



Ewelina Gajko-Jurkowska

**ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW WANADU JAKO MATERIAŁU
ELEKTRODOWEGO W BATERIACH LITOWO-JONOWYCH
I SODOWO-JONOWYCH**

Praca doktorska

Promotor: prof. dr hab. Krzysztof Winkler

Promotor pomocniczy: dr Anna Basa

Praca wykonana w Zakładzie Chemii Materiałów

Instytutu Chemii
Uniwersytetu w Białymstoku

Białystok, 2023

Pracę tę dedykuję mojej Córcie i Mężowi oraz Rodzicom i Bratu.

*Dziękuję za nieustające wsparcie, motywację
i pomoc w trakcie wykonywania prezentowanej pracy.*

Promotorom pracy,

*Panu profesorowi Krzysztofowi Winklerowi oraz Pani doktor Annie Basie składam
najserdeczniejsze podziękowania za pomoc i wsparcie, wszelkie sugestie oraz
zaangażowanie, życzliwość i wyrozumiałość okazane mi podczas opieki naukowej w
trakcie studiów doktoranckich.*

Pragnę złożyć najszczerze podziękowania Pani **profesor Agnieszce Wilczewskiej** za cenne wskazówki i pomoc przy prowadzeniu eksperymentów metodą termograwimetrii.

Dziękuję serdecznie Panu **doktorowi Sławomirowi Wojtulewskiemu** za pomoc przy prowadzeniu eksperymentów metodą dyfraktometrii.

Chciałabym również bardzo podziękować pracownikom Zakładu Chemii Materiałów zwłaszcza Pani **dr Emilii Grądzkiej** za przychyłność, pomoc w prowadzeniu eksperymentów oraz miłą atmosferę pracy.

Spis treści

Wstęp	5
Cele pracy	7
Część literaturowa.....	9
1. Ogniwa drugiego rodzaju.....	11
1.1. Budowa ogniwa.....	11
1.2. Parametry elektrochemiczne opisujące pracę ogniwa.....	14
1.3. Procesy przebiegające podczas pracy baterii	15
1.4. Przegląd materiałów elektrodowych w bateriach litowych i sodowych	17
1.4.1. Materiały anodowe w ogniwach litowo-jonowych	18
1.4.2. Materiały anodowe w ogniwach sodowo-jonowych.....	23
1.4.3. Materiały katodowe w ogniwach litowo-jonowych	25
1.4.4. Materiały katodowe w ogniwach sodowo-jonowych.....	29
1.5. Elektrolit podstawowy	30
1.6. Separatory	35
1.7. Konkurencyjność ogniw sodowo-jonowych względem litowo-jonowych	36
2. Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT): znaczący komponent jonowych ogniw alkalicznych	38
2.1. Otrzymywanie MWCNT.....	38
2.2. Właściwości i zastosowanie MWCNT.....	38
2.3. Stosowanie MWCNT, jako dodatku do materiałów elektrodowych.....	39
3. Materiały elektrodowe oparte na bazie wanadu.....	41

3.1. VPO ₄ jako materiał anodowy w bateriach litowo-jonowych i sodowo-jonowych.....	41
3.2. NaVPO ₄ F jako materiał katodowy w bateriach sodowo-jonowych	44
4. Mechanizm działania baterii litowo-jonowych i sodowo-jonowych.....	49
4.1. Interkalacja i konwersja.....	49
4.2. Granica faz	50
5. Techniki stosowane w pracy do charakterystyki kompozytów VPO ₄ i NaVPO ₄ F.....	52
5.1. Woltamperometria cykliczna	52
5.2. Chronopotencjometria	56
5.3. Dyfraktometria rentgenowska	58
5.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	59
5.5. Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	61
5.6. Spektroskopia Ramana	63
5.7. Spektroskopia w podczerwieni IR.....	64
5.8. Termograwimetria	66
Część eksperymentalna	67
Cele pracy.....	69
7. Odczynniki	71
8. Aparatura	72
9. Funkcjonalizacja nanorurek	73
10. Synteza VPO ₄ i jego kompozytów	75
11. Synteza NaVPO ₄ F i jego kompozytów	79
12. Przygotowanie baterii.....	80

13. Badanie składu, struktury i morfologii VPO_4 i jego kompozytów.....	82
14. Właściwości elektrochemiczne materiałów anodowych.....	89
14.1. Baterie sodowe z udziałem VPO_4 i jego kompozytów.....	90
14.2. Elektrochemiczne badanie baterii z materiałem VPO_4 i jego kompozytami w bateriach litowych.....	108
15. Badanie składu, struktury i morfologii $NaVPO_4F$ i jego kompozytów.....	125
16. Właściwości elektrochemiczne materiałów katodowych.....	131
16.1. Elektrochemiczne badanie baterii z materiałem $NaVPO_4F$ i jego kompozytami w bateriach sodowych.....	131
17. Podsumowanie i wnioski.....	141
18. Streszczenie.....	149
19. Abstract.....	151
20. Wykaz opublikowanych prac.....	153
21. Wykaz ważniejszych symboli i indeksów.....	155
Literatura.....	157

Wstęp

Trwają intensywne poszukiwania materiałów elektrodowych, które są następstwem większych potrzeb społeczeństwa na pozyskiwanie i gromadzenie energii. Baterie litowe są jednym z powszechniejszych nośników energii. Istnieje jednak duże ryzyko, iż złoża litu się wyczerpią, stąd też usilnie poszukuje się alternatywnych rozwiązań. Największe zainteresowanie budzą obecnie akumulatory sodowe, które mogłyby zastąpić baterie litowe. W związku z powyższym moje badania objęły materiały elektrodowe zarówno do baterii litowo-jonowych, jak i sodowo-litowych. Mechanizm działania większości materiałów elektrodowych oparty jest na procesach interkalacji lub konwersji. Pierwszy z nich w bateriach jonowo-litowych polega na odwracalnym wbudowywaniu się w strukturę gospodarza jonów litu. Przebiega on bez zasadniczych zmian w strukturze krystalicznej interkalowanego materiału. Proces odwrotny to deinterkalacja. Największą zaletą tego mechanizmu ładowania i rozładowania baterii jest jego znaczna odwracalność wynikająca z braku dużych naprężeń w materiale podczas pracy baterii [1]. Niepocieszające jest jednak to, iż materiały elektrodowe, których działanie opiera się na interkalacji, nie wykazują w większości przypadków pojemności większej niż 250 mAh/g [2]. Konwersji w bateriach jonowo -litowych ulegają przeważnie związki metali przejściowych. Proces ten prowadzi do zerwania wiązań w materiale elektrodowym, redukcji metalu przejściowego i tworzenia się nowych związków litu. Charakteryzuje się on znacznie niższą odwracalnością niż interkalacja i skutkuje to gorszą stabilnością wielkości ładunku w kolejnych cyklach. Zaletą jest znacznie wyższa pojemność niż ta uzyskiwana w przypadku interkalacji [3].

Cele pracy

Celem mojej pracy badawczej było zsyntezowanie nowych kompozytów związków wanadu z różnymi strukturami węglowymi, ich charakterystyka pod kątem struktury, składu i morfologii oraz zbadanie ich właściwości elektrochemicznych, jako materiałów elektrodowych w bateriach litowych i sodowych. W pracy najwięcej uwagi poświęcono bateriom sodowym, gdyż one budzą obecnie duże zainteresowanie badaczy. Przeprowadzone badania wykazały, że procesy elektrodowe w tych układach przebiegają szybciej niż w bateriach litowych. Sód ma większą masę molową i wyższy potencjał redoks w porównaniu do litu, co powoduje zmniejszenie ilości zgromadzonej energii. Jednakże jest łatwo dostępny, stosunkowo tani, bezpieczny dla środowiska, przez co może być skutecznym substytutem litu [4]. W rozprawie skupiono się na VPO_4 , jako materiale anodowym. Wanad jest aktywny chemicznie i przyjmuje stopnie utlenienia od 0 do +V, co podczas pracy baterii umożliwia wymianę dużej ilości elektronów. Jon PO_4^{3-} ma stabilną strukturę i wypełnia dużą przestrzeń, co zapobiega gwałtownemu zwiększaniu objętości materiału elektrodowego podczas pracy ogniwa. VPO_4 ma ponadto wysoką pojemność teoretyczną wynoszącą 551 mAh/g [5]. Z kolei badanym materiałem katodowym był $NaVPO_4F$. Zaletą tego materiału jest stosunkowo wysoki potencjał redox V^{3+}/V^{4+} (3,7 V względem Na) oraz dość wysoka jak na materiał katodowy teoretyczna pojemność właściwa 143 mAh/g [6]. W celu poprawy przewodnictwa elektronowego i uzyskania lepszych parametrów procesów elektrodowych syntezowano kompozyty omówionych związków z węglem oraz nanorurkami węglowymi. Oczekiwano, że zastosowanie nanorurek poprawi kinetykę procesów zachodzących w ogniwach, a także zwiększy możliwość gromadzenia ładunku w materiale elektrodowym.

Część literaturowa

1. Ogniwa drugiego rodzaju

Baterie są elektrochemicznymi źródłami zasilania. Ich praca polega na przekształceniu energii chemicznej pozyskanej z reakcji redoks zachodzącej w ogniwie w energię elektryczną. W reakcjach chemicznych utlenienia/redukcji dochodzi do przeniesienia elektronów od cząsteczek jednego związku do cząsteczek związku drugiego. Skutkuje to zmianą stopnia utlenienia pierwiastków w tych związkach. Ponadto przeniesieniu elektronów może towarzyszyć przeniesienie atomów oraz konieczność zerwania i utworzenia nowych wiązań chemicznych. Jeśli reakcja chemiczna ma charakter odwracalny, to po rozładowaniu baterii możemy ją powtórnie naładować stosując zewnętrzne źródło prądu. Takie baterie nazywa się wówczas akumulatorami, a zastosowane w nich ogniwa - ogniwami wtórnymi.

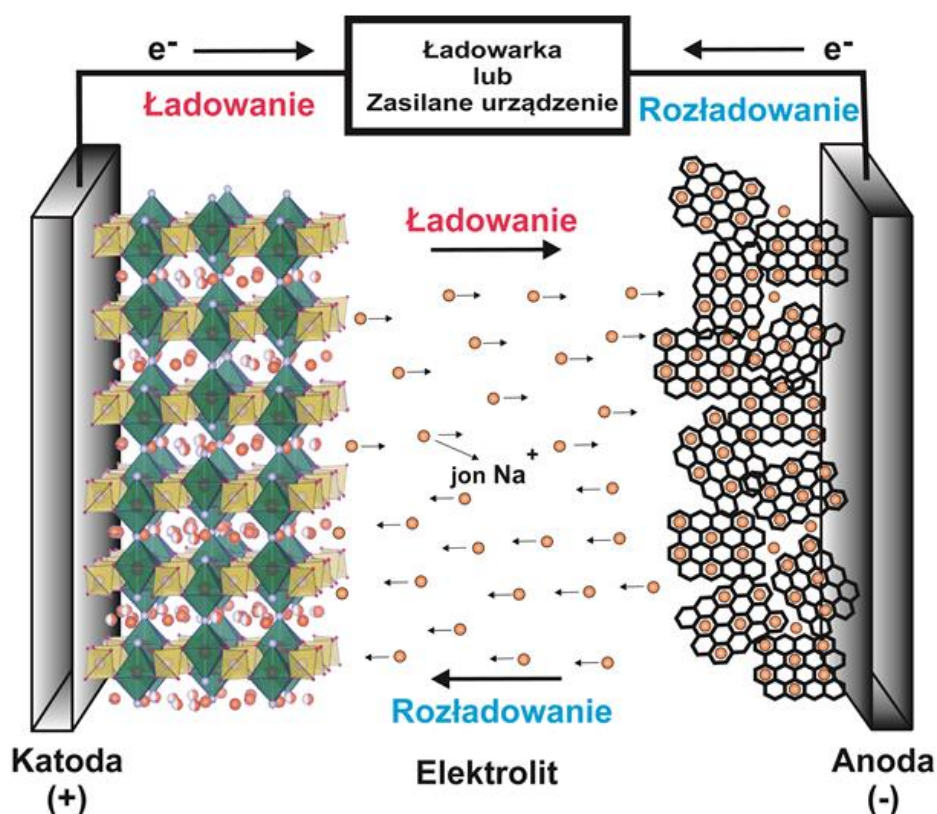
Najważniejszym elementem składowym każdej baterii jest materiał elektrodowy. Dobranie odpowiedniego układu anoda/katoda stwarza duże problemy i jest jednym z najszerszej badanych obecnie zagadnień. Wynika to z postępu techniki i zwiększających się potrzeb technologicznych. Nie wystarcza, bowiem znalezienie układu odwracalnego. Musi on wykazywać lepsze parametry elektrochemiczne, niższe koszty syntezy i być bardziej przyjazny środowisku niż te, które są już dostępne na rynku. Wprowadzane obecnie do użytku komercyjne ogniwa wykazują stabilność pracy w szerokim zakresie temperatur, niski współczynnik samorozładowania, dużą żywotność baterii (około 1000 cykli ładowania/rozładowania), dużą gęstość energii i mocy, stałość parametrów podczas pracy ogniwa i niski opór wewnętrzny w trakcie rozładowywania. Istotna jest także odporność mechaniczna i możliwość miniaturyzacji danego ogniwa [7].

Ze względu na tematykę mojej pracy, w części literaturowej skupię się na opisie jonowych baterii alkalicznych.

1.1. Budowa ogniwa

Elementami budującymi ogniwo są: materiał katodowy, elektrolit podstawowy, separator i materiał anodowy. W trakcie rozładowania ogniwa na anodzie zachodzi proces utleniania, czyli uwalniania elektronów, któremu towarzyszy przechodzenie jonów sodu do elektrolitu. Katoda przyjmuje elektrony oddane przez anodę i przebiega na niej proces redukcji. Ładunek ujemny elektronów równoważony jest przez wprowadzanie do materiału katodowego kationów metali Na^+ lub Li^+ . W czasie ładowania ogniwa

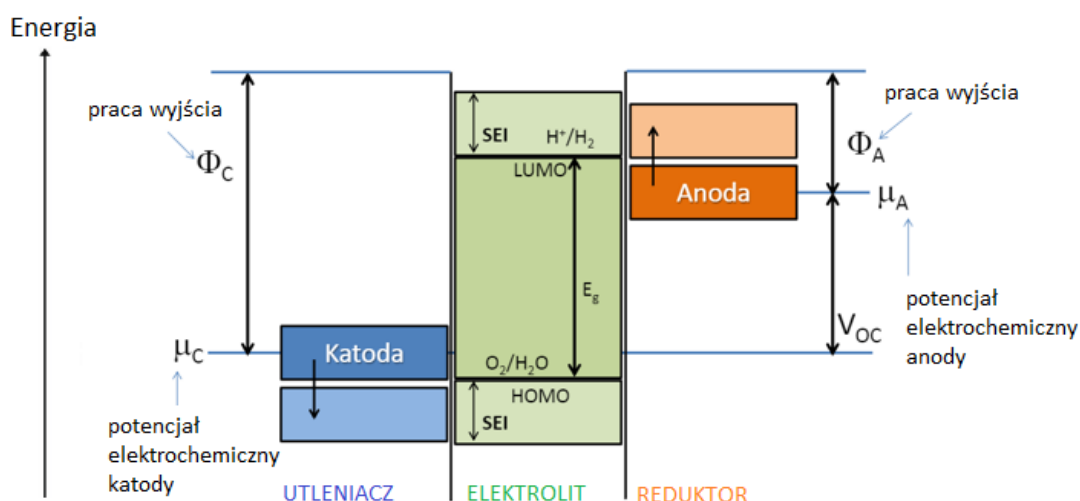
przebiegają odwrotne procesy. W przypadku jonowych ogniw alkalicznych elektrolitem podstawowym jest roztwór soli litu lub sodu, który umożliwia transport jonów pomiędzy elektrodami. Funkcją separatora jest zabezpieczenie ogniwa przed zwarcie [7]. Zasada działania baterii alkalicznych opiera się, zatem na migracji jonów sodu lub litu w elektrolicie pomiędzy dwoma elektrodami podczas odwracalnych procesów ładowania i rozładowania. Elektryony migrują zewnętrznym obwodem elektrycznym w ilości równoważnej do ilości przepływających jonów. Na **Rysunku 1** przedstawiono schemat budowy ogniwa alkalicznego, wykorzystującego jako katodę $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ oraz materiał węglowy (węgiel nieuporządkowany) jako anodę.



Rysunek 1. Schemat budowy i transportu ładunków w akumulatorze sodowo-jonowym

Na **Rysunku 2** przedstawiono schemat poziomów energetycznych elektronów w elektrodach w układach redoks i elektrolicie w ogniwie alkalicznym uwzględniającym tworzenie warstwy SEI na powierzchni elektrod. Na anodzie zachodzi reakcja utlenienia, a na katodzie reakcja redukcji. LUMO jest najniższym nieobsadzonym orbitalem cząsteczkowym elektrolitu, a HOMO to najwyższy obsadzony orbital cząsteczkowy elektrolitu. Odpowiednie położenie poziomów

energetycznych katody, elektrolitu i anody względem siebie pozwala uzyskać stabilną pracę baterii. Aby osiągnąć wysokie napięcie pracy ogniwa, poziomy LUMO i HOMO elektrolitu muszą być rozdzielone dużą przerwą energetyczną. Natomiast poziomy energetyczne odpowiadające reakcjom redoks powinny być odpowiednio blisko, jednakże dla katody powyżej poziomu HOMO elektrolitu a w przypadku anody poniżej LUMO elektrolitu. To znaczy, że elektrolit wykazuje termodynamiczną stabilność względem elektrod (nie ulega utlenieniu ani redukcji), gdy ich potencjały elektrochemiczne HOMO i LUMO będą leżały w oknie elektrochemicznym elektrolitu. Jeśli potencjały elektrochemiczne katody i anody będą znajdować się poza oknem elektrochemicznym elektrolitu następuje utlenienie i redukcja elektrolitu prowadząca do tworzenia warstwy SEI (warstwy w stanie stałym na granicy faz elektroda/elektrolit). Stabilność zapewnia w tym przypadku formowanie warstwy na powierzchni elektrod, która może transportować tylko kationy sodu i jednocześnie zablokuje przepływ elektronów. W czasie rozładowania ogniwa elektrony opuszczają anodę obwodem zewnętrznym. Z anody uwalniane są kationy do elektrolitu. Kationy metalu alkalicznego w elektrolicie przenoszą ładunek dodatni do katody. Tym samym zachowana jest neutralność ładunku na anodzie i katodzie. Proces odwrotny zachodzi w czasie ładowania ogniwa. Niepożądanym zjawiskiem jest powstawanie w trakcie szybkiego ładowania dendrytów w warstwie SEI, które mogą powodować zwarcie w ogniwie.



Rysunek 2. Diagram energetyczny (SEI – warstwa pasywacyjna, LUMO – najniższy nieobsadzony orbital cząsteczkowy, HOMO – najwyższy obsadzony orbital cząsteczkowy) ogniwa z wodnym elektrolitem w układzie otwartym

1.2. Parametry elektrochemiczne opisujące pracę ogniwa

Poniżej scharakteryzowano podstawowe parametry elektrochemiczne opisujące pracę ogniwa:

- **Pojemność ogniwa** to ilość ładunku elektrycznego, którą można uzyskać z ogniwa w procesie pełnego naładowania. Wyraża się ją w amperogodzinach [Ah] lub [mAh/g].

$$Q [Ah] = I \cdot t = \frac{F \cdot m \cdot \Delta x}{3600 \cdot M} \quad (1)$$

gdzie:

Q – pojemność ogniwa [Ah]

I – natężenie prądu [A]

t – czas [s]

F – stała Faradaya (96500 C/mol)

Δx – ilość interkalowanego sodu/litu [mole]

m – masa materiału elektrodowego [g]

M – masa molowa materiału elektrodowego [g/mol]

- Siła elektromotoryczna ogniwa (SEM) jest różnicą potencjałów pomiędzy elektrodami w stanie równowagi w ogniwie odwracalnym. Wartość ta zmienia się wraz ze stopniem naładowania baterii oraz jest uzależniona od czynników środowiskowych, a w szczególności temperatury. SEM rośnie wraz ze wzrostem temperatury i stopnia naładowania ogniwa. Wielkość tę wyrażamy w woltach [V].

$$SEM = - \frac{\Delta G}{q} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (2)$$

gdzie:

SEM – siła elektromotoryczna ogniwa [V]

ΔG – zmiana entalpii swobodnej sumarycznej reakcji przebiegającej w akumulatorze

q – ładunek przenoszony przez akumulator

n – liczba elektronów

- Moc ogniwa wyrażona w watach [W] określa pracę wykonaną w funkcji czasu przez układ fizyczny

$$P = I \cdot E \quad (3)$$

gdzie:

I – natężenie prądu [A]

E – napięcie ogniwa [V]

- Energia ogniwa [W] jest wielkością fizyczną będącą iloczynem pojemności i siły elektromotorycznej ogniwa, gdy SEM jest stałe. Ilość zgromadzonej energii można opisać równaniem

$$W = \frac{F \cdot m}{3600 \cdot M} \cdot \int_{\Delta x} E dx \quad (4)$$

gdzie:

F – stała Faradaya (96500 C/mol)

m – masa materiału elektrodowego [g]

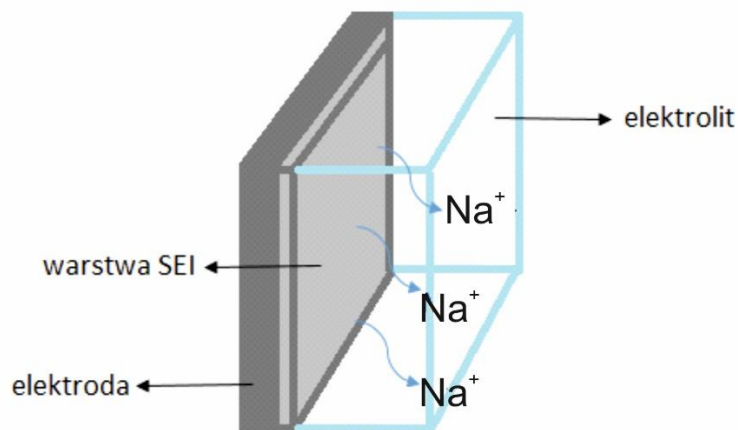
M – masa molowa materiału elektrodowego [g/mol]

E – napięcie ogniwa [V]

- Czas życia baterii określa liczbę cykli pracy danego ogniwa, które odzwierciedlają jego trwałość i odwracalność. Jeden cykl stanowi proces całkowitego rozładowania naładowanej baterii oraz jej ponowne ładowanie.

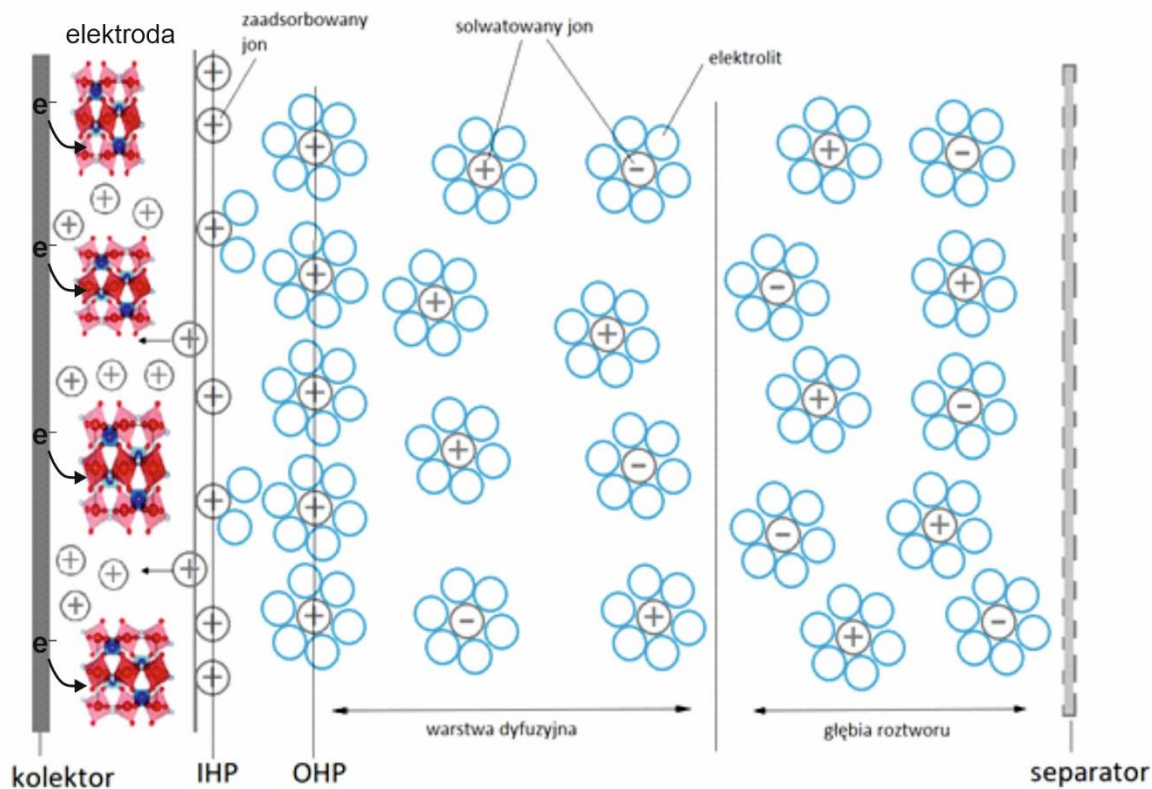
1.3. Procesy przebiegające podczas pracy baterii

Stałe elektrody są w bezpośrednim kontakcie z ciekłym elektrolitem, co skutkuje ich niestabilnością termodynamiczną. W ogniwach, w trakcie ich pracy, tworzy się cienka warstwa pasywacyjna na powierzchni elektrody w określonym zakresie potencjałów. Składa się ona z tlenków, wodorotlenków metali i węglanów stanowiąc tym samym warstwę izolacyjną chemicznie. Gdy elektroda styka się z roztworem, wówczas jego komponenty mogą ulec redukcji na jej powierzchni do nierozpuszczalnych soli. Proces ten jest wynikiem różnic potencjałów. Natomiast przewodnictwo elektryczne jest możliwe ze względu na migrację jonów przez warstwę tego materiału (**Rysunek 3**). Warstwa ta może być przewodząca anionowo lub kationowo. W czasie cyklicznej pracy baterii może dochodzić do powstawania dendrytów na powierzchni elektrody, co jest zjawiskiem niepożądanym, wpływającym negatywnie na wydajność pracy ogniwa.



Rysunek 3. Warstwa SEI na anodzie

Aby zrozumieć procesy elektrochemiczne zachodzące w ogniwie należy przyrzeć się zjawiskom zachodzącym w warstwie elektrodowej oraz na granicach międzyfazowych, a także poznać rozkład ładunku w tych obszarach. Najbardziej zbliżonym modelem opisującym strukturę elektryczną tego obszaru jest model podwójnej warstwy elektrycznej, którego schemat przedstawiono na **Rysunku 4**.

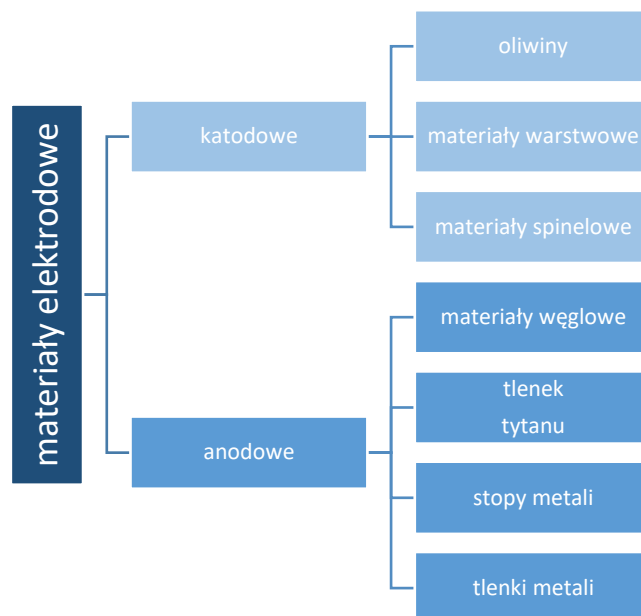


Rysunek 4. Model podwójnej warstwy elektrycznej na katodzie w ogniwie sodowym

O rozkładzie ładunków w podwójnej warstwie elektrycznej decyduje przewodnictwo elektryczne ośrodków, a dokładniej rodzaj, ruchliwość i stężenie ładunków elektrycznych. Podwójna warstwa elektryczna powstaje na skutek orientacji cząsteczek dipolowych, adsorpcji jonów i przechodzenia naładowanych cząstek między elektrodą a roztworem elektrolitu. Jony zbliżają się do powierzchni elektrody, która jest pokryta warstwą dipolowych cząsteczek rozpuszczalnika na odległość narzuconą przez ich warstwę solwatacyjną. Ponadto część jonów po desolwatacji może zostać związana na powierzchni elektrody w wyniku oddziaływań van der Waalsa lub chemicznych. Przez środki desolwatowanych oraz zaadsorbowanych jonów przechodzi wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza. Natomiast płaszczyzna, która przechodzi przez środki ciężkości solwatowanych jonów nazywana jest zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza. Część jonów w wyniku ruchów molekularno-kinetycznych tworzy dyfuzyjną część warstwy, która przenika w głąb roztworu.

1.4. Przegląd materiałów elektrodowych w bateriach litowych i sodowych

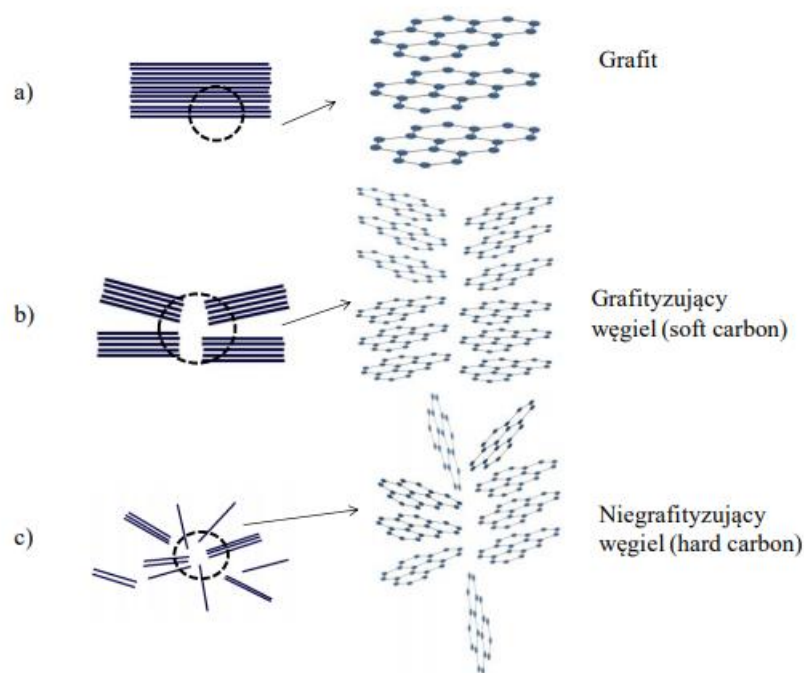
Materiały elektrodowe dzielimy na materiały katodowe i anodowe. Do najbardziej popularnych materiałów katodowych należą materiały warstwowe, materiały spinelowe i oliwiny. Jako materiały anodowe stosuje się materiały węglowe, tlenki tytanu, stopy metali i tlenki metali. Szczegółowy opis zastosowania związków należących do wymienionych grup w bateriach sodowych i litowych znajduje się w kolejnych podrozdziałach. Na **Rysunku 5** przedstawiono graf obrazujący podział materiałów elektrodowych wraz z przykładami grup związków wykorzystywanych w bateriach alkalicznych.



Rysunek 5. Podział materiałów elektrodowych

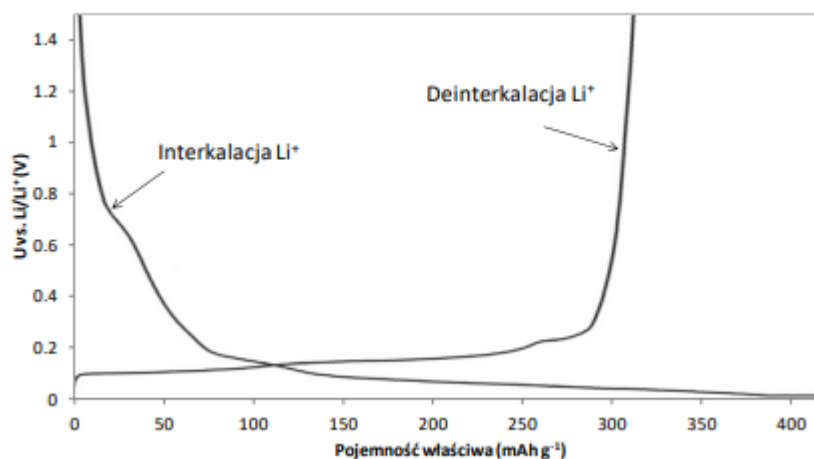
1.4.1. Materiały anodowe w ogniwach litowo-jonowych

Rozwój badań nad ogniwami litowo-jonowymi i sodowo-jonowymi w dużej mierze zależy od optymalizacji materiału anodowego. Pierwszym materiałem anodowym w bateriach litowych był metaliczny lit, który charakteryzuje się wysoką pojemnością właściwą wynoszącą 3860 mAh/g. Niestety jego użycie ograniczają takie czynniki jak: zagrożenie zwarcie między elektrodami na skutek powstawania dendrytów na powierzchni materiału, niska temperatura topnienia litu oraz bardzo wysoka reaktywność wobec elektrolitu podstawowego. Rewolucją było zatem wprowadzenie materiałów węglowych jako anody. Materiały węglowe w zależności od ich struktury krystalicznej wykazują różne właściwości elektrochemiczne. Możemy wyróżnić dwa rodzaje materiałów węglowych stosowanych komercyjnie: grafit naturalny i węglowe materiały syntetyczne. Te drugie to wysoce uporządkowane struktury, które dzielą się na węgle grafityzujące (soft carbon) i niegrafityzujące (hard carbon) (**Rysunek 6**). Węgle grafityzujące otrzymuje się w wyniku pirolizy ciekłych surowców, a węgle niegrafityzujące w wyniku pirolizy surowców w formie stałej. Stopień uporządkowania wpływa na parametry elektrochemiczne baterii. Bardziej uporządkowaną strukturę wykazują węgle grafityzujące [8].



Rysunek 6. Schemat ilustrujący zróżnicowanie nieuporządkowania struktury różnych materiałów węglowych (reprodukowany z odnośnika [8] za zgodą Elsevier)

Grafit charakteryzuje się niskim kosztem produkcji i zapewnia bezpieczeństwo pracy baterii. Jego wadą jest stosunkowo niska teoretyczna pojemność w porównaniu z innymi materiałami anodowymi (372 mAh/g). Warto nadmienić, iż jest też antytetyczny z węglanem propylenu (PC), powszechnie wykorzystywanym rozpuszczalnikiem dla soli jonów sodu i potasu. Konieczne jest zatem stosowanie innych rozpuszczalników do elektrolitu. Grafit uzyskuje wyższe pojemności elektrochemiczne przy niskich potencjałach. Wpływa na to jego płaska struktura krystaliczna i zdolność do akumulowania jonów litu przy potencjale niższym niż 0,5 V względem półogniwa Li/Li^+ . Od 1991 roku stał się on powszechnie stosowanym materiałem anodowym w komercyjnych ogniwach SONY [8]. Zmiany potencjału elektrody podczas procesów interkalacji/deinterkalacji Li^+ w graficie zostały przedstawione na **Rysunku 7**.



Rysunek 7. Zmiany potencjału elektrody podczas procesów interkalacji/deinterkalacji Li^+ w graficie (reprodukowany z odnośnika [8] za zgodą Elsevier)

Tworzenie warstwy SEI na powierzchni elektrod prowadzi do obniżenia pojemności ogniwa. Podjęto zatem wiele prób zmniejszenia wpływu tego efektu na pracę baterii. Jedną z nich polegała na zastosowaniu AgPF_6 , jako dodatku do elektrolitu, co spowodowało zwiększenie pojemności ogniwa, przy jednoczesnym zmniejszeniu polaryzacji elektrody oraz zapewniło lepszą odwracalność przy niższych temperaturach. Ze względu na elektrochemiczną redukcję AgPF_6 do srebra osadzającego się na graficie dochodzi do spadku rezystancji granicy faz elektroda/elektrolit (SEI – solid/electrolyte interface) oraz polepszenia kinetyki interkalacji/deinterkalacji Li^+ [9]. Inne modyfikacje polegały na utlenianiu powierzchni grafitu [10], pokrywaniu nieorganicznymi materiałami lub cząsteczkami [11,12,13] (niklem, srebrem, tlenkiem manganu (II)), a także domieszkowaniu związkami organicznymi, np. polianiliną [14].

Obiecującym materiałem anodowym zarówno dla baterii litowych jak i sodowych jest grafen. W badaniach stosowano grafen w postaci arkuszy, gąbki grafenowej, nanopłatków grafenowych, zredukowanego tlenku grafenu, kompozytów grafenu z nanorurkami węglowymi lub z innymi materiałami elektrodowymi [15]. Materiał ten wykazuje doskonałe zdolności transportu ładunków. Cechuje go również duża powierzchnia, stabilność termiczna i mechaniczna. Stosowany jest on powszechnie, jako składnik do komercyjalnych materiałów kompozytowych.

J. Zhu i współpracownicy badali możliwość stosowania kompozytu Sn-Co-GNS jako materiału anodowego w bateriach litowych i uzyskali oni przy gęstości prądu 1000 mA/g pojemność 726 mAh/g oraz 483 mAh/g dla prądu o gęstości 800 mA/g [16].

Zastosowanie krzemu jako dodatku spowodowało wzrost pojemności teoretycznej anody do 4000 mAh/g [17]. Zadawalające wyniki ze względu na stabilność pojemności podczas ładowania/rozładowania ogniwa odnotowano dla kompozytów krzemu i arkuszy grafenowych [18].

W przypadku baterii litowych alternatywą dla anod węglowych jest litowany tlenek tytanu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Do jego zalet można zaliczyć doskonałą stabilność, niski koszt syntezy, nietoksyczność, długi czas życia ogniwa. Ponadto interkalacja jonów litu zachodzi przy potencjale wyższym w porównaniu do grafitu, co niweluje niepożądane tworzenie się dendrytów. Wykazuje on jednak niską pojemność właściwą (175 mAh/g), niskie napięcie pracy i niskie przewodnictwo [19]. W celu poprawy parametrów elektrochemicznych tego materiału modyfikuje się go poprzez pokrywanie węglem [20-25], grafenem [26-27], nanowłóknami [28] lub nanorurkami węglowymi [29,30]. Ten ostatni sposób zapewnił doskonałą stabilność pracy nawet do 1000 cykli [29]. Lepsze parametry pracy litowanego tlenku tytanu uzyskano również w wyniku domieszkowania go kationami oraz anionami w miejsce litu, tytanu oraz tlenu. Odpowiednio spośród anionów należy wymienić domieszkowanie Br^- i F^- , a jako kationy w strukturę $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ wprowadzono m.in. Na^+ , K^+ [31], Mg^{2+} [32,33], Zn^{2+} [34], Ni^{2+} [35], V^{5+} [36].

Jako anody w jonowych bateriach litowych stosuje się także elektrochemiczne stopy litu z metalami np. III, IV i V grupy układu okresowego. Pierwsza tego typu komercyjna anoda to stop ołowiu, kadmu oraz indu. Przy wyborze pierwiastka w takim materiale elektrodowym kierowano się niskim kosztem, dostępnością i bezpieczeństwem dla środowiska.

W **Tabeli 1** porównano metale zdolne do tworzenia elektrochemicznych stopów z litem [37,38,39]. Ich zastosowanie ogranicza jednak zwiększająca się objętość podczas pracy baterii, a w konsekwencji pękanie materiału elektrodowego i utrata kontaktu elektrycznego.

Tabela 1 Wybrane metale zdolne do tworzenia elektrochemicznych stopów metal-lit [8].

Pierwiastek	Stop	Teoretyczna pojemność właściwa [mAh/g]
Sn	Li _{4,4} Sn	993
Pb	Li _{4,4} Pb	569
Al.	LiAl	993
Au	Li ₂ Au ₃	90
Zn	LiZn	410
Sb	Li ₃ Sb	660
Mg	LiMg	3350

W literaturze znajduje się ponadto szereg badań nad kompozytami litu z krzemem, cyną, glinem oraz fosforem, które również znalazły zastosowanie jako materiały anodowe w bateriach litowych. Warto zauważyć, że zapewniają one stabilną pracę baterii przez wiele cykli i charakteryzują się wysoką pojemnością teoretyczną [8].

W ogniwach jonowych, jako anody wykorzystuje się również tlenki metali. Szczególnie atrakcyjny wydaje się być tlenek tytanu TiO₂. Jego działanie opiera się na reakcji insercji/ekstrakcji jonów litu w sieci tlenku według równania 1:



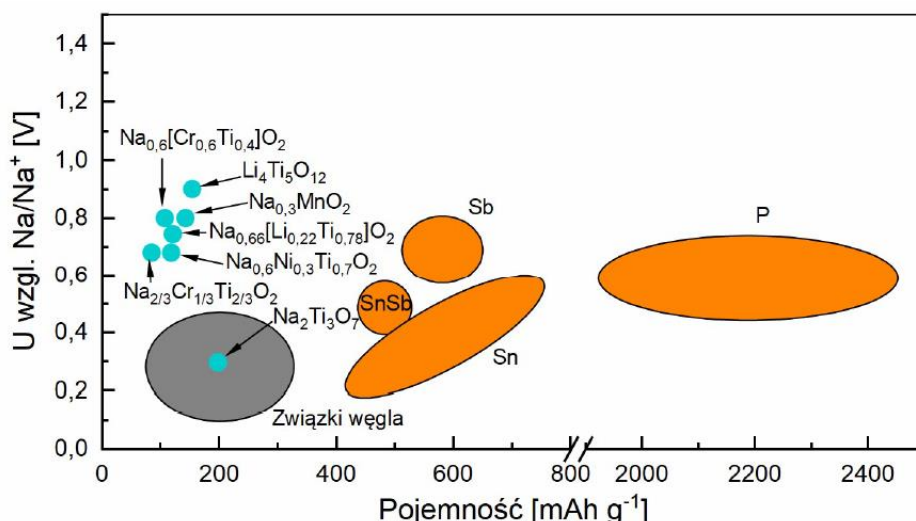
Charakteryzuje się on dużą stabilnością podczas pracy ogniwa i niewielką zmianą objętości w procesie ładowania/rozładowania w graniach 4%. Teoretyczna pojemność dla opisywanego materiału anodowego wynosi 335 mAh/g [40]. Materiałem anodowym mogą być także tlenki metali przejściowych. Do ich wad należy zaliczyć niestabilną warstwę SEI i dużą zmianę objętości materiału podczas pracy ogniwa. Najpowszechniej badane pod kątem materiałów anodowych tlenki metali przejściowych to NiO, CoO, Co₃O₄, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO [41]. W **Tabeli 2** zestawiono pojemności wybranych materiałów anodowych dla jonowych baterii alkalicznych.

