanotowano najniższy stosunek pojemności ładowania w setnym cyklu do pojemności otrzymanej podczas drugiego ładowania. Najbardziej stabilną pracą charakteryzuje się ogniwo z materiałem Si-MM.
- Zwiększenie udziału struktury amorficznej oraz zmiana morfologii z n-Si na Si-MM skutkuje zmniejszeniem zmian grubości elektrody.

w zakresie materiału kompozytowego Sb-Si:

- Metodą strąceniową otrzymano kompozytowy materiał złożony z dwóch faz Sb (o morfologii w kształcie gałęzi) oraz Si (o nanometrycznym rozmiarze cząstek).
- Testy elektrochemiczne wykazały, że w trakcie pierwszego cyklu ogniwo $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb-Si}$ charakteryzuje się wyższą wartością pojemności oraz sprawności kulombowskiej niż ogniwo $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}$. Potwierdzono aktywność obu faz Sb oraz Si. Jednocześnie, również zaobserwowano problem ze stabilnością krzywych napięcia w trakcie cyklowania.
- Utworzenie kompozytu Sb z Si wpłynęło na znaczne ograniczenie zmian grubości elektrody oraz ograniczenie rozrostu cząstek, przy zachowaniu zbliżonego mechanizmu sodowania Sb.

Wniosek końcowy:

Uzyskane wyniki w niniejszej pracy wskazują, iż najlepszym materiałem anodowym dla ogniw *Na-ion* jest materiał o składzie $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ z dodatkiem węglowym w postaci czerni acetylenowej, wykazujący pojemność ładowania $360 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dla wysokich obciążeń prądowych rzędu $2000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

Literatura

- [1] IPCC, *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Geneva, Switzerland, **2023**.
- [2] International Energy Agency, *Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector*, **2021**.
- [3] UN General Assembly, *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*, **2015**.
- [4] International Energy Agency, *Batteries and Secure Energy Transitions. World Energy Outlook Special Report*, **2024**.
- [5] R. A. Huggins, *Energy Storage: Fundamentals, Materials and Applications*, Second., Springer International Publishing, **2016**.
- [6] H. Lund, G. Salgi, *Energy Convers. Manag.* **2009**, 50, 1172.
- [7] E. Wagner, E. Delp, R. Mishra, *Top. Catal.* **2023**, 66, 546.
- [8] J. Huang, K. Wu, G. Xu, M. Wu, S. Dou, C. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 4933.
- [9] International Energy Agency, *Global Installed Grid-Scale Battery Storage Capacity in the Net Zero Scenario, 2015-2030*; www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-installed-grid-scale-battery-storage-capacity-in-the-net-zero-scenario-2015-2030 (dostęp 10.07.2024).
- [10] D. Reber, S. R. Jarvis, M. P. Marshak, *Energy Adv.* **2023**, 2, 1357.
- [11] A. Colthorpe, *Moss Landing: World's biggest battery storage project is now 3GWh capacity*; www.energy-storage.news/moss-landing-worlds-biggest-battery-storage-project-is-now-3gwh-capacity/ (dostęp 29.08.2023).
- [12] Tesla Poland, *Megapack*; www.tesla.com/pl_pl/megapack (dostęp 10.07.2024).
- [13] Victorian Big Battery, *Our battery*; www.victorianbigbattery.com.au/our-battery/ (dostęp 25.09.2023).
- [14] Tauron Dystrybucja, *TAURON Dystrybucja z przemysłowym magazynem energii*; www.tauron-dystrybucja.pl/o-spolce/aktualnosci/2022/09/12 (dostęp 04.09.2023).
- [15] H. S. Hirsh, Y. Li, D. H. S. Tan, M. Zhang, E. Zhao, Y. S. Meng, *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 2001274.
- [16] Y. E. Durmus, H. Zhang, F. Baakes, G. Desmaizieres, H. Hayun, L. Yang, M. Kolek, V. Küpers, J. Janek, D. Mandler, S. Passerini, Y. Ein-Eli, *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 2000089.
- [17] K. Kubota, S. Komaba, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A2538.
- [18] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3529.
- [19] Time for lithium-ion alternatives, *Nat. Energy* **2022**, 7, 461.
- [20] A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20805.

- [21] F. Klein, B. Jache, A. Bhide, P. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15876.
- [22] B. Sayahpour, S. Parab, H. Hirsh, L. H. B. Nguyen, M. Zhang, Y. S. Meng, *MRS Energy Sustain.* **2022**, *9*, 183.
- [23] J.-M. Tarascon, *Joule* **2020**, *4*, 1616.
- [24] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 459.
- [25] B. Chen, M. Liang, Q. Wu, S. Zhu, N. Zhao, C. He, *Trans. Tianjin Univ.* **2022**, *28*, 6.
- [26] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2024*, Reston, Virginia, **2024**.
- [27] M. Garside, *Average lithium carbonate price from 2010 to 2022*; www.statista.com/statistics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price/ (dostęp 05.09.2023).
- [28] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2023*, Reston, Virginia, **2023**.
- [29] C. Ruiz, M. Lyons, I. E. Garcia, Z. Wu, *Sodium-ion batteries ready for commercialisation: for grids, homes, even compact EVs*; www.energypost.eu/sodium-ion-batteries-ready-for-commercialisation-for-grids-homes-even-compact-evs/ (dostęp 11.06.2024).
- [30] M. Reid, *Sodium-ion batteries: disrupt and conquer?* www.woodmac.com/news/opinion/sodium-ion-batteries-disrupt/ (dostęp 11.06.2024).
- [31] K. Wu, X. Dou, X. Zhang, C. Ouyang, *Engineering* **2023**, *21*, 36.
- [32] A. Fereydooni, C. Yue, Y. Chao, *Small* **2024**, *20*, 2307275.
- [33] CATL, *CATL Unveils its Latest Breakthrough Technology by Releasing Its First Generation of Sodium-ion Batteries*; www.catl.com/en/news/665.html (dostęp 29.08.2023).
- [34] CATL, *CATL's First Sodium-ion Battery to Power Chery EV Models*; www.catl.com/en/news/6013.html (dostęp 29.08.2023).
- [35] International Energy Agency, *Global EV Outlook 2023: Catching up with climate ambitions*, **2023**.
- [36] E-lyte, *Solutions to power the future*; www.e-lyte.de (dostęp 26.06.2024).
- [37] Markets and Markets, *Sodium-Ion Battery Market by Battery Type, Technology Type, End-Use, and Region - Global Forecast to 2028*; <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/sodium-ion-battery-market-207269067.html> (dostęp 26.06.2024).
- [38] A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydanie 1., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności sp. z o.o., Warszawa, **2018**.
- [39] J.-K. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, First Edit., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.

- [40] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 41.
- [41] T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad, M. I. Shahzad, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *119*, 109549.
- [42] J. Molenda, Rozdział w książce *Lithium-ion Batteries - Thin Film for Energy Materials and Devices* (Eds.: Sato, M.; Lu, L.; Nagai, H.), IntechOpen, **2020**.
- [43] J. Molenda, J. Marzec, *Funct. Mater. Lett.* **2008**, *1*, 91.
- [44] A. S. Nagelberg, W. L. Worrell, *J. Solid State Chem.* **1981**, *38*, 321.
- [45] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- [46] J. Molenda, *Solid State Ionics* **1986**, *21*, 263.
- [47] M. Hu, Y. Jiang, W. Sun, H. Wang, C. Jin, M. Yan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 19449.
- [48] L. Fang, N. Bahlawane, W. Sun, H. Pan, B. B. Xu, M. Yan, Y. Jiang, *Small* **2021**, *17*, 2101137.
- [49] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047.
- [50] C. Bommier, X. Ji, *Small* **2018**, *14*, 1703576.
- [51] S. P. Kühn, K. Edström, M. Winter, I. Cekic-Laskovic, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2102078.
- [52] H. Zhang, I. Hasa, S. Passerini, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702582.
- [53] M. Á. Muñoz-Márquez, M. Zarrabeitia, S. Passerini, T. Rojo, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2101773.
- [54] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- [55] M. B. Pinson, M. Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A243.
- [56] E. Peled, S. Menkin, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1703.
- [57] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3859.
- [58] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, Third Edit., McGraw-Hill, **2002**.
- [59] S. A. Arote, *Lithium-ion and Lithium–Sulfur Batteries*, IOP Publishing Ltd, Bristol, UK, **2022**.
- [60] P. Gupta, S. Pushpakanth, M. A. Haider, S. Basu, *ACS Omega* **2022**, *7*, 5605.
- [61] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Phys. B+C* **1980**, *99*, 81.
- [62] M. Chen, Y. Zhang, G. Xing, Y. Tang, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 152.
- [63] B. Jache, P. Adelhelm, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 10169.
- [64] H. Kim, J. Hong, Y. U. Park, J. Kim, I. Hwang, K. Kang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 534.
- [65] H. Kim, J. Hong, G. Yoon, H. Kim, K. Y. Park, M. S. Park, W. S. Yoon, K. Kang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2963.