Tabela 2 Zestawienie przykładowych materiałów anodowych w bateriach litowych i ich pojemności właściwe przy gęstości prądu 0,1 C.

Rodzaj materiału anodowego w bateriach litowych	Pojemność właściwa [mAh/g]	Ref.
Li	3860	8
Grafit	372	8
Sn -Co -GNS	726	17
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	175	19
stopy metali np. Li _{4,4} Si	4198	33
TiO ₂	335	40

1.4.2. Materiały anodowe w ogniach sodowo-jonowych

W przypadku baterii sodowo-jonowych zastosowanie grafitu, jako anody nie przynosi dobrych wyników, ponieważ wykazuje on mniejszą aktywność ze względu na niedopasowanie odległości międzywarstwowych do większego promienia kationu sodu. W ogniach tych ponadto nie można stosować sodu, jako materiału anodowego, gdyż tworzy on w temperaturze pokojowej niestabilną warstwę pasywacyjną przy zastosowaniu większości elektrolitów. Narastanie dendrytów, przebicie separatora i niespodziewany wzrost temperatury może doprowadzić do eksplozji takiego ogniwa. Poszukuje się zatem innych materiałów mogących spełniać rolę anody w bateriach sodowo-jonowych. Zestawienie parametrów elektrochemicznych materiałów anodowych stosowanych w bateriach sodowych przedstawiono na **Rysunku 8**.



Rysunek 8. Zestawienie parametrów elektrochemicznych materiałów anodowych w ogniwach sodowo-jonowych (reprodukowany z odnośnika [42] za zgodą Elsevier)

Doeff i współpracownicy badali związki węglowe takie jak koks, węgiel, ropa naftowa i grafit. Najwyższą pojemność, wynoszącą 85 mAh/g, odnotowano dla koksu NaC_{30} [42]. Innym materiałem węglowym o stosunkowo dobrych parametrach elektrochemicznych jest amorficzna czerń węglowa zwana również sadzą techniczną (carbon black) uzyskana podczas pirolizy z żywicy polimerowej, który wykazuje pojemność 285 mAh/g [43]. Spośród materiałów węglowych najwyższą pojemność (więcej niż 300 mAh/g) osiąga „hard carbon” zwany twardym węglem należący do nieuporządkowanych lub inaczej niegrafityzowanych materiałów węglowych, jednakże nie jest znany w pełni mechanizm magazynowania Na w jego strukturze [44].

W bateriach sodowych, jako anody stosuje się także tlenki tytanu. Aby podwyższyć ich niskie przewodnictwo elektronowe, takie materiały pokrywa się węglem lub syntezuje struktury o rozmiarach nanometrów. Wu i współpracownicy uzyskali dwufazowy kompozyt anatazu TiO_{2-y} i rutyli TiO_{2-y} , o znacznie wyższym przewodnictwie niż przewodnictwo jednofazowego TiO_2 . Kompozyt ten wykazał pojemność 134 mAh/g i wydajność 95% po 4500 cyklach [45]. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ jest również ciekawym materiałem elektrodowym ze względu na niski potencjał redoks układu ($\sim 0,3\text{V}$ vs. Na/Na^+), jednak jego pojemność jest uzależniona od rozmiaru cząstek. Nanodrutki $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ z dodatkiem nanorurek osiągają pojemność odwracalną przy 0,1 C równą 188 mAh/g [46].

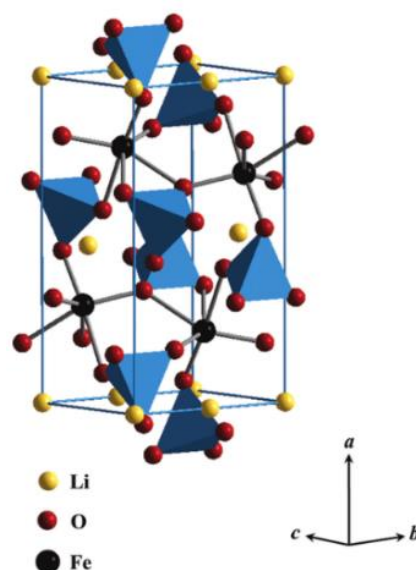
Anodami w ogniwach sodowo-jonowych mogą być także stopy metali. Cechuje je wysoka pojemność oraz niski potencjał. Po raz pierwszy ogniwa sodowe z anodą Sn zbadał Komab i współpracownicy [47]. Osiągnęli oni pojemność wynoszącą 500 mAh/g. Ziarna cyny mogą zwiększać swoją objętość bez defektów nawet o 400%.

Badaniom poddano także kompozyt cyny i nanorurek węglowych, który wykazał pojemność 828 mAh/g [48]. Ponadto, cykliczność pracy ogniwa z elektrodą Sn poprawiono poprzez dodanie węglanu fluoroetylenu (FEC) do elektrolitu podstawowego [49].

1.4.3. Materiały katodowe w ogniwach litowo-jonowych

Istotnym elementem budującym ogniwo jest także materiał katodowy. Poszukuje się substancji, które w swojej budowie będą zawierały atom bądź jon zdolny do łatwego utlenienia/redukcji, dzięki czemu ogniwo osiągnie wysokie napięcie pracy. Ponadto muszą one charakteryzować się dużą powierzchnią właściwą w celu ułatwienia transportu elektronów i jonów w głąb materiału. By dany materiał mógł być zastosowany komercyjnie musi być tani w produkcji, a także bezpieczny oraz nietoksyczny dla środowiska. Intensywne poszukiwania idealnego materiału katodowego zaowocowały powstaniem szerokiej gamy materiałów elektrodowych stosowanych, jako katody [50]. Należą do nich oliwiny, spinele, czyli tlenki typu M_3O_4 , czy tlenki warstwowe.

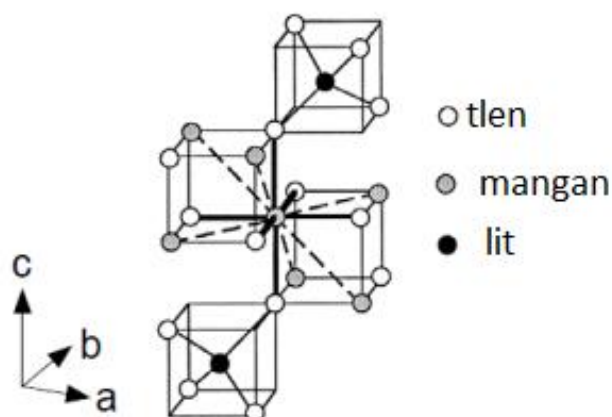
Do oliwinów należą związki opisane wzorem ogólnym $LiMeXO_4$, np. $LiMnPO_4$, $LiNiPO_4$, $LiCoPO_4$ [51]. Najpowszechniejszym przedstawicielem oliwinów, stosowanych, jako katody w bateriach litowych, jest fosforan litowo-żelazowy $LiFePO_4$ [52]. Na **Rysunku 9** przedstawiono jego strukturę tryfilitu, która składa się z oktaedrów LiO_6 , oktaedrów FeO_6 i tetraedrów PO_4 . Jego pojemność teoretyczna wynosi 170 mAh/g.



Rysunek 9. Schemat struktury oliwinu $LiFePO_4$ (reprodukowany z odnośnika [53] za zgodą MDPI)

LiFePO₄ cechuje wysoka stabilność chemiczna względem stosowanych elektrolitów w ogniwach litowych oraz dość wysoki potencjał redox. Jest tani w syntezie i przyjazny środowisku. Ze względu jednakże na niskie przewodnictwo elektronowe oraz znacznie ograniczoną szybkość dyfuzji jonów, materiał ten stał się mało atrakcyjny dla celów komercyjnych. [8,52]. W związku z tym podjęto próby zmiany jego syntezy i modyfikacji powierzchni w celu poprawy parametrów elektrochemicznych pracy ogniw. Zmieniono sposób syntezy w kierunku otrzymania materiału o mniejszych rozmiarach cząstek. Ponadto pokrywano powierzchnię powłoką węglową [54], domieszkowano fluorem, niklem, magnezem lub syntezowano kompozyty z grafenem [51,53,55-59]. Zastosowanie powłoki węglowej pozwoliło na uzyskanie materiału o pojemności ok. 160 mAh/g, a dla kompozytu z grafenem, 170 mAh/g dla prądu 0,5 C [54,61].

Litowanie tlenków manganowych bądź ogrzewanie tlenków manganowych w obecności litu prowadzi do otrzymania materiałów o strukturze spinelowej opisywanej, jako Li-Mn-O. Obecnie kładzie się duży nacisk na to, by przemysł był przyjazny środowisku. Z tego względu, spinela cieszą się dużym zainteresowaniem. Są tanim, o niskiej toksyczności i szkodliwości dla ekosystemów materiałem elektrodowym. Najpowszechniej bada się LiMn₂O₄ o strukturze sześciątów, przedstawionej na **Rysunku 10**, zapewniającej transport większej liczby jonów litu ze względu na wielkość komórki elementarnej [62]. Jego pojemność teoretyczna wynosi 148 mAh/g.



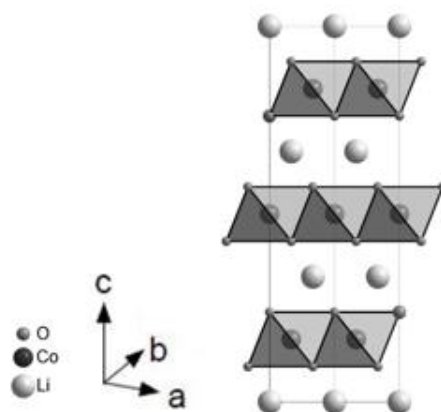
Rysunek 10. Schemat struktury LiMn₂O₄ (reprodukowany z odnośnika [53] za MDPI)

Mimo opisanych zalet, zastosowanie tego materiału komercyjnie jest niemożliwe z uwagi na nieodwracalne straty pojemności wynikające z utraty jonów Mn³⁺ w rozpuszczalnikach niepolarnych stosowanych, jako składnik elektrolitu.

W czasie pracy takiego ogniwa przy niskich wartościach potencjału dochodzi do reakcji dysproporcjonowania z wytworzeniem jonów Mn (IV) i Mn(II).

Na katodzie dochodzi do redukcji jonów manganu do formy metalicznej, co wpływa na ograniczenie transportu jonów litu. Podjęto, zatem próby modyfikacji powyżej opisanego materiału w celu uzyskania lepszych parametrów elektrochemicznych pracy danego ogniwa. Zaproponowano sposób syntezy LiMn_2O_4 pozwalający otrzymać cząstki w postaci nanokryształów, co nieznacznie poprawiło pojemność ogniwa [52,63]. Materiał ten domieszkowano także dwutlenkiem ceru, tlenkiem glinu lub tlenkiem wanadu (V) [64]. Domieszkowanie V_2O_5 korzystnie wpłynęło na stabilność katody i uzyskanie pojemności 75 mAh/g dla prądu 2 C po 200 cyklach ładowania/rozładowania przy wartości pojemności dla elektrody niemodyfikowanej wynoszącej zaledwie 35 mAh/g [65]. Poprawienie stabilności zapewniły nowe kompozyty z grafenem pokryte powłoką tlenku cynku [66].

Pierwsze badania materiałów warstwowych skupiły się na tlenku molibdenu (VI) oraz tlenku wanadu (V). Nie wykorzystano ich komercyjnie z racji na znaczne uzależnienie szybkości interkalacji od temperatury. Natomiast najpowszechniejszym i używanym komercyjnie przedstawicielem materiałów warstwowych jest litowany tlenek kobaltu [8,52,67]. Ten materiał wykazuje wysoką gęstość prądu, stabilność pracy podczas ładowania/rozładowania oraz zapewnia długi czas życia baterii. Niestety charakteryzuje się stosunkowo niską pojemnością praktyczną wynoszącą zaledwie 140 mAh/g (pojemność teoretyczna 274 mAh/g). Wynika to z tego, iż proces interkalacji/deinterkalacji nie jest całkowicie odwracalny oraz z faktu, że podczas pracy ogniwa materiał ulega rozpuszczeniu. Ponadto zmniejsza się powierzchnia aktywna takiej katody na skutek pokrywania się warstwą nieaktywnego CoO_2 . Związek ten jest toksyczny, a jego synteza kosztowna [68,69]. Na **Rysunku 11** przedstawiono schemat struktury tej grupy związków.



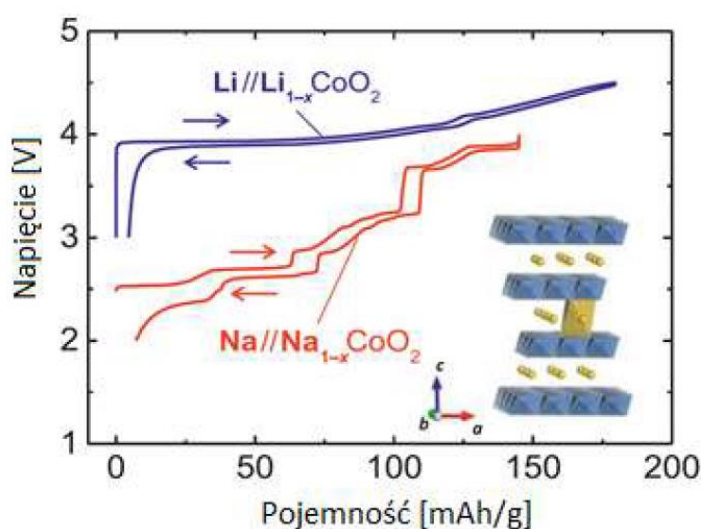
Rysunek 11. Schemat struktury LiCoO_2 (reprodukowany z odnośnika [70] za zgodą Dove Press Ltd)

W celu poprawy parametrów elektrochemicznych zaproponowano domieszkowanie takiego materiału elektrodowego kationami. W literaturze opisano próby domieszkowania go kationami glinu, magnezu, miedzi, żelaza czy niklu [71-74]. Reddy i współpracownicy opracowali metodę domieszkowania LiCoO_2 kationami magnezu. Otrzymano układy LiMgCoO_2 o różnej stechiometrii Mg/Co. Wartości pojemności były jednak zbliżone do pojemności elektrody niedomieszkowanej [75]. Interesujące są także badania, w których powierzchnię elektrody domieszkuje się tlenkami. Modyfikacja materiału elektrodowego za pomocą pokrycia go tlenkiem glinu skutkowałą poprawą żywotności ogniwa oraz zabezpieczyła przed rozpuszczeniem materiału w elektrolicie [71]. Podjęto także próby pokrywania wyżej opisanego materiału katodowego materiałem węglowym [63].

Interesującym materiałem z tej grupy materiałów katodowych jest litowany tlenek niklu LiNiO_2 o pojemności teoretycznej 170 mAh/g. Na jego korzyść, w aspekcie zastosowania komercyjnego, wpływa fakt, iż jest tańszy w syntezie oraz mniej toksyczny w porównaniu do litowanego tlenku kobaltu. Jednak podczas jego tworzenia dochodzi do mieszania się kationów na skutek redukcji jonów niklu (IV) do jonów niklu (II), które migrują na miejsca jonów litu o zbliżonym rozmiarze. Nieuporządkowanie to wpływa na parametry elektrochemiczne ogniwa. Możliwa jest także reakcja egzotermiczna z elektrolitem wywołana dużym stopniem deinterkalacji litu [76]. Dobre wyniki elektrochemiczne dało wymieszanie ze sobą tlenków niklu i kobaltu i otrzymanie związków $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ o różnej stechiometrii Ni/Co [77]. Materiały te osiągnęły odwracalną pojemność 213,8 mAh/g przy 0.1 C.

1.4.4. Materiały katodowe w ogniwach sodowo-jonowych

Jedną z grup materiałów badanych pod kątem katod w bateriach sodowo-jonowych są tlenki warstwowe Na_xCoO_2 . Na **Rysunku 12** pokazano przebieg krzywych ładowania/rozładowania materiałów Na_xCoO_2 i LiCoO_2 . Schodkowy przebieg krzywej ładowania/rozładowania w bateriach sodowych zniechęcił do prac nad Na_xCoO_2 [78,79]. Głównie wzbudza on jednak zainteresowanie ze względu na właściwości elektryczne tj. wysoką wartość siły termoelektrycznej oraz przewodnictwo elektryczne typu metalicznego tego materiału.



Rysunek 12. Krzywe ładowania/rozładowania dla pierwszego cyklu dla ogniw $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ i $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_2$ (reprodukowany z odnośnika [80] za zgodą Springer)

Badano również baterie z katodą Na_xMnO_2 , które osiągają pojemność do 180 mAh/g [81]. Ogniwa sodowe z NaFeO_2 osiągają napięcie pracy 3,1 V i pojemność 80 mAh/g. Litowy odpowiednik tego materiału jest natomiast nieaktywny elektrochemicznie [82].

Związki polianionowe również stanowią liczną grupę materiałów stosowanych, jako katody w bateriach sodowo-jonowych. Ich struktura zapewnia łatwość dyfuzji kationów sodu w głąb materiału katodowego. Charakteryzują się one także wysoką stabilnością termiczną i chemiczną. Często w celu poprawienia ich przewodnictwa stosuje się dodatki węglowe. W porównaniu do tlenków warstwowych osiągają one wyższe napięcie pracy, lecz niższą pojemność teoretyczną. Szczególną uwagę zwraca NaFePO_4 . Krystalizuje w dwóch odmianach „maricite” i polimorficzny oliwin. Ta pierwsza jest aktywna elektrochemicznie, jeżeli ziarna materiału mają rozmiar nanometrów,

i osiąga pojemność ok. 140 mAh/g [83]. Bardzo wysoką, jak na materiały polianionowe, pojemność teoretyczną wynoszącą ok. 270 mAh/g wykazują ortokrzemiany Na_2MSiO_4 (M = Fe, Mn, Co and Ni) [84]. Syntezuje się również materiały zawierające dwa różne polianiony, np. $\text{Na}_3\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [85]. Ponadto w ogniwach sodowych stosowano analogi błękitu pruskiego. Katoda zbudowana z $\text{Na}_{1.59}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ uzyskała pojemność 130 mAh/g [86]. W **Tabeli 3** zestawiono wartości praktycznej (eksperymentalnie uzyskanej) pojemności właściwej przykładowych materiałów katodowych stosowanych zarówno w bateriach litowych, jak i sodowych.

Tabela 3 Zestawienie przykładowych materiałów katodowych w bateriach litowo-jonowych i sodowo-jonowych

Materiały katodowe w bateriach litowych	Pojemność właściwa [mAh/g]	Ref.	Materiały katodowe w bateriach sodowych	Pojemność właściwa [mAh/g]	Ref.
LiFePO₄	170	52	Na_xMnO₂	180	80
LiFePO₄/C	160	54	NaFeO₂	80	81
LiFePO₄/rGO	170	61	Na₂MSiO₄	270	83
LiCoO₂	140	68	NaFePO₄	140	82
LiNiO₂	170	76	Na_{1.59}Fe[Fe(CN)₆]_{0.95}Fe_{0.05}	130	85

1.5. Elektrolit podstawowy

Elektrolit podstawowy zapewnia przewodnictwo jonowe podczas pracy baterii. W bateriach litowych i sodowych stosuje się elektrolity występujące w formie stałej lub ciekłej. Najczęściej stosuje się mieszaniny soli litu lub sodu i rozpuszczalników organicznych. Głównym zadaniem elektrolitu jest zapewnienie migracji jonom litu albo sodu. W związku z powyższym musi on wykazywać wysoką stałą dielektryczną i małą lepkość. Musi pracować w szerokim zakresie temperatur i nawet w niskich temperaturach wykazywać wysokie przewodnictwo jonowe. Wymaga się, aby elektrolit dobrze zwilżał powierzchnie elektrod i separatora. Ponadto musi być przyjazny środowisku, tani w produkcji i obojętny chemicznie wobec elektrod i separatora, a tym samym bezpieczny w użytkowaniu. Istotne jest też, by stosunkowo szybko tworzył warstwę pasywacyjną SEI [87].

Przewodnictwo jonowe elektrolitu opisuje następujący wzór [88]:

$$\kappa = Fcn_e\alpha(u_+ + u_-) \quad (5)$$

gdzie:

F - stała Faradaya

c - stężenie elektrolitu

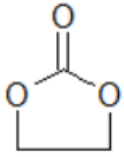
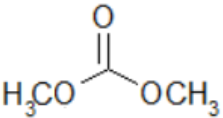
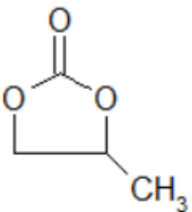
n_e – wartościowość elektrochemiczna $n_e = \nu_+z_+ = \nu_-|z_-|$

α – stopień dysocjacji

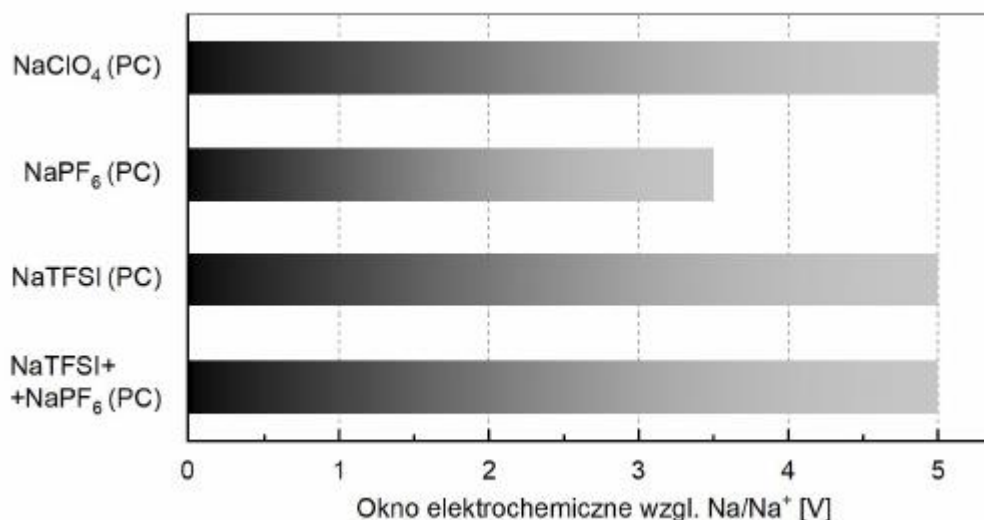
$u_+ + u_-$ - ruchliwość jonów.

W związku z szerokim wachlarzem wymagań elektrolity stanowią często mieszaninę kilku rozpuszczalników i odpowiedniej soli, gdyż żaden z rozpuszczalników stosowanych pojedynczo nie zapewniłby wyżej wymienionych cech [89]. W **Tabeli 4** zestawiono przykładowe rozpuszczalniki stosowane w elektrolitach baterii jonowych.

Tabela 4 Zestawienie właściwości rozpuszczalników stosowanych w elektrolitach baterii jonowych (reprodukowany z odnośnika [88] za zgodą ACS Publications)

Rozpuszczalnik	Wzór	Temp. wrzenia [°C]	Stała dielektryczna w 25°C	Lepkość [cP] w 25°C	Gęstość [g/cm ³]
EC 1,3 -dioksolan -2 -on		248	89,6	1,85 (40°C)	1,322
DMC węglan dimetylu		90,1	3,1	2,4	1,07
DME eter dimetylowy	$H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$	84	7,2	0,455	0,859
PC poliwęglan		241	64,4	2,53	1,19

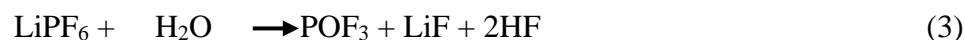
Węglany cykliczne, w tym węglan etylenu, charakteryzują się wysoką wartością stałej dielektrycznej. Wpływa to na poprawę rozpuszczalności soli zarówno litowych, jak i sodowych. Rozpuszczalniki te wykazują jednak dużą lepkość, co utrudnia transport jonów. Z kolei węglany liniowe, np. DMC charakteryzują się znacznie niższą lepkością ze względu na liniową strukturę zapewniającą swobodną migrację cząsteczek/jonów. Bardzo często stosuje się mieszaniny rozpuszczalników węglanów cyklicznych i węglanów liniowych do elektrolitów podstawowych baterii sodowo-jonowych uzyskując układy zapewniające odpowiednio wysoką stałą dielektryczną i niską lepkość. Najczęściej stosowaną solą w elektrolitach baterii litowo-jonowych jest LiPF₆. W ogniwach sodowych wykorzystuje się NaClO₄ lub NaPF₆, które wykazują zakres pracy (okno elektrochemiczne) od 0 do 5 V względem układu redoks Na/Na⁺ wystarczający dla większości materiałów katodowych [90]. Na **Rysunku 13** przedstawiono zakres pracy czterech najbardziej popularnych elektrolitów w bateriach sodowo-jonowych.



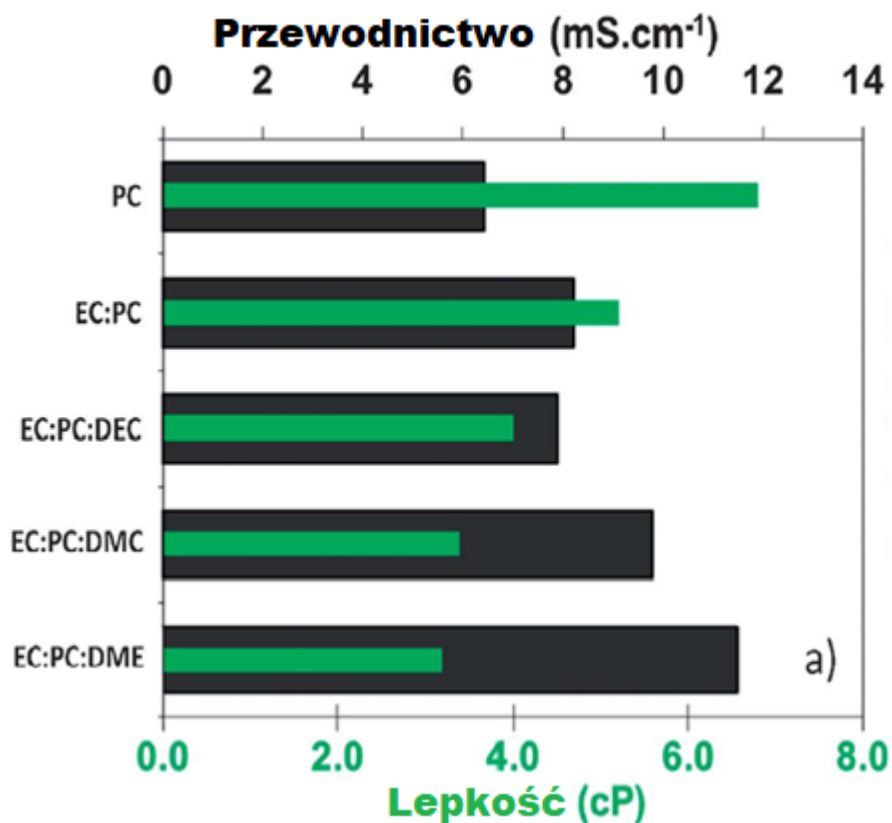
Rysunek 13. Okno elektrochemiczne dla wybranych elektrolitów w bateriach sodowo-jonowych (reprodukowany z odnośnika [90] za zgodą Royal Society of Chemistry.)

Rozwój technologii baterii sodowych wymaga utworzenia prawidłowej warstwy SEI. Jeżeli solą elektrolitu jest NaClO₄ to SEI zawiera Na₂ClO₃. W przypadku elektrolitu z solą NaPF₆ warstwa ta zawiera NaF. Przy tworzeniu warstwy SEI o pożądanych właściwościach pomocne są dodatki np. węgiel fluorocetylenowy (FEC). Tworzy on powłokę pasywacyjną na anodzie metalicznej i węglowej, co stabilizuje elektrodę i chroni przed reakcją z rozpuszczalnikiem i przekłada się na zwiększenie stabilności w trakcie ładowania/rozładowania ogniwa [91].

LiPF₆ jest z kolei niestabilny termicznie. Ulega rozkładowi na LiF oraz POF₃, co przedstawiają równania [92].



Na **Rysunku 14** przedstawiono wartości przewodnictwa i lepkości dla roztworów elektrolitów zawierających 1M NaClO₄ w mieszaninach różnych rozpuszczalników.



Rysunek 14. Zależność przewodnictwa i lepkości dla roztworu 1 M NaClO₄ w mieszaninach różnych elektrolitów (reprodukowany z odnośnika [92] za zgodą Royal Society of Chemistry)

W pierwszych badaniach nad ogniwami sodowo-jonowymi stosowano elektrolity oparte na PC i mieszaninach EC:DMC, EC:PC i EC:DEC, a także polimerowe elektrolity oparte na PEO. Maksymalne przewodnictwo nadchloranu sodu w PC rejestrowano w przypadku roztworu o stężeniu ok. 1 M i wynosiło ono 6,2 mS/cm [93,94].

1.6. Separatory

Separatory odpowiadają za niedopuszczenie do zetknięcia się anody z katodą i tym samym zapobiegają ich zwarceniu. Dobranie odpowiedniego separatora jest istotne, gdyż musi on umożliwiać przepływ jonów pomiędzy elektrodami, wykazywać odporność mechaniczną, a jego powierzchnia musi być łatwo zwilżalna przez elektrolit i mieć jednakową grubość [95,96].

Stosowane obecnie separatory można sklasyfikować w dwóch grupach: separatory nieorganiczne i polimerowe. Rolę separatora w bateriach spełniają mikroporowate włókna, papier, mikroporowate folie polimerowe, polimery celulozowe, a nawet materiały nieorganiczne, np. wełna szklana. Separator dobiera się w oparciu o stosowany elektrolit. Separatory polimerowe stosuje się w bateriach z elektrolitem w rozpuszczalniku organicznym, natomiast separatory nieorganiczne z elektrolitem rozpuszczonym w rozpuszczalniku nieorganicznym. Dostępne są obecnie substancje stałe żelowe, które pracują jednocześnie, jako separator i elektrolit.

Do produkcji baterii litowo-jonowych i sodowo-jonowych stosuje się powszechnie mikroporowate membrany o porowatości ok. 40%. Najczęściej wykonuje się je z polietylenu, polipropylenu, poli(chlorku winylu) oraz z celulozy nasyconej syntetyczną żywicą. Cechuje je duża odporność mechaniczna i chemiczna. Ponadto mają zdolność absorpcji i zatrzymywania elektrolitu wewnątrz swojej struktury, co pozwala na swobodny transport jonów. Produkuje się je metodą suchą, mokrą bądź z zastosowaniem wypełniacza nieorganicznego. Ta ostatnia metoda pozwala na otrzymanie separatorów z dużo większymi porami, co skutkuje większą mobilnością jonów pomiędzy elektrodami. W **Tabeli 5** zestawiono przykładowe właściwości komercyjnie dostępnych separatorów [97,98].

Tabela 5 Zestawienie właściwości dostępnych komercyjnie separatorów (reprodukowany z odnośnika [99] za zgodą Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przem)

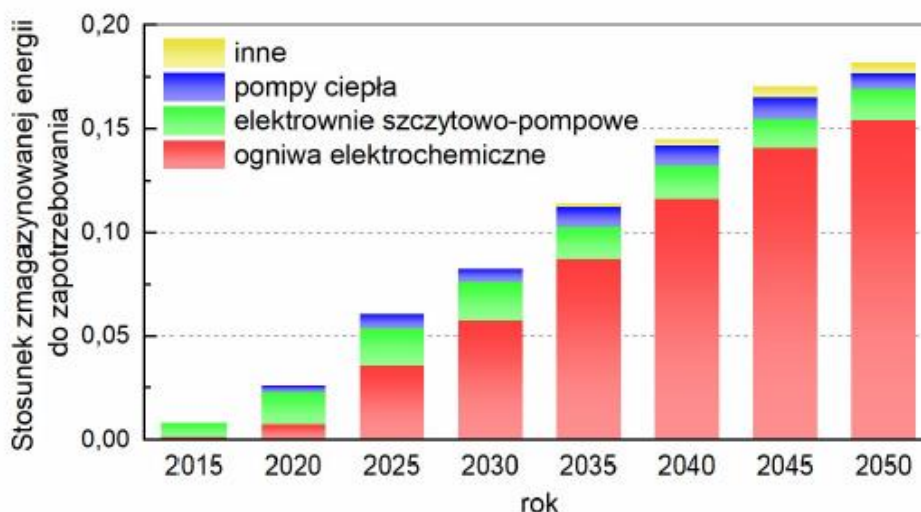
Właściwości	Separator				
	Celgard 2730	Celgard 2400	Celgard 2320	Asahi Kasei Hipore NH316C	ENTEK PE Glassmat
Skład	PE	PP	PP/PE/PP	PE	PE/mata szklana
Grubość [μm]	20	25	20	16	60 -140
Stopień porowatości [%]	43	40	42	40	55
Wymiar porów [μm]	-	0,043	0,027	-	-
Wytrzymałość na rozciąganie (TD)* [kg/cm^2]	-	140	165	-	-
Wytrzymałość na rozciąganie (MD)* [kg/cm^2]	-	1420	2050	-	-
Temperatura topienia [$^{\circ}\text{C}$]	135,0	161,7	135,3 159,0	138,0	-

*^yTD - w kierunku poprzecznym do przesuwu taśmy; MD – w kierunku przesuwu taśmy

Warto zaznaczyć, iż w bateriach sodowych stosuje się również często separatory z włókna szklanego [100].

1.7. Konkurencyjność ogniw sodowo-jonowych względem litowo-jonowych

Przewiduje się, że do 2050 roku dynamicznie wzrośnie zastosowanie baterii, jako magazynów energii w porównaniu do innych rozwiązań (**Rysunek 15**). Docelową, a jednocześnie jedną z najdroższych, technologią są ogniwa elektrochemiczne, a w szczególności baterie litowo-jonowe. Gwałtownie wzrastający popyt i jednocześnie zubożenie złóż litu wpływa na wysoką cenę tychże ogniw. Złóża litu w Europie stanowią zaledwie 3,5% zasobów światowych [101].



Rysunek 15. Prognozowany stosunek magazynowanej energii do zapotrzebowania w skali światowej (reprodukowany z odnośnika [102] za zgodą Elsevier)

Poszukuje się zatem intensywnie alternatywnych rozwiązań. Na czoło wysuwają się ogniwa sodowo-jonowe. Natura jest bogata w złoża sodu, co znajduje odzwierciedlenie w stosunkowo niskiej cenie tego surowca. Ponadto sód ma niską masę cząsteczkową i nieznacznie wyższy od litu potencjał redoks (-2.73V względem standardowej elektrody odniesienia elektrody wodorowej). Niestety ogniwa sodowe charakteryzuje niższa pojemność teoretyczna w porównaniu z bateriami litowymi [103]. W **Tabeli 6** porównano właściwości fizykochemiczne sodu i litu.

Tabela 6 Zestawienie właściwości fizykochemicznych dla sodu i litu [104]

Pierwiastek	Na	Li
Promień jonowy [Å]	1,02	0,76
Masa molowa [gmol ⁻¹]	22,99	6,94
Potencjał wzgl. H/H ⁺ [V]	-2,71	-3,04
Pojemność grawimetryczna [mAhg ⁻¹]	1165	3829

2. Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT): znaczący komponent jonowych ogniw alkalicznych

Jedną z alotropowych odmian węgla są nanorurki węglowe, które mają kształt walca. Zalicza się je do nanowypełniaczy o strukturze 1D. W warstwach takich nanorurek lit transportowany jest w dwóch kierunkach (transport 2D). Ich średnica waha się w granicach od 2 do 20 nm, a długość może sięgać nawet 2 cm. Jednościenne nanorurki węglowe wyglądają jak zwinięte jednoatomowe płaszczyzny grafitowe. Wyróżnia się następujące rodzaje nanorurek węglowych: jednowarstwowe (zbudowane z pojedynczej warstwy grafenu), wielowarstwowe (zbudowane z dwóch lub więcej warstw grafenu), nanocewki, nanotorusy oraz fuleryty.

Chiralność nanorurek określa sposób owinięcia warstwy grafenowej wokół ich osi. Nanorurkom przypisuje się trzy typy chiralności: skrętną (chiral), fotelową (armchair) i zygzakową (zig-zag). Chiralność odpowiada za właściwości przewodzące i elektrochemiczne. W przypadku wielościennej nanorurek węglowych (MWCNT) każdy arkusz grafenu może mieć inną chiralność. W związku z tym określenie ich właściwości staje się kłopotliwe [105,106].

2.1. Otrzymywanie MWCNT

Proces otrzymywania nanorurek węglowych skupia się na wolnej kondensacji gorących par atomów węgla. Istnieje wiele metod ich wytwarzania, m.in. metoda elektrołukowa, katalityczna synteza laserowa, różne typy technik chemicznego osadzania par. We wszystkich procesach stosuje się katalizatory, którymi są zwykle metale (Co, Fe, Ni, Pt), półprzewodniki (SiC), porowate tlenki metali (Al_2O_3). W procesie syntezy nanorurek istotnymi parametrami wymagającymi kontroli są rodzaj źródła węgla, temperatura i ciśnienie [107-112].

2.2. Właściwości i zastosowanie MWCNT

Nanorurki węglowe wykazują znakomite właściwości mechaniczne i elektryczne. Moduł Younga tego materiału jest rzędu 10^{12} Pa, co sprawia, iż ich deformacje są sprężyste, a one same są wytrzymałe podczas rozciągania i zginania. Opisane właściwości wynikają z silnych wiązań między atomami węgla występujących w płaszczyźnie grafenowej. Mają także dużą powierzchnię właściwą. W przypadku MWCNT osiąga ona wartość

w przedziale 10-20 m²/g. Nanorurki węglowe są także odporne chemicznie, termicznie i dobrze przewodzą ciepło. Dodatek 1% masowego niemodyfikowanych, niefunkcjonalizowanych CNT podwaja przewodnictwo cieplne materiałów.

Właściwości elektryczne nanorurki zawdzięczają swojej budowie. Atom węgla w nanorurkach jest związany z trzema sąsiadującymi atomami węgla wiązaniem kowalencyjnym. Atomom węgla przypisuje się hybrydyzację sp². Tworzą one sześciokątną sieć. Każdy z atomów węgla posiada jeden wolny elektron walencyjny. Wolne elektrony są przeniesione na wszystkie atomy, co wpływa na naturę elektryczną nanorurek. Transport elektronów jest uzależniony od rodzaju nanorurek. W przypadku wielościennych CNT odbywa się w sposób dyfuzyjny lub quasi-balistyczny.

Ze względu na swoje właściwości CNT znajdują zastosowanie w mikroelektronice i mikroukładach wysokiej częstotliwości. Mogą być wykorzystane, jako materiały elektrodowe w ogniwach, w ochronie środowiska do usuwania dioksyn, a także w medycynie [105,113,114].

2.3. Stosowanie MWCNT, jako dodatku do materiałów elektrodowych

Wiele miejsca w literaturze przedmiotu poświęca się także nanorurkom węglowym. Ich unikalna struktura, wysokie przewodnictwo, niska gęstość i odporność na rozciąganie powoduje, że znajdują one zastosowanie do produkcji urządzeń magazynujących energię elektryczną. W przypadku baterii problem stanowi jednak nieodwracalna pojemność i brak stabilnej pracy ogniwa. Wymienione wady nie wykluczają jednak możliwości wykorzystania ich w przemyśle elektrochemicznym. Nanorurki węglowe znajdują zastosowanie, jako dodatek do innych materiałów elektrodowych. Ich użycie ma na celu zapewnienie dobrego przewodnictwa elektronowego i zmniejszenie naprężenia powstającego w materiale elektrodowym. Przykładowy kompozyt Zn₂SnO₄/CNTs charakteryzuje się dobrą pojemnością odwracalną oraz stabilnością procesów ładowania/ rozładowania dla dużej ilości cykli [115]. Interesującym materiałem jest też amorficzny czerwony fosfor wbudowany w strukturę nanorurek [116]. Taki kompozyt po 50 cyklach osiągnął wydajność kulombowską wynoszącą 99%. Zastosowanie nanorurek znacznie polepsza właściwości elektrochemiczne w wanadowych materiałach anodowych. Przedstawione w literaturze kompozyty VO₂/CNTs , V₂O₅/CNTs oraz V₂O₅/RGO/CNT wykazywały większe przewodnictwo elektryczne niż czyste związki. Podobny efekt przyniosło zastosowanie

materiałów 3D takich jak mikrosfery VO₂/CNTs. Ich użycie zapobiegło dużym zmianom objętości w czasie procesów ładowania/ rozładowania [117,118,119].

W **Tabeli 7** porównano kompozyty węglowe z materiałami katodowymi w ogniwach litowo-jonowych. Można zauważyć, że zastosowanie MWCNT, w przypadku materiałów katodowych, wpływa na zwiększenie pojemności baterii [120].

Tabela 7 Parametry elektrochemiczne dodatków węglowych w materiale katodowym [119]

Dodatek przewodzący	Oporność (10⁻²Q*cm)	Początkowa pojemność rozładowania	Wydajność po 20 cyklach
Carbon black (CB)	5500	~ 85	70%
Włókna węglowe (CFs)	1000	~104	90%
MWCNTs	375	~122	100%
Grafen (GO)	94	~160	100%

CNT również wykorzystywano, jako materiał anodowy w ogniwach litowych i sodowych. Dzięki zewnętrznym i wewnętrznym kanalikom możliwy jest proces odwracalnej interkalacji. Badania elektrochemiczne wykazały, że elektrody membranowe nanorurek węglowych w ogniwach litowo-jonowych osiągają pojemność ok. 490 mAh/g [121]. Nanorurki mogą być także dodatkiem do materiału anodowego. Ich zastosowanie ma na celu obniżenie oporności i zmniejszenie pojemności nieodwracalnej, co korzystnie wpłynie na pracę ogniwa. W przypadku baterii, których działanie oparte jest na mechanizmie insercji dodatek nanorurek powoduje zwiększenie dyfuzji jonów i elektronów, a to skutkuje zwiększeniem szybkości pracy baterii. Synteza kompozytów z CNT sprzyja także otrzymywaniu mniejszych cząsteczek oraz zmniejsza ich agregację, a tym samym zwiększa się aktywna powierzchnia. Duża powierzchnia aktywna pozwala zniwelować rosnącą objętość materiału, co przekłada się na wzrost pojemności w porównaniu do czystych związków, a także stabilizuje pracę baterii [122].

3. Materiały elektrodowe oparte na bazie wanadu

Wanad charakteryzuje się wysoką aktywnością chemiczną. Zmienia stopnie utlenienia od 0 do +V, co pozwala na transfer dużej liczby elektronów. Wiele związków zawierających wanad jak na przykład: VO₂, V₂O₅, LiV₃O₈ czy LiVOPO₄ i NaVOPO₄ ma zdolność insercji Li⁺ i Na⁺ oraz wykazuje duże pojemności właściwe. Ponadto potencjały ich procesów elektrodowych są dostatecznie wysokie w odniesieniu do katod i dostatecznie niskie w odniesieniu do anod, co daje możliwość ich praktycznego wykorzystania w bateriach. Z tych powodów materiały elektrodowe do baterii sodowych i litowych oparte na wanadzie cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy.