- [66] J. R. Dahn, W. Xing, Y. Gao, *Carbon*. **1997**, *35*, 825.
- [67] K. Wang, Y. Jin, S. Sun, Y. Huang, J. Peng, J. Luo, Q. Zhang, Y. Qiu, C. Fang, J. Han, *ACS Omega* **2017**, *2*, 1687.
- [68] Y. Wang, Y. Li, S. S. Mao, D. Ye, W. Liu, R. Guo, Z. Feng, J. Kong, J. Xie, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3*, 717.
- [69] Y. Li, R. A. Adams, A. Arora, V. G. Pol, A. M. Levine, R. J. Lee, K. Akato, A. K. Naskar, M. P. Paranthaman, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1234.
- [70] L. Zhao, Z. Hu, W. Lai, Y. Tao, J. Peng, Z. Miao, Y. Wang, S. Chou, H. Liu, S. Dou, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002704.
- [71] D. A. Stevens, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1271.
- [72] S. Qiu, L. Xiao, M. L. Sushko, K. S. Han, Y. Shao, M. Yan, X. Liang, L. Mai, J. Feng, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, J. Liu, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700403.
- [73] Y. Morikawa, S. Nishimura, R. Hashimoto, M. Ohnuma, A. Yamada, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903176.
- [74] M. Zhang, Y. Li, F. Wu, Y. Bai, C. Wu, *Nano Energy* **2021**, *82*, 105738.
- [75] X. Chen, C. Liu, Y. Fang, X. Ai, F. Zhong, H. Yang, Y. Cao, *Carbon Energy* **2022**, *4*, 1133.
- [76] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2847.
- [77] Z. Zhang, R. Wang, J. Zeng, K. Shi, C. Zhu, X. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2106047.
- [78] V. L. Chevrier, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1011.
- [79] M. Mortazavi, Q. Ye, N. Birbilis, N. V. Medhekar, *J. Power Sources* **2015**, *285*, 29.
- [80] H. Tan, D. Chen, X. Rui, Y. Yu, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808745.
- [81] Y. Xu, E. Swaans, S. Basak, H. W. Zandbergen, D. M. Borsa, F. M. Mulder, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501436.
- [82] A. A. Yaroshevsky, *Geochemistry Int.* **2006**, *44*, 48.
- [83] S. C. Jung, H. J. Kim, Y. J. Kang, Y. K. Han, *J. Alloys Compd.* **2016**, *688*, 158.
- [84] S. C. Jung, D. S. Jung, J. W. Choi, Y.-K. Han, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1283.
- [85] X. Lu, E. R. Adkins, Y. He, L. Zhong, L. Luo, S. X. Mao, C.-M. Wang, B. A. Korgel, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1236.
- [86] M. A. Ud Din, C. Li, L. Zhang, C. Han, B. Li, *Mater. Today Phys.* **2021**, *21*, 100486.
- [87] J. H. Kim, D. K. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.* **2018**, *55*, 307.
- [88] S. Imtiaz, N. Kapuria, I. S. Amiinu, A. Sankaran, S. Singh, H. Geaney, T. Kennedy, K. M. Ryan, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2209566.
- [89] J. He, Y. Wei, T. Zhai, H. Li, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 437.

- [90] H. Hou, Y. Yang, Y. Zhu, M. Jing, C. Pan, L. Fang, W. Song, X. Yang, X. Ji, *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 328.
- [91] Y. Tesfamhret, M. Carboni, H. D. Asfaw, J. Kullgren, R. Younesi, *J. Phys. Mater.* **2021**, *4*, 024007.
- [92] J. Qian, Y. Chen, L. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7070.
- [93] J. Songster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilibria* **1993**, *14*, 250.
- [94] R. Caputo, *J. Electron. Mater.* **2016**, *45*, 999.
- [95] P. K. Allan, J. M. Griffin, A. Darwiche, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, A. J. Morris, P. J. Chupas, L. Monconduit, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2352.
- [96] L. Liang, Y. Xu, Y. Li, H. Dong, M. Zhou, H. Zhao, U. Kaiser, Y. Lei, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1749.
- [97] H. Hou, M. Jing, Y. Zhang, J. Chen, Z. Huang, X. Ji, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17549.
- [98] M. He, K. Kravchyk, M. Walter, M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1255.
- [99] J. R. Rodriguez, H. J. Hamann, G. M. Mitchell, V. Ortalan, V. G. Pol, P. V. Ramachandran, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 5351.
- [100] X. Zhao, S. A. Vail, Y. Lu, J. Song, W. Pan, D. R. Evans, J. J. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 13871.
- [101] C. Liu, F. Zeng, L. Xu, S. Liu, J. Liu, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, *J. Mater. Sci. Technol.* **2020**, *55*, 81.
- [102] Y. Zhu, X. Han, Y. Xu, Y. Liu, S. Zheng, K. Xu, L. Hu, C. Wang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6378.
- [103] K. Li, D. Su, H. Liu, G. Wang, *Electrochim. Acta* **2015**, *177*, 304.
- [104] L. Wu, X. Hu, J. Qian, F. Pei, F. Wu, R. Mao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 323.
- [105] C. Nithya, S. Gopukumar, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10516.
- [106] W. Luo, S. Lorgier, B. Wang, C. Bommier, X. Ji, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5435.
- [107] J. Liu, Z. Yang, J. Wang, L. Gu, J. Maier, Y. Yu, *Nano Energy* **2015**, *16*, 389.
- [108] S. Liu, J. Feng, X. Bian, J. Liu, H. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1229.
- [109] L. Elias, M. Bhar, S. Ghosh, S. K. Martha, *Ionics* **2022**, *28*, 2759.
- [110] W. P. Kalisvaart, B. C. Olsen, E. J. Lubber, J. M. Buriak, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 2205.
- [111] S. Liang, Y. Cheng, J. Zhu, Y. Xia, P. Müller-Buschbaum, *Small Methods* **2020**, *4*, 2000218.
- [112] J. Xie, Y. Pei, L. Liu, S. Guo, J. Xia, M. Li, Y. Ouyang, X. Zhang, X. Wang, *Electrochim. Acta* **2017**, *254*, 246.

- [113] K. P. Lakshmi, K. J. Janas, M. M. Shaijumon, *Carbon* **2018**, *131*, 86.
- [114] Y. Cui, *Nat. Energy* **2021**, *6*, 995.
- [115] F. Li, J. Xu, Z. Hou, M. Li, R. Yang, *ChemNanoMat* **2020**, *6*, 720.
- [116] S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. commun.* **2012**, *21*, 65.
- [117] L. D. Ellis, B. N. Wilkes, T. D. Hatchard, M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A416.
- [118] V. V. Kulish, O. I. Malyi, M.-F. Ng, Z. Chen, S. Manzhos, P. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4260.
- [119] O. I. Malyi, T. L. Tan, S. Manzhos, *Appl. Phys. Express* **2013**, *6*, 027301.
- [120] H. Kim, H. Kim, Z. Ding, M. H. Lee, K. Lim, G. Yoon, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600943.
- [121] S. Huang, L. Liu, Y. Zheng, Y. Wang, D. Kong, Y. Zhang, Y. Shi, L. Zhang, O. G. Schmidt, H. Y. Yang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706637.
- [122] L. Zhang, X. Hu, C. Chen, H. Guo, X. Liu, G. Xu, H. Zhong, S. Cheng, P. Wu, J. Meng, Y. Huang, S. Dou, H. Liu, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604708.
- [123] J. Yang, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *J. Power Sources* **2015**, *282*, 294.
- [124] Y. Han, N. Lin, T. Xu, T. Li, J. Tian, Y. Zhu, Y. Qian, *Nanoscale* **2018**, *10*, 3153.
- [125] M. K. Jangid, A. S. Lakhnot, A. Vemulapally, F. J. Sonia, S. Sinha, R. O. Dusane, A. Mukhopadhyay, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 3422.
- [126] Q. Zhao, Y. Huang, X. Hu, *Electrochem. commun.* **2016**, *70*, 8.
- [127] M. K. Jangid, A. Vemulapally, F. J. Sonia, M. Aslam, A. Mukhopadhyay, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A2559.
- [128] C.-H. Lim, T.-Y. Huang, P.-S. Shao, J.-H. Chien, Y.-T. Weng, H.-F. Huang, B. J. Hwang, N.-L. Wu, *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 265.
- [129] C. Yue, Y. Yu, S. Sun, X. He, B. Chen, W. Lin, B. Xu, M. Zheng, S. Wu, J. Li, J. Kang, L. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1386.
- [130] H.-W. Yang, S.-J. Kim, Rozdział w książce *Energy Storage Devices* (Eds.: Demirkan, M. T.; Attia, A.), IntechOpen, **2019**.
- [131] N. Yao, Y. Zhang, X. Rao, Z. Yang, K. Zheng, K. Świerczek, H. Zhao, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2022**, *29*, 876.
- [132] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, X. Su, *J. Power Sources* **2017**, *363*, 126.
- [133] M. Shimizu, H. Usui, K. Fujiwara, K. Yamane, H. Sakaguchi, *J. Alloys Compd.* **2015**, *640*, 440.
- [134] T. Hirono, H. Usui, Y. Domi, W. Irie, T. Nishida, T. Sawada, H. Sakaguchi, *Electrochemistry* **2023**, *91*, 017001.
- [135] J. Zhu, U. Schwingenschlögl, *2D Mater.* **2016**, *3*, 035012.

- [136] L. C. Loaiza, L. Monconduit, V. Seznec, *J. Power Sources* **2019**, 417, 99.
- [137] Z. Lin, Q. Xia, W. Wang, W. Li, S. Chou, *InfoMat* **2019**, 1, 376.
- [138] J. Zhang, D.-W. Wang, W. Lv, L. Qin, S. Niu, S. Zhang, T. Cao, F. Kang, Q.-H. Yang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1801361.
- [139] Z. Tian, Y. Zou, G. Liu, Y. Wang, J. Yin, J. Ming, H. N. Alshareef, *Adv. Sci.* **2022**, 9, 2201207.
- [140] F. Cheng, M. Cao, Q. Li, C. Fang, J. Han, Y. Huang, *ACS Nano* **2023**, 17, 18608.
- [141] J. Zhang, J. Li, H. Wang, M. Wang, *Front. Chem.* **2023**, 11, 1253959.
- [142] Z. W. Seh, J. Sun, Y. Sun, Y. Cui, *ACS Cent. Sci.* **2015**, 1, 449.
- [143] K. Westman, Diglyme as an electrolyte solvent for sodium-ion batteries, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Praca magisterska, **2016**.
- [144] H. Lu, L. Wu, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, *Electrochim. Acta* **2016**, 190, 402.
- [145] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, Y. Ohsawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 4165.
- [146] L. Zhang, C. Tsolakidou, S. Mariyappan, J.-M. Tarascon, S. Trabesinger, *Energy Storage Mater.* **2021**, 42, 12.
- [147] H. Kumar, E. Detsi, D. P. Abraham, V. B. Shenoy, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 8930.
- [148] R. Jung, M. Metzger, D. Haering, S. Solchenbach, C. Marino, N. Tsiouvaras, C. Stinner, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, A1705.
- [149] L. Ji, M. Gu, Y. Shao, X. Li, M. H. Engelhard, B. W. Arey, W. Wang, Z. Nie, J. Xiao, C. Wang, J.-G. Zhang, J. Liu, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2901.
- [150] D. Pahari, S. Puravankara, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8, 10613.
- [151] H. Che, S. Chen, Y. Xie, H. Wang, K. Amine, X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10, 1075.
- [152] A. A. Bristi, A. J. Samson, A. Sivakumaran, S. Butler, V. Thangadurai, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 8812.
- [153] Y. Wang, S. Song, C. Xu, N. Hu, J. Molenda, L. Lu, *Nano Mater. Sci.* **2019**, 1, 91.
- [154] L. Bodenes, A. Darwiche, L. Monconduit, H. Martinez, *J. Power Sources* **2015**, 273, 14.
- [155] H. Gao, W. Zhou, J.-H. Jang, J. B. Goodenough, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1502130.
- [156] N. A. Salleh, S. Kheawhom, A. A. Mohamad, *Results Phys.* **2021**, 25, 104244.
- [157] J. Feng, L. Wang, D. Li, P. Lu, F. Hou, J. Liang, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2018**, 28, 205.
- [158] Z. Xue, D. Zhu, M. Shan, H. Wang, J. Zhang, G. Cui, Z. Hu, K. C. Gordon, G. Xu, M. Zhu, *Nano Today* **2024**, 55, 102175.
- [159] OriginLab Corporation, *OriginLab 2021 b*, Northampton, **2021**.