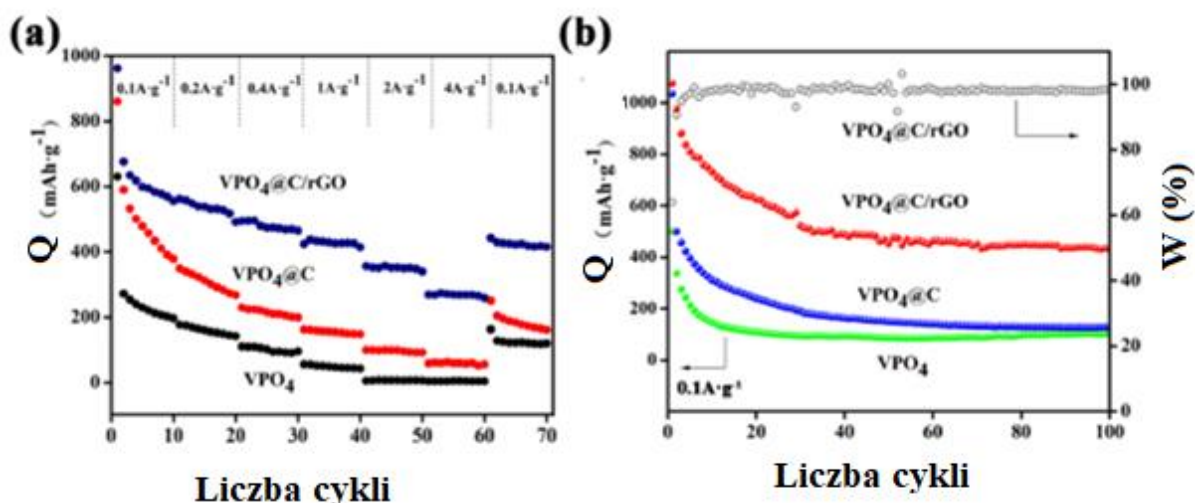
3.1. VPO₄ jako materiał anodowy w bateriach litowo-jonowych i sodowo-jonowych

Wśród różnych atrakcyjnych materiałów elektrodowych obiecującym jest fosforan (V) wanadu (III) z ortorombową strukturą. Posiada on wyższą teoretyczną pojemność właściwą (550 mAh/g) w porównaniu do popularnych materiałów anodowych, w tym Li₄Ti₅O₁₂, grafitu oraz Li₃VO₄. VPO₄ składa się z oktaedrów VO₆ i tetraedrów PO₄ [123,124]. Obecność anionów PO₄³⁻ o znacznych rozmiarach zapewnia wystarczająco stabilną i dużą trójwymiarową przestrzeń w strukturze, co umożliwia swobodną wędrówkę jonów litu lub sodu. Zapobiega to znacznym zmianom objętości materiału elektrodowego. Procesy elektrodowe przebiegające z udziałem VPO₄ w bateriach litowych i sodowych opisują poniższe równania reakcji [125,126,127]:



Związek ten syntezowano wieloma metodami, m.in. sol-gel, liofilizacją oraz metodami hydrotermalnymi [128,129,130]. W zależności od zastosowanej metody syntezy otrzymywano produkt o określonej morfologii, a ta wpływała na uzyskaną pojemność. Pomimo, iż związek ten wykazuje lepsze przewodnictwo elektronowe od innych materiałów anodowych to jednak z powodu obecności grup PO₄³⁻ jest ono niewystarczające, aby w praktyce uzyskać pojemność bliską wartości teoretycznej. Ponadto litowanie/sodowanie materiału może powodować sproszkowanie

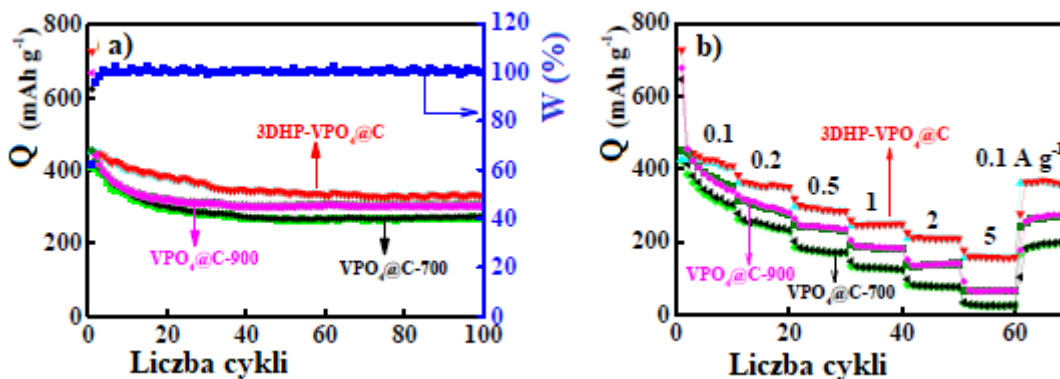
elektrody, agregację cząstek i tworzenie niestabilnych filmów SEI. Podjęto próby zwiększenia pojemności ogniów poprzez zastosowanie powłok węglowych [127] lub syntezy kompozytów z grafenem [131]. Zheng i współpracownicy badali parametry elektrochemiczne dla kompozytów węglowych złożonych z krystalicznego, jak i amorficznego fosforanu (V) wanadu (III) w bateriach litowych [128]. Pojemność uzyskana dla pierwszego z nich wynosiła 487 mAh/g (770 mAh/g w pierwszym cyklu), natomiast pojemność kompozytu węglowego złożonego z amorficznego VPO₄ była równa 730 mAh/g (1100 mAh/g w pierwszym cyklu) dla prądu rozładowania 0,18 C. Badania te potwierdziły jednocześnie, że zastosowanie powłoki węglowej, jak i struktura amorficzna wpłynęła na poprawę parametrów elektrochemicznych. Przy gęstości prądu 0,1, 1,0 i 2,0 C, a-VPO₄/C osiągnęło odpowiednio pojemność 730, 498 i 397 mAh/g, jednak przy analogicznych gęstościach prądu c-VPO₄/C osiągnęło pojemności właściwe 487, 319 i 237 mAh/g w bateriach litowych [132]. W innej pracy Zheng i współpracownicy [5] udowodnili, iż na pojemność wpływa także rozmiar i kształt cząstek. Grupa ta z sukcesem zsyntezowała dwa rodzaje kompozytów: VPO₄/C w postaci nanopłatków i VPO₄/C w postaci mikrosfer, które następnie zostały zastosowane w bateriach litowo-jonowych (LIBs). Pierwsze z nich zapewniły lepsze wyniki testu elektrochemicznego w porównaniu z materiałem o morfologii mikrosfery. Pojemność w pierwszym cyklu odnotowana dla nanopłatków VPO₄/C wynosiła 788,7 mAh/g, a dla mikrosfer VPO₄/C - 742,1 mAh/g przy gęstości prądu 0,05 C. Drugi cykl w obu przypadkach wykazał niższe pojemności, odpowiednio 506,5 i 445 mAh/g [5]. Tang i współpracownicy zsyntezowali natomiast kompozyt VPO₄ i grafenu [131]. Materiał ten pozwolił na uzyskanie pojemności 1074,6 mAh/g przy prądzie 100 mA/g. Poprzez zastosowanie grafenu osiągnięto, po zarejestrowaniu 100 cykli, pojemność wynoszącą 432,8 mAh/g, co jest znacznie lepszym wynikiem niż ten, który można uzyskać przy użyciu komercyjnej anody grafitowej. Porównanie zależności pojemności od prądu i zależności pojemności od ilości cykli przedstawiono na **Rysunku 16**.



Rysunek 16. a) Zależność pojemności od gęstości prądu oraz b) zależność pojemności od ilości cykli przy prądzie o gęstości $0,1\text{ C}$ dla VPO_4 , kompozytów VPO_4/C i $\text{VPO}_4@C/rGO$ w bateriach litowych (reprodukowany z odnośnika [131] za zgodą Elsevier)

Lu i współpracownicy zsyntetyzowali z kolei trójwymiarowe, porowate, przypominające hortensję mikrosfery VPO_4 osadzone w wieloporowatej strukturze rGO metodą redukcji solwotermicznej in-situ [133]. Ich materiał pozwolił na osiągnięcie pojemności 318 mAh/g przez ponad 3000 cykli przy gęstości prądu 2 C i prawie 100% wydajności kulombowskiej [133]. Zhang opracował metodę tworzenia $\alpha\text{-VPO}_4$ o strukturze plastra miodu. Materiał ten, zastosowany w bateriach litowo-jonowych, wykazywał wysoką pojemność właściwą $421,1\text{ mAh/g}$ uzyskaną przy gęstości prądu $0,1\text{ C}$ [134].

Kompozyt $\text{VPO}_4@C$ ze względu na swoje obiecujące właściwości elektrochemiczne został użyty jako materiał anodowy także w bateriach sodowych. Jego unikalna struktura krystaliczna poprawia przewodnictwo elektronowe i jonowe, a także zwiększa miejsca aktywne dla procesu insercji sodu. Matryca węglowa zabezpiecza taki materiał przed zmianą objętości, dzięki czemu taka anoda charakteryzuje się wysoką stabilnością. Znacząca rola takich struktur w bateriach sodowych została także potwierdzona w pracy Guo i współpracowników [135]. Baterie sodowe wykorzystujące kompozyt $3\text{DHP-VPO}_4@C$ wykazały pojemność równą $727,5\text{ mAh/g}$ dla pierwszego cyklu oraz $434,1$ dla drugiego cyklu przy $0,1\text{ C}$ (**Rysunek 17**). Te zachęcające wyniki mogą niewątpliwie przyczynić się do rozwoju materiałów anodowych nowej generacji.



Rysunek 17. a) Zależność pojemności od ilości cykli przy prądzie o gęstości 0,1 C oraz b) zależność pojemności od prądu dla kompozytów $VPO_4@C$ -700, $VPO_4@C$ -900 oraz 3DHP- $VPO_4@C$ w bateriach sodowych (reprodukowany z odnośnika [135] za zgodą Royal Society of Chemistry)

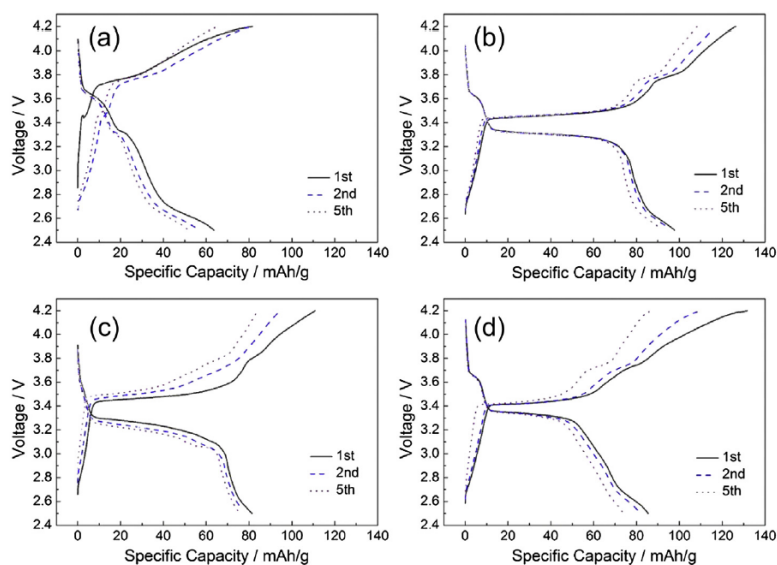
3.2. $NaVPO_4F$ jako materiał katodowy w bateriach sodowo-jonowych

Aby spełnić rosnące wymagania dotyczące akumulatorów jonowych poszukuje się intensywnie również materiałów katodowych. Jednym z nich jest $LiVPO_4F$. Związek ten charakteryzuje się pojemnością teoretyczną wynoszącą 155 mAh/g niskim ciepłem właściwym 205 J/g), wysoką temperaturą pirolizy (448°C) oraz dobrą stabilnością strukturalną. W pracy Bakera i współpracowników [136] wykazano, że parametry elektrochemiczne tego materiału są bardzo obiecujące. Zespół ten uzyskał odwracalną pojemność właściwą około 140 mAh/g i średnie napięcie rozładowania 4,2 V względem litu [136].

Warto nadmienić, iż materiały katodowe do baterii litowo-jonowych mają zwykle znacznie niższe pojemności niż materiały anodowe. Bardzo często są drogie, toksyczne i wykazują niestabilną strukturę. W celu rozwiązania tych problemów poszukuje się zamienników baterii litowo-jonowych. Ich alternatywą są ogniwa sodowe i to na tych skupiono się w niniejszej pracy. Trwają intensywne poszukiwania materiałów elektrodowych do tego typu ogniw. Istotny jest surowiec budujący katodę. Do tej pory badano tlenki metali ($Na_{0,44}MnO_2$, V_2O_5 , $NaCrO_2$), fluorki metali (MF_3 , $M \frac{1}{4} Fe$, V, Ti, Mn, Ni, Co) oraz fosforany ($NaFePO_4$, $Na_3V_2(PO_4)_3$), jako materiały katodowe do baterii sodowych. Interesującym materiałem jest też $NaVPO_4F$ oraz jego kompozyty $NaVPO_4F/C$ [137-143]. Związek ten skupia zainteresowanie badaczy, ponieważ jest tani w syntezie, bezpieczny w użytkowaniu i wykazuje wyższy potencjał pracy. Ma wysoką teoretyczną pojemność właściwą wynoszącą 143 mAh/g. Był on syntezowany metodą węglowej termicznej redukcji z udziałem glukozy

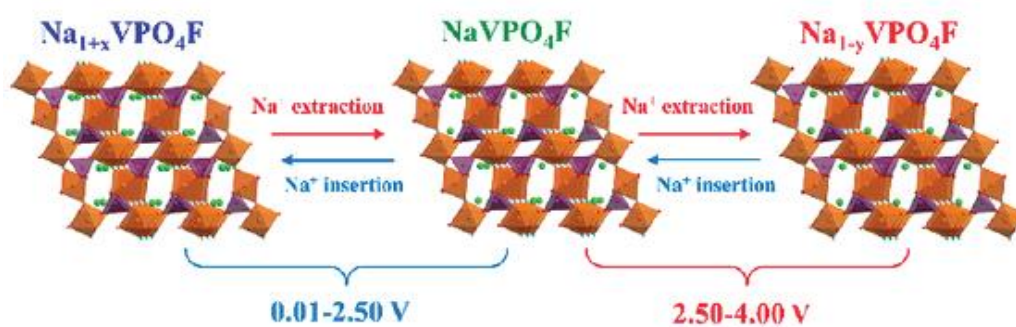
lub metodą hydrotermalną. W zależności od metody syntezy tworzy się struktura krystaliczna jednoskośna lub tetragonalna. Pierwsza z nich, otrzymana przez Zhao i współpracowników w 2010 r. [144] wykazywała pojemność ponad 120 mAh/g. Druga faza została zsyntezowana przez Barkera i współpracowników [146] na drodze bezpośredniej syntezy VPO_4 i NaF w temperaturze $750^\circ C$. Struktura jednoskośna jest trwała w temperaturze niższej niż $700^\circ C$. W temperaturze $750^\circ C$ następuje przejście fazowe w postać tetragonalną. Ogniwo zbudowane z $NaVPO_4F$ jako katody i „hard carbon” jako anody pracowało przy napięciu rozładowym 3,7 V. Jest to porównywalne z komercyjnym ogniwem litowo-jonowym [146].

W celu polepszenia właściwości termicznych tego materiału podjęto próby domieszkowania go chromem, żelazem, glinem bądź pokrywano jego powierzchnię powłoką węglową [147]. Katoda przygotowana z czystego $NaVPO_4F$ w połączeniu z anodą wykonaną z grafitu tworzy ogniwo o napięciu 3,7 V [145]. Spadek pojemności katody o 50% odnotowuje się po 30 cyklach ładowania/rozładowania. Zsyntezowanie tego związku z chromem pozwoliło otrzymać materiał katodowy, za którego pomocą udało się zarejestrować, przy stałym napięciu, pojemność 83,3 mAh/g przy wydajności prądowej pierwszego cyklu wynoszącej 90,3 % oraz spadek pojemności do 91,4 % wartości początkowej po 20 cyklach ładowania/rozładowania [148]. Wyższą pojemność uzyskano domieszkując $NaVPO_4F$ żelazem. Taka katoda wykazała stosunkowo niskie napięcie wynoszące 2,7 V względem sodu w baterii, w której funkcję anody pełnił sód, dobrą cykliczność oraz pojemność 120 mAh/g. W przypadku tego związku wpływ na pojemność miał prekursor użyty do syntezy. Law i współpracownicy obserwowali, iż używając V_2O_5 , jako substratu do otrzymania $NaVPO_4F$ można uzyskać wyższą pojemność niż w przypadku użycia V_2O_3 [147]. Na polepszenie właściwości elektrochemicznych $NaVPO_4F$ wpłynęło także pokrycie cząsteczek tego związku powłokami węglowymi. Lu i współpracownicy wykazali natomiast, że odpowiednia ilość węgla może zapewnić wysoką i stosunkowo stałą pojemność. Najwyższą pojemność uzyskano, gdy węgiel stanowił 5% wagowych kompozytu i wynosiła ona 97,8 mAh/g. Zależność pojemności od ilości węgla w kompozycie zilustrowano na **Rysunku 18** [145].



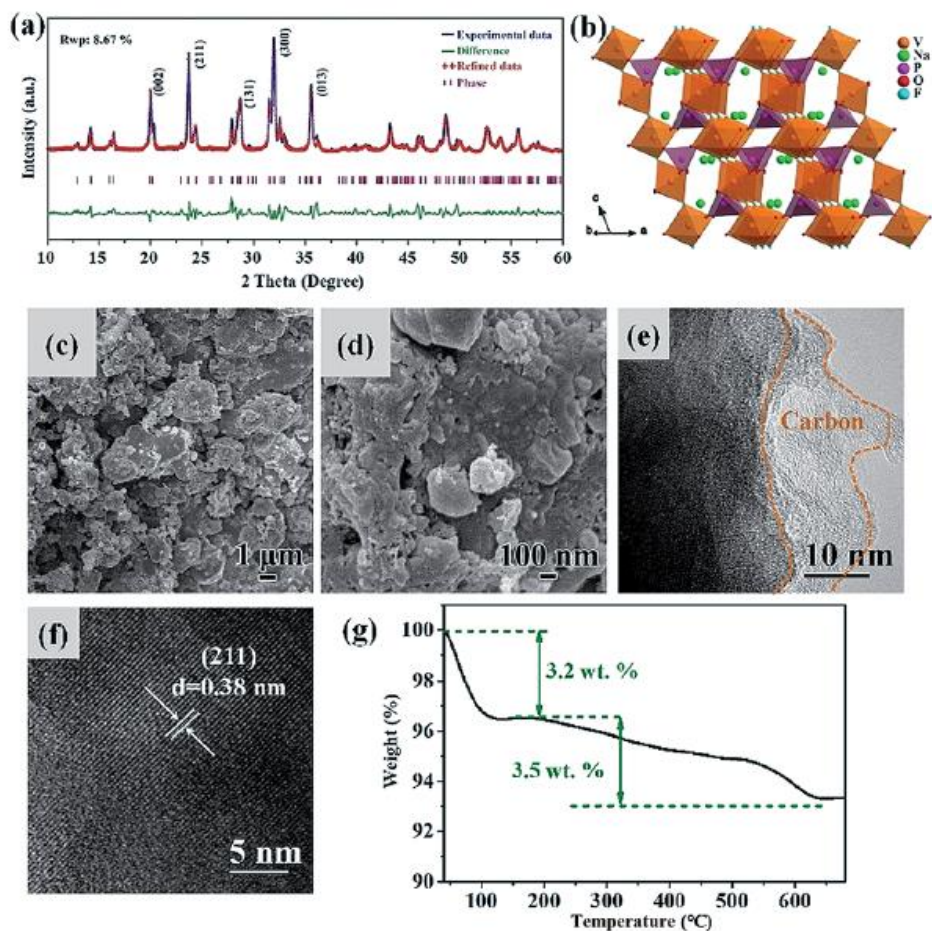
Rysunek 18. Zależność pojemności zarejestrowanej w cyklu 1,2 i 5 dla kompozytów o zawartości węgla a) 2,5% b) 5% c) 8% d) 12% przy gęstości prądu 0,1 C (reprodukowany z odnośnika [145] za zgodą Elsevier)

Najnowsze badania skupiają się na bateriach zbudowanych z bipolarnych elektrod wykonanych z kompozytów $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ [150]. Schemat pracy tego ogniwa przedstawia **Rysunek 19**.



Rysunek 19. Schemat pracy ogniwa złożonego z elektrod wykonanych z kompozytu $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ (reprodukowany z odnośnika [150] za zgodą Royal Society of Chemistry)

Na **Rysunku 20** przedstawiono natomiast dyfraktogram, strukturę, zdjęcia SEM i TEM oraz krzywe termograwimetryczne (TG) kompozytu $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ [150]. Materiał ten stosowano zarówno, jako katodę, jak i anodę w układzie symetrycznym.



Rysunek 20. a) Krzywe XRD, b) schemat struktury c) i d) zdjęcia SEM e) i f) zdjęcia TEM oraz g) krzywe TG dla kompozytu NaVPO₄F/C (reprodukowany z odnośnika [150] za zgodą Royal Society of Chemistry)

Elektrody te, pozwoliły na uzyskanie stosunkowo wysokiej odtwarzalnej pojemności i miały odpowiednie napięcie pracy wynoszące 0,01-2,50 i 2,50-4,00 V. Były one też wysoce bezpieczne oraz wydajne. Zapewniły baterii długi czas życia. Kluczowa jest tutaj jednoskośna krystaliczna struktura NaVPO₄F, w której wolne przestrzenie umożliwiają swobodny ruch jonów Na⁺ i łagodzą zmiany objętości podczas ładowania/rozładowania. Powłoka węglowa jest skutecznym sposobem na poprawę przewodnictwa materiału elektrodowego. Według testów elektrochemicznych wykonanych przez Chena i współpracowników odwracalne pojemności elektrody NaVPO₄F/C, jako anody i katody wynoszą odpowiednio około 136 i 134 mAh/g, a ich wartość spada do odpowiednio 85 i 88% po 100 cyklach [150]. Sugeruje to, że elektrody NaVPO₄F/C wykazują doskonałą cykliczność w obu procesach. Inne badania donoszą, że nanocząstki NaVPO₄F/C otrzymane poprzez elektroprzędzenie wykazują dobrą cykliczność przy początkowej wydajności 96,5%, powyżej 1000 cykli przy gęstości prądowej 2 C [151].

Tworzono i badano też kompozyty z grafenem [152]. Ling i współpracownicy odnotowali najwyższą pojemność dla kompozytu NaVPO₄F/G wynoszącą 120,9 mAh/g, a wydajność pojemnościowa wynosiła 97,7% po 50 cyklach przy gęstości prądu 0,05 C. W testach przy prądzie 0,5 C początkowa pojemność rozładowania wynosiła 70,1 mAh/g i może być utrzymana dla 10 cykli. Opisane badania potwierdziły, że powlekanie NaVPO₄F grafenem prowadzi do istotnej poprawy parametrów elektrochemicznych materiału. Taki kompozyt stosowano, jako elektrodę dodatnią w bateriach sodowych [153].

Nanorurki mogą być także skutecznym dodatkiem do kompozytów, który poprawi parametry elektrochemiczne. Dowodzą tego badania Kumara i współpracowników, którzy zsyntezowali kompozyt Na₃V₂O₂(PO₄)₂F -MWCNT metodą hydrotermalną wspomaganą glikolem etylenowym, a następnie zastosowali go w ogniwach z elektrolitem wodnym oraz niewodnym. Ten materiał wykazuje stabilną pojemność wynoszącą 98 mAh/g przy gęstości prądu 0,1 C przez 120 cykli oraz tolerancję dla bardzo wysokich prądów (nawet 40 C) przy użyciu elektrolitów niewodnych [154]. W innej pracy materiał elektrodowy syntezowano wykorzystując suszenie rozpyłowe i wyprężanie w atmosferze argonu przez 2 godziny w temperaturze 600°C [155]. Taka procedura syntezy powoduje tworzenie sieci CNT w cząsteczkach NaVPO₄F, które po zmieleniu zostają połączone przez węglowe nanorurki. Efektem tej syntezy jest otrzymanie materiału o dużej wydajności elektrochemicznej i wysokich pojemnościach rozładowania wynoszących 125 mAh/g przy gęstości prądu 0,1 C przez 100 cykli. Właściwości te są wynikiem obecności matrycy z nanorurek, która pełni funkcję sieci dla transportu elektronów i jonów sodu. Ponadto dodatek nanorurek wpływa na rozmiar cząstek NaVPO₄F i zwiększa powierzchnię kontaktu pomiędzy związkiem a elektrolitem [155].

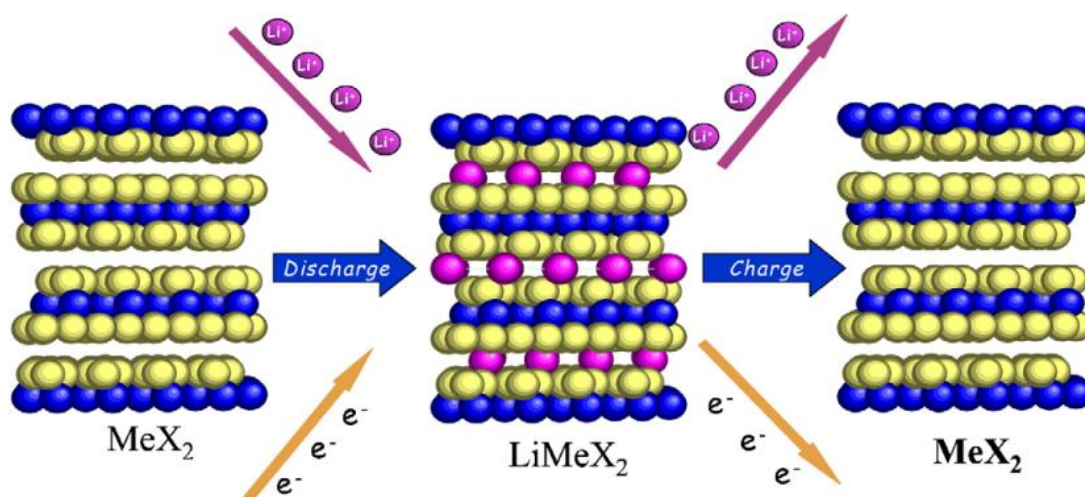
Warto zauważyć, iż tematyka kompozytów związków wanadu z wielościennymi nanorurkami węglowymi w bateriach zarówno sodowo- , jak i litowo-jonowych jest nowa. Do tej pory pojawiło się niewiele publikacji na powyższy temat, a kompozyt NaVPO₄F@MWCNT według mojej wiedzy opisany jest po raz pierwszy w tej rozprawie. Natomiast wyniki prac dotyczące kompozytów VPO₄@MWCNT zostały po raz pierwszy opublikowane bazując na wynikach otrzymanych w tej pracy doktorskiej.

4. Mechanizm działania baterii litowo-jonowych i sodowo-jonowych

Znanych jest obecnie kilka mechanizmów gromadzenia ładunku w bateriach jonowych. Jednak mechanizm działania większości materiałów elektrodowych oparty jest na procesach interkalacji lub konwersji. W przypadku materiałów elektrodowych syntezowanych w tej pracy jest podobnie. Dlatego w tym rozdziale skupiono się na opisie obydwu wymienionych mechanizmów.

4.1. Interkalacja i konwersja

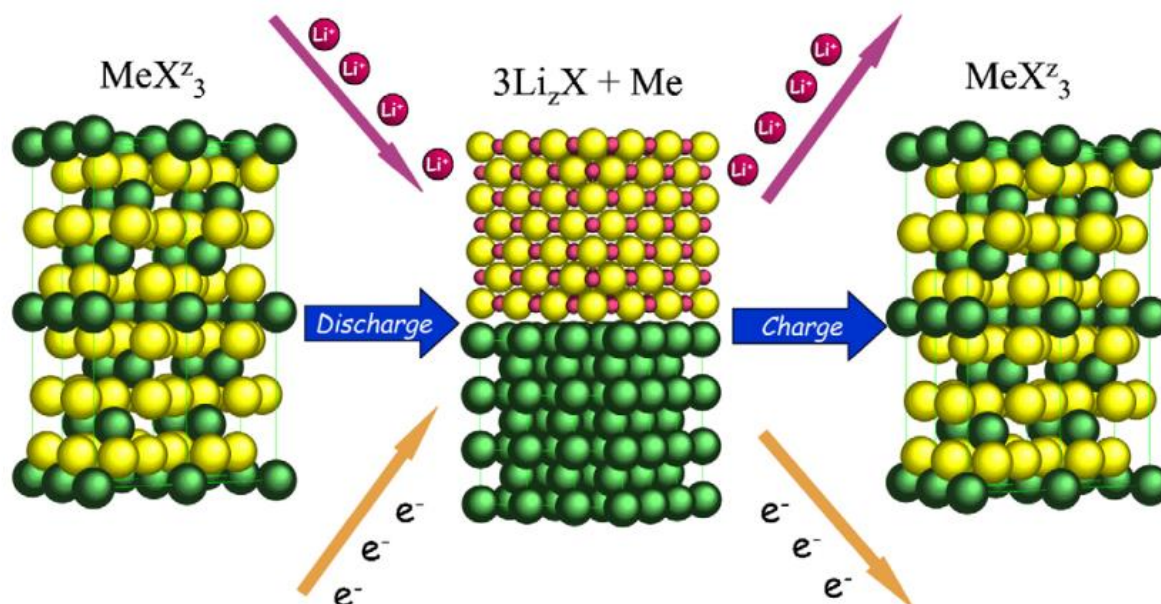
Interkalacja w bateriach litowo-jonowych i sodowo-jonowych polega na odwracalnym wbudowywaniu się w strukturę związku odpowiednio jonów litu lub sodu w procesie wyładowania. Proces ten przebiega bez zasadniczych zmian w strukturze krystalicznej interkalowanego materiału. Proces odwrotny to deinterkalacja, polegający na wyprowadzeniu jonów litu albo sodu ze struktury materiału podczas ładowania (**Rysunek 21**).



Rysunek 21 Schemat działania ogniw litowo-jonowych według mechanizmu interkalacji (reprodukowany z odnośnika [156] za zgodą Wiley)

Największą zaletą tego mechanizmu jest jego znaczna odwracalność wynikająca z braku dużych naprężeń w materiale podczas pracy baterii. Jednakże materiały elektrodowe, których działanie opiera się na interkalacji, nie wykazują pojemności większej niż 250 mAh/g [156].

Konwersja w bateriach jonowych prowadzi z kolei do zerwania wiązań w materiale elektrodowym, redukcji jonów litu/sodu i tworzenia się nowych związków (**Rysunek 22**). Proces ten charakteryzuje się znacznie niższą odwracalnością niż interkalacja i skutkuje to gorszą stabilnością pracy półogniwa w kolejnych cyklach. Zaletą jest znacznie wyższa pojemność niż ta uzyskiwana w przypadku interkalacji [156].

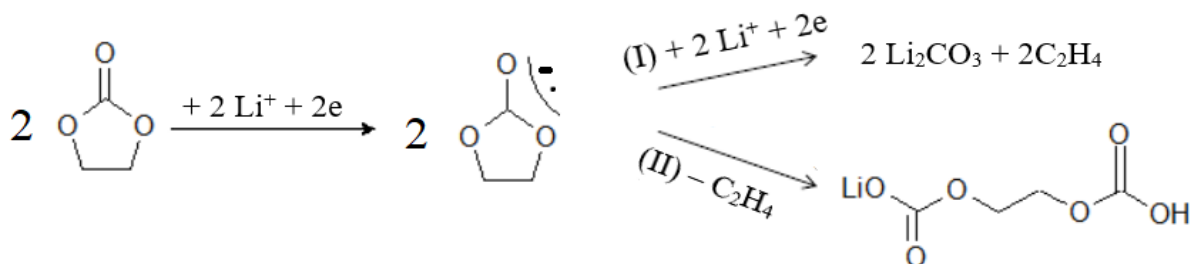


Rysunek 22. Schemat działania ogniw litowo-jonowych według mechanizmu konwersji (reprodukowany z odnośnika [156] za zgodą Wiley)

4.2. Granica faz

W wyniku kontaktu stałej elektrody z elektrolitem dochodzi do utworzenia na jej powierzchni cienkiej warstwy filmu złożonej z tlenków metali, wodorotlenków i węglanów nazywanej warstwą SEI (warstwą na granicy faz elektroda/elektrolit). Tworzy się ona zarówno na anodzie, jak i katodzie. Jej obecność warunkuje pracę danego ogniw, a za jej powstanie odpowiada różnica potencjałów. Warstwa ta osiąga pewną grubość i dzięki przemieszczaniu się jonów (kationów i anionów) poprzez tę warstwę możliwe jest przewodnictwo jonowe. Może jednak dochodzić do utleniania metalicznego litu bądź sodu. Przykładem jest tworzenie się dendrytów na powierzchni metalu, które zmniejszają jego powierzchnię i obniżają wydajność pracy ogniw. Głównym zadaniem warstwy SEI jest utrzymanie stabilnej granicy faz. Ponadto powinna spełniać ona rolę dobrego przewodnika jonów litu/sodu a jednocześnie musi stanowić barierę dla cząsteczek rozpuszczalnika. Należy zaznaczyć, iż skład i grubość warstwy

zmieniają się w trakcie pracy baterii oraz podczas jej przechowywania. Na **Rysunku 23** przedstawiono mechanizm procesu tworzenia się warstwy SEI w węglanie etylenu na powierzchni elektrody grafitowej.



Rysunek 23. Etapy powstawania warstwy SEI w węglanie etylenu na powierzchni elektrody grafitowej (reprodukowany z odnośnika [157] za zgodą Elsevier)

Istnieją w tym przypadku dwie możliwości wędrówki elektronów. O wyborze drogi wędrówki decyduje głównie struktura powierzchniowa i elektrolit. Pierwszy mechanizm prowadzi do otrzymania większej ilości produktów gazowych, co skutkuje mniejszą stabilnością warstwy. Drugi mechanizm prowadzi do tworzenia produktów nierozpuszczalnych w roztworze elektrolitu, wówczas dochodzi do zwiększenia stabilności warstwy.

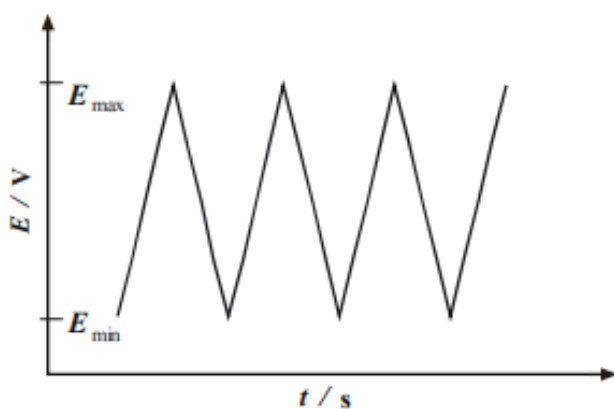
Stosuje się także dodatki do elektrolitów, które wpływają na stabilność warstwy na powierzchni elektrody. Ponadto zwiększają wytrzymałość termiczną niektórych soli, chronią elektrody przed rozpuszczeniem i przeładowaniem, poprawiają właściwości fizyczne elektrolitów (m.in. lepkość, zwilżalność separatora lub przewodnictwo jonowe). Jednymi z najpopularniejszych dodatków są FEC (węglanu fluoroetylenu), VC (węglanu winylenu, 1,3-Dioxo-2-one) [158,159,160].

5. Techniki stosowane w pracy do charakterystyki kompozytów VPO₄ i NaVPO₄F

Do badania właściwości elektrochemicznych materiałów elektrodowych omawianych w tej rozprawie doktorskiej wykorzystano woltamperometrię cykliczną (CV) i chronopotencjometrię cykliczną z ograniczeniem potencjałowym (GCPL). Zsyntezowane próbki VPO₄ i jego kompozytów oraz NaVPO₄F i jego kompozytów przeanalizowano pod kątem składu, struktury i morfologii. W tym celu wykorzystywano dyfrakcję rentgenowską, mikroskopię SEM i TEM, spektroskopię Ramana. Poniżej pokrótce opisano techniki użyte do badań w tej pracy doktorskiej.

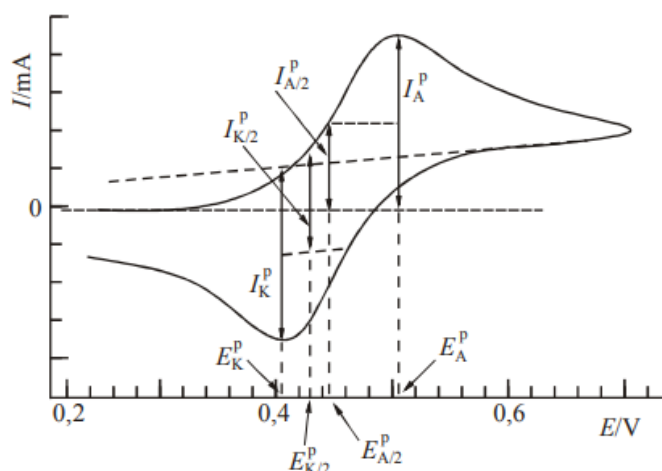
5.1. Woltamperometria cykliczna

Metody, które polegają na pomiarze natężenia prądu płynącego przez elektrodę w zależności od przyłożonego napięcia, nazywamy woltamperometrią. Najpowszechniejszą techniką jest woltamperometria cykliczna. Jej zastosowanie pozwala na uzyskanie informacji o kinetyce i mechanizmie procesów elektrodowych. W technice tej elektrodę badaną i pomocniczą polaryzuje się potencjałem zmieniającym się liniowo w czasie. Gdy potencjał zmienia się od wartości minimalnej do maksymalnej to rejestruje się najpierw cykl anodowy, w którym przebiegają procesy utlenienia. Po zmianie kierunku polaryzacji zapisuje się cykl katodowy, w którym przebiegają procesy redukcji. [161]. Na **Rysunku 24** przedstawiono zależność liniowo zmieniającego się napięcia w funkcji czasu.



Rysunek 24. Zależność liniowo zmieniającego się napięcia w funkcji czasu (reprodukowany z odnośnika [161] za zgodą Wydawnictwa Naukowo -Technicznego)

W chronowoltamperometrii cyklicznej rejestruje się zależność prądu w funkcji potencjału, która ma kształt pików. Cykliczne woltamperogramy prezentują proces przeniesienia ładunku o charakterystycznych parametrach: anodowym i katodowym potencjale pików (E_A^p , E_K^p), anodowym i katodowym potencjale półpiku ($E_{A/2}^p$, $E_{K/2}^p$), anodowym i katodowym natężeniu prądu pików (I_A^p , I_K^p). Na **Rysunku 25** przedstawiono cykliczną krzywą woltamperometryczną procesu redoks, dla którego obydwie fazy, utleniania i redukcji, obecne są w roztworze oraz sposób, w jaki wyznacza się wyżej opisane wartości.



Rysunek 25. Krzywa CV procesu utleniania i redukcji z zaznaczonym sposobem odczytywania parametrów pików

Na woltamperogramie występuje wzrost prądu na skutek wzrostu gradientu stężeń na powierzchni elektrody $(\delta c / \delta x)_{x=0}$. Przy potencjale pików różnica stężeń depolaryzatorów na powierzchni elektrody osiąga maksymalną wartość. Po przekroczeniu tego potencjału grubość warstwy dyfuzyjnej rośnie prowadząc do obniżenia gradientu stężeń $(\delta c / \delta x)_{x=0}$, a tym samym obserwuje się spadek natężenia prądu. Zmienia się wówczas kierunek polaryzacji elektrody i na krzywej rejestruje się pik katodowej redukcji [162].

Wielkość prądu pików dla procesu kontrolowanego dyfuzją reagentów (I_p) opisuje wówczas równanie Randlesa - Sevcika [162]:

$$I_p = \frac{0,447AC_0n^{3/2}F^{3/2}v^{1/2}D^{1/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} = 2,69 \cdot 10^5 AC_0n^{3/2}v^{1/2}D^{1/2} \quad (6)$$

gdzie:

A – powierzchnia elektrody [cm²]

C₀ - stężenie depolaryzatora w głębi roztworu [mmol/l]

n – liczba elektronów biorących udział w reakcji

F – stała Faradaya [C/mol]

v – szybkość zmian potencjału [V/s]

D – współczynnik dyfuzji substancji utlenianej/ redukowanej [cm²s⁻¹]

R – stała gazowa [Jmol⁻¹K⁻¹]

T – temperatura 298K

Znajomość potencjałów pików utlenienia i redukcji pozwala wyznaczyć potencjał formalny badanego układu redoks.

$$E_f^p \approx \frac{E_A^p + E_K^p}{2} \text{ [V]} \quad (7)$$

Ponadto możliwe jest ocenienie odwracalności procesów elektrodowych. Należy w tym celu wyznaczyć wartości potencjału pików utlenienia i redukcji. W warunkach nieskończonej dyfuzji różnica między pikiem anodowym i katodowym dla procesu odwracalnego, którego szybkość jest kontrolowana dyfuzją substancji elektrodowo czynnej, jest opisana poniższą zależnością:

$$E_{pk} - E_{pa} = \frac{0,058}{n} \quad (8)$$

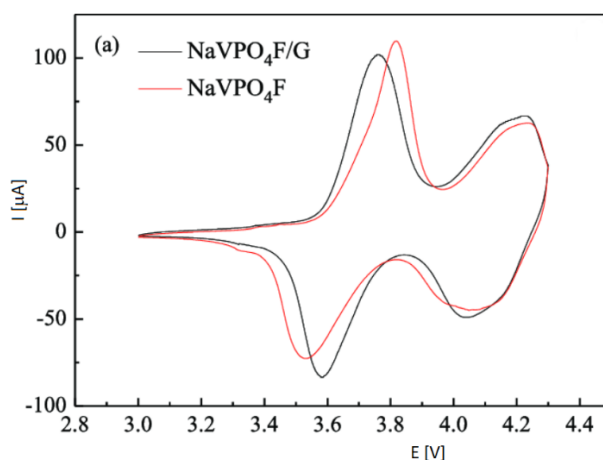
gdzie:

n – liczba elektronów biorąca udział w reakcji redoks

E_{pa} – potencjał pików anodowych [V]

E_{pk} – potencjał pików katodowych [V]

Dla procesów nieodwracalnych kontrolowanych szybkością przeniesienia ładunku różnica potencjałów jest większa niż $0,058/n$. W procesach z udziałem fazy stałej obecnej na powierzchni elektrody, a taka sytuacja ma miejsce podczas pracy ogniwa, krzywe woltamperometryczne mają znacznie bardziej złożony przebieg. Przykładową krzywą przedstawiono na **Rysunku 26** rejestrowaną dla fazy niedomieszkowanej NaVPO_4F oraz kompozytu $\text{NaVPO}_4\text{F/G}$. Krzywe woltamperometryczne są rejestrowane w zakresie potencjałów od 3 do 4,3 V przy szybkości skanowania 0,1 mV/s. Na krzywych widoczne są dwa piki redukcji i dwa piki utlenienia dla obu badanych materiałów. Sugeruje to, że interkalacja oraz deinterkalacja sodu zachodzi w dwóch etapach. Zarówno dla czystej fazy NaVPO_4F , jak i kompozytu $\text{NaVPO}_4\text{F/G}$ pik redukcji rejestruje się przy potencjale 3,65 V. Ładunek odpowiadający pikowi redukcji jest intensywniejszy dla kompozytu, co świadczy o większej aktywności w reakcji elektrochemicznej. Ponadto proces rejestrowany dla kompozytu jest bardziej odwracalny, z uwagi na mniejsze rozsuniecie pików utlenienia i redukcji w porównaniu do rozsunienia pików zarejestrowanych dla formy niedomieszkowanej. W tym przypadku, gdy materiał elektroaktywny osadzony jest na powierzchni elektrody i praca elektrody jest całkowicie odwracalna, różnica potencjałów pomiędzy pikami anodowym i katodowym powinna wynosić zero.