- [160] Canva Pty Ltd, *Canva* (www.canva.com), **2024**.
- [161] Inkscape project 2023, *Inkscape 1.3.2*, **2003**.
- [162] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 653.
- [163] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 17.
- [164] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *Avogadro 1.2.0*, **2024**.
- [165] X. Hu, F. Chen, S. Wang, Q. Ru, B. Chu, C. Wei, Y. Shi, Z. Ye, Y. Chu, X. Hou, L. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 9144.
- [166] S. Gates-Rector, T. Blanton, *Powder Diffr.* **2019**, *34*, 352.
- [167] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **2014**, *29*, S13.
- [168] B. H. Toby, R. B. Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 544.
- [169] Thermo Fisher Scientific, *OMNIC Series Software* (www.thermofisher.com).
- [170] F. Menges, *Spectragryph 1.2.15 - optical spectroscopy software*, Obersdorf, **2020**.
- [171] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537.
- [172] B. Ravel, *ATHENA: XAS Data Processing 0.9.26*, **2023**.
- [173] V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, J. Susini, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2007**, *62*, 63.
- [174] European Synchrotron Radiation Facility, *PyMca 5.9.1*, **2023**.
- [175] H.-J. Peng, Unravelling the Cell Ageing Phenomena in Aprotic Lithium-Nickel-Cobalt-Manganese-Oxide Batteries, ETH Zürich, Rozprawa doktorska, **2016**.
- [176] E. Winter, Fundamental Understanding of Critical Parameters Enabling Lithium Metal Batteries, ETH Zürich, Rozprawa doktorska, **2023**.
- [177] A. P. Piotto, New Electroactive Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries, ETH Zürich, Rozprawa doktorska, **2004**.
- [178] EL-Cell GmbH, *ECC-Opto-Std*; www.el-cell.com/products/test-cells/optical-test-cells/ecc-opto-std/ (dostęp 3.10.2023), **2023**.
- [179] EL-CELL GmbH, *Electrochemical Dilatometer ECD-3-nano, Release 1.3*, Hamburg, Germany, **2016**.
- [180] NIST Mass Spectrometry Data Center, *NIST Chemistry WebBook: Diethyl carbonate*; www.webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=105-58-8&Units=SI&cMS=on (dostęp 17.10.2023), **2023**.
- [181] M. He, Elucidating interface reactions in Li-ion batteries and supercapacitors by in-situ gas analysis, ETH Zürich, Rozprawa doktorska, **2016**.
- [182] J. Płotek, A. Kulka, A. Maximenko, Ł. Kondracki, S. Trabesinger, M. Moździerz, P. Czaja, J. Molenda, *Energy Storage Mater.* **2024**, *72*, 103780.
- [183] N. E. Drewett, I. M. Aldous, J. Zou, L. J. Hardwick, *Electrochim. Acta* **2017**, *247*,

- [184] C. N. Borca, T. Huthwelker, M. Filella, *J. Environ. Sci.* **2024**.
- [185] G. K. Wazny, K. Walczak, J. Tobola, M. Rybski, W. Zająć, P. Czaja, M. Wolczko, J. Płotek, J. Molenda, *Energy Technol.* **2023**, *11*, 2300139.
- [186] M. Nowak, K. Walczak, A. Milewska, J. Płotek, A. Budziak, J. Molenda, *J. Alloys Compd.* **2023**, *968*, 172316.
- [187] Y. Shi, L. Wang, D. Zhou, T. Wu, Z. Xiao, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *583*, 152509.
- [188] M. Deng, S. Li, W. Hong, Y. Jiang, W. Xu, H. Shuai, G. Zou, Y. Hu, H. Hou, W. Wang, X. Ji, *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *223*, 46.
- [189] O. Degtyareva, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, *Solid State Commun.* **2007**, *141*, 164.
- [190] K. Warzycha, Transition metal antimony (III) oxidehalides: synthesis, crystal structure, and physical characteristics, Universität Regensburg, Rozprawa doktorska, **2010**.
- [191] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095.
- [192] P. Swain, M. Viji, P. S. V. Mocherla, C. Sudakar, *J. Power Sources* **2015**, *293*, 613.
- [193] W. Ma, W. Yang, W. Wang, Q. Bai, Z. Zhang, *ChemPhysMater* **2022**, *1*, 112.
- [194] X. Yang, A. L. Rogach, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900747.
- [195] E. Allcorn, S. O. Kim, A. Manthiram, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28837.
- [196] W. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1569.
- [197] J. Kim, S. Park, S. Hwang, W.-S. Yoon, *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2022**, *13*, 19.
- [198] J. Pan, K. Yu, H. Mao, L. Li, Y. Zhang, Y. Li, P. J. Ferreira, J. Yang, *Chem. Eng. J.* **2020**, *380*, 122624.
- [199] T. Palaniselvam, B. Babu, H. Moon, I. Hasa, A. L. Santhosha, M. Goktas, Y.-N. Sun, L. Zhao, B.-H. Han, S. Passerini, A. Balducci, P. Adelhelm, *Batter. Supercaps* **2021**, *4*, 173.
- [200] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 1272.
- [201] E. Sivonxay, M. Aykol, K. A. Persson, *Electrochim. Acta* **2020**, *331*, 135344.
- [202] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3582.
- [203] W.-J. Lee, Y.-H. Chang, *Coatings* **2018**, *8*, 431.
- [204] M. N. Islam, S. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 715.
- [205] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, J. Meier, A. Shah, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *81*, 61.

- [206] K. Shrestha, D. Whitfield, V. C. Lopes, A. J. Syllaos, C. L. Littler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2014**, 1757, 1.
- [207] E. Bustarret, M. A. Hachicha, M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 52, 1675.
- [208] V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P. L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, B. Dunn, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 518.
- [209] M. Winter, G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, W. Biberacher, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2427.
- [210] F. Erogbogbo, T. Lin, P. M. Tucciarone, K. M. LaJoie, L. Lai, G. D. Patki, P. N. Prasad, M. T. Swihart, *Nano Lett.* **2013**, 13, 451.
- [211] S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, *Brazilian J. Chem. Eng.* **2011**, 28, 89.
- [212] A. G. Revesz, B. J. Mrstik, H. L. Hughes, Rozdział w książce *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂* (Ed.: Devine, R. A. B.), Springer US, Boston, MA, **1988**.
- [213] B. E. Deal, A. S. Grove, *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, 3770.

Spis rysunków

Rys. 1.1 Magazyn energii Victorian Big Battery zbudowany z Megapack'ów Tesla o mocy 350 MW. ^[13]	25
Rys. 1.2 Gęstość energii elektrochemicznych magazynów energii. Na podstawie ^[15,16]	27
Rys. 1.3 Zawartość pierwiastków wykorzystywanych w technologiach Na-ion oraz Li-ion w skorupie ziemskiej. Na podstawie ^[24,25]	29
Rys. 2.1 Schemat działania ogniwa typu Na-ion na przykładzie ogniwa $\text{HC}(\text{Na}_y)/\text{Na}^+/\text{Na}_x\text{M}_a\text{X}_b$	32
Rys. 2.2 a) Schemat funkcji gęstości stanów Na oraz $\text{Na}_x\text{M}_a\text{X}_b$ ilustrujący pochodzenie siły elektromotorycznej ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Na}_x\text{M}_a\text{X}_b$ b) Zobrazowanie wpływu funkcji gęstości stanów materiału katodowego na kształt krzywej rozładowania. Opracowanie na podstawie ^[42]	36
Rys. 2.3 Schemat mechanizmu konwersji ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu} \dots$; $\text{X} = \text{O}, \text{S} \dots$). Opracowanie na podstawie ^[47]	37
Rys. 2.4 Schemat mechanizmu stopowania ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Si}, \text{Ge} \dots$). Opracowanie na podstawie ^[47]	38
Rys. 2.5 Schemat mechanizmu konwersji – stopowania ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Si}, \text{Ge} \dots$; $\text{X} = \text{O}, \text{S} \dots$)	39
Rys. 2.6 Schemat funkcji gęstości stanów na przykładzie ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Na}_x\text{MO}_2$ wraz z zaznaczonym oknem stabilności elektrolitu oraz poziomami LUMO i HOMO w elektrolicie. W trakcie deinterkalacji jonów Na^+ z katody poziom Fermiego katody obniży się, co zaznaczono szarą strzałką. Opracowanie na podstawie ^[52–54]	40
Rys. 3.1 Przykładowe struktury trzech głównych typów materiałów katodowych dla ogniw sodowych: a) tlenki warstwowe metali przejściowych o wzorze ogólnym Na_xMO_2 ($x \leq 1$), gdzie $\text{M} - \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Ni}, \text{Co}$; b) związki polianionowe na przykładzie NASICON-u o wzorze ogólnym $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($x < 7$), gdzie $\text{M} - \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Co}$ oraz $\text{X}: \text{P}, \text{S}, \text{Si}, \text{As}$; c) analogi błękitu pruskiego o wzorze ogólnym $\text{Na}_x\text{M}_y[\text{M}'(\text{CN})_6]$ ($x \leq 2$), gdzie $\text{M}, \text{M}' - \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Co}$	43
Rys. 3.2 Schemat magazynowania Na^+ w graficie w przypadku rozpuszczalnika elektrolitu na bazie a) estrów oraz b) eterów. Opracowanie na podstawie ^[64]	48
Rys. 3.3 Schemat magazynowania jonów Na^+ w materiale HC przy pomocy mechanizmu a) „interkalacji – adsorpcji” oraz b) „adsorpcji – interkalacji”. ^[72]	49