Rysunek 26 Krzywe woltamperometryczne rejestrowane dla fazy niedomieszkowanej NaVPO_4F oraz kompozytu $\text{NaVPO}_4\text{F/G}$ rejestrowane podczas pracy baterii (reprodukowany z odnośnika [153] za zgodą Elsevier)

Piki woltamperometryczne rejestrowane dla substancji osadzonych na przewodzącej powierzchni elektrody mają też charakterystyczny kształt wynikający z powierzchniowego charakteru procesu elektrodowego.

5.2. Chronopotencjometria

Chronopotencjometria (CP) cykliczna zalicza się do metod galwanostatycznych i polega na rejestracji zmian potencjału w czasie, podczas przepływu prądu o stałej gęstości przez badaną elektrodę. Metoda CP bada zmiany potencjału reakcji redox.

Równanie Sanda opisuje zależność między gęstością stosowanego prądu, czasem związanym ze stabilizacją potencjału w trakcie przebiegu reakcji redukcji bądź utlenienia danego depolaryzatora (czasem przejścia) i stężeniem substancji ulegającej reakcji redoks dla procesów, których szybkość uwarunkowana jest dyfuzją reagentów do powierzchni elektrody [162]:

$$I\sqrt{\tau} = \frac{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}c^0}{2} \quad (9)$$

gdzie: I – natężenie prądu [A]

τ – czas przejścia [s]

n – liczba elektronów biorąca udział w reakcji

F – stała Faradaya [C/mol]

A – powierzchnia elektrody [cm²]

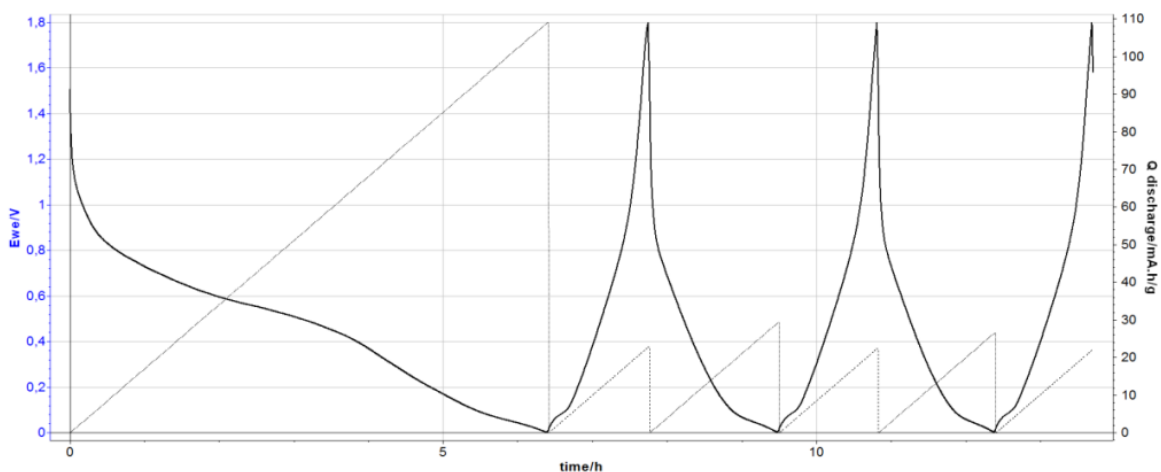
D₀ – współczynnik dyfuzji substancji utlenianej/redukowanej [cm²s⁻¹]

C₀ – stężenie depolaryzatora [mol/dm³]

W ocenie parametrów elektrochemicznych stosuje się chronopotencjometrię cykliczną z ograniczeniem potencjałowym (GCPL). Dokonuje się w niej pomiaru zmian potencjału elektrody w czasie przy stałej wartości gęstości prądu i w określonym zakresie potencjału. Z powodu bezpieczeństwa i w celu zachowania odwracalnej pracy ogniwa,

zmiany potencjału ogranicza się w czasie polaryzacji katodowej i anodowej do wartości nieprzekraczającej potencjału rozkładu elektrolitu podstawowego.

Dzięki tej technice możliwy jest pomiar zmian potencjału dla procesu utlenienia oraz redukcji. Zmianę kierunku reakcji wywołuje się poprzez przyłożenie prądu o przeciwnym znaku. Początkowa wartość potencjału elektrody w układzie otwartym odpowiada potencjałowi standardowemu depolaryzatora. Przyłożenie prądu z zewnętrznego źródła, powoduje gwałtowny skok potencjału do określonej wartości charakterystycznej dla danego układu, przy której przebiega reakcja redoks. Na krzywej obserwujemy plateau, co jest skutkiem ustabilizowania się wartości potencjału w trakcie redukcji substancji elektroaktywnej. Na powierzchni elektrody maleje stężenie depolaryzatora aż do zera. Wówczas wartość potencjału gwałtownie się zmienia i dąży do wartości bardziej ujemnych aż do osiągnięcia potencjału następnego procesu redox. Na **Rysunku 27** przedstawiono przebieg przykładowej krzywej GCPL rejestrowanej dla jonowej baterii sodowej z anodą wykonaną z grafitu C65 [163].



Rysunek 27. Przykładowa krzywa GCPL dla anody grafitowej C65 w jonowej baterii sodowej (reprodukowany z odnośnika [163] za zgodą IOP Publishing)

Po osiągnięciu granicznych potencjałów następuje zmiana kierunku przyłożonego prądu. Dzięki temu możliwe jest obserwowanie wybranych procesów elektrodowych. Technika ta pozwala na wyznaczenie takich parametrów jak: pojemność, liczbę przenoszenia jonu, wydajność lub czas życia baterii [164].

5.3. Dyfraktometria rentgenowska

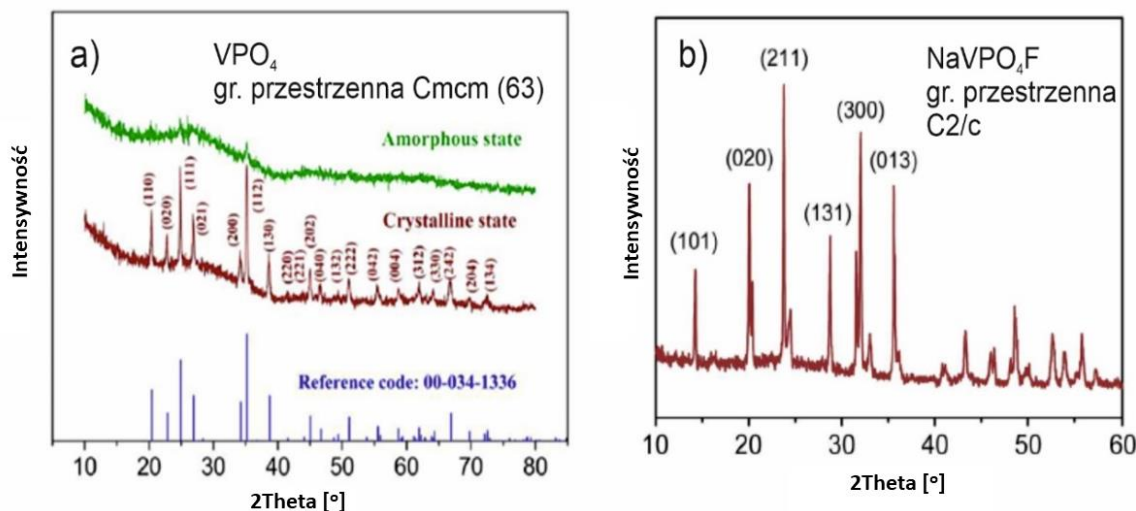
Technika ta pozwala na określenie wymiarów, struktury i geometrii komórek elementarnych związków o budowie krystalicznej. Kryształy mają różne rozmieszczenie atomów i odległości (d) płaszczyzn sieciowych (hkl), co pozwala na rejestrację dyfraktogramów charakterystycznych dla konkretnych faz związków chemicznych. Porównanie dla danej fazy krystalicznej położenia i intensywności refleksów uzyskanych dla danej próbki z refleksami na dyfraktogramie wzorcowym pozwala na ocenę jakościową czystości otrzymanego materiału. Zaletą tej techniki jest szybki czas wykonywania pomiarów i to, że próbka nie ulega zniszczeniu w trakcie badania. Dyfrakcja rentgenowska nie pozwala nam jednak na identyfikację związków o budowie amorficznej.

Promieniowanie rentgenowskie to fale elektromagnetyczne o długości 0,1 Å do 10 Å. Wiązka padająca na kryształ ulega ugięciu. Możemy opisać ją podając kąt ugięcia Θ i natężenie refleksu. Kąt Θ zależy od rozmiarów i kształtu komórki elementarnej i jest taki sam dla tych samych rodzin płaszczyzn sieciowych. Aby móc zaobserwować doświadczalnie natężenie rozproszonego elastycznie promieniowania, wiązka padająca musi ulec ugięciu na wielu płaszczyznach należących do jednej rodziny. W wybranych kierunkach następuje selektywne wzmocnienie promieniowania rozproszonego, gdy w pozostałych następuje jego osłabienie czy zupełne wygaszenie. Takie ugięcie nazywamy interferencyjnym lub Bragga. Dyfraktogram to wykres zależności intensywności promieniowania ugiętego od kąta ugięcia [165].

Na **Rysunku 28 a** przedstawiono dyfraktogramy dla VPO_4 amorficznego i krystalicznego. Pojawienie się sekwencji refleksów przy odpowiednich wartościach 2Θ pozwala na porównanie takiego widma z widmem wzorca i jednoznaczną identyfikację zawartości próbki.

Refleksy c - VPO_4 można dobrze dopasować do struktury rombowej (kod referencyjny: 00-034-1336) z grupą przestrzenną $Cmcm$ (63). Wygląd dyfraktogramu dla struktury a - VPO_4 sugeruje, że a - VPO_4 ma bardzo niską krystaliczność lub głównie jest bezpostaciowy.

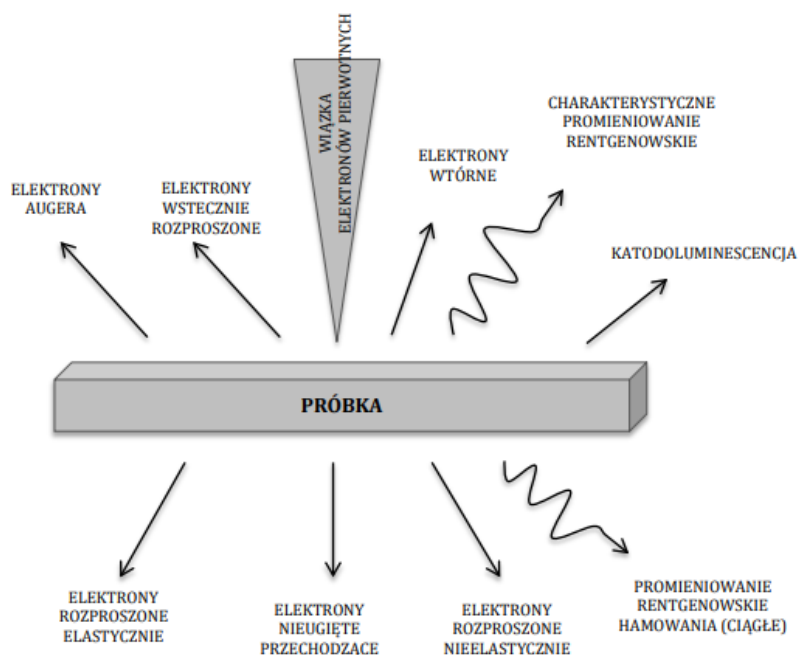
Na **Rysunku 28 b** przedstawiono dyfraktogram dla kompozytu $NaVPO_4F/C/rGO$. Rejestrowane refleksy nanokompozytów $NVPF/C/rGO$ odpowiadają ugięciu fali rentgenowskiej od rodziny płaszczyzn charakterystycznych dla jednoskośnej struktury krystalicznej (grupa przestrzenna $C2/c$) według standardowej karty (PDF33 -0804) [166].



Rysunek 28. a) Dyfraktogram dla a-VPO₄ i c-VPO₄ (reprodukowany z odnośnika [131] za zgodą Elsevier, b) dyfraktogram dla odmiany jednoskośnej NaVPO₄F/C/rGO (reprodukowany z odnośnika [166] za zgodą Frontiers in Energy Research)

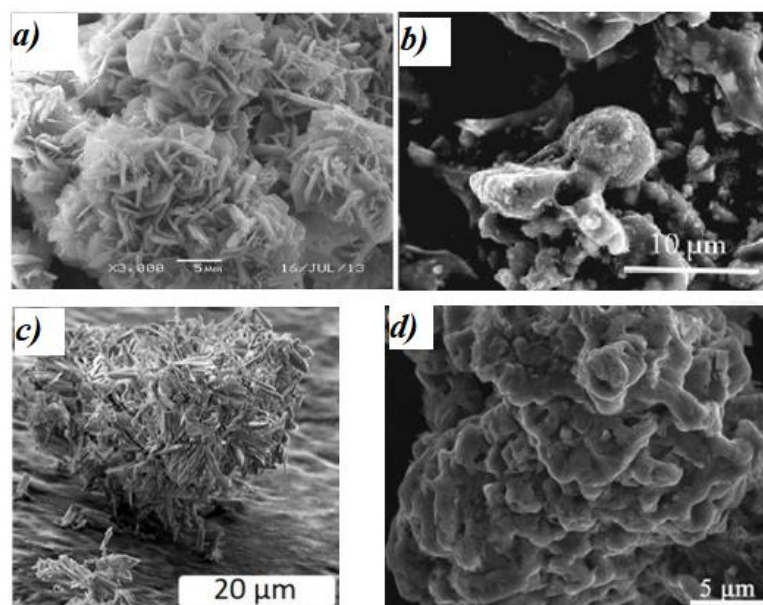
5.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Mikroskopia jest metodą badawczą wykorzystywaną w wielu dziedzinach nauki. Mikroskop elektronowy to urządzenie elektrooptyczne wykorzystujące wiązkę elektronową do otrzymania powiększonego obrazu przedmiotu. Wiązka ta jest odchylona i skupiona poprzez soczewki elektromagnetyczne. W przypadku skaningowego mikroskopu elektronowego SEM parametrem charakteryzującym jego właściwości jest zdolność rozdzielcza. Mikroskopia SEM polega na skanowaniu powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów. Wiązka elektronów pada na próbkę i wywołuje różne efekty, co przedstawiono na **Rysunku 29**:



Rysunek 29. Oddziaływanie wiązki elektronów z powierzchnią próbki (reprodukowane z odnośnika [149] za zgodą Wydawnictwa Politechniki Poznańskiej)

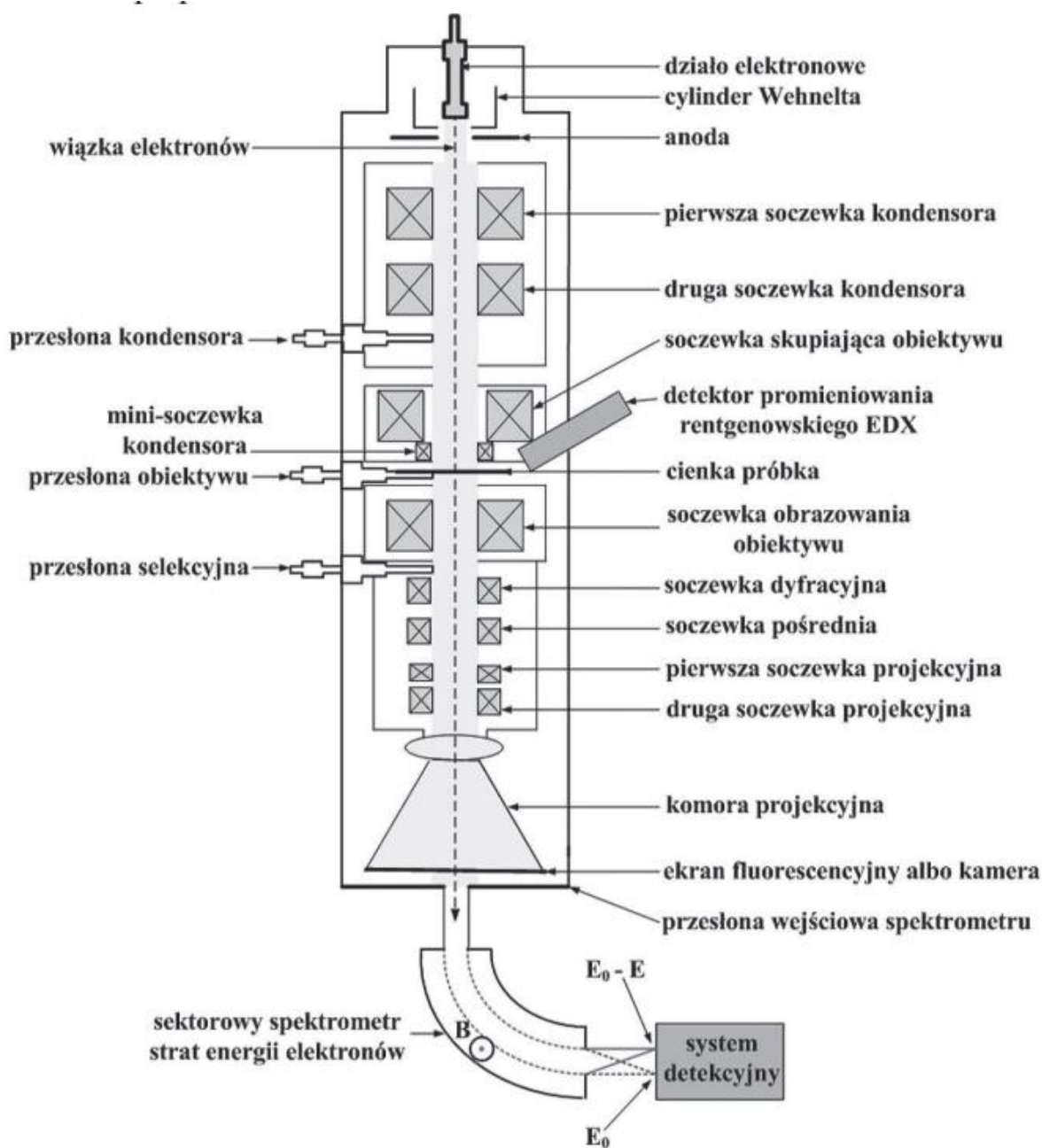
Jej źródłem jest najczęściej działo elektronowe wolframowe lub zbudowane z heksaborku lantanu. Do badania morfologii nanostruktur stosuje się z kolei działo z emisją polową. Emisja elektronów jest wówczas skutkiem wytworzenia pola elektrycznego. Następnie wiązkę tę formuje układ soczewek elektromagnetycznych i jest ona odchylona przez cewki skanujące. Odchylenie to jest zsynchronizowane z odchyleniem wiązki tworzącej obraz na monitorze. Elektrony pierwotne bombardują próbkę, oddziałują z jej powierzchnią, a nawet mogą dostać się do jej wnętrza na głębokość kilku nanometrów. Zależy to od liczby atomowej materiału. Część elektronów ulega wstecznemu rozproszeniu, część powoduje emitowanie elektronów wtórnych, Augera lub innych. Sygnał z powierzchni próbki trafia na detektor, a sygnał z niego wychodzący decyduje o jasności rejestrowanego obrazu. Główną rolę w obrazowaniu powierzchni próbki odgrywają elektrony wtórne o małej energii. Informację na temat topografii próbki uzyskujemy z ilości emitowanych elektronów wtórnych. Jednakże elektrony wtórne nie zawsze opuszczają zagłębienia wtórne, co skutkuje powstaniem kontrastu topograficznego [149]. Na **Rysunku 30** przedstawiono przykładowe zdjęcia SEM dla VPO_4 , jego kompozytów z węglem oraz dla $NaVPO_4F$ i jego kompozytów z węglem.



Rysunek 30. Zdjęcia SEM dla a) VPO_4 , b) VPO_4/C , c) $NaVPO_4F$ i d) $NaVPO_4F/C$ (reprodukowane z odnośnika [128,167] za zgodą Elsevier, Springer)

5.5. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjny mikroskop elektronowy stosuje się, aby prześwietlić próbkę za pomocą odpowiednio uformowanej wiązki elektronów. Obecnie wykorzystywane mikroskopy pozwalają uzyskać powiększenie rzędu 1000000 i rozdzielczości ok. 1 nm. Katoda emituje elektrony, które przyspieszają w trakcie przemieszania się ich w kierunku anody. Następnie są one uformowane w wiązkę przez cylinder Wehnelta, która przechodzi wzdłuż osi optycznej mikroskopu i przekazywana jest do kondensatora. Tam ulega skupieniu i wycelowaniu na preparat mikroskopowy. Wiązka częściowo przechodzi przez preparat, a częściowo ugina się na siatce dyfrakcyjnej. Głównym zadaniem mikroskopu TEM jest formowanie obrazu prześwietlonego preparatu oraz obrazu wytworzonego przez soczewki z wiązki przechodzącej lub za pomocą detektora elektronów wtórnych, odbitych bądź przechodzących. Na **Rysunku 31** przedstawiono schemat transmisyjnego mikroskopu elektronowego.



Rysunek 31. Schemat budowy transmisyjnego mikroskopu elektronowego (reprodukowany z odnośnika [168] za zgodą Mehmet)

Dzięki mikroskopii TEM można uzyskać informacje na temat struktury, rozmiaru oraz morfologii zdyspergowanych cząstek. Ponadto mikroskop może pracować w dwóch trybach: obrazu lub dyfrakcji, co pozwala na uzyskanie informacji odnośnie morfologii i struktury badanej próbki [149].

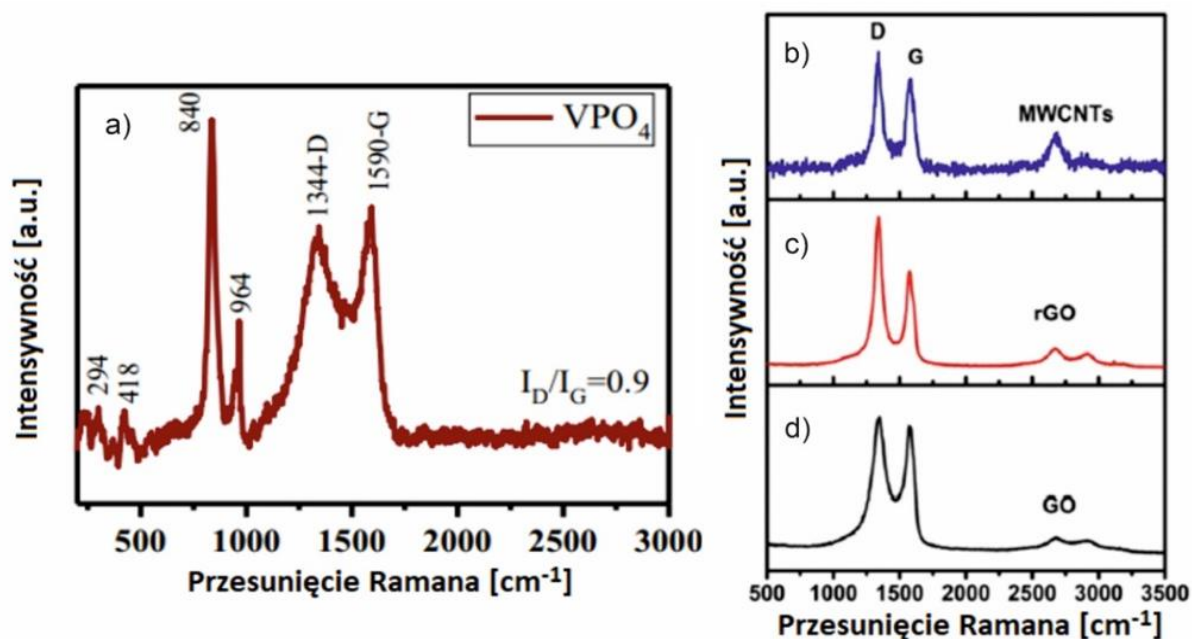
5.6. Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana to metoda badania widm oscylacyjno-rotacyjnych cząsteczek. Polega na pomiarze długości i intensywności promieniowania rozproszonego. W metodzie tej próbkę naświetla się promieniowaniem monochromatycznym z zakresu widzialnego lub nadfioletu. Źródłem fali są najczęściej lasery helowo-neonowe lub argonowe. Padające na próbkę promieniowanie elektromagnetyczne może z nią oddziaływać w różny sposób. Badana próbka może zaabsorbować foton, gdy kwant energii promieniowania odpowiada odległościom między kolejnymi stacjonarnymi poziomami energetycznymi. Może także dojść do emisji promieniowania wówczas, gdy cząstka odda kwant promieniowania na skutek przejścia do stanu podstawowego. Fotony w kontakcie z próbką rozpraszają się w różnych kierunkach bez zmiany częstości fali padającej na próbkę (rozproszenie elastyczne Rayleigha) lub ze zmianą częstości (rozproszenie nieelastyczne Ramana) podczas wymiany energii pomiędzy fotonem a cząsteczką. Wyróżniamy dwa rodzaje rozpraszania Ramana: stokesowskie i antystokesowskie. Pierwsze z nich powstaje wówczas, gdy cząsteczka pochłania część energii fotonu i wykorzystuje ją na zwiększenie częstotliwości własnych drgań. Te drugie wiąże się z powrotem cząsteczki do stanu podstawowego, a tym samym z wypromieniowaniem energii przez cząstkę [169].

Na widmach Ramana obserwuje się trzy rodzaje pasm. Te o największej intensywności będzie pasmem Rayleigha i symetrycznie po obu stronach pasma stokesowskie i antystokesowskie. Aby dane widmo Ramana wykorzystać do analizy jakościowej materiału, należy odczytać z niego częstości występowania poszczególnych pasm. Są one charakterystyczne dla konkretnej grupy atomów. Zwykle intensywność pasma stokesowskiego jest większa niż intensywność pasma antystokesowskiego. Stoi za tym fakt, iż nieliczne cząstki w temperaturze pokojowej pozostają w stanie wzbudzonej. Ponadto w spektroskopii Ramana aktywne są tylko drgania symetryczne cząstek. Dzięki temu jest możliwe badanie próbek wodnych ze względu na to, iż woda nie wykazuje intensywnych drgań symetrycznych. Warunkiem powstania widma Ramana są zmiany polaryzowalności cząsteczki powodujące okresowe zmiany indukowanego momentu dipolowego. Aby wykonać analizę ilościową substancji należy posłużyć się zależnością natężenia pasma od stężenia.

Na **Rysunku 32 a)** przedstawiono widmo Ramana dla VPO_4/C , na którym obserwuje się charakterystyczne dla VPO_4 pasma przy częstościach 294, 418, 840

i 964 cm^{-1} . Pasma rejestrowane poniżej 700 cm^{-1} wskazują na drgania zginające i sprzęgające sieci krystalicznej [170]. Dodatkowo na widmie widoczne są pasma D i G charakterystyczne dla struktur węglowych.



Rysunek 32. a) Widmo Ramana dla VPO₄/C (reprodukowany z odnośnika [167] za zgodą Springer), widma Ramana dla b) grafitu, c) grafenu i d) wielościennych nanorurek węglowych (reprodukowany z odnośnika [171] za zgodą IOP Publishing)

Spektroskopia Ramana jest powszechnie stosowana do charakteryzowania struktury krystalicznej, nieuporządkowania i defektów w materiałach węglowych. Na widmie przedstawionym na **Rysunku 32 b, c i d** pasmo D przy częstotliwości odpowiednio 1347 cm^{-1} i 1339 cm^{-1} przypisywane jest defektom w strukturze grafitu i grafenu. Pasma G dla grafitu i grafenu występuje odpowiednio przy 1572 cm^{-1} i 1576 cm^{-1} i wykazuje na uporządkowany, krystaliczny charakter struktury grafitowej. Na widmie Ramana wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) widać, że pasmom D i G odpowiadają przesunięcia Ramana 1339 cm^{-1} i 1584 cm^{-1} [171].

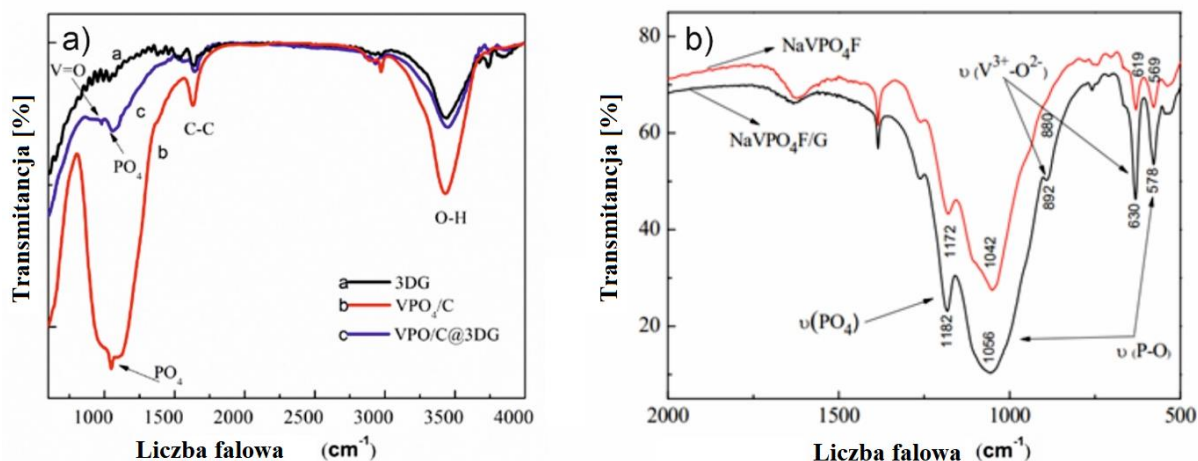
5.7. Spektroskopia w podczerwieni IR

Spektroskopia w podczerwieni wykorzystuje metody polegające na analizie promieniowania pochłanianego z przepuszczanej przez analizowaną próbkę wiązki promieniowania elektromagnetycznego. Absorbancja promieniowania podczerwonego

związana jest z ruchem oscylacyjnym atomów i rotacją całej cząsteczki. Warunkiem powstawania widm w podczerwieni jest zmiana trwałego momentu dipolowego podczas drgania cząsteczki. Zakres widma w podczerwieni obejmuje część widma pomiędzy zakresem widzialnym a mikrofalowym. Widma prezentowane są w postaci zależności absorpcji lub transmitancji od liczby falowej (ν) wyrażonej w cm^{-1} . Analiza widm spektroskopowych pozwala na identyfikację rodzaju i struktury badanej substancji na podstawie porównywania zarejestrowanych pasm z tablicami charakterystycznych zakresów absorpcji grup funkcyjnych. Dla wstępnego badania widma największe znaczenie mają zakresy powyżej 1300 cm^{-1} oraz obszar pomiędzy $650\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$. W zakresie mikrofalowym widma, rejestruje się na przykład pasma przypisane do grup funkcyjnych, np. OH, C=O. Natomiast środkowa część widma nazywana jest często obszarem daktyloskopowym, a sama absorpcja w tym obszarze jest zwykle złożona i zawiera pasma powstające na skutek wzajemnego oddziaływania drgań grup funkcyjnych. Najważniejszym ograniczeniem tej metody jest konieczność usunięcia wody z badanej próbki ze względu na to, iż daje ona silne pasma absorpcji w obszarach $3000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające O-H) i 1635 cm^{-1} (drgania zginające H-O-H) oraz pasmo o słabej intensywności przy 2120 cm^{-1} [172].

Na **Rysunku 33 a** przedstawiono widma w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) dla VPO_4/C , $\text{VPO}_4/\text{C}@3\text{DG}$ i 3DG . Pasma przy około 2970 cm^{-1} i 3500 cm^{-1} przypisywane są grupom -OH, co wiąże się z pochłanianiem wody przez próbki w trakcie badania. Pasma zarejestrowane przy około 980 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym V=O w V_2O_3 [47], a pasmo przy 1050 cm^{-1} jest charakterystyczne dla asymetrycznych drgań rozciągających PO_4^{3-} w VPO_4/C i $\text{VPO}_4/\text{C}@3\text{DG}$ [133].

Na widmach IR zarejestrowanych dla NaVPO_4F i $\text{NaVPO}_4\text{F/G}$ (**Rysunek 33 b**) obecne są drgania od wiązań $\text{V}^{3+}\text{-O}^{2-}$ przy liczbach falowych 630 cm^{-1} i 892 cm^{-1} . Obecność wiązania P-O i PO_4 wykrywa się przy 578 cm^{-1} i 1056 cm^{-1} . Obszar na widmie pomiędzy $1150\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom rozciągającym PO_4 [153].



Rysunek 33. a) Widmo IR dla grafenu, VPO_4/C i kompozytu $VPO_4/C@3DG$ (reprodukowany z odnośnika [132] za zgodą Elsevier), b) widmo IR dla $NaVPO_4F$ i kompozytu $NaVPO_4F/G$ (reprodukowany z odnośnika [153] za zgodą Elsevier)

5.8. Termograwimetria

Termograwimetria (TG) jest metodą polegającą na pomiarze masy, mierzonej w funkcji czasu lub temperatury, podczas gdy badana próbka poddawana jest kontrolowanym zmianom temperatury. Metody analizy termicznej mają szerokie spektrum zastosowań. Wykorzystuje się je w badaniu zmian właściwości substancji w czasie ogrzewania/studzenia, badaniu reakcji chemicznych i przemian fazowych, w celu określenia składu chemicznego i fazowego substancji lub w badaniu trwałości termicznej materiałów. Zmiany masy próbki w funkcji temperatury lub czasu z reguły polegają na ubytku masy na skutek np., dehydratacji, dehydroksylacji lub termicznego rozkładu substancji. Na krzywej termograwimetrycznej można wyróżnić stopnie odpowiadające ubytkowi lub przyrostowi masy próbki w trakcie ogrzewania bądź studzenia. Często stopnie te są dość rozmyte. W celu poprawy czytelności krzywej TG i jej analizy wykorzystuje się także termograwimetryczną krzywą różniczkową DTG, która umożliwia ustalenie początku i końca każdej przemiany związanej ze zmianą masy badanej próbki [173].

Część eksperymentalna

Cele pracy

Nieustające poszukiwania materiałów elektrodowych są następstwem intensywnego rozwoju techniki i rosnącego zapotrzebowania społeczeństwa na energię. Znaczącą rolę w tym zakresie odgrywają baterie. Na całym świecie prowadzone są badania mające na celu usprawnienie pracy tych urządzeń będących źródłem energii elektrycznej. Szczególnie wiele uwagi poświęca się syntezie nowych materiałów elektrodowych dla baterii różnego rodzaju. Obecnie powszechnie wykorzystywane są baterie litowe. Zasadniczym problemem związanym z przemysłem dotyczącym produkcji baterii litowych są ograniczone zasoby związków litu w przyrodzie. Istnieje duże ryzyko, iż złoża litu się w końcu wyczerpią, stąd też usilnie poszukuje się alternatywnych rozwiązań. Wiele uwagi poświęca się zatem akumulatorom sodowym, które mogłyby zastąpić baterie litowe. Związki wanadu wydają się być szczególnie użytecznym materiałem elektrodowym do ogniw sodowych. Fosforan (V) wanadu (III) jest związkiem o unikalnej strukturze krystalicznej poprawiającej przewodnictwo jonowe oraz elektronowe, a z kolei NaVPO_4F jest bezpieczny, tani w syntezie i charakteryzuje się wysoką teoretyczną pojemnością właściwą. W związku z powyższym głównym celem mojej rozprawy doktorskiej było zbadanie możliwości zastosowania związków wanadu, jako materiału elektrodowego w bateriach litowo-jonowych i sodowo-jonowych. Fazy amorficzna i krystaliczna VPO_4 oraz ich kompozyty z węglem i nanorurkami były stosowane, jako materiał anodowy w bateriach litowo-jonowych oraz sodowo-jonowych. NaVPO_4F i jego kompozyty z węglem oraz nanorurkami stosowane były natomiast jako materiał katodowy w bateriach sodowo-jonowych. Badania obejmowały syntezę wyżej wymienionych związków, badanie ich struktury oraz morfologii, analizę elektrochemicznych właściwości tych materiałów. W pracy przede wszystkim skupiłam się na opracowaniu metody syntezy niedomieszkowanych związków oraz ich kompozytów, a także określeniu wpływu dodatku utlenionych wielościennych nanorurek węglowych na pojemność i wydajność baterii oraz odwracalność przebiegających w niej procesów.

W celu realizacji swoich założeń przeprowadziłam:

- Syntezę VPO_4 i jego kompozytów oraz $NaVPO_4F$ i jego kompozytów (dobrałam optymalne warunki obu syntez).
- Pomiary pojemności podczas ładowania/rozładowania ogniw z otrzymanymi materiałami elektrodowymi (na podstawie analizy krzywych GCPL) w bateriach litowych i sodowych.
- Badanie wpływ dodatku MWCNT na odwracalność reakcji redoks przebiegających w bateriach litowych i sodowych, na podstawie krzywych chronowoltamperometrycznych.
- Określenie wpływu szybkości ładowania i rozładowania baterii na ich pojemność w zależności od składu materiału elektrodowego (zawartości procentowej nanorurek).
- Ocenę wydajności baterii litowych i sodowych na podstawie porównania pojemności ładowania oraz rozładowania podczas kolejnych cykli.
- Zbadanie czasu życia ogniw litowych i sodowych poprzez określenie spadku pojemności w czasie 100 cykli zarejestrowanych w badaniu GCPL.

7. Odczynniki

Krystaliczną oraz amorficzną formę VPO_4 , $NaVPO_4F$ oraz kompozyty tych związków syntezowano według procedury opisanej w **Rozdziale 10 i 11**. Do syntezy użyto: MWCNT – wielościennie nanorurki węglowe (Aldrich Chemical), V_2O_5 – tlenek wanadu(V) (stopień czystości $\geq 98\%$, Acros Organics), $H_2C_2O_4 \times 2 H_2O$ – kwas szczawiowy (stopień czystości $\geq 99\%$, Chempur), $NH_4H_2PO_4$ – diwodoro-ortofosforan(V) amonu (stopień czystości $\geq 98\%$, Chempur), NaF – fluorek sodu (stopień czystości $\geq 99\%$, Chempur), glukozę (stopień czystości $\geq 99,5\%$, POCH). Do utleniania nanorurek użyto: HNO_3 – kwas azotowy(V) (stopień czystości $\geq 70\%$, Fluka). W bateriach sodowych materiałem elektrodowym był: Na – sód (stopień czystości $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldirch) i Li – lit (stopień czystości $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldirch).

Do przygotowania na folii materiału elektrodowego użyto: C – węgiel w postaci „carbon black”(MTI), PVDF - polifluorek winylidenu (stopień czystości $\geq 99\%$, MTI). Do przygotowania elektrolitu wykorzystano $NaPF_6$, $LiPF_6$ (stopień czystości $\geq 98\%$, Sigma-Aldirch) oraz 4-Fluoro-1,3-dioxolan-2-one (stopień czystości $\geq 99\%$, Sigma-Aldirch). Wszystkie odczynniki były stosowane bez dodatkowego oczyszczenia.

Rozpuszczalniki stosowane do syntezy oraz do przygotowania roztworu elektrolitu: EC (stopień czystości $\geq 97,5\%$, Sigma-Aldirch), DMC (stopień czystości $\geq 99\%$, Sigma-Aldirch), PC (stopień czystości $\geq 99,7\%$, Sigma-Aldirch), C_3H_7OH – 2 -propanol (stopień czystości $\geq 99\%$, POCH) również nie były dodatkowo oczyszczane.

8. Aparatura

Wszystkie związki omawiane w niniejszej pracy zostały zsyntezowane przy użyciu myjki ultradźwiękowej Sonerex Super RK 102 H (Bandelin), mieszadła magnetycznego z płytą grzejącą firmy Heidolph oraz pieca rurowego typu EHA 12/150 firmy Carbolite Gero 30 -1200. Do suszenia materiałów elektrodowych wykorzystywano suszarkę próżniową VO200 (Memmert).

Struktura zsyntezowanych materiałów elektrodowych była badana przy użyciu dyfraktometru Supernova (Agilent Technologies) pracującego przy 50 kV i 0,8 mA wyposażonego w detektor CCD oraz wykorzystującego źródło: $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

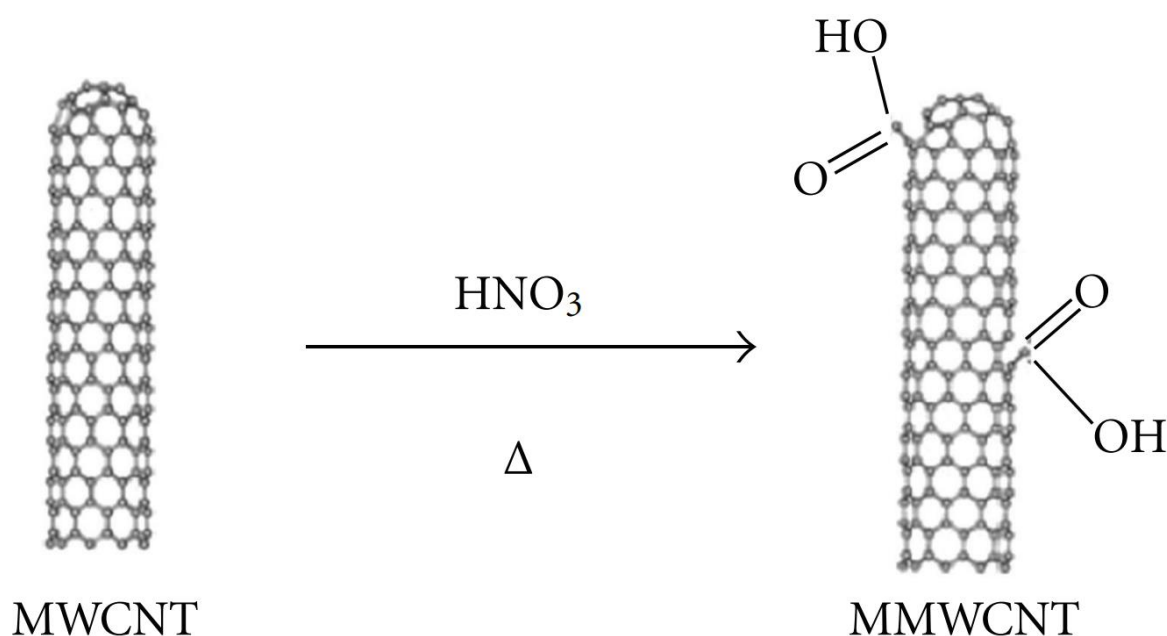
Morfologia, wielkość i rozkład cząstek składników kompozytów badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Inspect S50, FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA działającego przy napięciu 10 kV i wyposażonej w źródło wolframowe) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (FEI Company, Teknai T20 G2 X -TWIN, Hillsboro, OR, USA, pracującego pod napięciem 200 kV i wyposażonego w źródło LaB_6). Związki zostały naniesione na siatkę miedzianą pokrytą filmem węglowym.

Ponadto zbadano produkty syntezy metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera przy stłumionym całkowitym współczynniku odbicia (ATR FTIR) z eksploracją Nicolet 6700 FTIR przy użyciu spektrometru (ThermoScientific) wyposażonego w detektor DLaTGS i rozdzielacz wiązki KBr. W spektroskopii Ramana w zakresie $0\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ przy użyciu mikroskopu Ramana inVia firmy Renishaw wykorzystano laser o długości fali 514 nm. Zastosowana moc lasera wynosiła 25 mW (50% mocy). Termogravimetryczną analizę (TGA) przeprowadzono na Mettler Toledo Star. Próbki o masie 2–3 mg umieszczano w aluminiowych tyglach tlenkowych i ogrzewano od 50°C do 1200°C z szybkością ogrzewania 5°C min^{-1} przy natężeniu przepływu argonu 20 mLmin^{-1} .

Testy elektrochemiczne wykonano w ogniwie guzikowym CR 2032 za pomocą potencjostatu/galwanostatu VMP3 (BioLogic Science Instruments). Baterie składano w komorze rękawicowej UniLab 1200/780 wypełnionej argonem firmy MBrown oraz przy użyciu prasy do składania baterii MSK -160D firmy MTI Corporation.

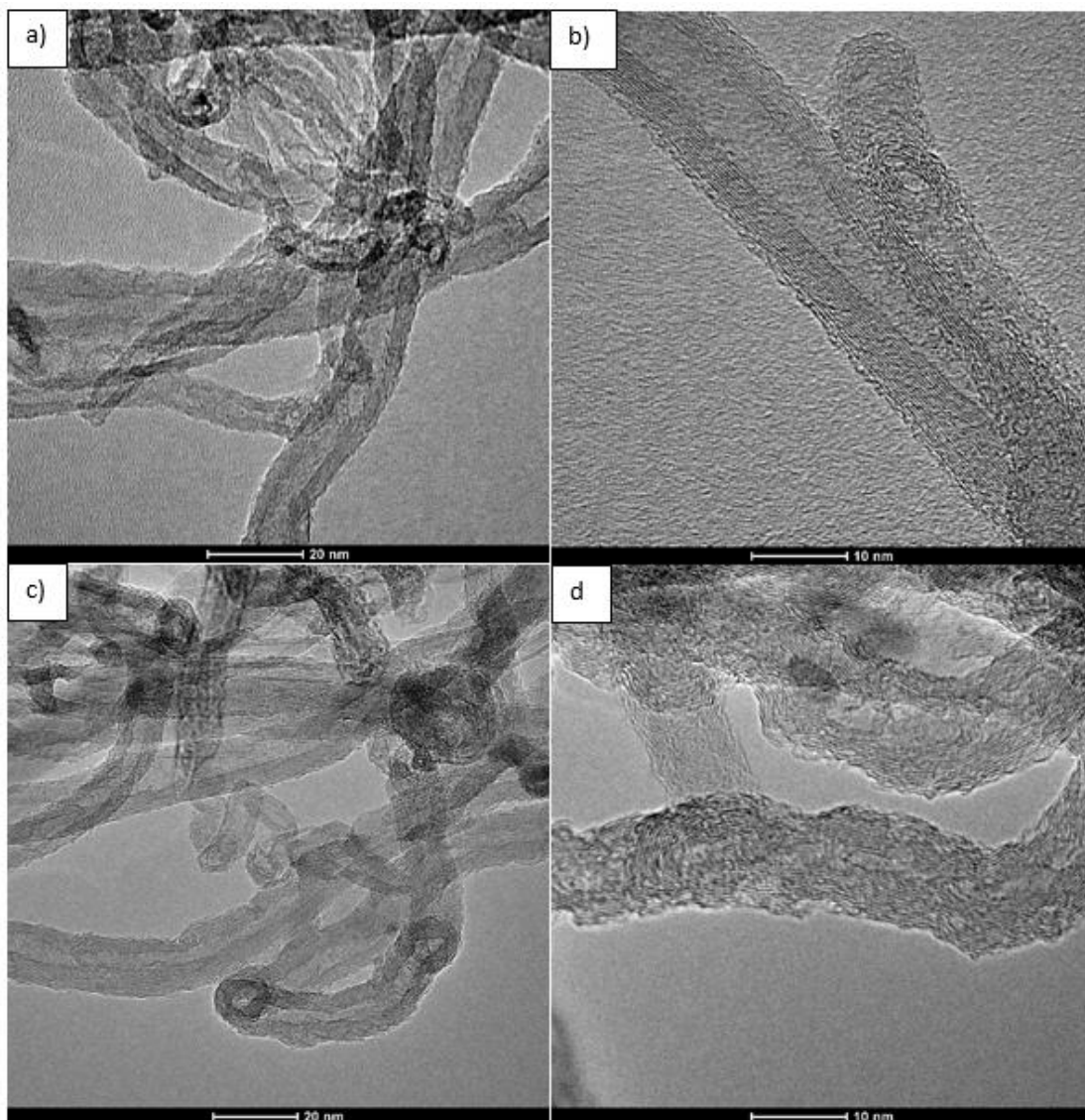
9. Funkcjonalizacja nanorurek

W pracy syntezowano kompozyty materiału anodowego VPO_4 oraz katodowego $NaVPO_4F$ z utlenionymi nanorurkami węglowymi celem uzyskania materiałów o pożądanym parametrach elektrochemicznych. W przeprowadzonych syntezach stosowano utlenione wielościenne nanorurki węglowe. Funkcjonalizowano je przy użyciu stężonego kwasu azotowego(V) [174]. Odważono 30 mg MWCNT, umieszczano je w zlewce i dodawano 25 ml stężonego HNO_3 . Roztwór ten mieszano przez 48 godzin w temperaturze pokojowej. Mieszaninę przelewano do falkonu i odwirowywano przez 20 min, a następnie zlewano roztwór z nad osadu. Stałą pozostałość przemywano kilkakrotnie wodą do uzyskania obojętnego odczynu w celu usunięcia resztek kwasu. Następnie nanorurki odsączono i suszono w piecu próżniowym przez 24 godziny. Tak przygotowane nanorurki dodawano bezpośrednio do środowiska reakcyjnego syntezy $NaVPO_4F$ i VPO_4 . Aby zapewnić homogeniczny rozkład, mieszaninę reakcyjną mieszano za pomocą ultradźwięków przez 10 minut. Na **Rysunku 34** przedstawiono schemat utlenienia nanorurek węglowych kwasem azotowym(V)



Rysunek 34. Utlenianie nanorurek węglowych kwasem azotowym(V) w temperaturze pokojowej (reprodukowany z odnośnika [174] za zgodą Hindawi)

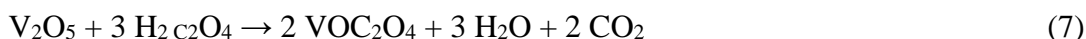
Na **Rysunku 35** przedstawiono zdjęcia TEM nanorurek węglowych przed i po funkcjonalizacji. Na zdjęciach TEM przed funkcjonalizacją nie widać znacznej deformacji warstwy powierzchniowej wielościennego materiału węglowego (**Rysunek 35 b**). Natomiast funkcjonalizacja powoduje powstanie licznych defektów na ściankach (**Rysunek 35 d**), w wyniku powstawania polarnych grup funkcyjnych np.: -COOH, -OH, -CHO [174].



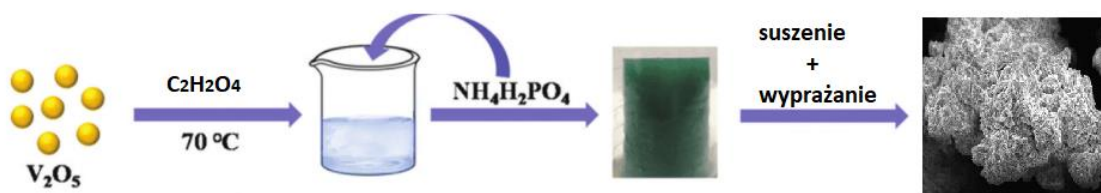
Rysunek 35. Zdjęcia TEM a i b wielościennych nanorurek węglowych oraz c, d funkcjonalizowanych wielościennych nanorurek węglowych

10. Synteza VPO₄ i jego kompozytów

W pierwszym kroku syntezowano kompozyt zawierający utlenione nanorurki węglowe oraz formę amorficzną VPO₄. W tym celu utlenione nanorurki rozpuszczono w destylowanej wodzie i umieszczono w myjce ultradźwiękowej na 10 minut w celu rozdrobnienia agregatów. Następnie dodano do roztworu stechiometryczne ilości tlenku wanadu(V) i kwasu szczawiowego. Tak przygotowany roztwór mieszano powoli w temperaturze 70°C przez 1 h. Następnie dodano stechiometryczną ilość diwodoro-fosforanu(V) amonu i mieszano przez kolejne 30 minut. Roztwór zmienił zabarwienie z ciemnoniebieskiego na zielone. Po tym czasie dodano 50 ml 2-propanolu w celu formowania żelu, który następnie suszono przez dobę w piecu próżniowym w temperaturze 70°C. Otrzymany zielony proszek wyprażano w piecu rurowym w atmosferze gazu obojętnego (750°C, 4 h, tempo grzania 5°C/min). Proces syntezy można przedstawić za pomocą następujących równań reakcji chemicznych [128]:

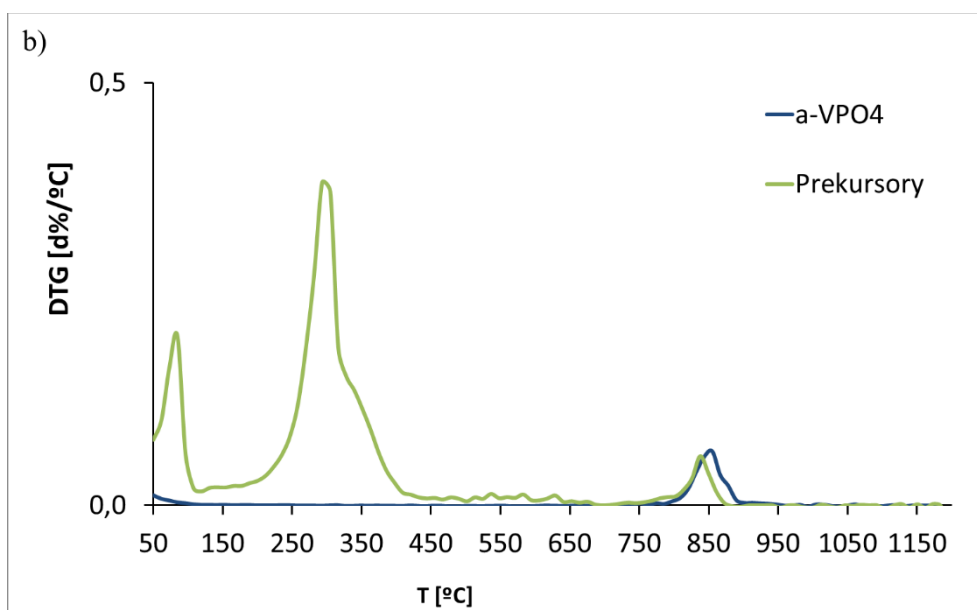
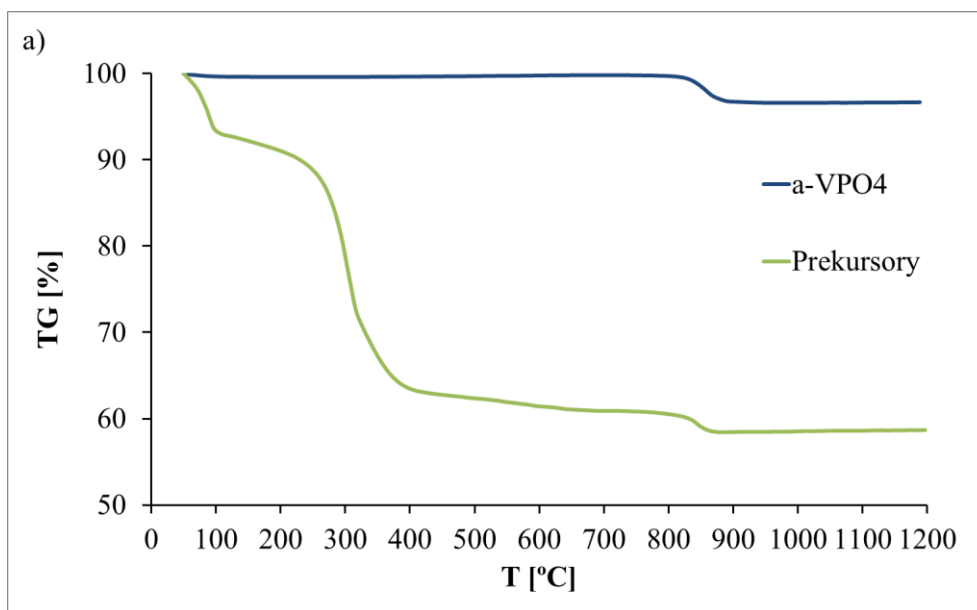


W celu uzyskania kompozytu z węglem dodawano glukozę przed wytrącaniem fosforanu wanadu w środowisku 2-propanolu. Natomiast synteza kompozytów krystalicznych, opierała się na otrzymaniu postaci amorficznej uzyskanej według wyżej opisanej procedury oraz powtórny jej wyprażaniu w piecu rurowym w atmosferze argonu w temperaturze 900°C przez 1 godzinę. Czystą formę amorficzną i krystaliczną otrzymano w analogiczny sposób z pominięciem użycia materiałów węglowych. Schemat ilustrujący kolejne etapy syntezy przedstawiono na **Rysunku 36**.



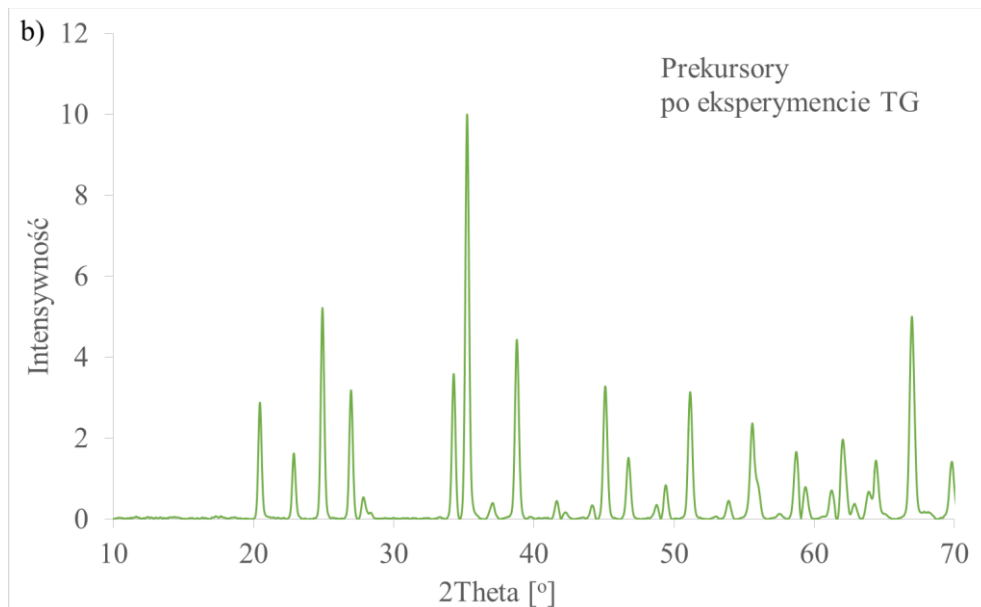
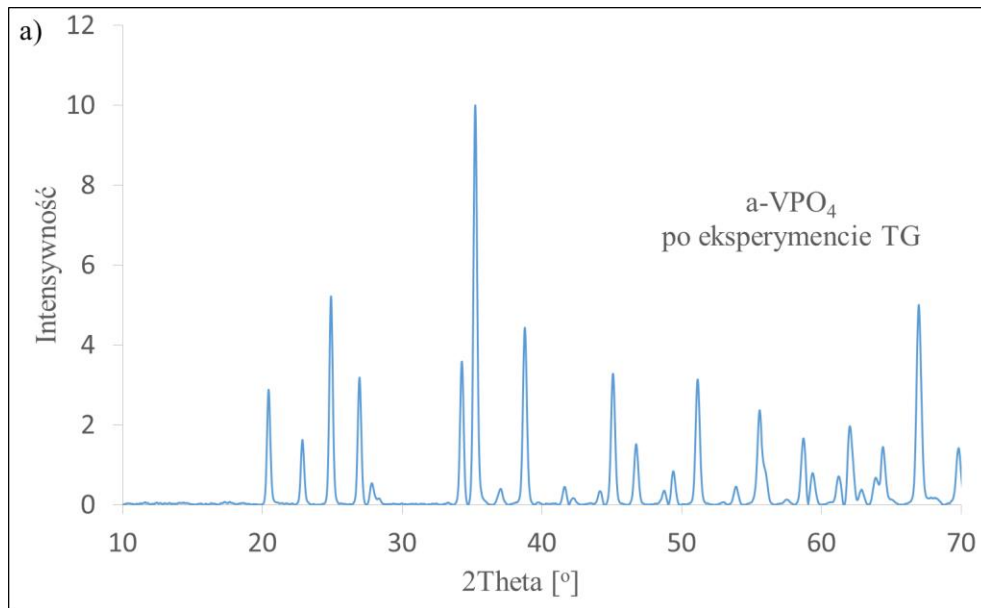
Rysunek 36. Schemat syntezy VPO₄

Temperatura przejścia fazowego z formy amorficznej do krystalicznej została ustalona na podstawie analizy termogravimetrycznej. Według literatury przejście fazowe powinno następować po 4h w zakresie temperatur 750-800°C. Jednakże liczne próby syntezy według przepisów z literatury kończyły się otrzymaniem fazy amorficznej. Wydłużenie czasu wyprężania do 6 h nadal skutkowało uzyskaniem fazy amorficznej. Podjęto także próbę syntezy w temperaturze 750°C przez 12 h, lecz w jej wyniku otrzymano mieszaninę fazy amorficznej i kilku faz krystalicznych. W związku z powyższym w celu optymalizacji warunków syntezy krystalicznej formy VPO₄ przeprowadzono badanie termogravimetryczne dla fazy amorficznej i prekursorów (VOCl₂ i NH₄H₂PO₄) w zakresie temperatur od 25°C do 1200°C. Na **Rysunku 37 a** przedstawiono krzywe termogravimetryczne względnej masy w funkcji temperatury dla a-VPO₄ (krzywa niebieska) i prekursorów (krzywa zielona). Na **Rysunku 37 b** umieszczono natomiast termogravimetryczne krzywe różniczkowe dla a-VPO₄ i prekursorów. Na podstawie krzywej TG rejestrowanej dla prekursorów zaobserwowano pierwszą zmianę masy w okolicach 80-100°C powstającą w wyniku parowania wody znajdującej się w niewielkich ilościach w próbce. Kolejną znaczną zmianę masy prekursorów zaobserwowano w temperaturze powyżej 250°C. Odpowiada ona reakcji tworzenia fazy amorficznej VPO₄. Niewielkie zmiany masy odnotowano zarówno dla fazy amorficznej, jak i prekursorów w zakresie temperatur 850-900°C, co jest związane z przejściem VPO₄ w fazę krystaliczną.



Rysunek 37. a) Krzywe termograwimetryczne a-VPO₄ i prekursorów (VOC₂O₄ i NH₄H₂PO₄) b) Termograwimetryczna krzywa różniczkowa dla a-VPO₄ i prekursorów

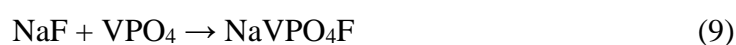
Produkty przemian termicznych o temperaturach powyżej 900°C poddano analizie dyfrakcyjnej i w obydwu przypadkach uzyskano dyfraktogramy zgodne z dyfraktogramem formy krystalicznej VPO₄ (**Rysunek 38 a, b**). Zarejestrowane dyfraktogramy są charakterystyczne dla struktury rombowej, grupy przestrzennej C₂cm. Przedstawione wyniki badań pokazują, że forma krystaliczna powinna tworzyć się z formy amorficznej w temperaturze wyższej niż 850°C.



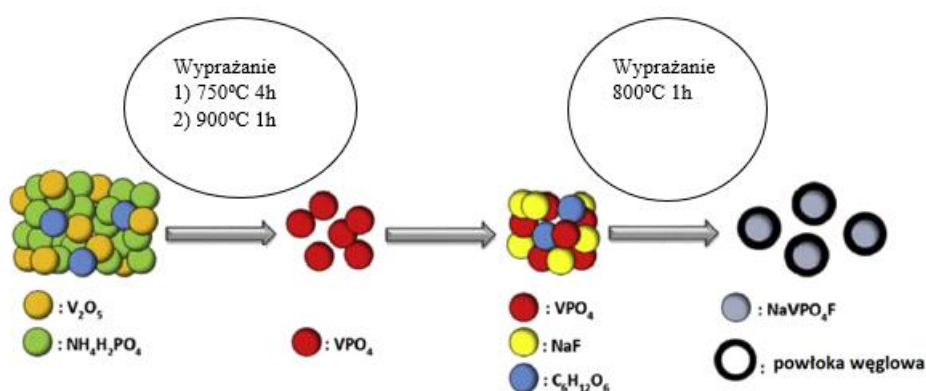
Rysunek 38. Widmo dyfrakcyjne po eksperymentach termogravimetrycznych
a) a-VPO₄ i b) prekursorów

11. Synteza NaVPO₄F i jego kompozytów

W celu uzyskania materiału katodowego NaVPO₄F, w pierwszej fazie syntezowano prekursor fosforan(V) wanadu(III) lub kompozyty fosforanu(V) wanadu(III) z nanorurkami węglowymi według procedury opisanej w Rozdziale 10. Następnie dodawano stechiometryczną ilość suszonego NaF i glukozy, ucierano w młynku i formowano pastylki. Uformowane pastylki wyprażano w piecu rurowym w atmosferze argonu w temperaturze 800°C przez 1 h (tempo grzania 5°C/min). Syntezę powyższą opisuje równanie reakcji chemicznej [145]:



Schemat ilustrujący proces syntezy kompozytów NaVPO₄F/C przedstawiono na **Rysunku 39**.



Rysunek 39. Schemat ilustrujący proces syntezy kompozytów NaVPO₄F/C

12. Przygotowanie baterii

Elektrody stanowiły krążki z folii aluminiowej pokrytej warstwą pasty, w skład której wchodziło: 70% materiału aktywnego, 20% węgla aktywnego, 10% spoiwa polifluorku winylidenu (PVDF). Pastę sporządzaną z materiału aktywnego (70 mg), węgla aktywnego (20 mg) oraz spoiwa PVDF rozpuszczonego wcześniej w 450 μ l rozpuszczalnika *N-metylo-2-pirolidonu* mieszano przez 24 h na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej, a następnie równomiernie pokrywano nią odtłuszczoną folię aluminiową. Tak przygotowaną folię suszono przez kolejne 24 h w piecu próżniowym w temperaturze 120°C celem odparowania rozpuszczalnika. Następnie przy użyciu wycinarki wycinano z niej krążki o średnicy 15 mm. Masa materiału elektrodowego mieściła się w zakresie 1-4 mg. Każdą elektrodę ważono przed złożeniem ogniwa w celu dokładnego wyznaczenia ilości materiału aktywnego. Po przygotowaniu materiałów elektrodowych składano baterie guzikowe w komorze rękawicowej w atmosferze gazu obojętnego. Każde ogniwo było zbudowane z 8 elementów, układanych centrycznie: kolektora dodatniego, katody, separatora, anody, kolektora prądu (2szt), sprężynki i kolektora ujemnego zintegrowanego z polimerową uszczelką. Elementy składowe baterii pokazano na **Rysunku 40**. Separator był zbudowany z włókna szklanego i zwilżany elektrolitem podstawowym. Baterię (oprawki CR 2032) zamykano poprzez zaciśnięcie w prasie elektrycznej.



Rysunek 40. Elementy składowe baterii

W bateriach litowych rolę anody pełnił VPO_4 i jego kompozyty, a katodą był czysty lit. Elektrolitem podstawowym był zaś 1-molowy roztwór LiPF_6 w mieszaninie EC/DMC w stosunku objętościowym 1:1. W bateriach sodowych rolę anody pełnił VPO_4 i jego kompozyty, a katodą był czysty sód. W tak zbudowanych bateriach funkcję elektrolitu podstawowego pełnił 1-molowy roztwór NaPF_6

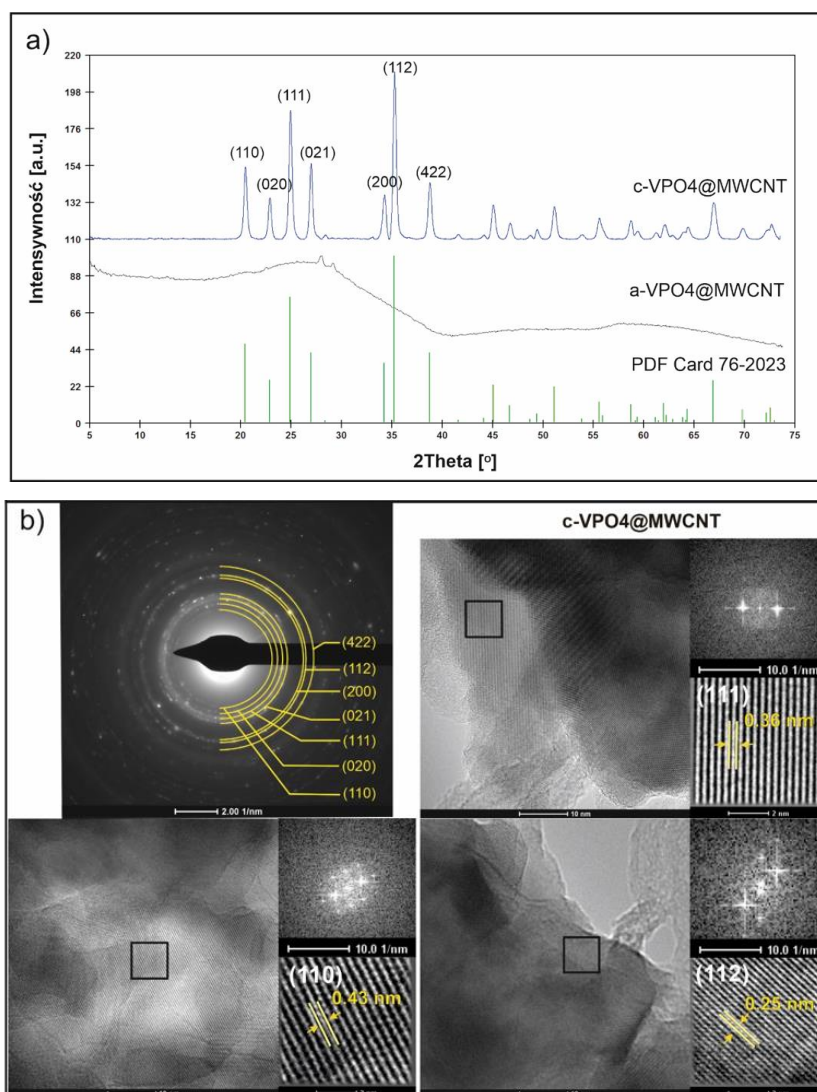
w mieszaninie EC/DMC z dodatkiem 5% objętościowych 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one. W przypadku kolejnego badanego układu, NaVPO_4F i jego kompozyty pełniły rolę katody, a anodą był sól. W tych ogniwach elektrolitem był 1-molowy NaClO_4 w mieszaninie EC/PC z dodatkiem 5% objętościowych 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one.

13. Badanie składu, struktury i morfologii VPO₄ i jego kompozytów

Każda syntezowana próbka VPO₄ i jego kompozytów była w pierwszej kolejności poddawana badaniom mającym na celu określenie czystości chemicznej oraz kontroli struktury krystalicznej. W tym celu rejestrowano dyfraktogramy z zastosowaniem rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (XRD), które były następnie porównywane ze wzorcem. Umożliwiło to przypisanie struktury amorficznej lub krystalicznej próbkom otrzymanym w danej syntezie. Badania strukturalne krystalicznej fazy VPO₄ wykonano również za pomocą dyfrakcji elektronowej oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) HRTEM. Na **Rysunku 41a** przedstawiono dla porównania dyfraktogramy proszkowe (XRD) rejestrowane dla kompozytów amorficznego i krystalicznego VPO₄, a na **Rysunku 41b** obrazy dyfrakcji elektronowej oraz HRTEM dla krystalicznego VPO₄. Obraz dyfrakcji elektronowej w postaci pierścieni jest charakterystyczny dla polikrystalicznej próbki o dość dużych rozmiarach krystalitów. W panelu b na **Rysunku 41** umieszczono również zdjęcia wykonane za pomocą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Fragmenty obrazu zaznaczone czarną ramką na zdjęciach HRTEM i pokazane obok w powiększeniu, przedstawiają układ odpowiednio zorientowanych płaszczyzn sieciowych krystalitów VPO₄. Odległości międzypłaszczyznowe wynoszą odpowiednio 0,43 nm, 0,36 nm i 0,25 nm, co oznacza, że zobrazowanymi płaszczyznami są (110), (111) oraz (112). Fragmenty zdjęć uzyskane dla krystalitów o jednorodnej orientacji względem padającej wiązki elektronów przeanalizowano za pomocą transformaty Fouriera (FFT) uzyskując obraz dyfrakcyjny w postaci pojedynczych refleksów (plamek), które również umieszczono obok zdjęć. Wyniki analizy dyfraktogramów proszkowych jak również dyfrakcji elektronowej i wysokorozdzielczych obrazów HRTEM są zbieżne i wskazują na obecność płaszczyzn charakterystycznych dla rombowej struktury VPO₄ (grupa przestrzenna Cmc₂m (63), a = 5,23 Å, b = 7,77 Å, c = 6,29 Å; PDF# 76-2023) opisanych następującymi indeksami hkl (110), (020), (111), (021), (200), (112) i (422).

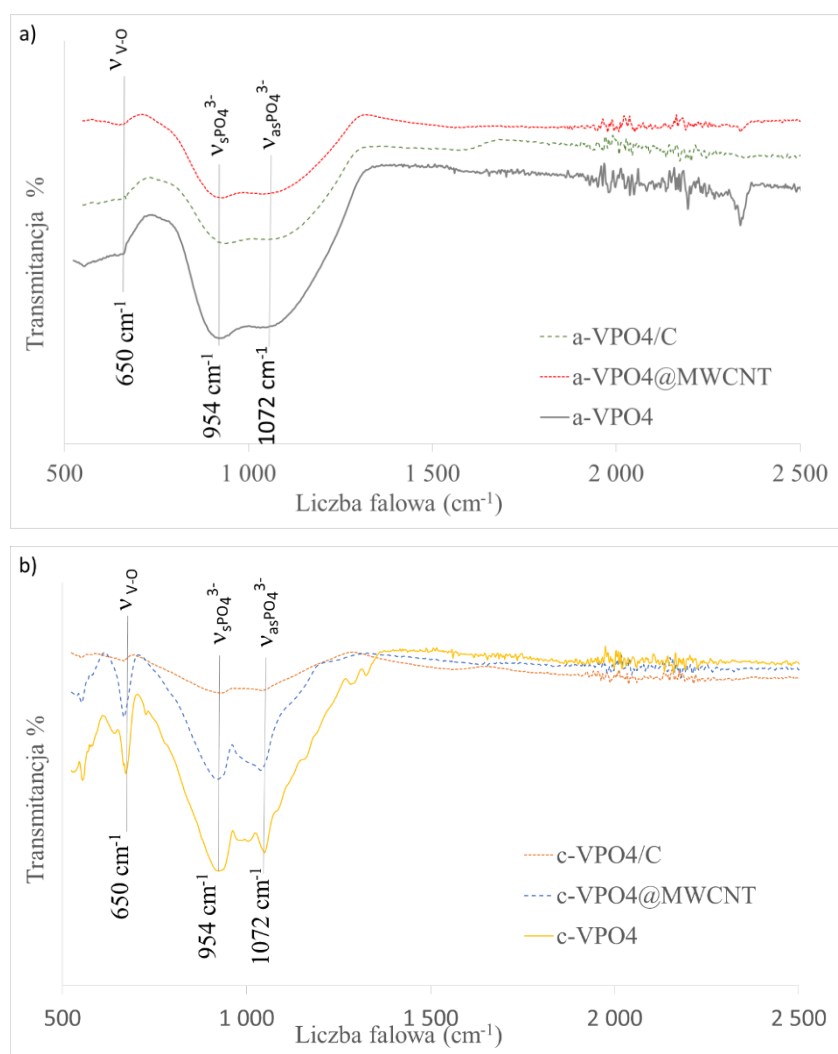
Dyfraktogramy rejestrowane dla próbek amorficznych charakteryzują się brakiem refleksów. Na dyfraktogramie a-VPO₄@MWCNT obserwuje się jedynie refleks o niewielkiej intensywności przy kącie 2Theta wynoszącym 26°, który pochodzi

od wielościennych nanorurek węglowych. Refleks o niewielkiej intensywności pochodzący od zanieczyszczeń uzyskuje się przy kącie 28° 2θ . Zanieczyszczenia powstały w wyniku niepełnej redukcji wanadu i mogą zmniejszać pojemność materiałów elektrodowych. Badania dyfrakcyjne wykazały, że otrzymano czystą fazę krystaliczną c-VPO₄. W kompozycie VPO₄/C nie obserwuje się refleksu od węgla. Świadczy to, że węgiel z redukcji kwasu szczawiowego był również bezpostaciowy lub jego ilość była zbyt mała, aby można ją było wykryć techniką dyfrakcji. Podobne dyfraktogramy postaci amorficznej, jak i krystalicznej uzyskano również dla kompozytów z węglem.



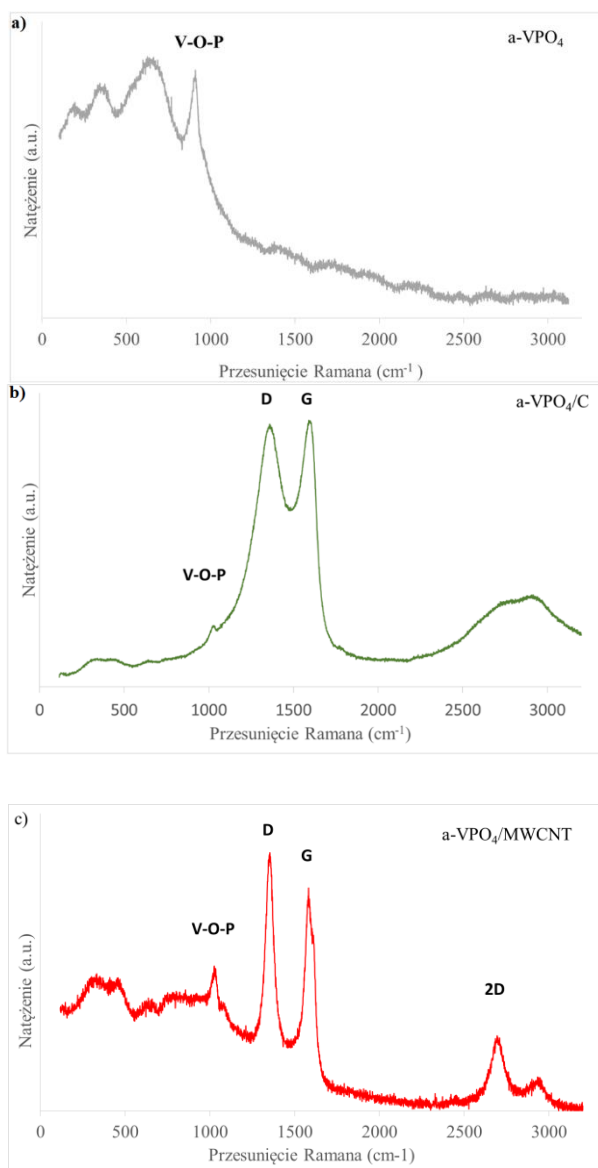
Rysunek 41. a) Dyfraktogramy dla a-VPO₄@ MWCNT, c-VPO₄@ MWCNT oraz dyfraktogram wzorcowy (PDF Card 76-2023) b) dyfrakcja elektronowa i obrazy HRTEM rejestrowane dla c-VPO₄@ MWCNT oraz transformaty Fouriera (FFT) uzyskane z zaznaczonych czarną ramką obszarów

Na **Rysunku 42** porównano widma w podczerwieni z transformacją Fouriera syntetyzowanych kompozytów oraz fazy amorficznej i krystalicznej czystego VPO_4 . Pasma w zakresie od około 500 cm^{-1} do 750 cm^{-1} odpowiadają asymetrycznym i symetrycznym drganiom zginającym O-V-O i O-P-O. Pasma przy 954 cm^{-1} i 1072 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym symetrycznym P-O i asymetrycznym P-O. Sygnały w zakresie od 1150 cm^{-1} do 1250 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym anionów PO_4^{3-} . Te pasma IR są znacznie lepiej widoczne dla krystalicznego VPO_4 niż na widmach fazy amorficznej. Warto zauważyć, że obecność materiałów węglowych zwiększa szerokość pasm charakterystycznych dla VPO_4 i zmniejsza ich intensywność. Przeprowadzone badanie potwierdziło obecność VPO_4 i jego kompozytów w badanych próbkach.



Rysunek 42. Widma IR dla postaci a) amorficznej i b) krystalicznej VPO_4 oraz jego kompozytów

Spektroskopia Ramana jest techniką bardzo przydatną do charakteryzowania dodatków węglowych w kompozytach. Wyniki tych badań uzyskane dla a-VPO₄, c-VPO₄ oraz kompozytów a-VPO₄/C, a-VPO₄@MWCNT, c-VPO₄/C i c-VPO₄@MWCNT przedstawiono na **Rysunkach 43 i 44**.

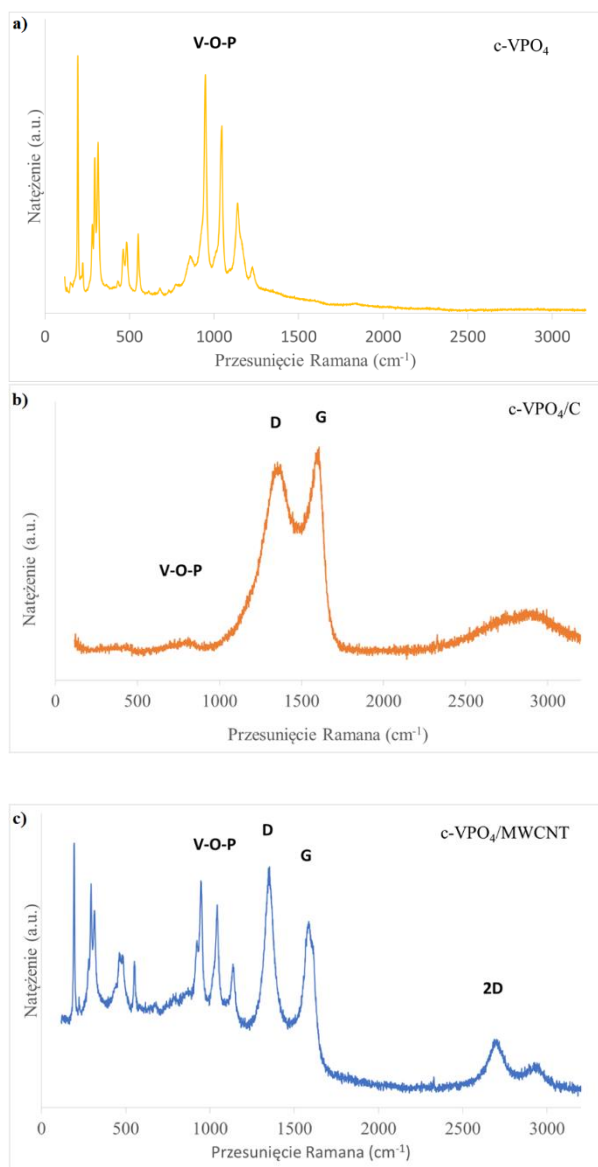


Rysunek 43. Widma Ramana dla a) a-VPO₄, b) a-VPO₄/C, c) a-VPO₄@MWCNT

Zarejestrowano trzy główne sygnały charakterystyczne dla materiałów węglowych. Pasma D, odpowiadające symetrycznym drganiom A_{1g}, świadczy o obecności nieuporządkowanego węgla (hybrydyzacja sp³) związanego z defektami w warstwach grafenu. Pasma G reprezentuje wzdłużne oraz poprzeczne ruchy atomów węgla o hybrydyzacji sp². Pasma 2D jest pochodną harmoniczną od piku D.

Pojawienie się dwóch szerokich, zachodzących na siebie pasm D i G zlokalizowanych przy 1380 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} oraz szerokiego i bardzo mało intensywnego pasma 2D zlokalizowanego przy około 2755 cm^{-1} potwierdza, podobnie jak w eksperymencie XRD, powstawanie węgla amorficznego w syntezie kompozytów a-VPO₄/C i c-VPO₄/C. Względny stosunek intensywności pasm D i G (ID/IG) wskazuje na stopień krystaliczności różnych materiałów węglowych oraz również na wielkość samych krystalitów grafitowych [175, 176]. Stosunek ID/IG w próbkach kompozytów z węglem jest równy 0,99 i wskazuje on na niewielką ilość węgla o hybrydyzacji sp³.