Rys. 3.4 Teoretyczne krzywe napięcia (w odniesieniu do Na^+/Na) dla faz Na_xM (M: Si, Ge, Sn, P, Sb, Bi), obliczone przy wykorzystaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT). Opracowanie na podstawie [78,79].....	51
Rys. 3.5 Struktura krystaliczna Sb (grupa przestrzenna 166, $R3m$).	53
Rys. 3.6 Mechanizm procesu sodowania oraz desodowania antymonu podczas początkowych cykli pracy. Opracowanie na podstawie [95]. Litery w nawiasach oznaczają: (a) – faza amorficzna, (k) – faza krystaliczna, $0,4 < x < 0,5$. Kolorem brązowym i zielonym przedstawiono kolejne etapy sodowania faz $\text{Na}_{1,0}\text{Sb}$ oraz Sb.....	55
Rys. 3.7 Zmiany objętości oraz pulweryzacja mikrostruktury w trakcie procesów sodowania i desodowania antymonu. Opracowanie na podstawie [91].....	56
Rys. 3.8 Schemat procesu anizotropowego formowania Sb o morfologii liści cyprysu. Opracowanie na podstawie [97].	57
Rys. 3.9 Teoretyczna pojemność właściwa materiałów anodowych na bazie antymonu. [111]	58
Rys. 3.10 Struktura krystaliczna k-Si (grupa przestrzenna 227, $Fd3m$).....	60
Rys. 3.11 Schemat zmian zachodzących w trakcie procesu sodowania krystalicznego krzemu. Opracowanie na podstawie [122].....	61
Rys. 3.12 Schemat formowania się warstwy SEI w elektrolicie z rozpuszczalnikami EC:DEC bez dodatku oraz z dodatkiem FEC. R – grupy alkilowe. Opracowanie na podstawie [144].....	67
Rys. 4.1 Schemat ogniw elektrochemicznych z obudową CR2032.	79
Rys. 4.2 Schemat ogniw elektrochemicznych z obudową wielokrotnego użycia. Opracowanie na podstawie [176,177].	79
Rys. 4.3 Schemat budowy ogniwa do pomiarów spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego.....	83
Rys. 4.4 Schemat budowy komórki do pomiarów dylatometrycznych. Opracowanie na podstawie [176,179].	84
Rys. 4.5 Schemat budowy komórki do pomiarów elektrochemicznej spektrometrii mas online. Opracowanie na podstawie [181].....	86
Rys. 5.1 Dyfraktogram s-Sb zestawiony z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673). Intensywność wyrażona jest jednostką arbitralną (a.u.).	88
Rys. 5.2 Obrazy SEM materiału s-Sb.....	88

Rys. 5.3 Zestawienie pojemności ładowania oraz sprawności kulombowskiej ogniw Na/Na ⁺ /s-Sb w zależności od preparatyki warstwy, podczas galwanostatycznego cyklowania przez 200 cykli prądem o wartości 100 mA·g ⁻¹	89
Rys. 5.4 Krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności ogniw Na/Na ⁺ /s-Sb w trakcie cyklowania galwanostatycznego prądem o wartości 100 mA·g ⁻¹ , w których warstwa elektrodowa została przygotowana z dodatkiem węglowym a) AB oraz b) Super C45. Wykresy a) i b) posiadają wspólną oś pionową.....	90
Rys. 5.5 Krzywe dQ/dV w funkcji napięcia dla pierwszego i drugiego cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniw Na/Na ⁺ /s-Sb z dodatkiem węglowym a) AB oraz b) Super C45. Wykresy a) i b) posiadają wspólną oś pionową..	91
Rys. 5.6 a) Widma XANES zmierzone ex-situ dla krawędzi L ₃ Sb w trybie transmisji dla elektrody s-Sb w następujących stanach naładowania ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V, po naładowaniu do 2,5 V oraz b) pierwsza pochodna zmierzonych widm. Linia przerywaną zaznaczono maksima pików A i B dla próbki przed cyklowaniem.....	92
Rys. 5.7 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrody s-Sb w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb. Krzywa zmiany grubości elektrody wraz z odpowiadającą jej krzywą napięcia posiadają wspólną oś poziomą.....	93
Rys. 5.8 Obrazy ex-situ SEM warstw elektrodowych s-Sb a,b) przed cyklowaniem, oraz w trakcie pierwszego cyklu: c,d) po rozładowaniu do 0,4 V, e,f) po rozładowaniu do 0,005 V, g,h) po naładowaniu do 0,8 V, i,j) po naładowaniu do 2,5 V.....	95
Rys. 5.9 Obrazy ex-situ SEM warstw elektrodowych s-Sb a,b) po 5. rozładowaniu do 0,005 V oraz c,d) po 5. naładowaniu do 2,5 V.....	96
Rys. 5.10. Analiza wydzielanych gazów CO ₂ oraz C ₂ H ₄ w trakcie 2 cykli testu CV ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb. Oś pozioma jest wspólna. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie na fragment krzywej CV, gdzie następuje pierwszy rozkład FEC.....	97
Rys. 5.11 Dyfraktogram s-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ zestawiony z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb ₄ O ₅ Cl ₂ , (karta 00-030-0091).	99
Rys. 5.12 Obrazy SEM materiału s-Sb ₄ O ₅ Cl ₂	100
Rys. 5.13 Zestawienie pojemności ładowania i rozładowania wraz ze sprawnością kulombowską ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ przy różnym obciążeniu prądowym w funkcji liczby cykli pracy.	101
Rys. 5.14 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ przez 100 cykli prądem o wartości 100 mA·g ⁻¹ : a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w	

funkcji liczby cykli oraz b) krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności dla wybranych cykli.....	101
Rys. 5.15 Krzywe dQ/dV w funkcji napięcia dla pierwszego i drugiego cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa $Na/Na^+/s-Sb_4O_5Cl_2$	102
Rys. 5.16 Zestawienie dyfraktogramów ex-situ elektrod $s-Sb_4O_5Cl_2$ w trakcie pierwszego cyklu w następujących stanach naładowania ogniwa $Na/Na^+/s-Sb_4O_5Cl_2$: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,005 V, po ładowaniu do 2,5 V. Przerwy na osi poziomej pomiędzy 23 i 28,3° oraz 53-58° wynikają z obecności refleksów dla folii kaptonowej (Rys. Z.1).....	103
Rys. 5.17 a) Widma XANES zmierzone ex-situ dla krawędzi L_3 Sb w trybie transmisji dla elektrody $s-Sb_4O_5Cl_2$ w następujących stanach naładowania ogniwa: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,6 V oraz po rozładowaniu do 0,005 V. b) Pierwsza pochodna zmierzonych widm. Linie przerywane przebiegają dla tych samych wartości energii co na Rys. 5.6.	104
Rys. 6.1 Dyfraktogram $s-Sb$ -Super C45 zestawiony z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673), $Sb_4O_5Cl_2$ (karta 00-030-0091) oraz Sb_2O_3 (karta 01-075-1565). Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie dyfraktogramu w zakresie kąta 2θ : 25,5 – 28°.	107
Rys. 6.2 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa $Na/Na^+/s-Sb$ -Super C45 przez 100 cykli prądem o wartości $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$: a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności dla wybranych cykli.....	107
Rys. 6.3 Zestawienie dyfraktogramów materiałów otrzymanych metodą solwotermalną w propanolu oraz glikolu etylenowym z dodatkiem węglowym oraz bez wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673) oraz $Sb_4O_5Cl_2$ (karta 00-030-0091). Wykres po prawej stronie przedstawia przybliżenie dyfraktogramów w zakresie kąta 2θ : 13-15°.	108
Rys. 6.4 Obrazy SEM materiałów otrzymanych metodą solwotermalną: materiał otrzymany w propanolu a) bez dodatku czerni acetylenowej oraz b) z dodatkiem czerni acetylenowej, materiał otrzymany w glikolu etylenowym c) bez dodatku czerni acetylenowej, d) z dodatkiem czerni acetylenowej.	109
Rys. 6.5 Zestawienie pojemności rozładowania i ładowania ogniw złożonych z materiałów otrzymanych metodą solwotermalną (jako elektrody pracującej) oraz	

metalicznego sodu (jako przeciwelektrody) podczas galwanostatycznego cyklowania przy różnym obciążeniu prądowym w funkcji liczby cykli pracy.	110
Rys. 6.6 Dyfraktogram Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C wraz z danymi z ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673) oraz dla Sb ₄ O ₅ Cl ₂ (karta 00-030-0091).	111
Rys. 6.7 Widmo Ramana materiału Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C. Wykres wewnętrzny przedstawia zbliżenie na pasma D i G pochodzące od węgla.	112
Rys. 6.8 Widmo XANES materiału Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C wraz z dopasowaniem z widm czystych faz: Sb oraz Sb ₄ O ₅ Cl ₂ . Kolorem pomarańczowym oznaczono różnice pomiędzy dopasowaniem, a oryginalnym widmem (pozostałość z dopasowania).	113
Rys. 6.9 Obraz SEM materiału Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C wraz z punktową analizą EDX.	113
Rys. 6.10 Zestawienie pojemności rozładowania i ładowania ogniw Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C o zróżnicowanym sposobie przygotowania warstw elektrodowych przy różnym obciążeniu prądowym w funkcji liczby cykli pracy.	115
Rys. 6.11 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C pod różnym obciążeniem prądowym: a) zestawienie pojemności ładowania i rozładowania wraz ze sprawnością kulombowską w funkcji liczby cykli pracy oraz b) krzywe ładowania i rozładowania drugiego cyklu dla każdego obciążenia prądowego.	116
Rys. 6.12 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C przez 200 cykli prądem o wartości 100 mA·g ⁻¹ : a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe ładowania i rozładowania dla wybranych cykli.	117
Rys. 6.13 Krzywe dQ/dV w funkcji napięcia dla 1. i 2. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie w następujących zakresach napięcia: A: 0,0 – 0,2 V; B: 1,1 – 2,0 V.	117
Rys. 6.14 Zestawienie pojemności ładowania oraz sprawności kulombowskiej w funkcji liczby cykli podczas galwanostatycznego cyklowania ogniw Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C przez 100 cykli prądem o wartości 200 mA·g ⁻¹ oraz 1000 mA·g ⁻¹	118
Rys. 6.15 Woltamperogramy ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C przy szybkości skanowania od 0,05 do 3,0 mV·s ⁻¹	119
Rys. 6.16 a) Krzywa pomiaru GITT wraz z zaznaczonym napięciem w stanie równowagi ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C. b) Odchylenie napięcia w stanie równowagi od napięcia zmierzonego pod obciążeniem prądowym w funkcji pojemności dla poszczególnych kroków pomiaru GITT.	120

Rys. 6.17 Zestawienie dyfraktogramów ex-situ materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ w następujących stanach naładowania ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$: a) przed cyklowaniem, po rozładowaniu do pojemności b) 70, c) 200, d) 300, e) 460, f) 680 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (do napięcia 0,4 V), g) 780 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (do napięcia 0,005 V), h) po naładowaniu do pojemności 270 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ oraz g) po naładowaniu do pojemności 630 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (do napięcia 2,5 V). Punkty wybrane dla pomiarów ex-situ XRD zostały przedstawione na odpowiadającej krzywej napięcia po prawej stronie. Przerwy na osi poziomej pomiędzy 23 i 28,3° oraz 53-58° wynikają z obecności refleksów dla folii kaptonowej (Rys. Z.1).
..... 121

Rys. 6.18 Zestawienie dyfraktogramów operando materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ w trakcie pierwszego cyklu pracy ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ wraz z odpowiadającą krzywą napięcia. Intensywność na pionowej skali jest dopasowana oddzielnie na poszczególnych wykresach..... 122

Rys. 6.19 a) Zestawienie widm Ramana materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ zmierzonych operando w wybranych stanach naładowania ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$. Intensywność na pionowej skali jest dopasowana oddzielnie na poszczególnych wykresach. Obszary A i B wskazują pasma widoczne dla wiązania Na–Sb, a obszary C i D dla wiązania Sb–O–Sb. b) Krzywa napięcia wraz z zaznaczonymi punktami, dla których przedstawiono widma.
..... 124

Rys. 6.20 Zmiany położenia pozycji pasma G oraz stosunek intensywności pasm D i G dla węgla – $I(\text{D})/I(\text{G})$ podczas 1. i 2. cyklu sodowania i desodowania materiału $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$. Kolory punktów są zgodne z kolorami przedstawiającymi widma Ramana na Rys. 6.19. 125

Rys. 6.21 Widma XANES zmierzone operando dla krawędzi L_3 Sb w trybie PFY dla elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ zebrane w trakcie a,b) pierwszego cyklu oraz c,d) drugiego cyklu pracy ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$. Wykresy a-d posiadają wspólną oś pionową. Strzałkami zaznaczono trend przesunięcia widm w trakcie procesu elektrochemicznego. e) Krzywa napięcia odpowiadająca pomiarom wraz z zaznaczonymi punktami, dla których przedstawiono widma. Podczas wstrzykiwania wiązki do linii pomiarowej na synchrotronie ogniwo było zatrzymane przy stałym napięciu, a widma XANES nie były zbierane. 126

Rys. 6.22 Widma XANES wraz z pierwszą pochodną zmierzone ex-situ dla krawędzi K (Na) dla elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ po rozładowaniu ogniwa $\text{Na/Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ do napięcia 0,4 V oraz 0,005 V w trycie a,b) TEY, c,d) PFY. Wykresy a i c oraz b i d posiadają

wspólne osie pionowe. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie widm XANES w zakresie energii 1074 -1075 eV.....	127
Rys. 6.23 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrody Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C pracującego z elektrolitem 1 M NaPF ₆ w EC:DEC:FEC (5 % dodatku FEC). Krzywa zmiany grubości elektrody wraz z odpowiadającą jej krzywą napięcia. Niespodziewany skok na krzywej zmian grubości, zaznaczony *, pochodzi od urządzenia, a nie od materiału elektrodowego.....	128
Rys. 6.24 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrody Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C w trakcie dwóch cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C pracującego z elektrolitem 1 M NaPF ₆ w EC:DEC. Krzywa zmiany grubości elektrody wraz z odpowiadającą jej krzywą napięcia.....	130
Rys. 6.25 Obrazy ex-situ SEM warstw elektrodowych Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C a,b) przed cyklowaniem, c,d) po pierwszym rozładowaniu do 0,4 V, e,f) po pierwszym rozładowaniu do 0,005 V, g,h) po drugim naładowaniu do 2,5 V, i,j) po 5. naładowaniu do 2,5 V. ...	131
Rys. 6.26 Obrazy ex-situ SEM w przekroju poprzecznym warstw elektrodowych Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C: a) przed cyklowaniem, b) po pierwszym rozładowaniu do 0,005 V.....	132
Rys. 6.27 Analiza wydzielanych gazów CO ₂ oraz C ₂ H ₄ w trakcie 2 cykli testu CV ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C dla ogniwa pracującego z elektrolitem a) 1 M NaPF ₆ w EC:DEC z 5 % dodatkiem FEC, b) 1 M NaPF ₆ w EC:DEC. Oś pozioma wykresów jest wspólna. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie na fragment krzywej CV, gdzie następuje pierwszy rozkład FEC.....	133
Rys. 6.28 Schemat zmian mikrostrukturalnych w trakcie procesu sodowania i desodowania Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C. W stanie początkowym (etap A) Sb oraz Sb ₄ O ₅ Cl ₂ to osobne fazy. Po pierwszym sodowaniu (etap B) obecne są zarówno amorficzna matryca (zawierająca częściowo zasodowany węgiel, Na ₂ O, NaCl) jak i faza Na ₃ Sb. Po pierwszym desodowaniu (etap C) morfologia gałęzi powraca dla fazy Sb oraz występuje amorficzna matryca (zawierająca węgiel, Sb ₂ O ₃ oraz NaCl).	135
Rys. 7.1 Zestawienie dyfraktogramów n-Si oraz Si-MM z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si (karta 00-005-0565) oraz SiO ₂ (karta 00-029-0085). Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie na dyfraktogramy Si-MM oraz n-Si w zakresie kąta 2θ 10 – 40 °. Strzałką na wykresie B wskazano refleks sugerujący obecność SiO ₂ w materiale n-Si.	137

Rys. 7.2 Krzywa termogravimetryczna w funkcji czasu dla materiału n-Si, otrzymana podczas wygrzewania w powietrzu. Odpowiadająca krzywa zmian temperatury w funkcji czasu jest zaznaczona kolorem czarnym. Linia przerywaną zaznaczono teoretyczną zmianę masy, przy założeniu, że wyjściowy materiał składa się w całości z Si.....	138
Rys. 7.3 Obrazy SEM materiałów a) n-Si oraz b) Si-MM.	138
Rys. 7.4 Charakteryzacja TEM materiału Si-MM a) ogólny widok przy małym powiększeniu, wraz z odpowiadającym mu b) wzorem dyfrakcji elektronów SAED, c) obraz przy większym powiększeniu z zaznaczoną odległością międzypłaszczyznową w obszarze krystalicznym, d) obraz HR-TEM wraz z e) FFT zaznaczonego obszaru oraz f) symulacja SAED krystalitu Si zorientowanego w kierunku [112].	139
Rys. 7.5 Wizualizacja mikrostruktury materiałów n-Si oraz Si-MM.	139
Rys. 7.6 a) Widma Ramana materiałów n-Si oraz Si-MM. Strzałkami wskazano pasma TO dla a-Si oraz k-Si. b) Widmo Ramana materiału Si-MM dopasowane z wykorzystaniem poszczególnych pasm w zakresie przesunięcia Ramana 200 – 550 cm ⁻¹	140
Rys. 7.7 Galwanostatyczne cyklowanie ogniw Na/Na ⁺ /n-Si oraz Na/Na ⁺ /Si-MM przez 100 cykli przy obciążeniu prądem o wartości 19 mA·g ⁻¹ w 1. cyklu oraz 48 mA·g ⁻¹ w kolejnych cyklach. a) Zestawienie pojemności ładowania odniesionej do masy materiału zawierającego krzem Q _{Si} oraz sprawności kulombowskiej, b) Zestawienie pojemności ładowania odniesionej do masy materiału zawierającego krzem oraz masy węgla, Q _{Si+C} , wraz z wartością 27 % pojemności ładowania ogniwa Na/Na ⁺ /Super C45 (27 % Q _C).	142
Rys. 7.8 Krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności ogniw a) Na/Na ⁺ /n-Si oraz b) Na/Na ⁺ /Si-MM w trakcie cyklowania galwanostatycznego prądem o wartości 19 mA·g ⁻¹ w 1. cyklu oraz 48 mA·g ⁻¹ dla wybranych cykli. Wykresy a) i b) posiadają wspólną oś pionową.	144
Rys. 7.9 Krzywe dQ _{Si+C} /dV w funkcji napięcia dla pierwszego, drugiego i siedemdziesiątego cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniw a) Na/Na ⁺ /n-Si oraz b) Na/Na ⁺ /Si-MM. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenia w zakresie napięcia 0,0 – 2,0 V. Wykresy a) i b) posiadają wspólną oś pionową.	144
Rys. 7.10 Galwanostatyczne cyklowanie ogniw Na/Na ⁺ /n-Si oraz Na/Na ⁺ /Si-MM pod różnym obciążeniem prądowym: a) zestawienie pojemności ładowania i sprawności	