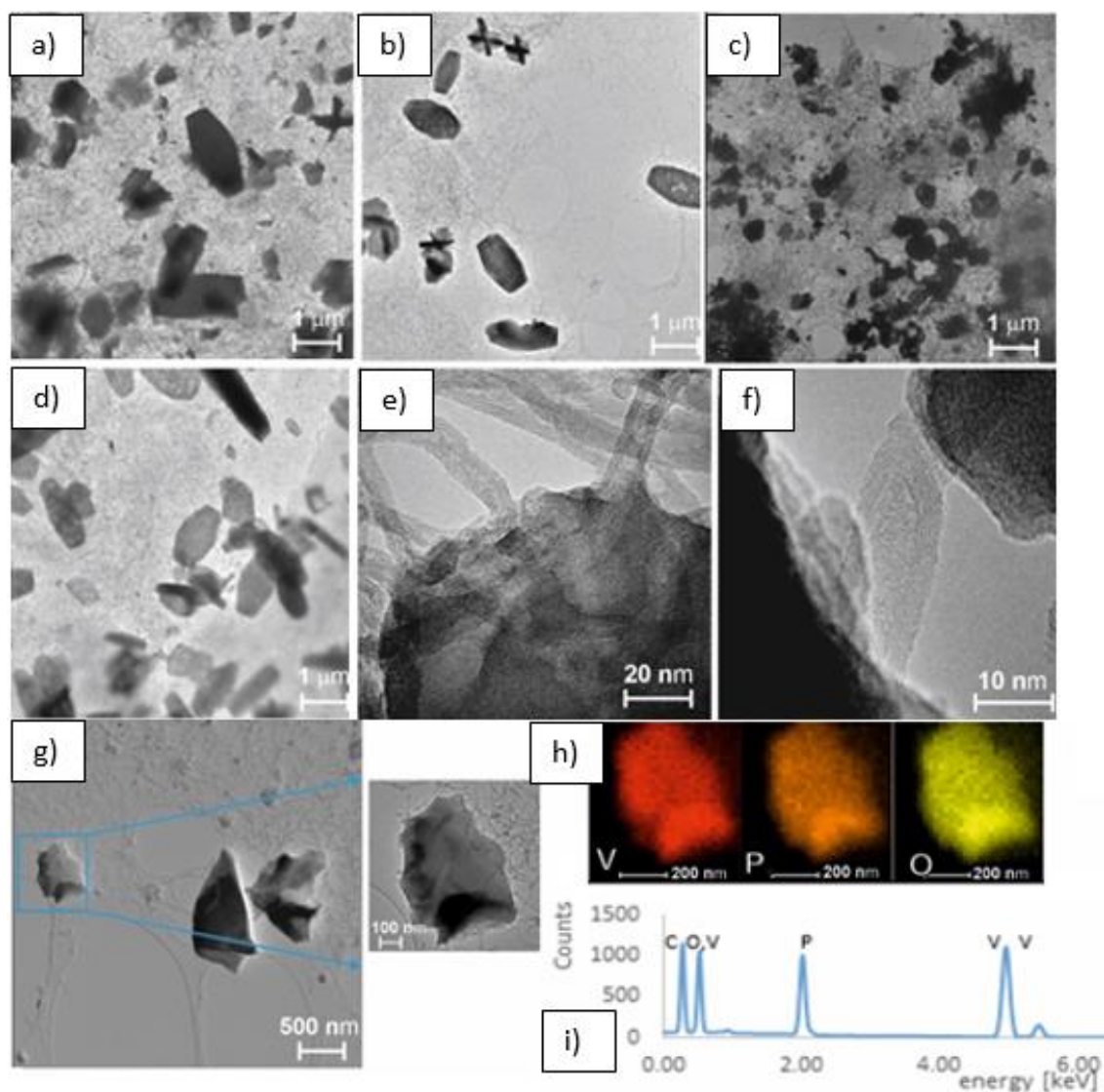
Na **Rysunku 43 c** i **44 c** przedstawiono widma Ramana kompozytów a-VPO₄@MWCNT i c-VPO₄@MWCNT z charakterystycznymi wąskimi, dobrze rozdzielonymi pikami odpowiadającymi pasmom D i G, zlokalizowanymi przy około 1351 cm^{-1} i 1579 cm^{-1} . Pik przy 2698 cm^{-1} jest związany z pasmem 2D. Wysoka intensywność tego pasma potwierdza występowanie wielościennych nanorurek węglowych we wszystkich badanych kompozytach. Stosunek ID/IG w a-VPO₄@MWCNT i c-VPO₄@MWCNT osiąga 1,01 wskazując na wzrost nieuporządkowania i defektów w MWCNT związanych z utlenianiem nanorurek. Dla porównania, dla nieutlenionych MWCNT stosunek ID/IG jest poniżej 1 [177]. Ponadto na zarejestrowanych widmach Ramana dla wszystkich próbek obserwuje się pasma charakterystyczne dla drgań wiązań V-O-P przy około 1000 cm^{-1} . Podobnie jak w IR pasma te są węższe i intensywniejsze na widmach rejestrowanych dla krystalicznego VPO₄ niż na widmach uzyskanych dla fazy amorficznej. Mniejsza intensywność pasma drgań V-O-P w przypadku kompozytów węglowych w porównaniu z nanorurkami węglowymi, wynika z pokrycia cząstek VPO₄ dość zwartą warstwą węgla, która utrudnia penetrację wiązki lasera w głąb próbki. W wyniku tego głębiej położone cząstki VPO₄ są w niewielkim stopniu wzbudzone. Wzbudzenie tych cząstek można uzyskać przez zwiększenie mocy lasera, jednak spowodowałoby to spalanie warstwy węglowej, której zbadanie było głównym celem tego eksperymentu.



Rysunek 44. Widma Ramana dla a) a-VPO₄, b) a-VPO₄/C, c) a-VPO₄@MWCNT, d) c-VPO₄, e) c-VPO₄/C and f) a-VPO₄/MWCNT

Do określenia wielkości, kształtu i morfologii powierzchni kompozytów składających się z VPO₄ i MWCNT zastosowano techniki SEM i TEM. Obrazy TEM uzyskane dla a-VPO₄ i jego kompozytów oraz dla kompozytów c-VPO₄/MWCNT z różną zawartością nanorurek węglowych pokazano na **Rysunku 45**. Cząstki VPO₄ są osadzone w sieci nanorurek. Mają kształt nieregularnych heksagonalnych płytek o wielkości od 0,10 do 2 μm. Analiza elementarna EDX w trybie STEM została przeprowadzona dla cząstek a-VPO₄ osadzonych w sieci MWCNTs. Wyniki tych badań przedstawiono w panelach e, f i g na **Rysunku 45**. Przeprowadzone pomiary potwierdziły obecność pierwiastków V, P, O i C w analizowanych próbkach. Pierwiastki te są równomiernie rozmieszczone na skanowanym wiązką elektronów

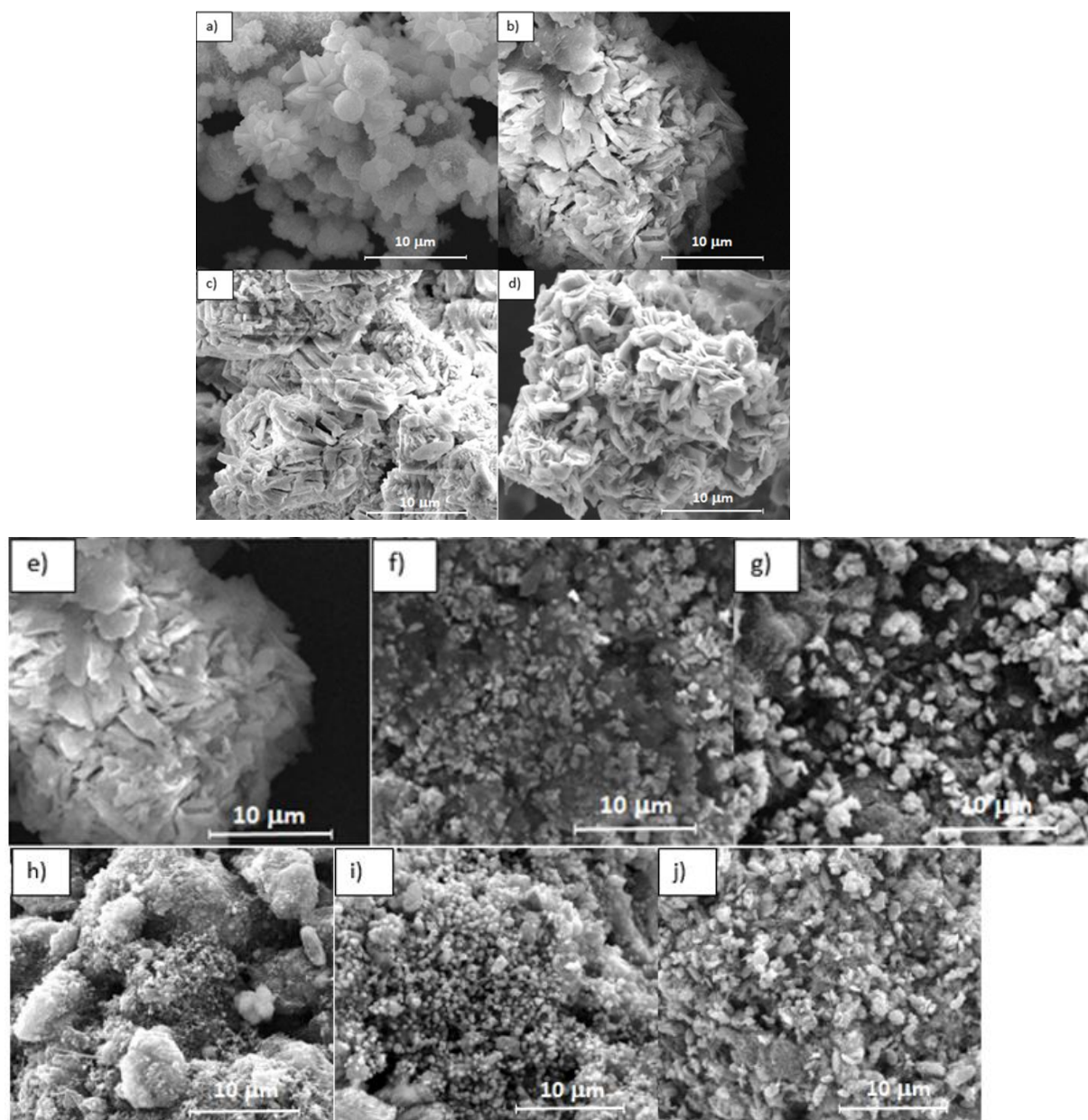
obszarze. Stechiometria określona w tym doświadczeniu odpowiada składowi masowemu α -VPO₄ w próbce amorficznej.



Rysunek 45. Zdjęcia TEM dla α -VPO₄ @ MWCNT (a,b,e,f,g) i c -VPO₄@MWCNT (c,d) z różną zawartością nanorurek. Mapowanie pierwiastków (h) i widmo EDX (i) dla cząsteczki α -VPO₄

Obrazy SEM opisanych materiałów przedstawiono na **Rysunku 46**. Cząsteczki VPO₄ ujawniły silną tendencję do agregacji, jak pokazano na zdjęciach od a do d. Wzrost zawartości MWCNTs ogranicza proces agregacji cząstek i obniża ich wielkości (obrazy od e do j na **Rysunku 46**). Najmniejsze rozmiary cząstek uzyskano dla kompozytu c -VPO₄ z 30% zawartością nanorurek. Wyniki badań technikami SEM i TEM pokazano, że VPO₄ nie tworzy cząstek krystalicznych w sieci nanorurek, lecz powstaje niejednorodny kompozyt o nierównomiernym

rozmieszczeniu składników kompozytowych. Ponadto cząsteczki mają niejednorodny kształt, od płaskich blaszek po kulki, z przewagą płaskich krystalitów.



Rysunek 46. Zdjęcia SEM dla a) a-VPO₄, b) a-VPO₄/C, c) c-VPO₄, d) c-VPO₄/C, e) a-VPO₄@MWCNT 15%, f) a-VPO₄@MWCNT 30%, g) a-VPO₄@MWCNT 50%, h) c-VPO₄@MWCNT 15%, i) c-VPO₄@MWCNT 30% oraz j) c-VPO₄@MWCNT 50%

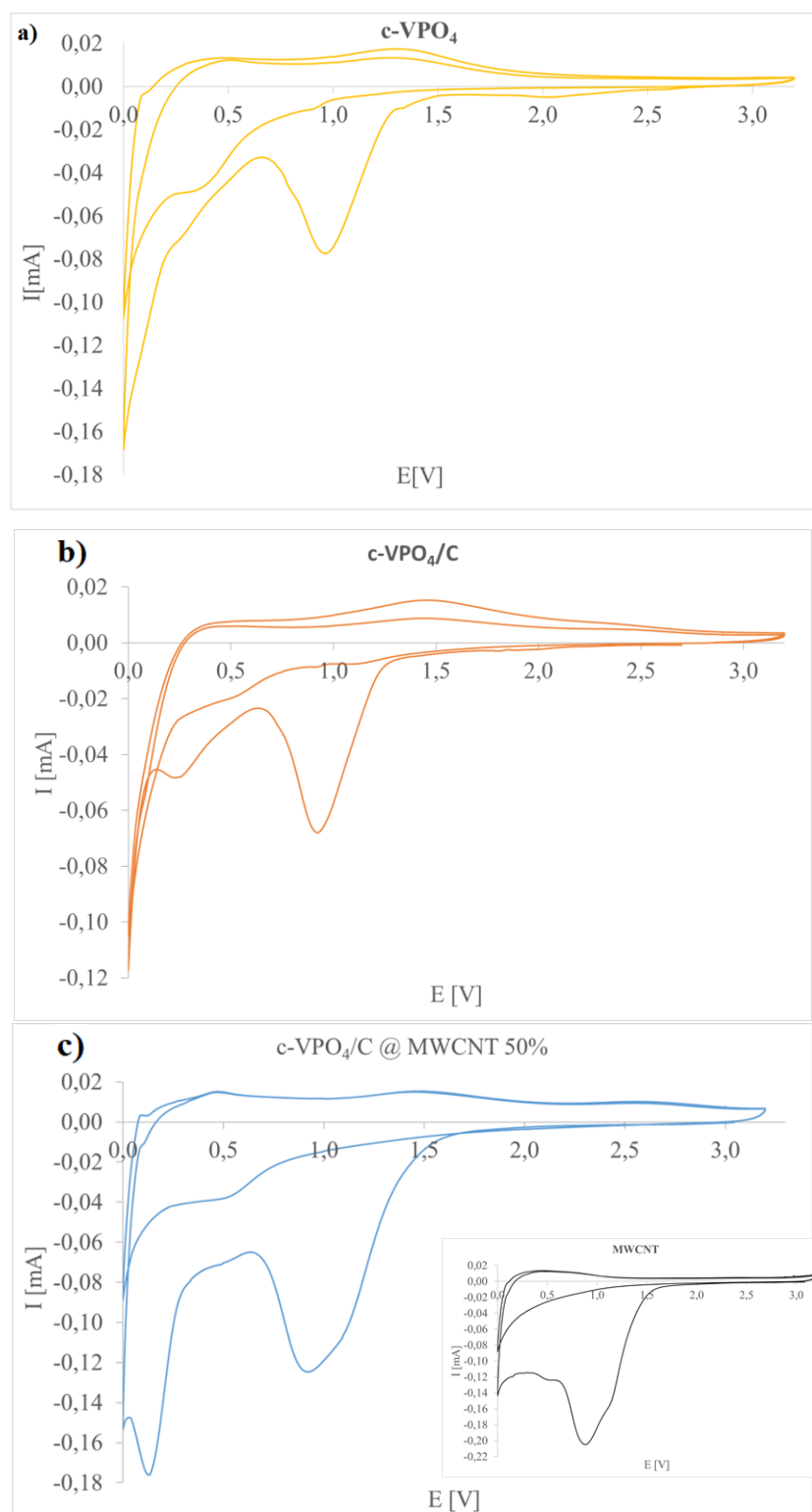
14. Właściwości elektrochemiczne materiałów anodowych

Elektrochemiczną charakterystykę materiałów anodowych przeprowadzono z wykorzystaniem chronowoltamperometrii cyklicznej i chronopotencjometrii z ograniczonym zakresem potencjałów. Wszystkie badania prowadzono dla materiałów zamkniętych w bateriach z przeciwelektrodą w postaci metalicznego Li lub Na.

14.1. Baterie sodowe z udziałem VPO₄ i jego kompozytów

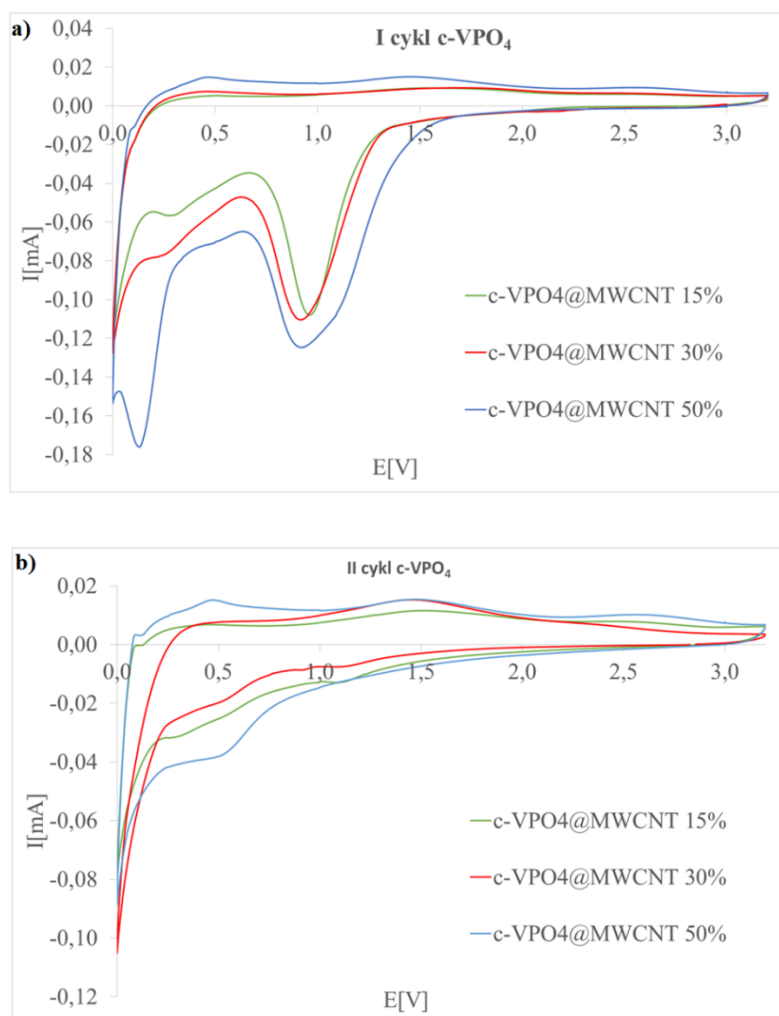
W celu wykazania przydatności kompozytów z nanorurkami jako materiałów elektrodowych należało porównać ich działanie w bateriach z czystym niedomieszkowanym VPO₄ lub z jego kompozytem z powłoką węglową uzyskaną na drodze pirolizy glukozy. W pierwszym kroku zarejestrowano krzywe CV, które umożliwiły wyznaczenie potencjałów redoks procesów elektrodowych oraz stopnia odwracalności procesu. Na **Rysunku 47** przedstawiono cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne (CV) rejestrowane dla dwóch pierwszych cykli dla baterii zawierającej anody składające się z krystalicznego VPO₄. Na pierwszym wykresie umieszczono krzywe CV dla czystej formy, na drugim dla kompozytu z węglem, a na trzecim dla kompozytu z nanorurkami oraz dla czystych nanorurek, rejestrowane w zakresie od 0,0 V do 3,2 V przy szybkości polaryzacji 0,05 mV/s. W pierwszym cyklu na wszystkich krzywych obserwuje się dobrze zdefiniowany pik redukcji przy potencjale 1,1 V, przy czym dla elektrody pokrytej utlenionymi nanorurkami występuje podwójny pik redukcji. Jego obecność na woltamperogramach jest wynikiem tworzenia się warstwy SEI na powierzchni materiałów elektrodowych. Reakcja konwersji c-VPO₄ i Na⁺ jest obserwowana przy niższym potencjale bliskim 0,25 V. W trakcie ładowania zarejestrowano piki przy potencjałach 0,5 V i 1,4 V związane z procesem utleniania metalicznego wanadu do VPO₄ w reakcji z udziałem Na₃PO₄. W drugim i kolejnych cyklach zanikają piki związane z tworzeniem się warstwy SEI. Ponadto prąd piku przypisany redukcji c-VPO₄ maleje. Duży udział prądu pojemnościowego wpływa na wysokość i kształt pików prądu faradajowskiego. W procesy faradajowskie zaangażowana jest ograniczona ilość materiału elektroaktywnego z powierzchni i obszaru przypowierzchniowego, co prowadzi do rejestracji niższych prądów. Prądy redukcji i utlenienia są większe dla kompozytu

c-VPO₄/ox -MWCNT w porównaniu z prądem obserwowanym dla czystego c-VPO₄ i jego kompozytu z węglem amorficznym.



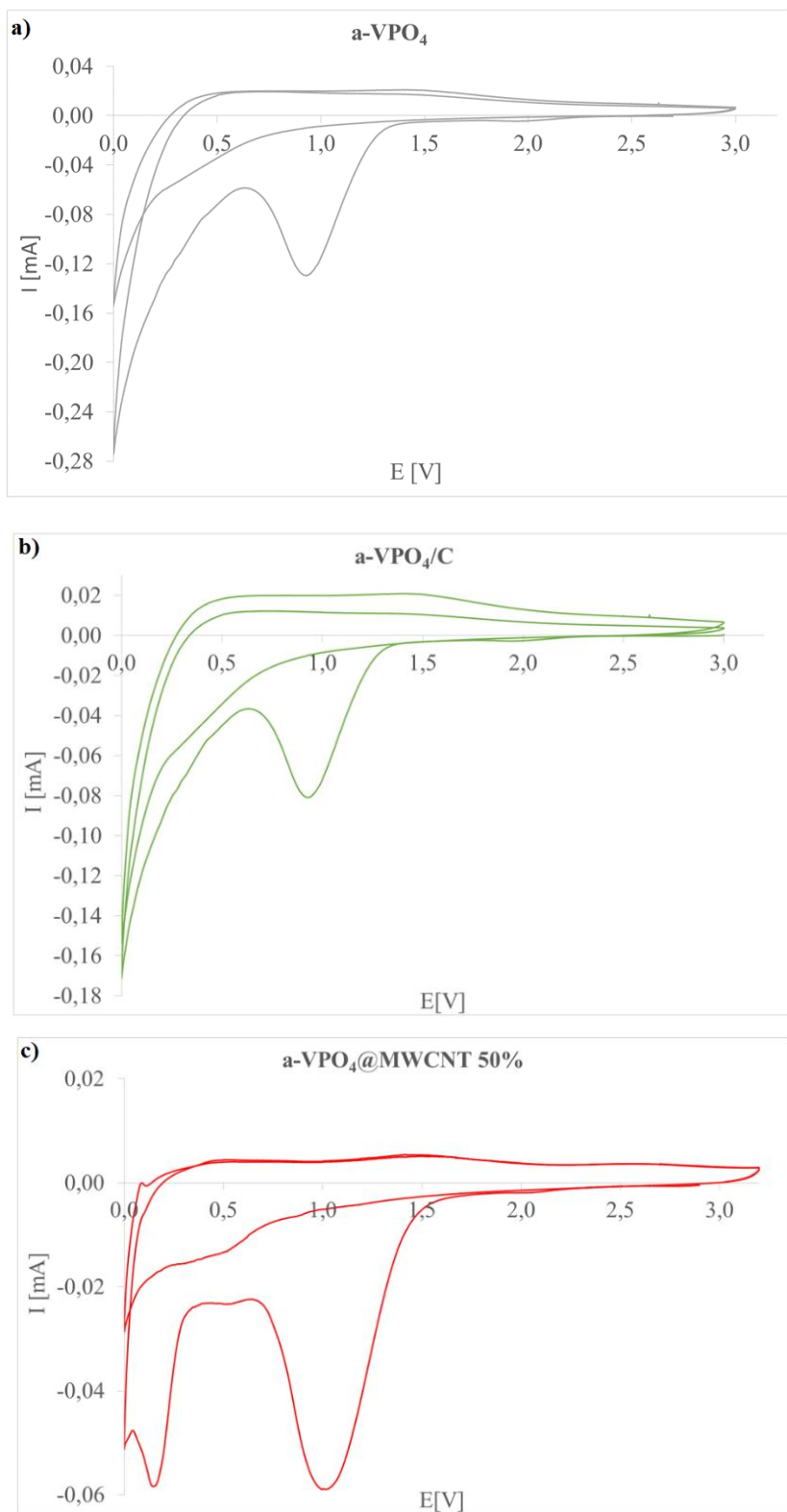
Rysunek 47. Krzywe CV zarejestrowane dla a) c-VPO₄, b) c-VPO₄/C , c) kompozytu c-VPO₄/MWCNT 50% . Wstawka na rysunku c) pokazuje voltamperometryczne zachowanie warstwy utlenionych nanorurek, baterie sodowe

Zestawienie pierwszego i drugiego cyklu krzywych woltamperometrycznych dla kompozytów o zawartości nanorurek 15%, 30%, 50% rejestrowane przy szybkości polaryzacji 0,05 V/s przedstawiono na **Rysunku 48 a i b**. Przy potencjałach bliskich 1,1 V w pierwszym cyklu obserwuje się duży niesymetryczny pik redukcji. Natężenie prądu piku redukcji rośnie wraz ze wzrostem zawartości nanorurek w kompozycie. Kształt tego piku przypomina kształt sygnału woltamperometrycznego zarejestrowanego dla czystych utlenionych MWCNT, których krzywe CV umieszczono jako wstawkę na **Rysunku 47 c**. W drugim cyklu pik związany z tworzeniem się warstwy SEI zanika bez względu na zawartość nanorurek. Przy potencjale 0,1 V obserwowany jest dla każdego kompozytu wzrost prądu związany prawdopodobnie z rozkładem elektrolitu.

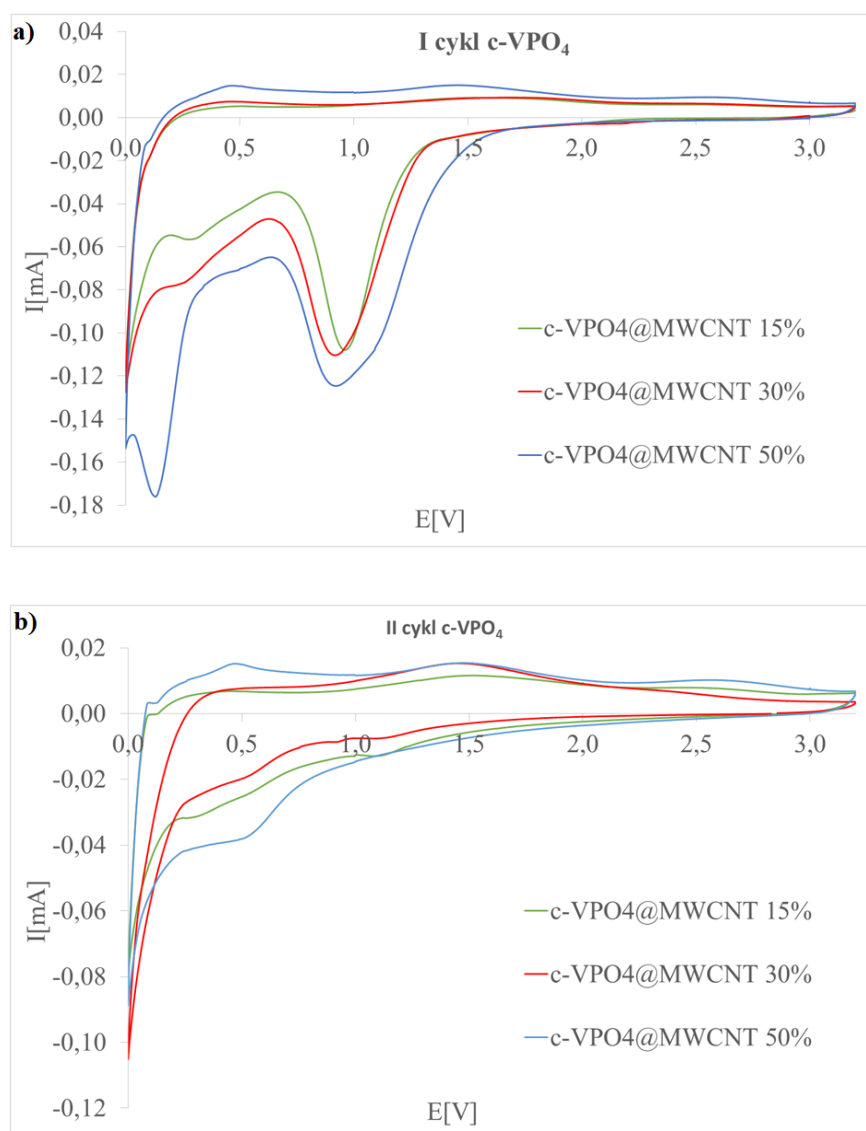


Rysunek 48. a) Zestawienie I cyklu krzywych CV zarejestrowanych dla kompozytów o zawartości nanorurek 15%, 30%, 50% i b) zestawienie II cyklu dla kompozytów o zawartości nanorurek 15%, 30%, 50% przy szybkości skanowania 0,05 V/s, baterie sodowe

Analogiczne eksperymenty przeprowadzono dla formy amorficznej VPO_4 i jej kompozytów z węglem oraz nanorurkami o różnej zawartości. Analiza krzywych CV pozwoliła określić potencjały redoks i zbadać odwracalność procesów. Na **Rysunku 49** przedstawiono cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne (CV) rejestrowane dla baterii zawierających anodę składającą się z amorficznej postaci VPO_4 i jej kompozytów z węglem lub z nanorurkami o różnej zawartości. Na pierwszym wykresie umieszczono pierwszy i drugi cykl krzywej CV rejestrowanej w zakresie od 0,0 V do 3,2 V przy szybkości polaryzacji 0,05 mV/s dla czystego a- VPO_4 , na drugim dla kompozytu a- VPO_4/C , a na trzecim dla kompozytu a- $VPO_4@MWCNT$ 50%. Na **Rysunku 50** porównano pierwszy i drugi cykl pracy ogniw z anodą zbudowaną z kompozytów a- VPO_4 i wielościennych nanorurek węglowych o zawartości 15%, 30%, 50%. Krzywe te są charakterystycznymi krzywymi CV kompozytów VPO_4 i rejestrowane sygnały przypominają kształtem woltamperogramy formy krystalicznej. W obu fazach pierwszy cykl znacząco różni się od kolejnych i pojawia się w nim intensywny pik katodowy przy potencjale 1,1 V będący wynikiem tworzenia warstwy SEI. Zarówno w pierwszym, jak i w drugim cyklu zarejestrowano pik redukcji przy potencjale 0,25 V. Dodatkowo prądy pików redukcji wzrastają wraz ze wzrostem zawartości nanorurek, co przedstawiono na **Rysunku 50 a i b**. Na krzywych występuje również pik utleniania wanadu zlokalizowany przy około 1,5 V. Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi dla VPO_4 [135].



Rysunek 49. Krzywe CV zarejestrowane dla a) a-VPO₄, b) a-VPO₄/C, c) kompozytu a-VPO₄/MWCNT 50%, przy szybkości skanowania 0,05 V/s, baterie sodowe



Rysunek 50. a) Zestawienie I cyklu krzywych CV zarejestrowanych dla kompozytów o zawartości nanorurek 15%, 30%, 50% i b) zestawienie II cyklu dla kompozytów o zawartości nanorurek 15%, 30%, 50% przy szybkości skanowania 0,05 V/s, baterie sodowe

Wprowadzenie jonów sodu do fazy stałej kompozytu c-VPO₄/MWCNT jest złożonym procesem, którego kinetyka zależy od szybkości polaryzacji i może być analizowana na podstawie zależności logarytmu prądu w funkcji logarytmu szybkości zmian potencjału [178]. Wynik takiej analizy dla ogniwa, w którym elektrodę stanowi kompozyt c-VPO₄@MWCNT, przedstawiono na **Rysunku 51**. Analizowane krzywe chronowoltmperometryczne rejestrowane były w zakresie szybkości polaryzacji od 0,2 do 20 mV.

Całkowity rejestrowany prąd można opisać równaniem:

$$I=av^b \quad (10)$$

gdzie:

I - natężenie prądu (A),

v - szybkość polaryzacji (mV/s),

a - zmienna zależna od warunków eksperymentu i rodzaju materiału elektrodowego

b - zmienna zależna od udziału prądu faradajowskiego i pojemnościowego.

Gdy reakcja jest kontrolowana przez dyfuzję, natężenie prądu jest proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z szybkości polaryzacji.

$$I = k_2 \cdot v^{1/2} \quad (11)$$

Jeżeli proces ma charakter pojemnościowy, wówczas zależność logarytmu natężenia prądu (I) w funkcji logarytmu szybkości polaryzacji (v) jest funkcją liniową, opisaną równaniem:

$$I = k_1 v \quad (12)$$

$$k_1 = AC_d \quad (13)$$

gdzie I to prąd pojemnościowy, A – powierzchnia elektrody, C_d – pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, v – szybkość polaryzacji, k – iloczyn powierzchni elektrody i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej.

Współczynnik b prądu całkowitego przyjmuje wartości od 0,5 (proces kontrolowany dyfuzją) do 1,0 (proces pojemnościowy). W układzie logarytmicznym zależność ta przyjmuje postać:

$$\log I = \log a + b \log v \quad (14)$$

$$b = \frac{\log I - \log a}{\log v} \quad (0,5 < b < 1,0) \quad (15).$$

Wówczas całkowity prąd przy określonym potencjale to suma prądów zarówno procesu kontrolowanego dyfuzją, jak i procesu pojemnościowego. Można to wyrazić w następujący sposób:

$$I(v) = I_c + I_f = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (16)$$

$k_1 v$ – prąd pojemnościowy

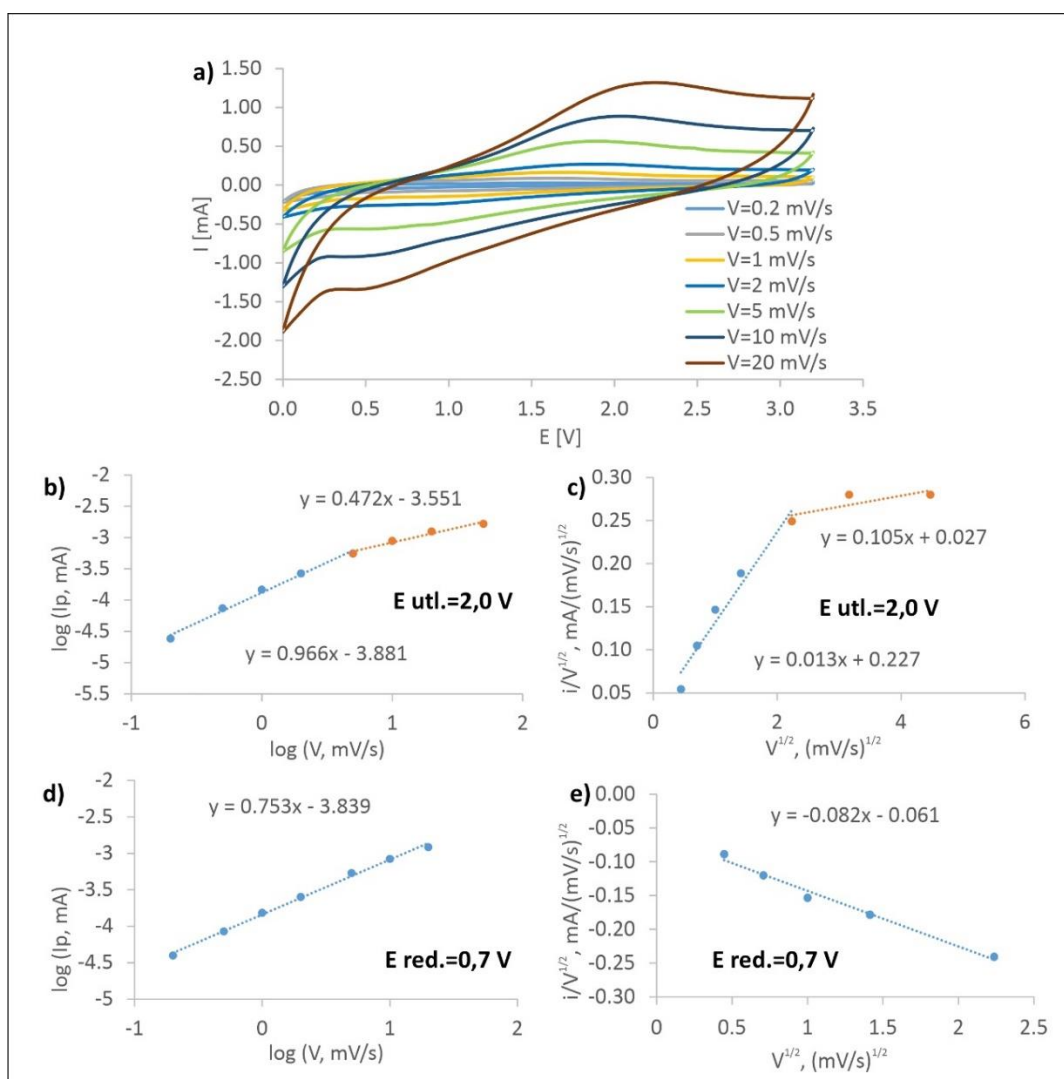
$k_2 v^{1/2}$ – prąd faradajowski

Następnie k_1 i k_2 można uzyskać z równania prostej z zależności $i/v^{1/2}$ vs $v^{1/2}$, uzyskanej z przekształcenia powyższego równania do postaci:

$$\frac{I}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2. \quad (17)$$

Proces redoks jest kinetycznie odwracalny, gdy jest kontrolowany dyfuzją jonów. W przypadku redukcji nachylenie zależności $\log(i_p) - \log(v)$ jest równe 0,753 dla całego badanego zakresu szybkości polaryzacji. Takie zachowanie wskazuje, że proces jest kontrolowany zarówno przez szybkość przenoszenia ładunku w fazie stałej, jak i przez proces dyfuzji jonów sodu. Dla procesu utlenienia, w przypadku mniejszych szybkości polaryzacji obserwuje się nachylenie zależności $\log(i_p) - \log(v)$ bliskie 1. Oznacza to, że proces ma charakter pseudopojemnościowy. Dyfuzja jonów sodu z elektrolitu do fazy stałej jest wystarczająco szybka, aby kinetykę procesu determinowała szybkość ładowania/rozładowania warstwy podwójnej towarzysząca szybkiej powierzchniowej reakcji redoks. Jednak przy większych szybkościach polaryzacji szybkość procesu utleniania jest kontrolowana

przez proces dyfuzji jonów sodu, a nachylenie $\log(i_p) - \log(v)$ spada do wartości bliskiej 0,5. Na **Rysunku 51 c, e** przedstawiono natomiast zależność $i/v^{1/2}$ w funkcji $v^{1/2}$ dla procesów redukcji i utlenienia zachodzących w ogniwie sodowym z materiałem elektrodowym w postaci kompozytu c-VPO₄@MWCNT 50%, z których poprzez dopasowanie liniowe wyznaczono k_1 i k_2 . Wartości k_1 i k_2 zestawiono w **Tabeli 8**. Ich znajomość pozwala wyliczyć na podstawie równania prostej udział prądu pojemnościowego i faradajowskiego dla każdej szybkości polaryzacji.

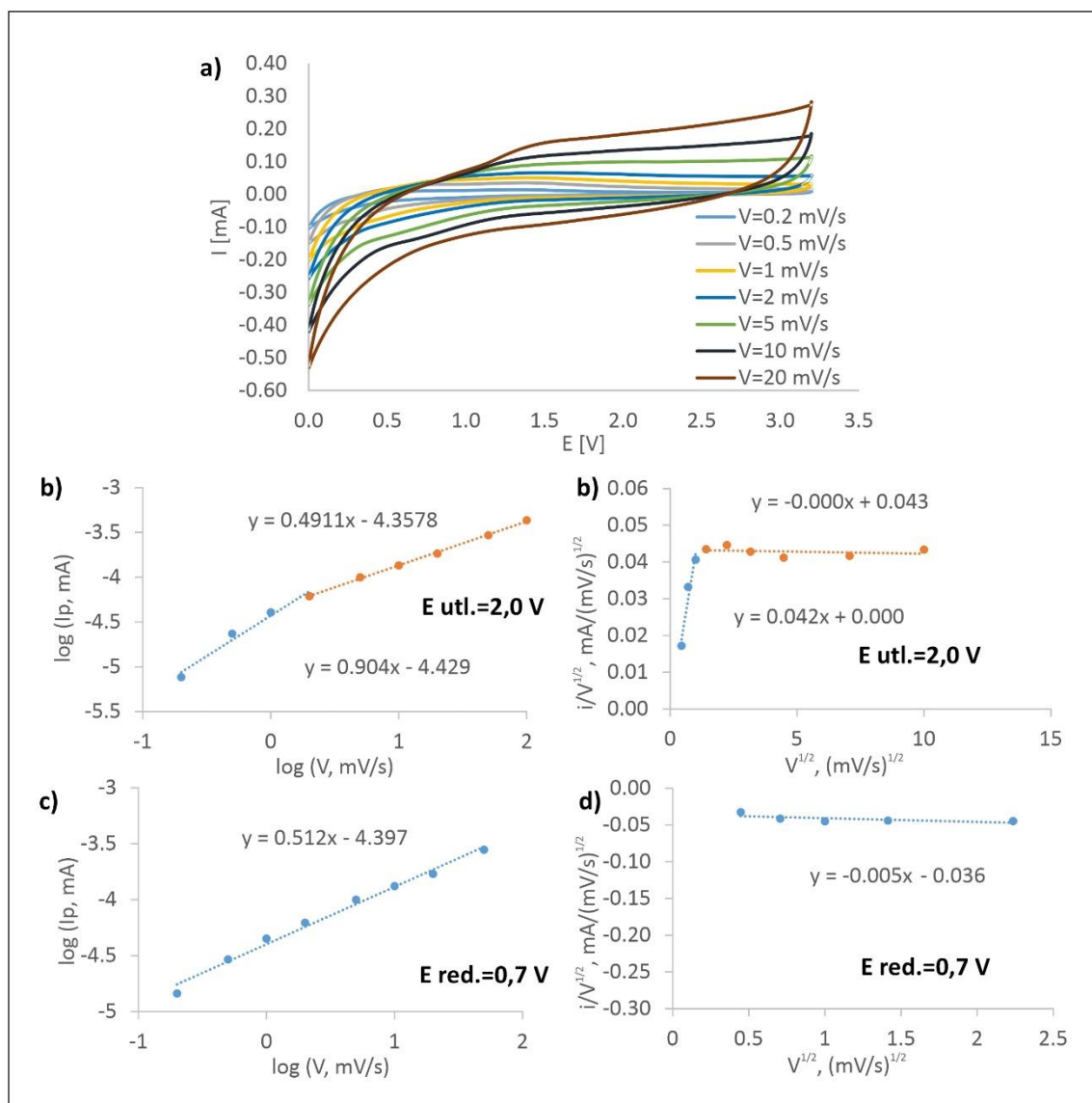


Rysunek 51. Krzywe CV zarejestrowane dla a) kompozytu c-VPO₄/MWCNT 50% przy szybkościach polaryzacji w zakresie od 0,2 do 20 mV s⁻¹ oraz b,d) zależności $\log(i_p) - \log(v)$ oraz c,e) $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla utleniania i redukcji, baterie sodowe

Tabela 8 Wartości k_1 i k_2 dla kompozytu c-VPO₄@ MWCNT 50% w baterii sodowo-jonowej

Potencjał pikowy	k_1	k_2
2 V ($v < 5$ mV/s)	0,013	0,227
2 V ($v \geq 5$ mV/s)	0,105	0,027
0,7 V	-0,082	-0,061

Analogiczną analizę wykonano dla ogniwa sodowego, w którym anodą była niedomieszkowana krystaliczna faza fosforanu (V) wanadu (III). Jej wynik przedstawiono na **Rysunku 52**. Analiza obydwu materiałów pozwoliła na określenie jak dodatek nanorurek wpływa na charakter procesów zachodzących w badanych bateriach. Nachylenie prostej odpowiadającej zależności $\log(i_p) - \log(v)$ dla procesu redukcji niedomieszkowanej nanorurkami węglowymi krystalicznej fazy VPO₄ wynosi 0,512, co oznacza, że szybkość procesu redukcji jest kontrolowana dyfuzją jonów sodu. Zależności $\log(i_p) - \log(v)$ w przypadku c-VPO₄ i jego kompozytu z nanorurkami mają podobny przebieg. Utlenienie c-VPO₄ przy małych szybkościach polaryzacji jest procesem o charakterze pseudopojemnościowym, ponieważ nachylenie $\log(i_p) - \log(v)$ wynosi 0,904. Przy większych szybkościach polaryzacji (współczynnik b z zależności $\log(i_p) - \log(v)$ wynosi 0,49), proces ten jest kontrolowany poprzez dyfuzję jonów sodu. Na **Rysunku 52 c, e** przedstawiono zależności $i/v^{1/2}$ od $v^{1/2}$ dla procesów redoks zachodzących w badanej baterii. Na ich podstawie wyznaczono wartości k_1 i k_2 , które zestawiono w **Tabeli 9**. Powyższe eksperymenty pozwalają stwierdzić, iż dodatek nanorurek do materiału elektrodowego wpłynął na charakter procesu redukcji w badanych bateriach. Proces ten jest kontrolowany dyfuzją jonów sodu w bateriach z czystą fazą krystaliczną a w przypadku kompozytów c-VPO₄@MWCNT o szybkości procesu decyduje zarówno dyfuzja jonów sodu jak i przeniesienie ładunku w fazie stałej.