kulombowskiej w funkcji liczby cykli, b) krzywe dQ_{Si+C}/dV w funkcji napięcia dla 10. i 50. cyklu pracy.....	146
Rys. 7.11 Woltamperogramy ogniw a) $Na/Na^+/n-Si$ oraz b) $Na/Na^+/Si-MM$ przy szybkości skanowania $0,01 - 1,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Pionowa oś jest wspólna dla wykresów a i b. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie na woltamperogramy pierwszego i drugiego cyklu przy szybkości skanowania $0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	147
Rys. 7.12 a) Pojemność ogniw $Na/Na^+/n-Si$ oraz $Na/Na^+/Si-MM$ obliczona na podstawie krzywych CV w funkcji szybkości skanowania. b) Znormalizowana pojemność w funkcji szybkości skanowania ^{-1/2}	148
Rys. 7.13 a) Widma XANES zmierzone ex-situ dla krawędzi K Si w trybie PFY dla elektrod $n-Si$ oraz $Si-MM$ w następujących stanach naładowania ogniw $Na/Na^+/n-Si$ oraz $Na/Na^+/Si-MM$: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V, po naładowaniu do 3,0 V oraz b) stosunek intensywności pików typowych dla Si oraz SiO_2 przy różnym stopniu naładowania ogniw.	150
Rys. 7.14 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrod a) $n-Si$ oraz b) $Si-MM$ w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniw $Na/Na^+/n-Si$ oraz $Na/Na^+/Si-MM$. Krzywe zmian grubości elektrody wraz z odpowiadającymi im krzywymi napięcia. .	151
Rys. 7.15 a) Dyfraktogram $Si-SiO_2-MM$ wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si (karta 00-005-0565) oraz SiO_2 (karta 00-029-0085). Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie w zakresie kąta 2θ $10 - 40^\circ$ b) Obraz SEM materiału $Si-SiO_2-MM$	153
Rys. 7.16 Charakteryzacja TEM materiału $Si-SiO_2-MM$ a) ogólny widok przy małym powiększeniu, wraz z odpowiadającym mu b) wzorem dyfrakcji elektronów SAED, c) obraz przy większym powiększeniu z zaznaczoną odległością międzypłaszczyznową w obszarze krystalicznym, d) obraz HR-TEM wraz z e) FFT zaznaczonego obszaru oraz f) symulacja SAED krystalitu Si zorientowanego w kierunku $[110]$	154
Rys. 7.17 Widmo Ramana materiału $Si-SiO_2-MM$ a) w zakresie przesunięcia Ramana $100 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, b) w zakresie przesunięcia Ramana $200 - 550 \text{ cm}^{-1}$ dopasowane poszczególnymi pasmami.	154
Rys. 7.18 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa $Na/Na^+/Si-SiO_2-MM$ przez 100 cykli prądem o wartości $19 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ w 1. cyklu oraz $48 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ w kolejnych cyklach: a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe napięcia ładowania i rozładowania dla wybranych cykli.	155

Rys. 7.19 Krzywe dQ_{Si+C}/dV w funkcji napięcia dla 1., 2. i 70. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa $Na/Na^+/Si-SiO_2-MM$. Dla porównania na wykres naniesiono również krzywą dQ_{Si+C}/dV w 70. cyklu pracy ogniwa $Na/Na^+/Si-MM$. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie w zakresie napięcia 0,0 – 2,0 V.....	156
Rys. 7.20 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa $Na/Na^+/Si-SiO_2-MM$ pod różnym obciążeniem prądowym: a) zestawienie pojemności ładowania i sprawności kulombowskiej w funkcji liczby cykli, b) krzywe dQ_{Si+C}/dV w funkcji napięcia dla 10. i 50. cyklu pracy.	156
Rys. 7.21 a) Woltamperogramy ogniwa $Na/Na^+/Si-SiO_2-MM$ przy szybkości skanowania $0,01 - 1,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie na woltamperogramy 1. i 2. cyklu przy szybkości skanowania $0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. b) Znormalizowana pojemność Q_{CV} ogniwa $Na/Na^+/Si-SiO_2-MM$ w funkcji szybkości skanowania ^{-1/2}	157
Rys. 7.22 a) Widma XANES zmierzone ex-situ dla krawędzi K Si w trybie PFY dla elektrod $Si-SiO_2-MM$ w następujących stanach naładowania ogniwa $Na/Na^+/Si-SiO_2-MM$: przed cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V, po naładowaniu do 3,0 V oraz b) stosunek intensywności pików typowych dla Si oraz SiO_2 przy różnym stopniu naładowania ogniwa.	158
Rys. 8.1 Dyfraktogram s-Sb-Si zestawiony z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Sb (karta 04-015-9673) oraz dla Si (karta 00-005-0565). Strzałką wskazano refleks pochodzący od fazy Si.....	160
Rys. 8.2 Obrazy SEM materiału s-Sb-Si.	161
Rys. 8.3 Widmo XANES dla krawędzi K Si w trybie PFY dla elektrody s-Sb-Si przed cyklowaniem.	161
Rys. 8.4 Galwanostatyczne cyklowanie ogniwa $Na/Na^+/s-Sb-Si$ przez 100 cykli prądem o wartości $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$: a) pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska w funkcji liczby cykli oraz b) krzywe napięcia ładowania i rozładowania w funkcji pojemności dla wybranych cykli.	162
Rys. 8.5 Krzywe dQ/dV w funkcji napięcia dla 1. i 2. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa $Na/Na^+/s-Sb-Si$. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie krzywych dQ/dV w zakresie napięcia 0,0 – 1,5 V.....	163
Rys. 8.6 a) Widma XANES zmierzone ex-situ dla krawędzi L_3 Sb w trybie transmisji dla elektrody s-Sb-Si w następujących stanach naładowania ogniwa $Na/Na^+/s-Sb-Si$: przed	

cyklowaniem, po rozładowaniu do 0,4 V, po rozładowaniu do 0,005 V, po naładowaniu do 0,8 V, po naładowaniu do 2,5 V oraz b) pierwsza pochodna zmierzonych widm. Linie przerywane przebiegają dla tych samych wartości energii co na Rys. 5.6.	164
Rys. 8.7 Pomiary dylatometrii elektrochemicznej dla elektrody s-Sb-Si w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb-Si. Krzywa zmiany grubości elektrody wraz z odpowiadającą jej krzywą napięcia.	165
Rys. 8.8 Obrazy ex-situ SEM warstw elektrodowych s-Sb-Si a,b) przed cyklowaniem, oraz w trakcie pierwszego cyklu: c,d) po rozładowaniu do 0,4 V, e,f) po rozładowaniu do 0,005 V, g,h) po naładowaniu do 0,8 V, i,j) po naładowaniu do 2,5 V.	167
Rys. 8.9 Analiza wydzielanych gazów CO ₂ oraz C ₂ H ₄ w trakcie dwóch cykli testu CV ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb-Si. Wykres wewnętrzny A przedstawia przybliżenie na fragment krzywej CV, gdzie następuje pierwszy rozkład FEC. Wykres wewnętrzny B przedstawia zmiany wydzielania gazu C ₂ H ₄ w przybliżonej skali.	168
 Rys. Z.1 Dyfraktogram folii kaptonowej.	196
Rys. Z.2 a) Pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska ogniwa Na/Na ⁺ /Super C45 podczas galwanostatycznego cyklowania prądem o wartości 19 mA·g ⁻¹ w 1. cyklu oraz 48 mA·g ⁻¹ w kolejnych cyklach. b) Krzywe dQ _C /dV w funkcji napięcia dla 1., 2. i 70. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa Na/Na ⁺ /Super C45.	196
Rys. Z.3 Zestawienie dyfraktogramów n-Si-Super C45 oraz Si-MM-Super C45 wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si, karta 00-005-0565 oraz SiO ₂ , karta 00-029-0085. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie na dyfraktogramy Si-MM oraz n-Si w zakresie kąta 2θ 10 – 40°	198
Rys. Z.4 Dyfraktogram Super C45.	198
Rys. Z.5 Obrazy SEM a) n-Si-Super C45 oraz b) Si-MM-Super C45.	198
Rys. Z.6 Zestawienie pojemności ładowania (Q _{Si+C}) oraz sprawność kulombowska podczas galwanostatycznego cyklowania ogniw Na/Na ⁺ /n-Si-Super C45 oraz Na/Na ⁺ /Si-MM-Super C45 przez 100 cykli przy obciążeniu prądem o wartości 19 mA·g ⁻¹ w pierwszym cyklu oraz 48 mA·g ⁻¹ w kolejnych cyklach.	199
Rys. Z.7 a) Dyfraktogram t-SiO ₂ wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si, karta 00-005-0565 oraz SiO ₂ , karta 00-029-0085. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie w zakresie kąta 2θ 10 – 40° b) Obraz SEM materiału t-SiO ₂	200

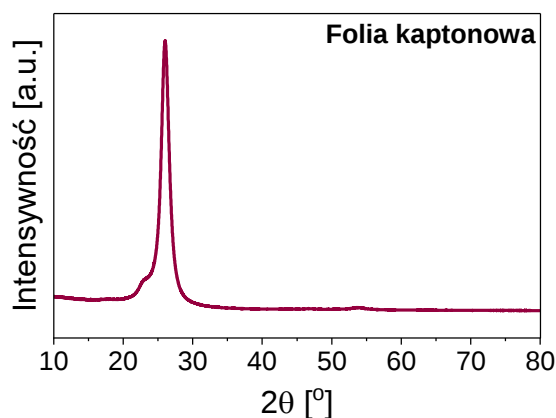
Rys. Z.8 a) Pojemność ładowania (odniesiona do masy SiO_2 oraz węgla, $Q_{\text{SiO}_2+\text{C}}$) oraz sprawność kulombowska ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{t-SiO}_2$ podczas galwanostatycznego cyklowania prądem o wartości $19 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ w 1. cyklu oraz $48 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ w kolejnych cyklach. b) Krzywe $dQ_{\text{SiO}_2+\text{C}}/dV$ w funkcji napięcia dla 1., 2. i 70. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{t-SiO}_2$200