Rysunek 52. Krzywe CV zarejestrowane dla a) c-VPO₄ przy szybkościach polaryzacji w zakresie od 0,2 do 20 mV s⁻¹ oraz b,d) zależności log (i_p) – log (v) oraz c,e) $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla utleniania i redukcji, baterie sodowe

Tabela 9 Wartości k_1 i k_2 dla c-VPO₄ w baterii sodowo-jonowej

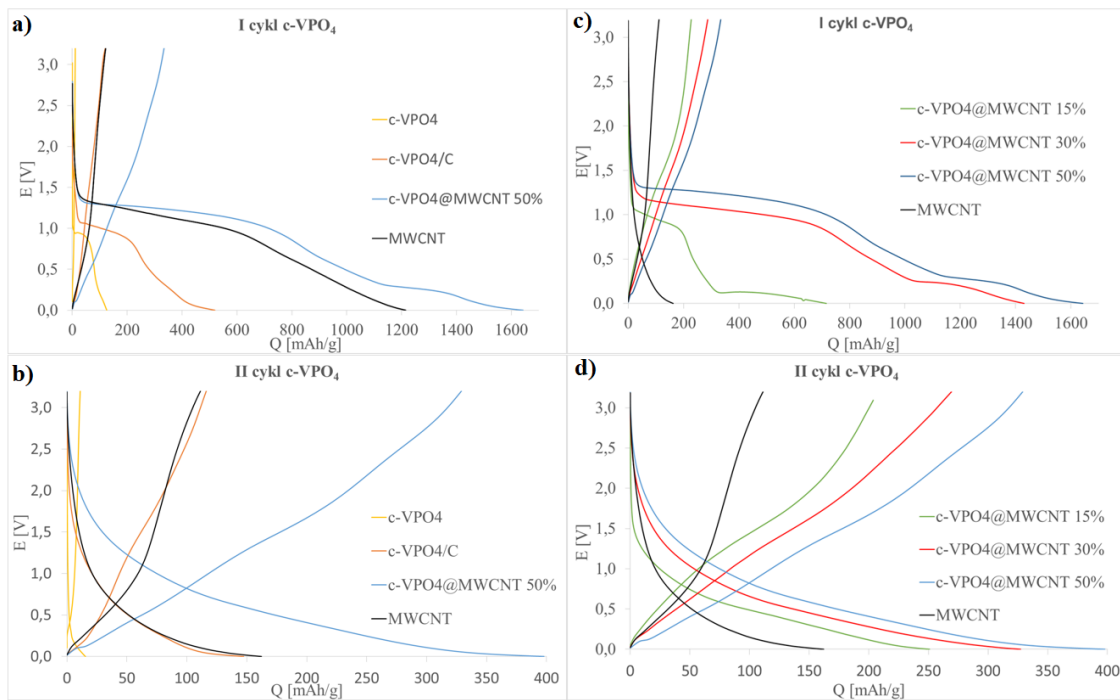
Potencjał pikowy	k_1	k_2
2 V ($v < 2 \text{ mV/s}$)	0	0,043
2 V ($v \geq 2 \text{ mV/s}$)	0,042	0
0,7 V	-0,005	-0,036

Bardzo istotnym parametrem elektrochemicznym pracy ogniwa jest jego pojemność elektryczna. Określono pojemność dla czystej oraz krystalicznej fazy

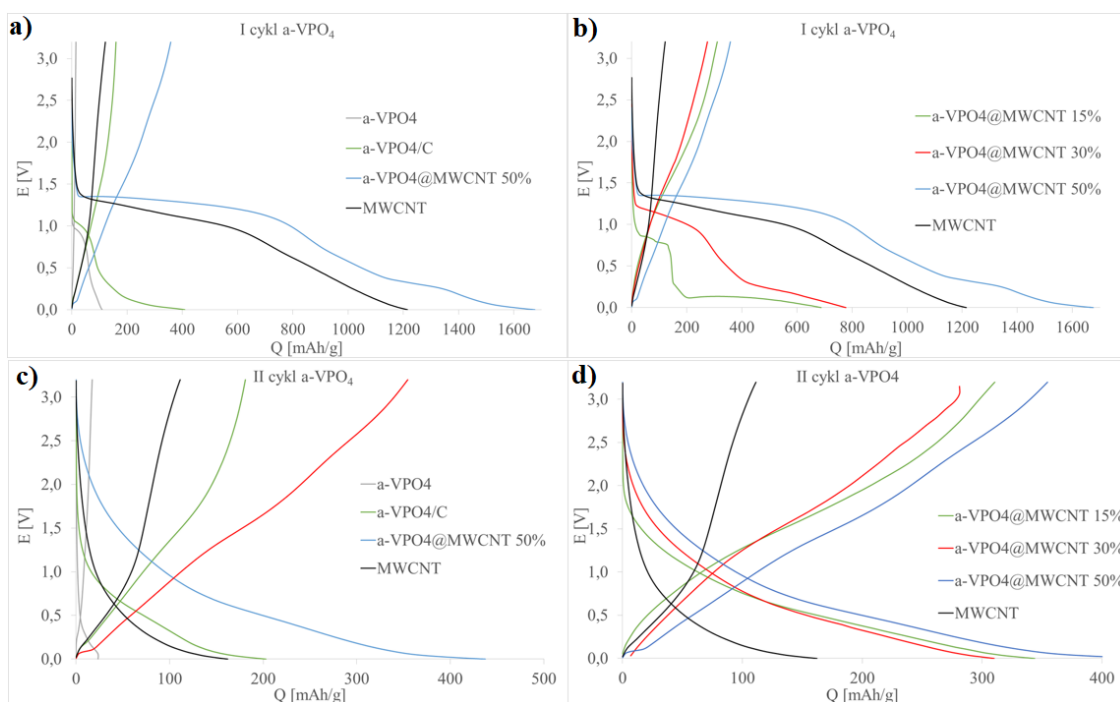
VPO₄, a także dla kompozytów z węglem i nanorurkami o różnej zawartości. Posłużono się techniką GCPL, która pozwala także na wyznaczenie innych parametrów takich jak liczba interkalowanych jonów lub czas życia baterii. Analiza krzywych otrzymanych tą metodą pozwoliła ocenić wpływ materiału węglowego na parametry pracy półogniwa anodowego.

Na panelach a i b Rysunków **53** i **54** przedstawiono krzywe GCPL zarejestrowane w zakresie 0,01-3,2 V przy wydajności prądowej 0,1 C dla pierwszych dwóch cykli ładowania/rozładowania baterii zawierających różne materiały na bazie VPO₄ w temperaturze 25°C. Dla każdego z kompozytów na krzywych GCPL wystąpiły dwa plateau rozładowania przy 0,9 V i 0,1 V w pierwszym cyklu, co jest zgodne z potencjałami występowania pików redukcji na zarejestrowanych krzywych CV. Baterie z c-VPO₄ i a-VPO₄ wykazywały najniższą początkową pojemność rozładowania w pierwszym cyklu wynoszącą odpowiednio 125 mAh/g i 110 mAh/g przy gęstości prądu 0,1 C (**Rysunek 53 a, 54 a**). Pojemność ta uległa obniżeniu do 15 mAh/g i 23 mAh/g w drugim cyklu (**Rysunek 53 b, 54 b**). Zastosowanie kompozytów z węglem amorficznym jako materiałem elektroaktywnym pozwoliło uzyskać wyższą pojemność wynoszącą dla c-VPO₄/C 509 mAh/g (I cykl) oraz 136 mAh/g (II cykl), a dla a-VPO₄/C - 409 mAh/g (I cykl) oraz 200 mAh/g (II cykl) (**Rysunek 53 a, b, Rysunek 54 a, b**). Największą pojemność, 1642 mAh/g i 1680 mAh/g zarejestrowano w pierwszym cyklu dla ogniwa z anodą wykonaną odpowiednio z c-VPO₄/MWCNT 50% w/w i a-VPO₄/MWCNT 50% w/w (**Rysunek 53 c, 54 c**). Pojemność tych baterii w drugim cyklu osiąga wartość 380 mAh/g i 422 mAh/g (**Rysunek 53 d, 54 d**). Ponadto zarejestrowano krzywe GCPL dla ogniwa zawierających utlenione nanorurki węglowe, dla których w pierwszym cyklu uzyskano pojemność 1215 mAh/g, a w drugim cyklu - 159 mAh/g (**Rysunek 53 a, b**). Jest to typowe zachowanie obserwowane w bateriach zawierających nanorurki węglowe. Warto wspomnieć, że pojemność baterii dla kompozytu VPO₄ z 50% wag. nanorurek węglowych była wyższa niż sumaryczna pojemność otrzymana dla baterii zbudowanych osobno z utlenionych nanorurek i VPO₄. Na **Rysunkach 54 c, d** oraz **Rysunkach 53 c, d** zestawiono także pierwszy i drugi cykl ładowania/rozładowania dla kompozytów VPO₄ fazy amorficznej i krystalicznej. Na podstawie analizy tych wykresów można

stwierdzić, iż im większa zawartość nanorurek węglowych tym dla danego ogniwa osiągnięta jest wyższa pojemność zarówno w I, jak i w II cyklu pracy. Najlepszą pojemność uzyskano dla kompozytu α -VPO₄@MWCNT 50%. Wyniki literaturowe również podają wyższą pojemność osiąganą dla kompozytów amorficznych. Nan i współpracownicy badali zarówno fazę amorficzną, jak i krystaliczną. Dla pierwszej z nich uzyskał pojemność 730 mAh/g, a dla drugiej 487 mAh/g w pierwszym cyklu przy gęstości prądu 0,1 C [134].

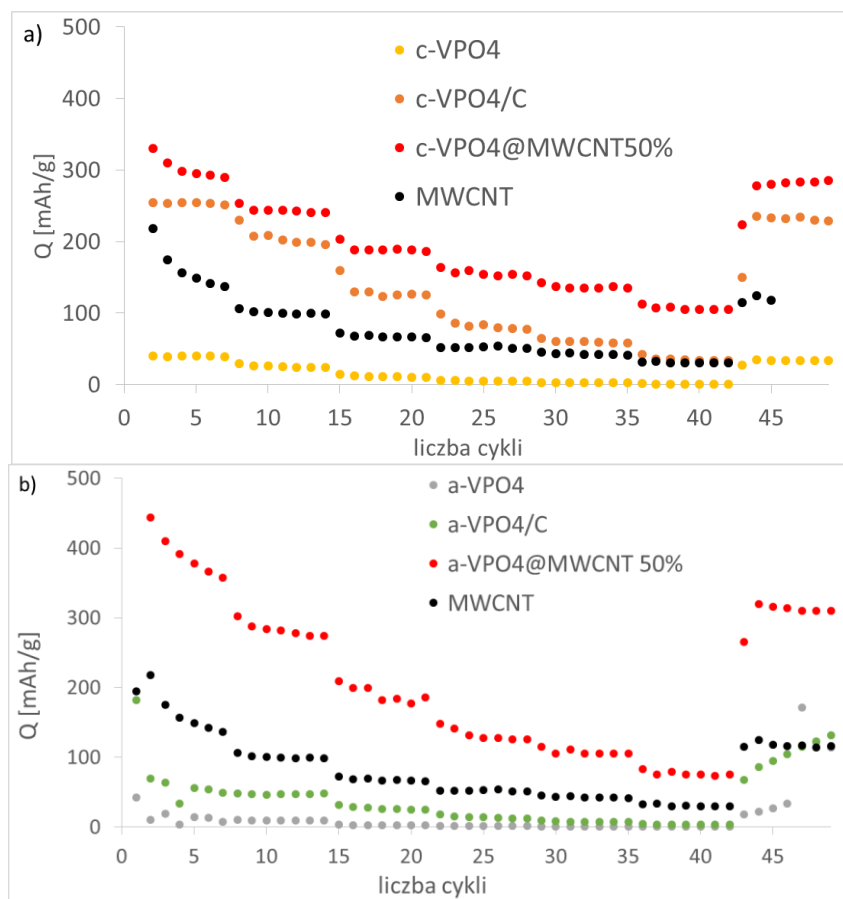


Rysunek 53. Krzywe GCPL rozładowania/ladowania dla kompozytów fazy krystalicznej a) I cykl i b) II cykl. Zestawienie kompozytów c-VPO₄ o różnej zawartości MWCNT c) I cykl i d) II cykl, baterie sodowe



Rysunek 54. Krzywe GCPL rozładowania/ladowania dla kompozytów fazy amorficznej VPO₄ a) I cykl i b) II cykl. Zestawienie kompozytów a-VPO₄ o różnej zawartości MWCNT c) I cykl i d) II cykl, baterie sodowe

Przeprowadzono analizę zależności pojemności od gęstości prądu. Na **Rysunku 55 a i b** porównano wyniki badań zależności pojemności od gęstości prądu uzyskane dla materiałów zawierających amorficzną i krystaliczną fazę VPO₄ przy gęstościach prądu 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 0,8 C, 1 C i 1,5 C i w zakresie potencjałów od 0,01 V do 3,2 V. Ze względu na duże różnice pomiędzy pojemnością pierwszego i pozostałych cykli oraz w celu uzyskania czytelnych wykresów, pierwszy cykl nie został uwzględniony na wykresach. Dla każdego materiału elektrodowego obserwuje się spadek pojemności wraz ze wzrostem gęstości prądu. Gdy gęstość prądu osiągnie 1,5 C pojemność uzyskana dla MWCNT, c-VPO₄ i a-VPO₄ i ich kompozytów z węglem amorficznym obniża się prawie do 0. Natomiast w przypadku kompozytów z nanorurkami pojemność osiąga wartość 109 mAh/g dla c-VPO₄/MWCNT 50% w/w i 115 mAh/g dla a-VPO₄/MWCNT 30% w/w. Dodatek nanorurek węglowych polepsza zatem istotnie pracę półogniwa anodowego, którego materiałem elektrodowym jest VPO₄.

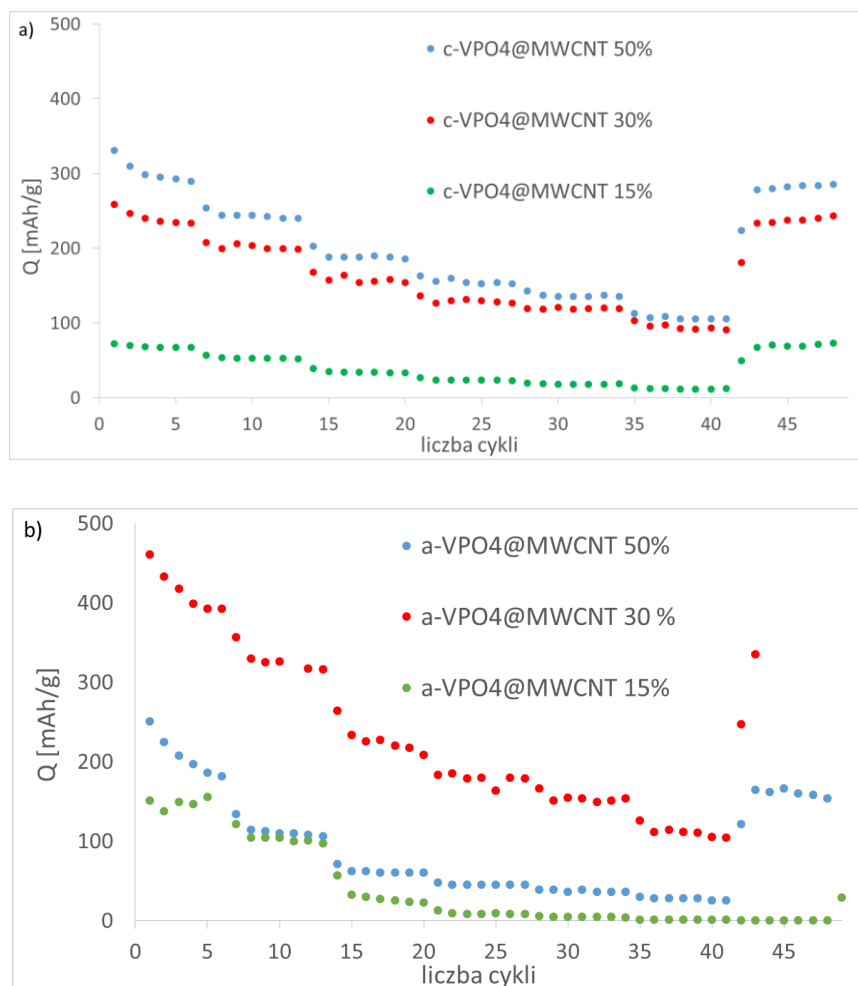


Rysunek 55. Zależność pojemności od gęstości prądu dla kompozytów a) krystalicznego VPO_4 i b) amorficznego VPO_4

Badano również wpływ gęstości prądu na pojemność dla kompozytów o różnej zawartości nanorurek. Miało to na celu określenie optymalnej zawartości nanorurek w materiałach elektrodowych. Na **Rysunku 56 a i b** zestawiono zależność pojemności od gęstości prądu dla kompozytów $VPO_4@MWCNT$ o zawartości 15%, 30%, 50%, zarówno dla fazy amorficznej, jak i krystalicznej. Pomiary prowadzono przy gęstościach prądu 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 0,8 C, 1 C i 1,5 C w zakresie potencjałów od 0,01 V do 3,2 V.

W przypadkach obydwu odmian VPO_4 podwyższenie zawartości nanorurek w kompozytach prowadzi do wzrostu ich pojemności. Każdorazowo wraz ze wzrostem gęstości prądu spadała pojemność dla kompozytów amorficznych i krystalicznych. Najwyższe wartości pojemności uzyskano dla kompozytów $c-VPO_4@MWCNT$ 50% oraz $a-VPO_4@MWCNT$ 50%. Zarejestrowane pojemności przy największej gęstości prądu 1,5 C, wynoszą odpowiednio 109 mAh/g oraz 95 mAh/g. Związek amorficzny wykazuje większe pojemności

od krystalicznego przy małych gęstościach prądu z powodu lepiej rozwiniętej powierzchni i znacznego udziału prądu pseudopojemnościowego. Natomiast przy dużych gęstościach prądu nieco większe pojemności obserwowane są dla krystalicznej formy VPO₄.

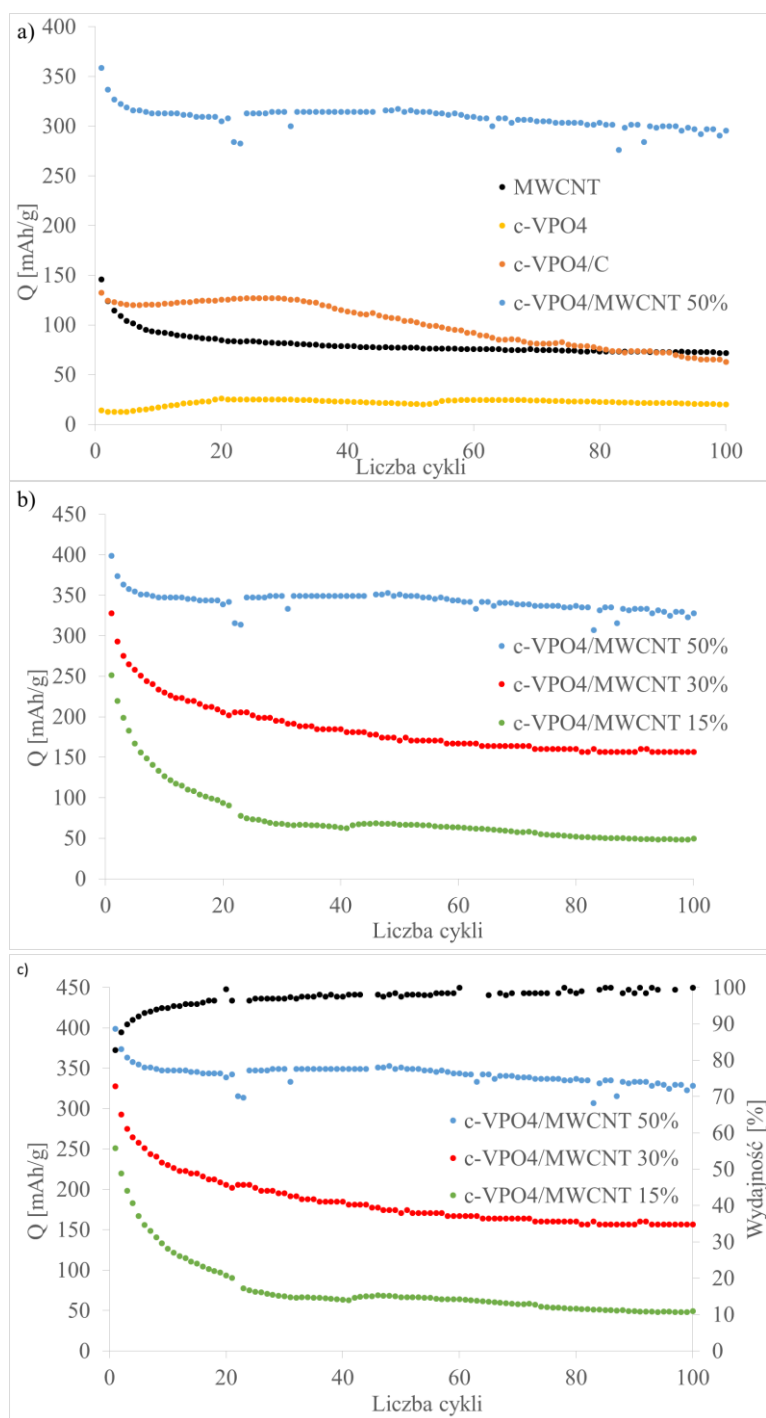


Rysunek 56. Zależność pojemności od gęstości prądu dla kompozytów a) krystalicznego VPO₄ i b) amorficznego VPO₄ z MWCNT o zawartości 15%, 30%, 50%

Na **Rysunku 57** przedstawiono natomiast zmiany pojemności elektrochemicznej ogniwa w zależności od ilości cykli ładowania/rozładowania. Rejestrowano 100 cykli. Eksperyment prowadzono w zakresie potencjałów 0,01-3,2 V przy gęstości prądu 0,1 C dla ogniw zawierających anodę z następujących materiałów: MWCNT, c-VPO₄, c-VPO₄/C oraz kompozytów z nanorurkami o różnej zawartości. Na wykresach nie umieszczono punktów odpowiadających pierwszemu cyklowi ze względu na lepszą ich czytelność. Można stwierdzić, iż każdorazowo wysoka pojemność w początkowych cyklach

najpierw maleje, a następnie stabilizuje się. Dla kompozytów z większą zawartością nanorurek ta pojemność ustala się na wyższym poziomie. Po 100 cyklach pojemność wynosiła odpowiednio 50 mAh/g dla kompozytu z zawartością nanorurek 15% w/w, 157 mAh/g dla kompozytu z 30% zawartością nanorureki 328 mAh/g (kompozyt z nanorurkami 50% w/w). Akumulatory zawierające kompozyty VPO₄ i MWCNT osiągają wyższe pojemności i lepszą stabilność pracy niż czysta faza lub kompozyt z węglem. Ponadto baterie z kompozytami z nanorurek osiągają stabilną wydajność kolumbowską, co można zaobserwować na **Rysunku 57 c**.

W **Tabeli 10** zestawiono otrzymane wydajności kolumbowkie dla wszystkich badanych kompozytów dla pierwszego, drugiego, dziesiątego i setnego cyklu. Dla materiałów amorficznych uzyskano wyższe wydajności niż dla krystalicznych. Ogniwa z elektrodami wykonanymi z kompozytów c-VPO₄ i nanorurek uzyskały lepszą wydajność niż odpowiadająca im czysta faza lub kompozyt z węglem. Zaobserwowano zmniejszanie się wydajności kolumbowskiej w pierwszym cyklu wraz ze zwiększeniem zawartości nanorurek. Powodem tego jest szczególnie duża dla nanorurek pojemność związana z tworzeniem warstwy SEI obserwowana w pierwszym cyklu. Dla czystych nanorurek wydajność kolumbowska jest niemal najniższa i wynosi jedynie 10%.



Rysunek 57. Zależność pojemności rozładowania/ładowania od liczby cykli dla materiałów anodowych a) MWCNT, c-VPO₄, c-VPO₄/C, c-VPO₄/MWCNT 50% oraz b) c-VPO₄/MWCNT 50%, c-VPO₄/MWCNT 30% i c-VPO₄/MWCNT 15%. c) Zależność pojemności rozładowania/ładowania oraz wydajności od liczby cykli dla baterii z anodą z kompozytu c-VPO₄ i nanorurek o zawartości 15% wag, 30% wag i 50% wag (czarnymi kropkami przedstawiona jest wydajność baterii z anodą z kompozytu c-VPO₄@MWCNT 50%), baterie sodowe

Tabela 10 Zestawienie wydajności kolumbowskiej dla badanych kompozytów

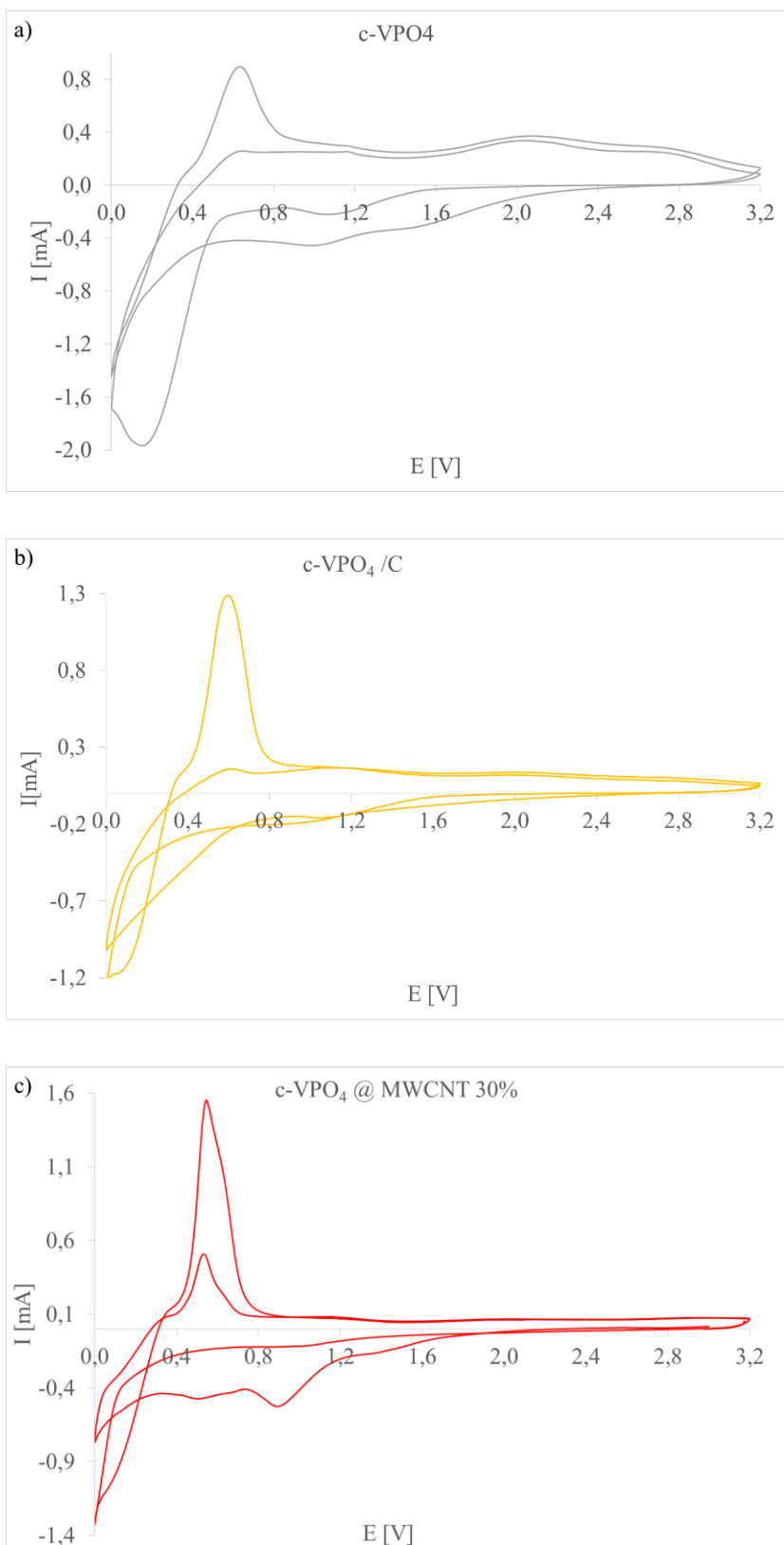
Ogniwo	Wydajność kolumbowska [%] 1 (2) cykl	Wydajność kolumbowska [%] 10 (100) cykl
ox-MWCNT	10 (69)	90 (99)
a-VPO ₄	14 (73)	100 (100)
a-VPO ₄ /C	39 (89)	100 (100)
a-VPO ₄ @MWCNT 15%	45 (86)	92 (100)
a-VPO ₄ @MWCNT 30%	35 (91)	92 (100)
a-VPO ₄ @MWCNT 50%	21 (81)	95 (99)
c-VPO ₄	9 (72)	90 (98)
c-VPO ₄ /C	23 (79)	91 (96)
c-VPO ₄ @MWCNT 15%	32 (83)	93 (99)
c-VPO ₄ @MWCNT 30%	20 (82)	94 (98)
c-VPO ₄ @MWCNT 50%	20 (83)	94 (100)

14.2. Elektrochemiczne badanie baterii z materiałem VPO₄ i jego kompozytami w bateriach litowych

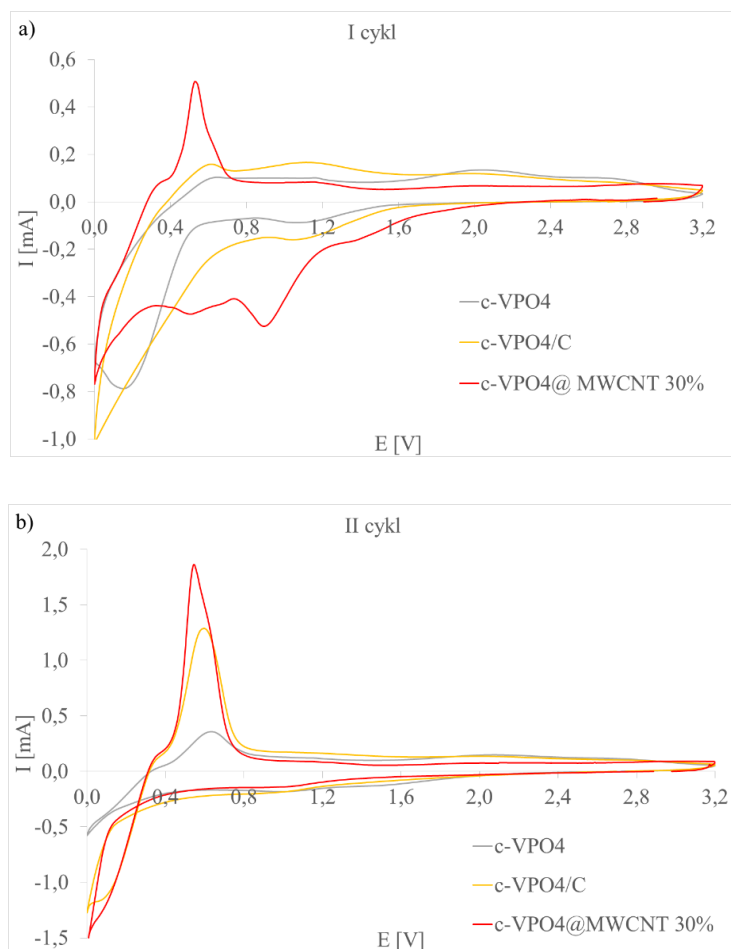
Fosforan (V) wanadu oraz kompozyty c-VPO₄/C, c-VPO₄@MWCNT 30%, c-VPO₄@MWCNT 50% badane były również pod kątem ich zastosowania jako materiału elektrodowego w bateriach litowych.

Pierwszym etapem prac było zarejestrowanie krzywych CV pozwalających określić stopień odwracalności oraz potencjały redoks procesów elektrodowych. Na **Rysunku 58 a, b i c** przedstawiono cykliczne krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w zakresie od 0 V do 3,2 V przy szybkości polaryzacji 0,1 mV/s dla czystej, krystalicznej fazy VPO₄ i kompozytów VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 30%. Na **Rysunku 59** zestawiono natomiast krzywe CV otrzymane dla badanych materiałów z rozdzieleniem danych na pierwszy (**Rysunek 59 a**) i drugi (**Rysunek 59 b**) cykl. Pierwszy cykl znacząco różni

się od kolejnych cykli dla każdego badanego materiału. Jest to typowy przebieg krzywych CV dla ogniw, których mechanizm gromadzenia energii opiera się na procesie konwersji. Prąd katodowy rejestrowany przy potencjale 0,3 V w pierwszym cyklu dla c-VPO₄, c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 30% można przypisać rozkładowi elektrolitu i tworzeniu warstwy SEI. W kolejnym cyklu prąd ten zanika dla każdego materiału, co świadczy o stabilizacji warstwy SEI po pierwszym cyklu. W pierwszym cyklu drugi pik prądu katodowego na krzywych CV dla badanych materiałów występuje przy potencjale 1,1 V i odpowiada za przebieg zachodzącej reakcji redukcji wanadu z +V do zerowego stopnia utlenienia. Piki anodowe są zlokalizowane przy potencjałach 0,66V, 1,05V, 2,055V. Ich obecność związana jest z procesami utlenienia wanadu. Potencjał prądów redukcji i utlenienia VPO₄ zgodne są z danymi literaturowymi [73]. Na krzywych CV rejestrowanych przez Guo i współpracowników [73] prąd katodowy w pierwszym cyklu występuje przy potencjale ok. 0,6 V. W kolejnych cyklach zanika on na skutek stabilizacji warstwy podwójnej. Na **Rysunku 58 c** w pierwszym cyklu występuje pik przy potencjale 0,9 V, który pochodzi od reakcji utleniania nanorurek. Zestawienie krzywych CV pierwszego cyklu dla badanych materiałów przedstawiono na **Rysunku 59 a**. Można zauważyć, iż dodatek nanorurek węglowych zwiększył natężenie prądów redukcji w porównaniu do czystej fazy lub kompozytu z węglem. Na **Rysunku 59 b** zestawiono krzywe CV rejestrowane w drugim cyklu dla tych samych materiałów. Zarówno obecność węgla, jak i nanorurek węglowych powoduje w drugim cyklu znaczne zwiększenie prądów związanych: z redukcją elektrolitu podstawowego przy potencjale 0 V oraz utlenieniem produktów tej reakcji przy potencjale 0,66 V, przy czym w przypadku nanorurek efekt ten jest najsilniejszy. Wpływa to niekorzystnie na stabilność pracy baterii. Dlatego, w przypadku nanorurek węglowych istotne jest właściwe dobranie zakresu potencjałowego polaryzacji elektrody badanej po stronie mniej dodatnich potencjałów.



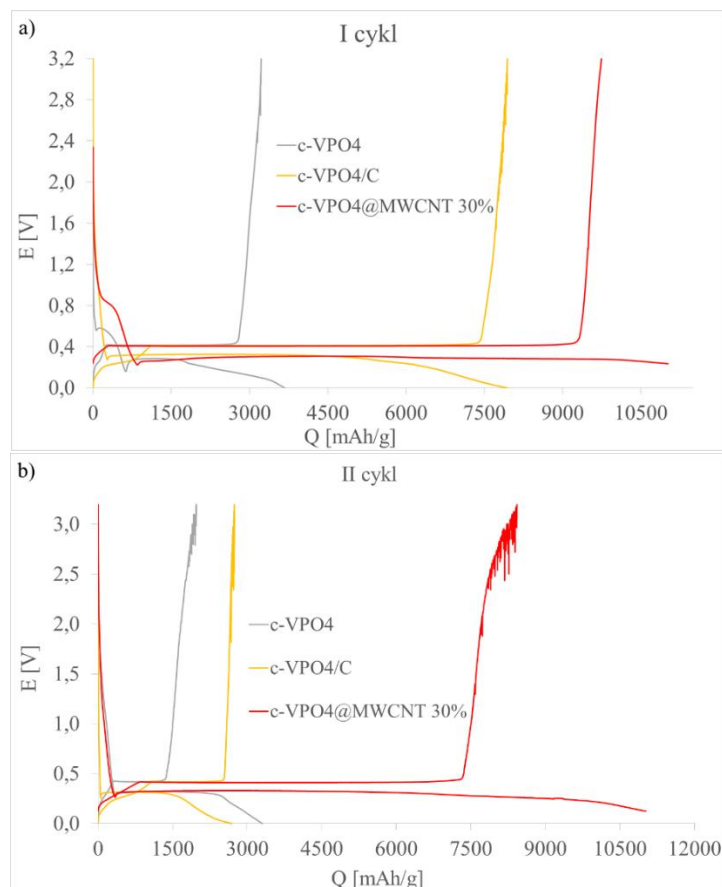
Rysunek 58. Krzywe CV I i II cykl dla a) c-VPO₄ i kompozytów b) c-VPO₄/C oraz c) c-VPO₄@MWCNT 30% rejestrowane w zakresie potencjałów 0,01-3,2 V przy szybkości polaryzacji 0,2 mV/s, baterie litowe



Rysunek 59. Zestawienie krzywych CV d) I cyklu oraz e) II cyklu dla c-VPO₄, c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 30%. Zakres potencjałów 0,01-3,2 V, szybkość polaryzacji 0,2 mV/s, baterie litowe

Wyznaczono również ilość ładunku magazynowanego w bateriach z użyciem otrzymanych materiałów elektrodowych stosując chronopotencjometrię z ograniczonym zakresem potencjałów. Na **Rysunku 60** przedstawiono krzywe rozładowania/ładowania w pierwszym (panel a) i drugim (panel b) cyklu dla c-VPO₄ i kompozytów c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 30% w bateriach litowych rejestrowane przy gęstości prądu 0,1 C w zakresie potencjałów od 0,01 V do 3,2 V. W pierwszym cyklu (**Rysunek 60 a**) dla niedomieszkowanej krystalicznej fazy VPO₄ odnotowano pojemność wynoszącą 3700 mAh/g, a dla kompozytu z węglem 7900 mAh/g. Najwyższą pojemność w pierwszym cyklu, wynoszącą 11300 mAh/g, uzyskała bateria z materiałem anodowym w postaci kompozytu c-VPO₄@MWCNT 30%. W drugim cyklu (**Rysunek 60 b**) kompozyt ten wykazywał również najwyższą pojemność wynoszącą 9747 mAh/g. Zmniejszyła się ona dla c-VPO₄ i c-VPO₄/C do odpowiednio 1975 mAh/h i 2700 mAh/g. Tak wysokie pojemności uzyskano przede

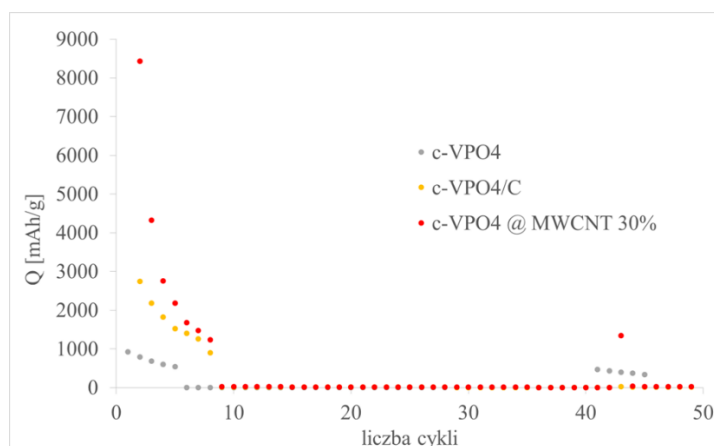
wszystkim dla procesów elektrodowych przebiegających przy potencjałach 0,25 V dla rozładowania i 0,4 V dla ładowania, (największe plateau na krzywych GCPL). Procesy przebiegające w zakresie tych potencjałów związane są z rozkładem elektrolitu podstawowego. Wynikiem tego jest niestabilna praca baterii, których pojemność drastycznie spadała po kilku cyklach. Efekt ten był szczególnie widoczny, gdy materiał elektrodowy zawierał kompozyty z węglem i nanorurkami.