Spis tabel

Tab. 1.1 Porównanie dostępnych technologii ogniów odwracalnych. ^[15]	26
Tab. 1.2 Właściwości fizyczne jonów Li^+ oraz Na^+ . ^[18]	28
Tab. 3.1 Właściwości materiałów pracujących w oparciu o mechanizm stopowania. ^[18,25,48,80–83]	51
Tab. 3.2 Właściwości soli stosowanych dla elektrolitów w ogniach sodowych. ^[137,139,140]	64
Tab. 3.3 Właściwości rozpuszczalników organicznych stosowanych w elektrolitach. ^[50,138,141,143]	66
Tab. 4.1 Zestawienie zastosowanych rozpuszczalników, masy Zn oraz masy czerni acetylenowej podczas otrzymywania materiałów kompozytowych na bazie antymonu metodą solwotermalną.....	72
Tab. 4.2 Parametry mielenia mechanicznego. W nawiasach podano stosunek masowy mielonych materiałów.	73
Tab. 4.3 Wykorzystane metody pomiarowe właściwości strukturalnych wraz z uzyskanymi informacjami.	74
Tab. 4.4 Identyfikacja gazów oraz lotnych związków powstających w trakcie pracy ogniwa.	85
Tab. 5.1 Zmiana grubości elektrody s-Sb w trakcie 3 cykli rozładowania i ładowania ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{s-Sb}$ wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.....	94
Tab. 6.1 Udziały masowe oraz atomowe pierwiastków obliczone na podstawie analizy EDX.....	114
Tab. 6.2 Zmiana grubości elektrody $\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Sb-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-C}$ pracującego z elektrolitem 1 M NaPF_6 w EC:DEC:FEC (5 % dodatku FEC) wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.	129

Tab. 6.3 Parametry zmian grubości elektrody Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C dla ogniwa Na/Na ⁺ /Sb-Sb ₄ O ₅ Cl ₂ -C pracującego z elektrolitem 1 M NaPF ₆ w EC:DEC wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.	130
Tab. 7.1 Zmiana grubości elektrody n-Si w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na ⁺ /n-Si wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.	151
Tab. 7.2 Zmiana grubości elektrody Si-MM w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na ⁺ /Si-MM wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.	152
Tab. 8.1 Zmiana grubości elektrody s-Sb-Si w trakcie trzech cykli rozładowania i ładowania ogniwa Na/Na ⁺ /s-Sb-Si wyznaczone na podstawie pomiarów dylatometrii elektrochemicznej.	165
Tab. Z.1 Dane dotyczące dekonwolucji pasm w widmie Ramana materiału Si-MM...	196
Tab. Z.2 Dane dotyczące dekonwolucji pasm w widmie Ramana materiału Si-SiO ₂ -MM.	200

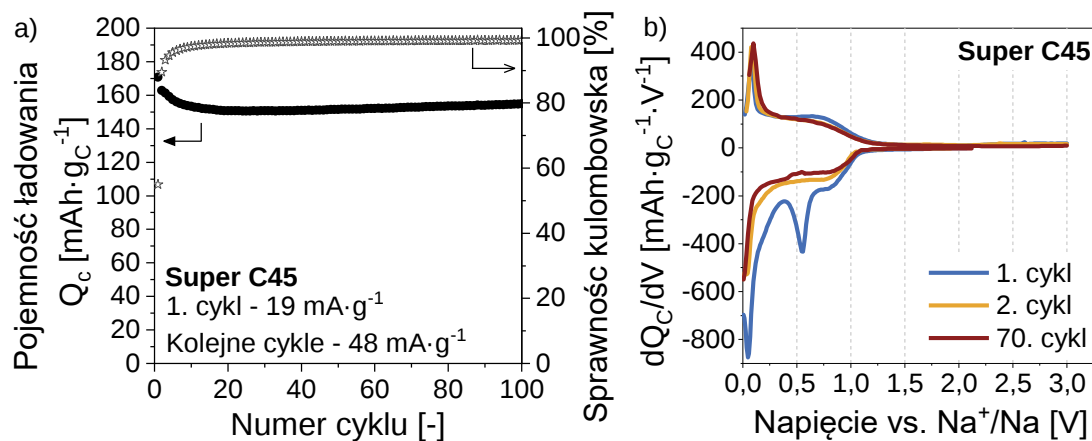
Załączniki



Rys. Z.1 Dyfraktogram folii kaptonowej.

Tab. Z.1 Dane dotyczące dekonwolucji pasm w widmie Ramana materiału Si-MM.

Pasmo	Powierzchnia pasma [a.u.]	FWHM ^e [cm ⁻¹]	Intensywność pasma [a.u.]	Środek pasma [cm ⁻¹]
LA a-Si	1182,1	99,5	11,2	318,7
LO a-Si	2190,9	102,0	20,2	418,9
TO a-Si	2259,4	67,6	31,5	475,1
TO k-Si	444,8	18,0	23,2	507,7



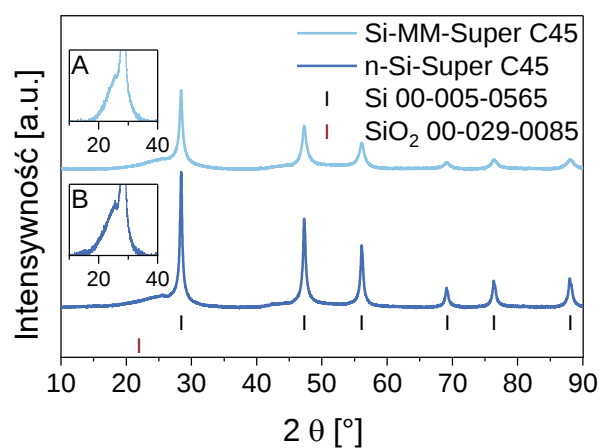
Rys. Z.2 a) Pojemność ładowania oraz sprawność kulombowska ogniwa Na/Na⁺/Super C45 podczas galwanostatycznego cyklowania prądem o wartości 19 mA·g⁻¹ w 1. cyklu oraz 48 mA·g⁻¹ w kolejnych cyklach. b) Krzywe dQ_c/dV w funkcji napięcia dla 1., 2. i 70. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa Na/Na⁺/Super C45.

^e FWHM – szerokość połówkowa, ang. *full width at half maximum*

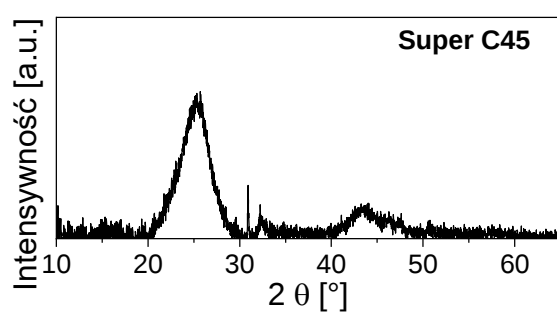
Nota Uzupełniająca 1: Modyfikacja materiałów n-Si oraz Si-MM

Materiały otrzymane zgodnie z procedurą **B** oraz **C** (Tab. 4.2, str. 73), nazwane odpowiednio n-Si-Super C45 oraz Si-MM-Super C45 poddano badaniu techniką XRD (Rys. Z.3). Intensywne refleksy odpowiadają fazie Si (o grupie przestrzennej 227, $Fd\bar{3}m$). Jednocześnie na obu dyfraktogramach występuje szeroki refleks o stosunkowo małej intensywności z maksimum przy 25° , który odpowiada dodatkowi węglowemu Super C45 (dyfraktogram Super C45 przedstawiono na Rys. Z.4). Nie zaobserwowano refleksów pochodzących od fazy SiO_2 , prawdopodobnie ze względu na obecność szerokiego refleksu pochodzącego od dodatku węglowego. Następnie materiały n-Si-Super C45 oraz Si-MM-Super C45 poddano badaniu SEM (Rys. Z.5). Proces mielenia mechanicznego spowodował aglomerację cząstek n-Si w duże zespoły (o wymiarach ok. $10\ \mu\text{m}$). Ponowne mielenie materiału Si-MM również wpłynęło na zmianę jego morfologii. Materiał Si-MM-Super C45 także posiada w swojej strukturze aglomeraty, jednak o mniejszych rozmiarach niż n-Si-Super C45 (poniżej $5\ \mu\text{m}$).

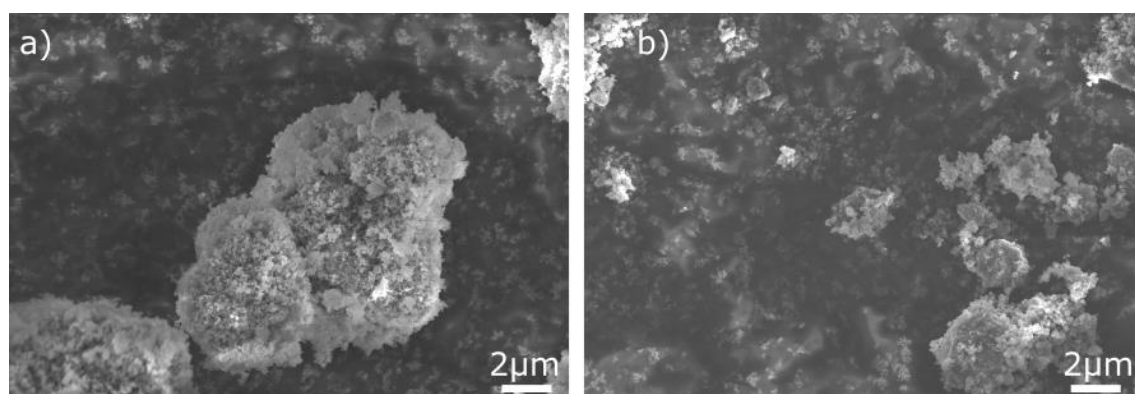
Otrzymane materiały anodowe posłużyły do przygotowania warstw elektrodowych zgodnie z procedurą opisana w podrozdziale 4.3.1 b, str. 78 przy czym pominięto dodawanie węgla ze względu na jego obecność w materiale. Ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si-Super C45}$ oraz $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM-Super C45}$ poddano testom galwanostatycznego cyklowania przez 100 cykli w warunkach analogicznych do testu ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$ oraz $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$ (pierwszy cykl – prąd $19\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, kolejne cykle – prąd $48\ \text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$). Pojemność ładowania ($Q_{\text{Si+C}}$) oraz sprawność kulombowską testowanych ogniw przedstawiono na Rys. Z.6. Pojemność ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si-Super C45}$ w pierwszym ładowaniu wyniosła $89\ \text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{Si+C}}^{-1}$, przewyższając wartość otrzymaną dla ogniwa z n-Si niepoddanego mieleniu. Natomiast w setnym cyklu pojemność wyniosła zaledwie $49\ \text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{Si+C}}^{-1}$ spadając poniżej pojemności otrzymanej przez ogniwo $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{n-Si}$. Dla ogniwa z materiałem Si-MM-Super C45 pojemność pierwszego ładowania również przekroczyła wartość otrzymaną przez ogniwo z materiałem niepoddanym drugiemu mieleniu z węglem ($85\ \text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{Si+C}}^{-1}$ vs. $83\ \text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{Si+C}}^{-1}$). Natomiast po stu cyklach różnica jest większa, a pojemności ładowania wynoszą odpowiednio $67\ \text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{Si+C}}^{-1}$ dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM-Super C45}$ oraz $89\ \text{mAh}\cdot\text{g}_{\text{Si+C}}^{-1}$ dla ogniwa $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Si-MM}$.



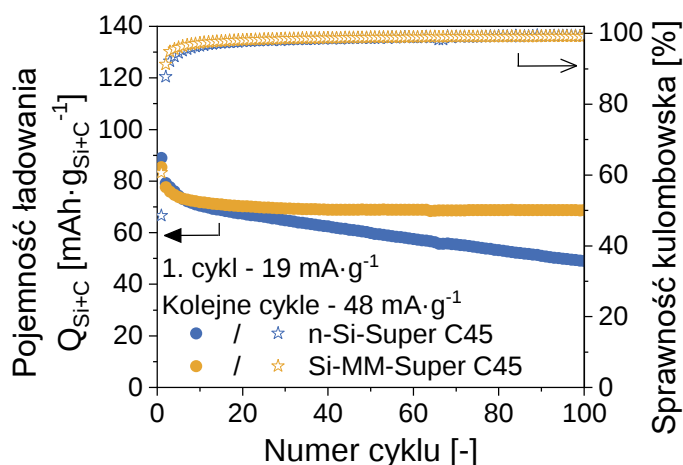
Rys. Z.3 Zestawienie dyfraktogramów *n-Si-Super C45* oraz *Si-MM-Super C45* wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si, karta 00-005-0565 oraz SiO₂, karta 00-029-0085. Wykresy wewnętrzne A i B przedstawiają przybliżenie na dyfraktogramy Si-MM oraz n-Si w zakresie kąta 2θ 10 – 40°.



Rys. Z.4 Dyfraktogram Super C45.



Rys. Z.5 Obrazy SEM a) *n-Si-Super C45* oraz b) *Si-MM-Super C45*.



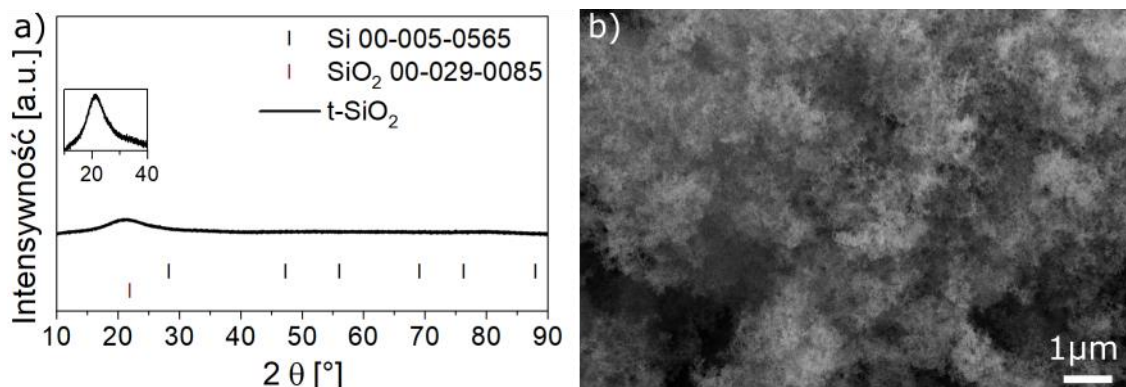
Rys. Z.6 Zestawienie pojemności ładowania (Q_{Si+C}) oraz sprawność kulombowska podczas galwanostaticznego cyklowania ogniw $Na/Na^+/n\text{-Si-Super C45}$ oraz $Na/Na^+/Si\text{-MM-Super C45}$ przez 100 cykli przy obciążeniu prądem o wartości $19\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ w pierwszym cyklu oraz $48\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ w kolejnych cyklach.

Nota Uzupełniająca 2: Charakterystyka t-SiO₂

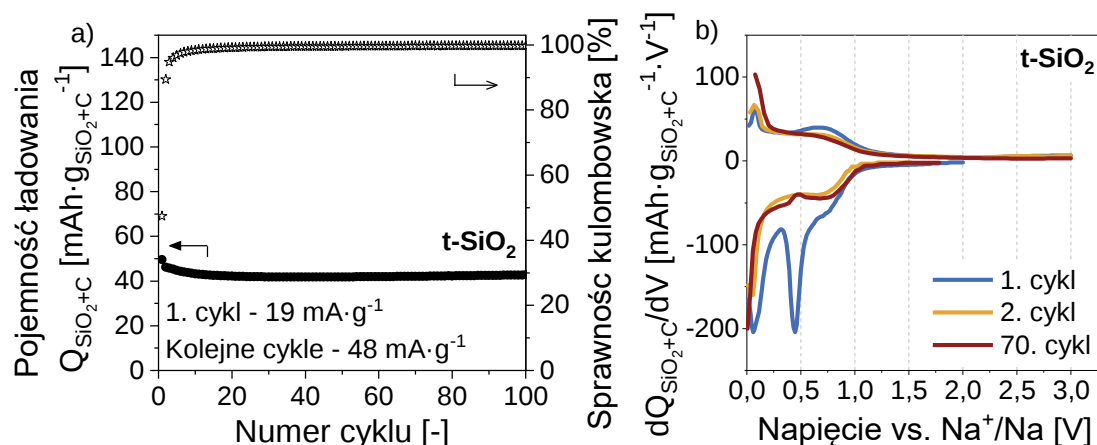
Materiał t-SiO₂ (otrzymany zgodnie z metodyką przedstawioną w podrozdziale 4.1.3, str. 73) poddano badaniu techniką XRD w celu zbadania struktury krystalicznej (Rys. Z.7 a). Na dyfraktogramie materiału t-SiO₂ można zaobserwować jeden szeroki refleks o niskiej intensywności w zakresie kąta 2θ od 17 do 27°, który można przypisać do nanokrystalicznej lub amorficznej fazy SiO₂. Formowanie amorficznej warstwy SiO₂ w wyniku utleniania Si w wysokiej temperaturze zostało udowodnione wcześniej.^[211–213] Brak refleksów odpowiadających fazie Si na dyfraktogramie wskazuje, że cząstki n-Si zostały utlenione w całej objętości. Morfologię materiału zbadano z wykorzystaniem techniki SEM (Rys. Z.7). Materiał t-SiO₂ charakteryzuje się mikrostrukturą zbliżoną do n-Si (Rys. 7.3 a) z cząstkami nanometrycznych rozmiarów.

Właściwości elektrochemiczne materiału t-SiO₂ zbadano techniką galwanostaticznego cyklowania przez 100 cykli prądem o wartości $19\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ w pierwszym cyklu oraz $48\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ w kolejnych cyklach w ogniwie $Na/Na^+/t\text{-SiO}_2$ (Rys. Z.8). Ogniwo posiada bardzo niską pojemność ładowania: w pierwszym cyklu wynoszącą $49,6\text{ mAh}\cdot\text{g}_{SiO_2+C}^{-1}$, a w setnym – $42,7\text{ mAh}\cdot\text{g}_{SiO_2+C}^{-1}$. Wartości te są niemal równe 27 % pojemności otrzymanej przez ogniwo $Na/Na^+/Super\ C45$ (Rys. 7.7 b), co sugeruje, że tylko dodatek węglowy jest aktywny w warstwie elektrodowej. W celu weryfikacji tej tezy analizie poddano krzywe dQ/dV dla pierwszego, drugiego i siedemdziesiątego cyklu ogniwa $Na/Na^+/t\text{-SiO}_2$. Jak przedstawiono na Rys. Z.8 krzywe te mają kształt zbliżony do krzywych dQ/dV dla ogniwa $Na/Na^+/Super\ C45$ (Rys. Z.2 b)

potwierdzając, że w warstwie elektrodowej t-SiO₂ pracuje głównie dodatek węglowy Super C45, a nie faza SiO₂.



Rys. Z.7 a) Dyfraktogram t-SiO₂ wraz z danymi z bazy ICDD PDF-4+ dla Si, karta 00-005-0565 oraz SiO₂, karta 00-029-0085. Wykres wewnętrzny przedstawia przybliżenie w zakresie kąta 2θ 10 – 40° b) Obraz SEM materiału t-SiO₂.



Rys. Z.8 a) Pojemność ładowania (odniesiona do masy SiO₂ oraz węgla, Q_{SiO_2+C}) oraz sprawność kulombowska ogniwa Na/Na⁺/t-SiO₂ podczas galwanostatycznego cyklowania prądem o wartości 19 mA·g⁻¹ w 1. cyklu oraz 48 mA·g⁻¹ w kolejnych cyklach. b) Krzywe dQ_{SiO_2+C}/dV w funkcji napięcia dla 1., 2. i 70. cyklu rozładowania i ładowania w trakcie galwanostatycznego cyklowania ogniwa Na/Na⁺/t-SiO₂.

Tab. Z.2 Dane dotyczące dekonwolucji pasm w widmie Ramana materiału Si-SiO₂-MM.

Pasmo	Powierzchnia pasma [a.u.]	FWHM [cm ⁻¹]	Intensywność pasma [a.u.]	Środek pasma [cm ⁻¹]
LA a-Si	1814,6	105,8	16,2	320,4
LO a-Si	2791,4	95,0	27,6	421,0
TO a-Si	3040,3	67,4	42,7	480,0
TO k-Si	1363,2	15,8	81,3	508,2