Rysunek 60. Krzywe GCPL rozładowania/ładowania c-VPO₄ oraz dla kompozytów c-VPO₄/C, c-VPO₄@MWCNT 30% w a) I cyklu i b) II cyklu rejestrowane dla gęstości prądu 0,1 C, baterie litowe

Sprawdzono także, jak zmieni się pojemność dla poszczególnych kompozytów w zależności od gęstości prądu. Na **Rysunku 61** przedstawiono zależność pojemności baterii od liczby cykli rejestrowaną przy gęstościach prądu: 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 0,8 C, 1 C i 1,5 C w zakresie potencjałów od 0,01 V do 3,2 V. Ogniwa zawierały, jako materiał elektrody badanej, czystą krystaliczną fazę VPO₄ i kompozyty VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 30%. Baterie te pracowały z wysoką wydajnością jedynie przy niskich gęstościach prądu. Natomiast przy wysokich

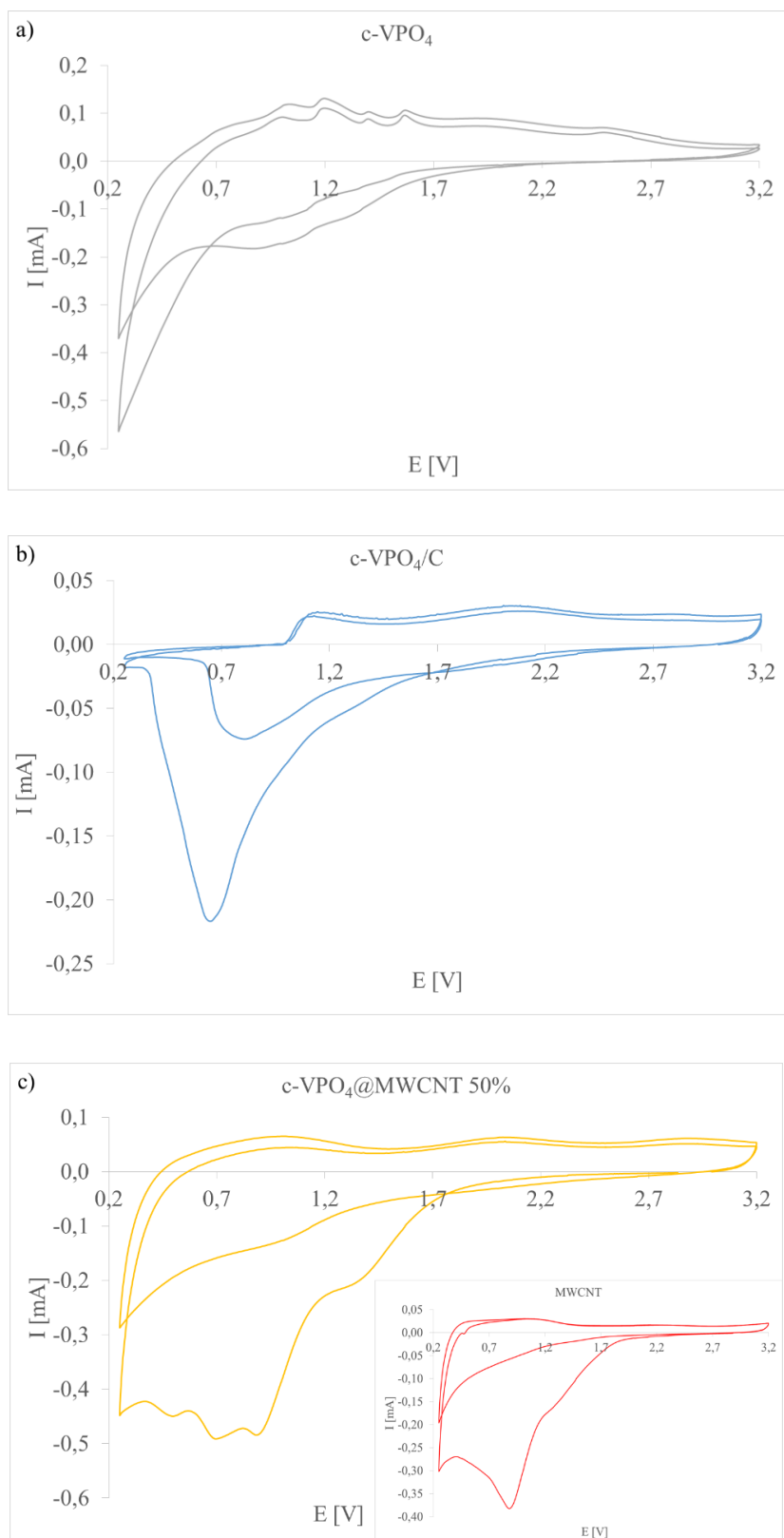
gęstościach prądu znacząco pogorszyła się praca ogniw, gdyż rejestrowane pojemności wynosiły zaledwie 40 mAh/g.



Rysunek 61. Zależność pojemności rozładowania/ładowania od liczby cykli dla materiałów anodowych: c-VPO₄, c-VPO₄/C, c-VPO₄/MWCNT 30% rejestrowane przy gęstościach prądu: 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 0,8 C, 1 C i 1,5 C i w zakresie potencjałów od 0,1 V do 3,2 V, baterie litowe

Na podstawie wykonanych eksperymentów elektrochemicznych dla baterii zawierających VPO₄ jako materiał elektrodowy stwierdzono, że należy zmienić zakres polaryzacji elektrod badanych w ogniwach litowych w taki sposób, aby zminimalizować rozkład elektrolitu podstawowego po stronie mniej dodatnich potencjałów. W tym celu ograniczono zakres potencjału w porównaniu do danych literaturowych i powtórzono eksperymenty elektrochemiczne w zakresie potencjałów od 0,25 V do 3,2 V. Krzywe chronowoltamperometryczne (CV) rejestrowane przy szybkości polaryzacji 0,2 mV/s dla czystej krystalicznej fazy VPO₄ i kompozytów VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 50% przedstawiono na **Rysunku 62**. Ponownie pierwszy cykl dla wszystkich badanych materiałów znacząco różni się od kolejnych cykli. W pierwszym cyklu prąd katodowy dla badanych materiałów występuje w zakresie potencjałów od 1,6 V do 0,25 V, przy czym wartość maksymalną osiąga przy potencjale 0,5 V, 0,7 V i 0,6 V odpowiednio dla c-VPO₄, c-VPO₄/C i c-VPO₄@MWCNT 50%. Na krzywych CV w wymienionym obszarze można zaobserwować nałożenie się pików prądowych kilku procesów elektrodowych. Część ładunku redukcji związana jest z reakcją konwersji:

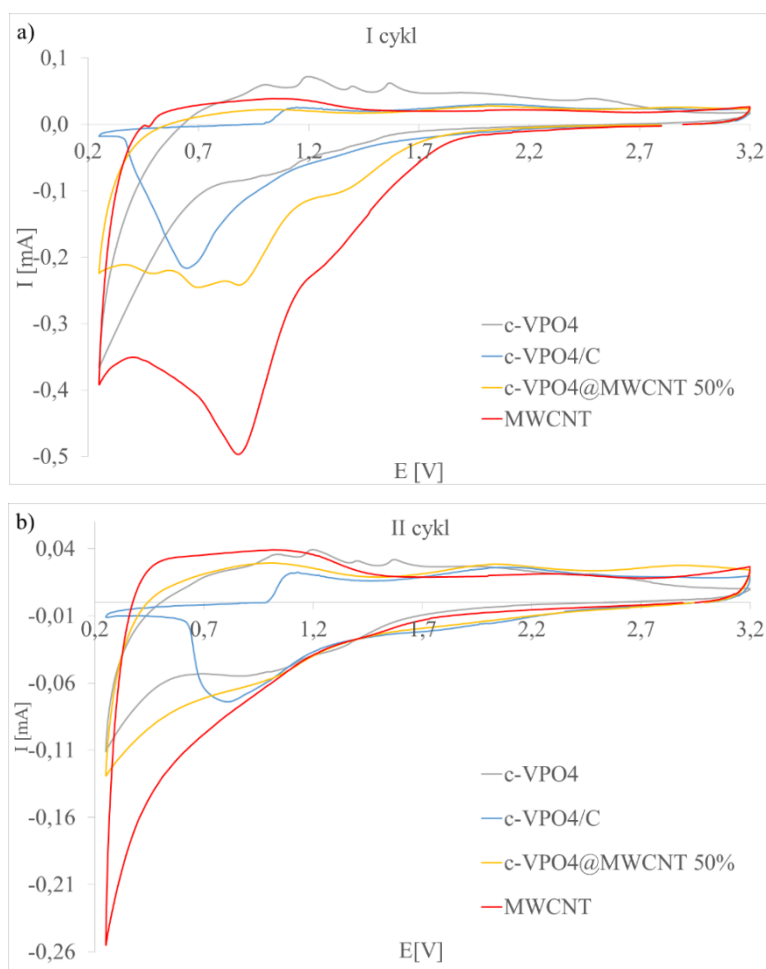




Rysunek 62. Krzywe CV I i II cykl dla a) $c\text{-VPO}_4$ i kompozytów b) $c\text{-VPO}_4/\text{C}$ oraz c) $c\text{-VPO}_4@\text{MWCNT } 50\%$ rejestrowane w zakresie potencjałów 0,25-3,2 V przy szybkości polaryzacji 0,2m V/s, baterie litowe

Potencjały standardowe wyznaczone względem $H_2/2H^+$ układu redoks wynoszą odpowiednio -3,04 V dla Li/Li^+ i -2,71 V dla Na/Na^+ . Potencjały pików redukcji wanadu wyznaczone dla kompozytów z nanorurkami węglowymi z krzywych CV przy szybkości polaryzacji 2 V/s wynoszą odpowiednio -1,25 V w baterii litowej i -1,76 V w baterii sodowej (względem $H_2/2H^+$). Analogicznie potencjały pików utlenienia wanadu przy tej samej szybkości polaryzacji przeliczone względem $H_2/2H^+$ wynoszą -1,03 V dla baterii litowej i -0,90 V dla baterii sodowej. Prowadzi to do wniosku, że wanad łatwiej utlenia się do VPO_4 w bateriach sodowych niż w bateriach litowych (mniejszy koszt energetyczny) jednak VPO_4 łatwiej się redukuje do V w bateriach litowych. Dodatkowo w bateriach litowych proces redoks jest bardziej odwracalny kinetycznie (mniejsza różnica pomiędzy pikiem utlenienia i redukcji). Przy szybkości polaryzacji 2 V/s różnica pomiędzy pikiem anodowym i katodowym wynosi około 0,2 V w bateriach litowych i około 0,9 V w bateriach sodowych.

W bateriach litowych odrębny pik związany z tworzeniem warstwy SEI jest prawie niewidoczny. Dla wszystkich badanych materiałów w bateriach litowych dwa piki anodowe zlokalizowane są przy potencjale około 1,1 V i 2 V. Na **Rysunku 63** zestawiono krzywe CV rejestrowane dla VPO_4 , VPO_4/C i $VPO_4@MWCNT$ 50% w pierwszym oraz drugim cyklu. Porównanie tych krzywych prowadzi do wniosku, iż dodatek materiałów węglowych zwiększa prądy w obszarze redukcji i utlenienia VPO_4 , przy czym wpływ nanorurek węglowych na natężenie prądu jest większy i bardziej złożony w porównaniu do węgla uzyskanego z pirolizy glukozy. Ograniczenie zakresu potencjałowego po stronie potencjałów mniej dodatnich (od 0,25 V) w chronowoltamperometrii znacznie zmieniło kształt krzywych CV w porównaniu do eksperymentów rejestrowanych w zakresie od 0,01 V.



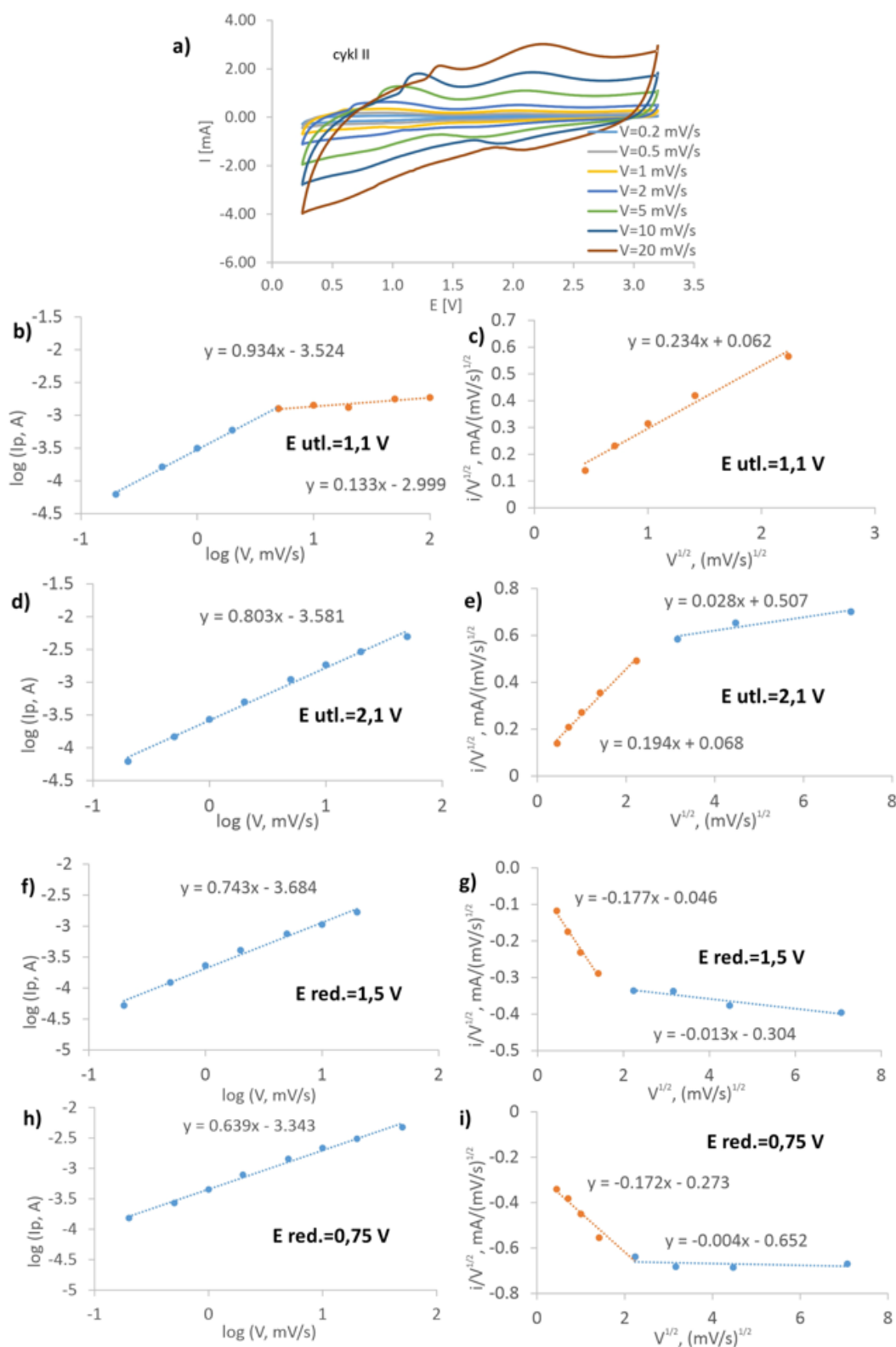
Rysunek 63. Zestawienie krzywych CV d) I cyklu oraz e) II cyklu dla c-VPO₄, c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 30%. Zakres potencjałów 0,25-3,2 V, szybkość polaryzacji 0,2 mV/s, baterie litowe

Analiza krzywych chronowoltamperometrycznych rejestrowanych przy różnych szybkościach polaryzacji pozwoliła określić udział procesów dyfuzyjnych i pojemnościowych zachodzących podczas pracy baterii litowych. Na **Rysunku 64** przedstawiono krzywe CV dla kompozytu c-VPO₄@ MWCNT 50% rejestrowane przy szybkościach polaryzacji w zakresie od 0,2 do 20 mV/s oraz wyznaczone zależności $\log(i_p) - \log(v)$ oraz $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla procesów utleniania i redukcji zachodzących w badanej baterii. Na krzywych CV występują dwa piki utleniania i dwa piki redukcji. W procesie utleniania przy potencjale 1,1 V przy małych szybkościach polaryzacji proces jest procesem pseudopojemnościowym (współczynnik a w równaniu prostej wynosi 0,934), a przy większych szybkościach polaryzacji proces utleniania przestaje zależeć od szybkości polaryzacji (współczynnik a w równaniu prostej wynosi jedynie

0,133). Przy potencjale 2,1 V w procesie utlenienia nachylenie zależności $\log(i_p) - \log(v)$ jest równe 0,803 w całym zakresie szybkości polaryzacji. Oznacza to, że kinetyka tego procesu zależy zarówno od szybkości przenoszenia ładunku, jak i dyfuzji jonów litu. W przypadku redukcji przy potencjale 1,5 V nachylenie zależności $\log(i_p) - \log(v)$ w całym badanym zakresie wynosi 0,743, a przy potencjale 0,75 V ma wartość 0,639, co świadczy w obu przypadkach o pseudopojemnościowym charakterze tego procesu. Na **Rysunku 65 c, e, g, i** przedstawiono zależność $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla procesów utleniania i redukcji. Dodatkowo wyznaczono także parametry k_1 i k_2 , których wartości zestawiono w **Tabeli 11**.

Tabela 11 Wartości k_1 i k_2 wyznaczone dla kompozytu c-VPO₄@ MWCNT 50% w baterii litowo-jonowej

Potencjał piku	k_1	k_2
1,1 V	0,234	0,062
2,1 V (v=0,2;0,5;1;2;2,5 mV/s)	0,194	0,068
2,1 V (v=5,10,20mV/s)	0,028	0,507
0,75 V (v=0,2;0,5;1;2 mV/s)	-0,172	-0,273
0,75 V (2,5;5;10;20 mV/s)	-0,004	-0,652
1,5 V (v=0,2;0,5;1;2 mV/s)	-0,177	-0,046
1,5 V (2,5;5;10;20 mV/s)	-0,013	-0,304

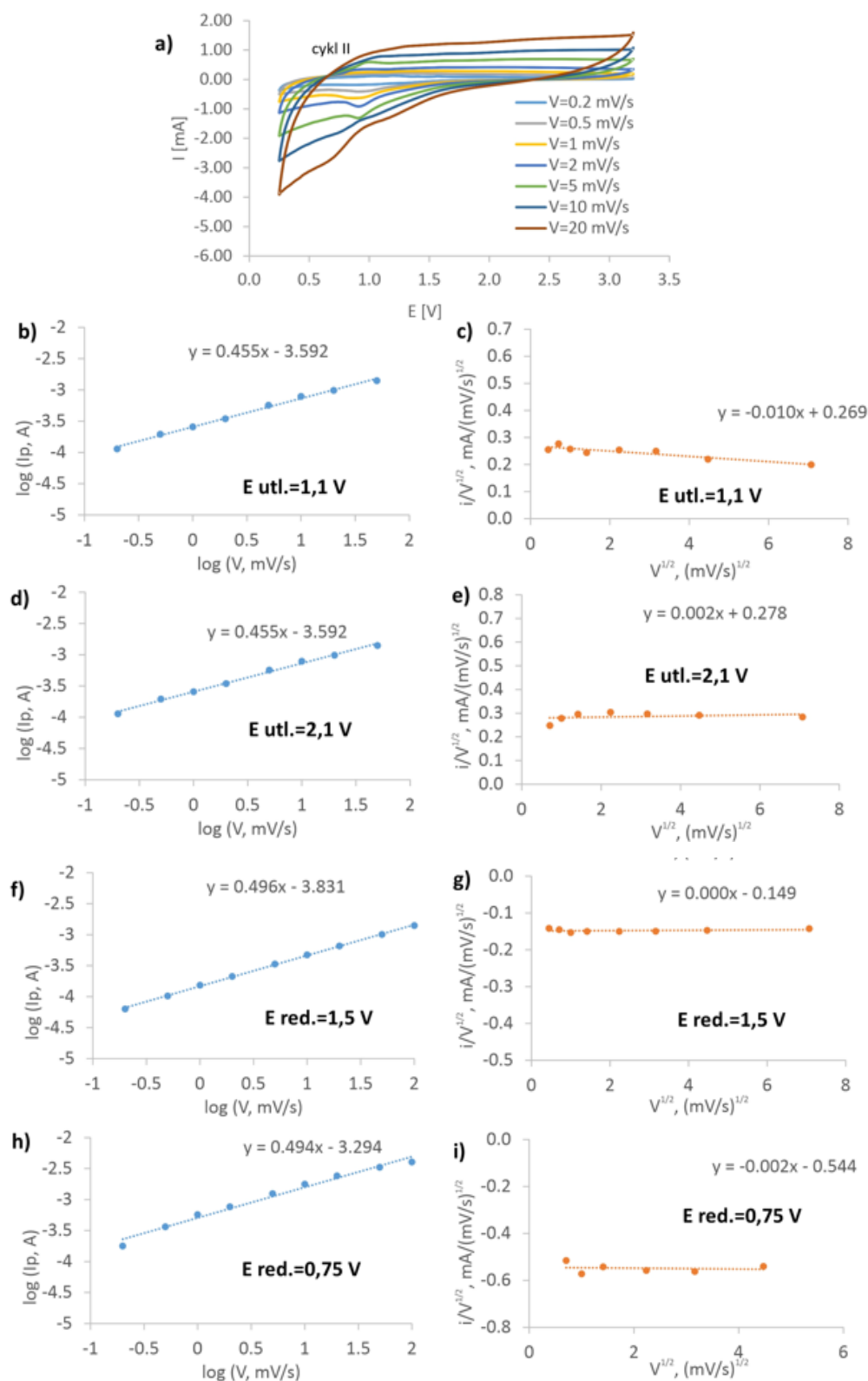


Rysunek 64. Krzywe CV zarejestrowane dla kompozytu c-VPO₄/MWCNT przy szybkościach polaryzacji w zakresie od 0,2 do 20 mV s⁻¹ oraz zależności $\log(i_p) - \log(v)$ oraz $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla utleniania i redukcji, baterie litowe

Podobne badania wykonano dla układów zawierających c-VPO₄ bez dodatku nanorurek (**Rysunek 65**). Parametry eksperymentu zostały zachowane jak w badaniach dla kompozytu c-VPO₄@MWCNT. Analizę prowadzono przy potencjałach analogicznych do potencjałów analizy przeprowadzonej dla c-VPO₄/MWCNT (**Rysunek 64**). W przypadku utlenienia zarówno dla potencjału pikowego 1,5 V, jak i 2,1 V proces jest kontrolowany dyfuzją jonów litu, ponieważ współczynnik kierunkowy prostych będących zależnościami $\log(i_p) - \log(v)$ są bliskie 0,5. Procesy redukcji zarejestrowane przy potencjałach 1,5 V i 0,75 V są również procesami dyfuzyjnymi. Nachylenie zależności $\log(i_p)$ od $\log(v)$ wynosi bowiem 0,49. Na podstawie eksperymentów dla kompozytu c-VPO₄@MWCNT oraz c-VPO₄ można stwierdzić, że dodatek nanorurek zmienia kinetykę zarówno procesu utlenienia, jak i redukcji w ogniwach litowych. Zależność $i/v^{1/2}$ od $v^{1/2}$ dla procesów utleniania i redukcji w ogniwie litowym z anodą z c-VPO₄ przedstawiono na **Rysunku 65 c, e, g, i**. Wyznaczono także parametry k_1 i k_2 , których wartości zestawiono w **Tabeli 12**. Wartości k_1 bliskie 0, uzyskane dla wszystkich potencjałów świadczą o tym, że prąd związany z procesami redoks niedomieszkowanego nanorurkami c-VPO₄ w bateriach litowych jest prądem faradajowskim bez udziału prądu pojemnościowego.

Tabela 12 Wartości k_1 i k_2 dla kompozytu c-VPO₄ w baterii litowo-jonowej

Potencjał pikowy	k_1	k_2
1,1 V	-0,010	0,269
2,1 V	0,002	0,278
0,75 V	-0,002	-0,544
1,5 V	0	-0,149

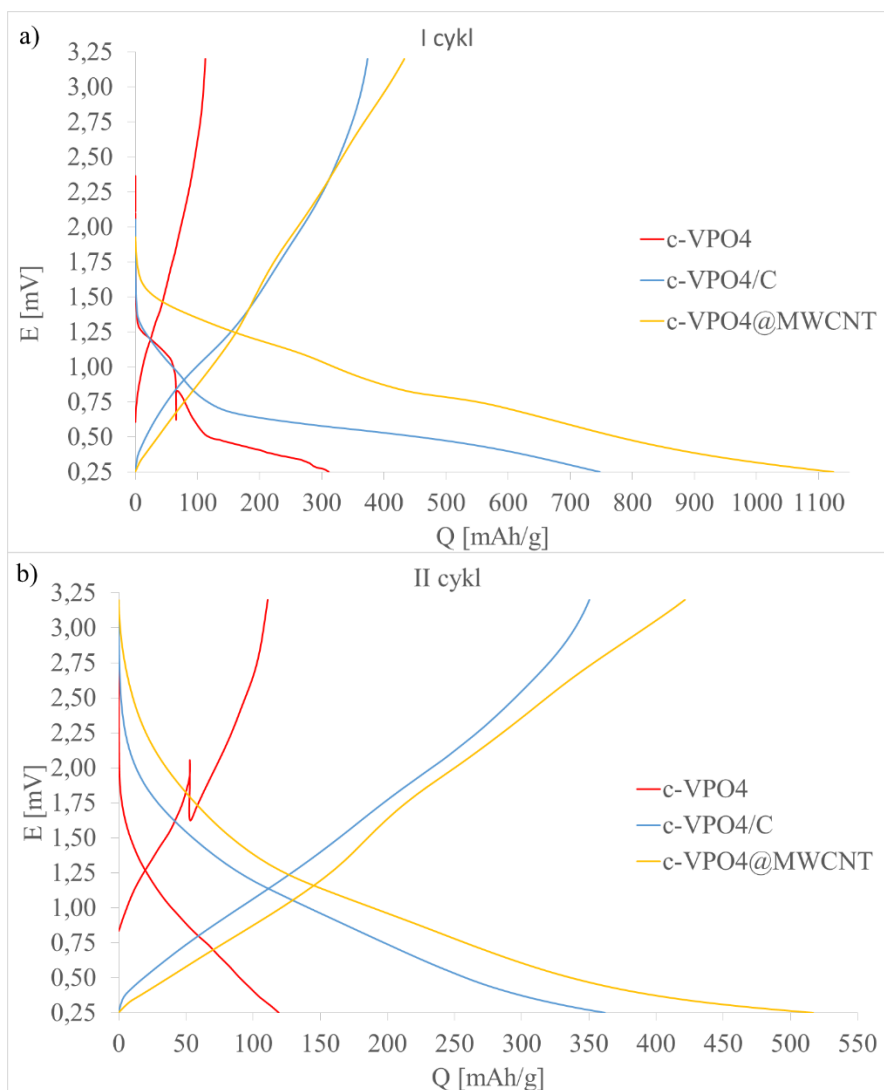


Rysunek 65. Krzywe CV zarejestrowane c-VPO₄ przy szybkościach polaryzacji w zakresie od 0,2 do 20 mV s⁻¹ oraz zależności $\log(i_p) - \log(v)$ oraz $i_p/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla utleniania i redukcji, baterie litowe

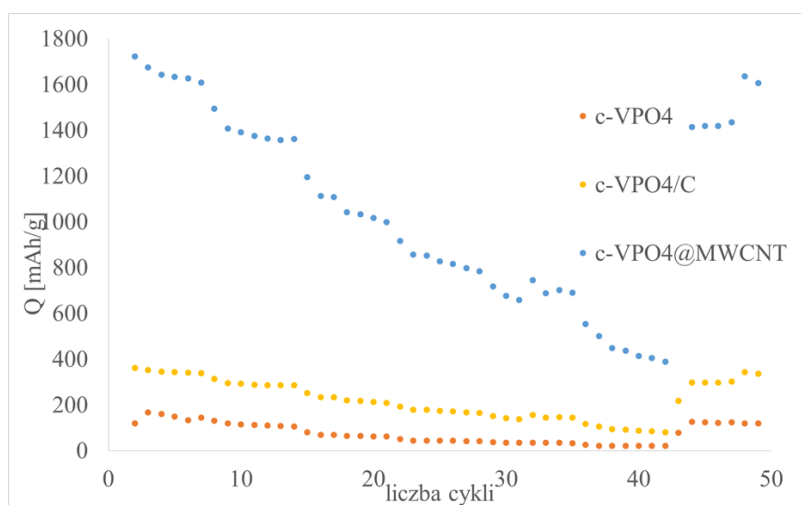
Pomiary metodą GCPL wykonano również dla zmniejszonego zakresu potencjałów od 0,25 do 3,25 V. Na **Rysunku 66** przedstawiono krzywe rozładowania/ladowania w pierwszym (a) i drugim (b) cyklu dla c-VPO₄ i kompozytów c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 30% w bateriach litowych rejestrowane przy gęstości prądu 0,1 C w ograniczonym zakresie potencjałów 0,25 V – 3,2 V.

W pierwszym cyklu (**Rysunek 66 a**) dla niedomieszkowanej krystalicznej fazy VPO₄ uzyskano pojemność wynoszącą 310 mAh/g, a dla kompozytu z węglem 747 mAh/g. Najwyższą pojemność w pierwszym cyklu (**Rysunek 66 a**), wynoszącą 1123 mAh/g, a w drugim cyklu (**Rysunek 66 b**) wynoszącą 516 mAh/g otrzymano dla baterii z kompozytem c-VPO₄@MWCNT 30%. Dla ogniw z c-VPO₄ i c-VPO₄/C uzyskano mniejszą pojemność, odpowiednio 119 mAh/h i 362 mAh/g. Krzywe GCPL pokazują również, że ładunek katodowy jest większy niż ładunek anodowy, co oznacza, że część litu ulega nieodwracalnej inwersji w procesie rozładowania. Podobne zachowanie podczas pracy baterii litowych z VPO₄ jako materiału anodowego zostało zaobserwowane w pracy Fedotov i współpracowników [179].

Krzywe chronopotencjometryczne rejestrowano również dla różnych gęstości prądu. Ten eksperyment pozwolił wyznaczyć zależność gęstości ładunku gromadzonego w materiale elektrodowym w bateriach litowych w funkcji gęstości prądu. Na **Rysunku 67** przedstawiono zmianę pojemności ogniw litowych zbudowanych z c-VPO₄ i kompozytów c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 30% w zależności od liczby cykli uzyskaną przy gęstościach prądu: 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 0,8 C, 1 C i 1,5 C w zakresie potencjałów od 0,25 V do 3,2 V. Najwyższe pojemności otrzymano dla baterii z materiałem elektrodowym w postaci kompozytu c-VPO₄@MWCNT 30%. Przy gęstości prądu 0,1 C pojemność ta wynosiła 1723 mAh/g, a przy 1,5 C spadła do pojemności 388 mAh/g. Najniższe pojemności równe 119 mAh/g przy 0,1 C oraz 22 mAh/g przy 1,5 C zarejestrowano dla niedomieszkowanej, krystalicznej formy VPO₄. Baterie zawierające kompozyt z węglem wykazywały nieco lepszą pojemność od tych zawierających c-VPO₄, ponieważ przy gęstości prądu 0,1 C wynosiła ona 362 mAh/g, a przy 1,5 C – 82 mAh/g. Dla każdego z badanych ogniw wraz ze wzrostem gęstości prądu osiągano niższe pojemności. Jednakże warto zauważyć, iż dla baterii z kompozytem VPO₄@MWCNT każdorazowo otrzymywano wyższe pojemności elektrochemiczne w porównaniu do pozostałych badanych materiałów.



Rysunek 66. Krzywe GCPL rozładowania/ladowania dla kompozytów c-VPO₄/C oraz c-VPO₄ @ MWCNT 30% w a) I cyklu i b) II cyklu rejestrowane dla gęstości prądu 0,1 C

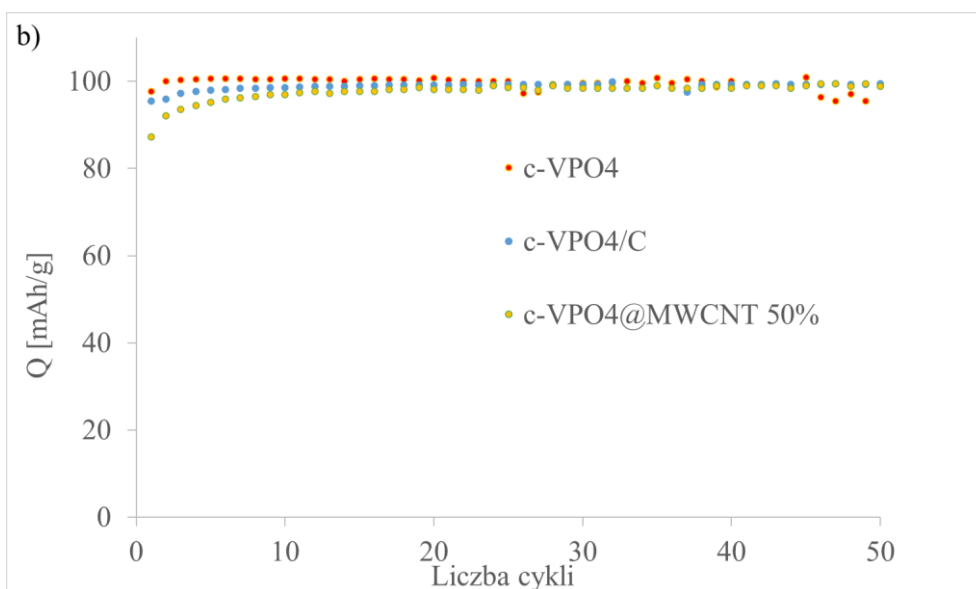
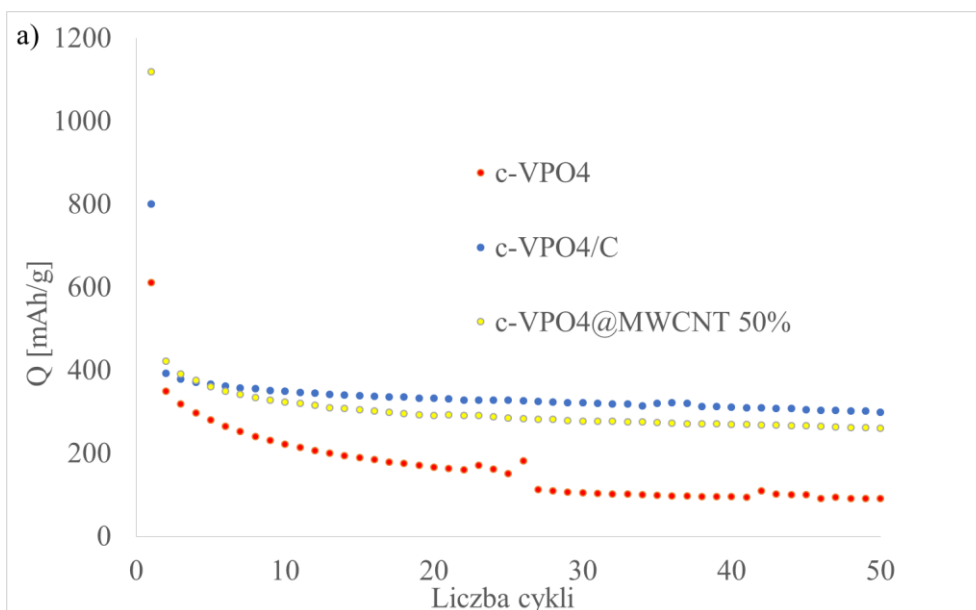


Rysunek 67. Zależność pojemności od gęstości prądu dla c-VPO₄, c-VPO₄/C oraz kompozytu krystalicznego VPO₄ z MWCNT o zawartości 30%

Na **Rysunku 68 a** przedstawiono zależność pojemności rozładowania/ladowania od liczby cykli dla ogniw litowych z anodą z c-VPO₄ oraz z kompozytów c-VPO₄F/C, c-VPO₄F@MWCNT 50%. Zarejestrowano 50 cykli rozładowania/ladowania w zakresie potencjałów 0,25 – 3,25 V przy gęstości prądu 0,1 C. Analogicznie jak w bateriach sodowych, w pierwszych cyklach odnotowano wyższe pojemności, które następnie malały, aż do ustabilizowania się po około 10 cyklach. Ta stabilizacja nastąpiła przy wyższych pojemnościach dla materiałów elektrodowych w postaci kompozytów c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 50%. Po 50 cyklach pojemność dla czystej krystalicznej fazy VPO₄ wynosiła 91 mAh/g, dla kompozytu c-VPO₄/C – 298 mAh/g oraz 261 mAh/g dla kompozytu c-VPO₄@MWCNT 50%. Na podstawie analizy danych zaprezentowanych na **Rysunku 68 b** można stwierdzić także, że stabilną wydajność kolumbowską osiągnęły kompozyty c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 50%. W **Tabeli 13** zestawiono wydajności kolumbowskie dla badanych materiałów elektrodowych w 1, 10 i 50 cyklu rozładowania/ladowania. W pierwszym cyklu wydajności kolumbowskie są najniższe dla każdego z badanych materiałów. Po 10 cyklu ogniwa litowe z badanymi materiałami pracują ze stabilną wydajnością. Najwyższą wydajność po 50 cyklach, wynoszącą 99%, wykazują kompozyty c-VPO₄/C oraz c-VPO₄@MWCNT 50%.

Tabela 13 Zestawienie wydajności kolumbowskiej dla badanych materiałów elektrodowych w 1, 10 i 50 cyklu rozładowania/ladowania

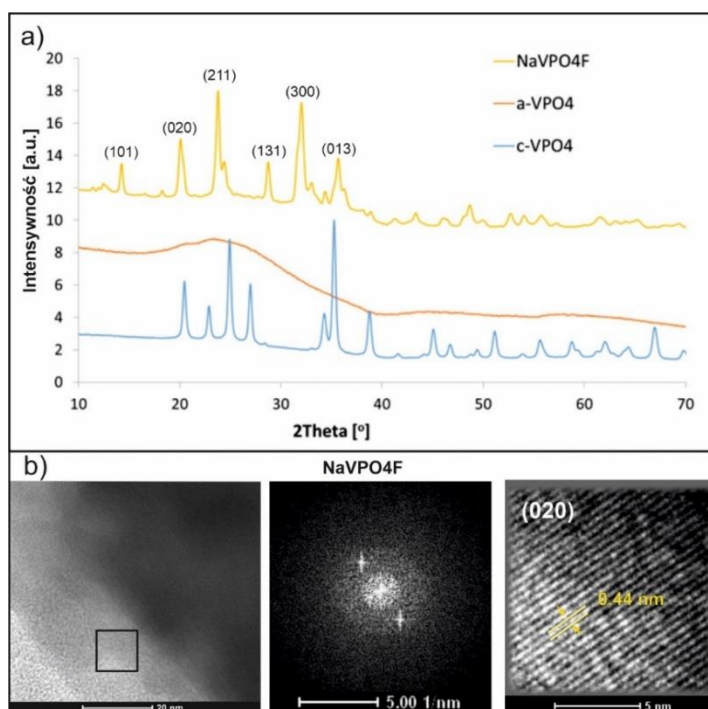
Rodzaj materiału elektrodowego	W [%] (1 cykl)	W [%] (10 cykl)	W [%] (50 cykl)
c-VPO₄	98	100	91
c-VPO₄/C	95	98	99
c-VPO₄@MWCNT 50%	87	97	99



Rysunek 68. Zależność pojemności rozładowania/ladowania a) oraz wydajności b) od liczby cykli dla baterii z anodą z c-VPO₄ oraz z kompozytów c-VPO₄/C, c-VPO₄@MWCNT 50%

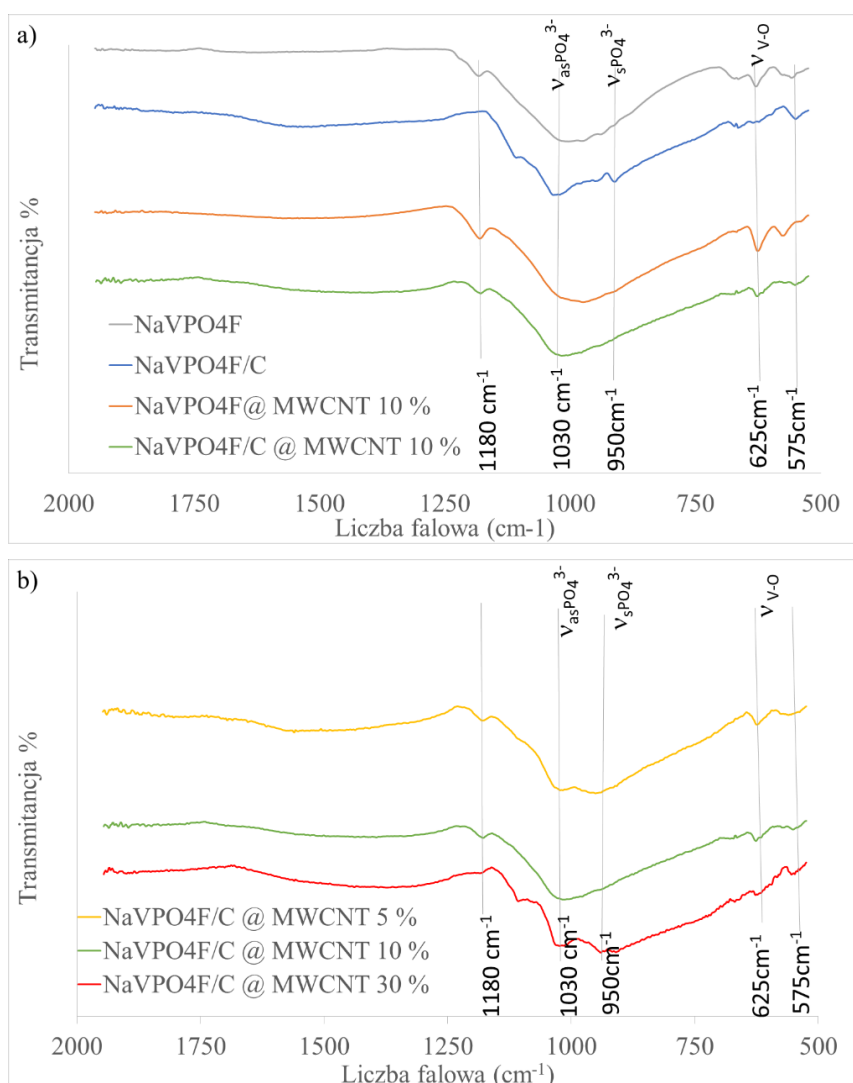
15. Badanie składu, struktury i morfologii NaVPO₄F i jego kompozytów

Strukturę NaVPO₄F i jego kompozytów scharakteryzowano przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. **Rysunek 69** przedstawia dyfraktogramy proszkowe dla amorficznego prekursora VPO₄, fazy krystalicznej prekursora VPO₄ i produktu syntezy (NaVPO₄F). Porównując wyniki tych badań z doniesieniami literaturowymi [147], stwierdzono, że otrzymany czysty związek, jak i jego kompozyty odpowiadają jednoskośnej strukturze krystalicznej (grupa przestrzenna C2/c). Dyfraktogramy potwierdzają, że NaVPO₄F oraz jego kompozyty zostały z powodzeniem przygotowane metodą opisaną w Rozdziale 11. Pozostałe dyfraktogramy dla kompozytów NaVPO₄F są analogiczne jak dla czystej fazy i dlatego nie zostały przedstawione na rysunkach. Na **Rysunku 69 b** przedstawiono obraz HRTEM rejestrowany dla NaVPO₄F oraz transformatę Fouriera (FFT) uzyskaną z zaznaczonego czarną ramką obszaru. Odległość międzypłaszczyznowa wynosi 0,44 nm i odpowiada płaszczyźnie o indeksie hkl (020).



Rysunek 69. a) Dyfraktogramy dla a-VPO₄, c-VPO₄ oraz NaVPO₄F, b) obraz HRTEM rejestrowany dla NaVPO₄F oraz transformata Fouriera (FFT) uzyskana z zaznaczonego czarną ramką obszaru

Na **Rysunku 70** przedstawiono widma FT-IR dla NaVPO_4F i jego kompozytów. Pasma przy 625 cm^{-1} są przypisane do drgań rozciągających wiązania V-O w oktaedrze VO_4F_2 . Poza tym występuje charakterystyczne pasmo odpowiadające symetrycznym drganiom P-O w PO_4^{3-} (przy 950 cm^{-1}). Pasma przy liczbie falowej 1030 cm^{-1} można przypisać obecności asymetrycznych drgań rozciągających wiązań P-O w PO_4^{3-} . Pasma przy liczbie falowej 1180 cm^{-1} jest związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi ugrupowań PO_2 [153]. Widma ATR FTIR badanych próbek są względem siebie bardzo podobne. Można jedynie zauważyć, iż na widmach dla kompozytów NaVPO_4F bez węgla obserwuje się intensywniejsze pasma w porównaniu do pasm na widmach kompozytów zawierających węgiel.



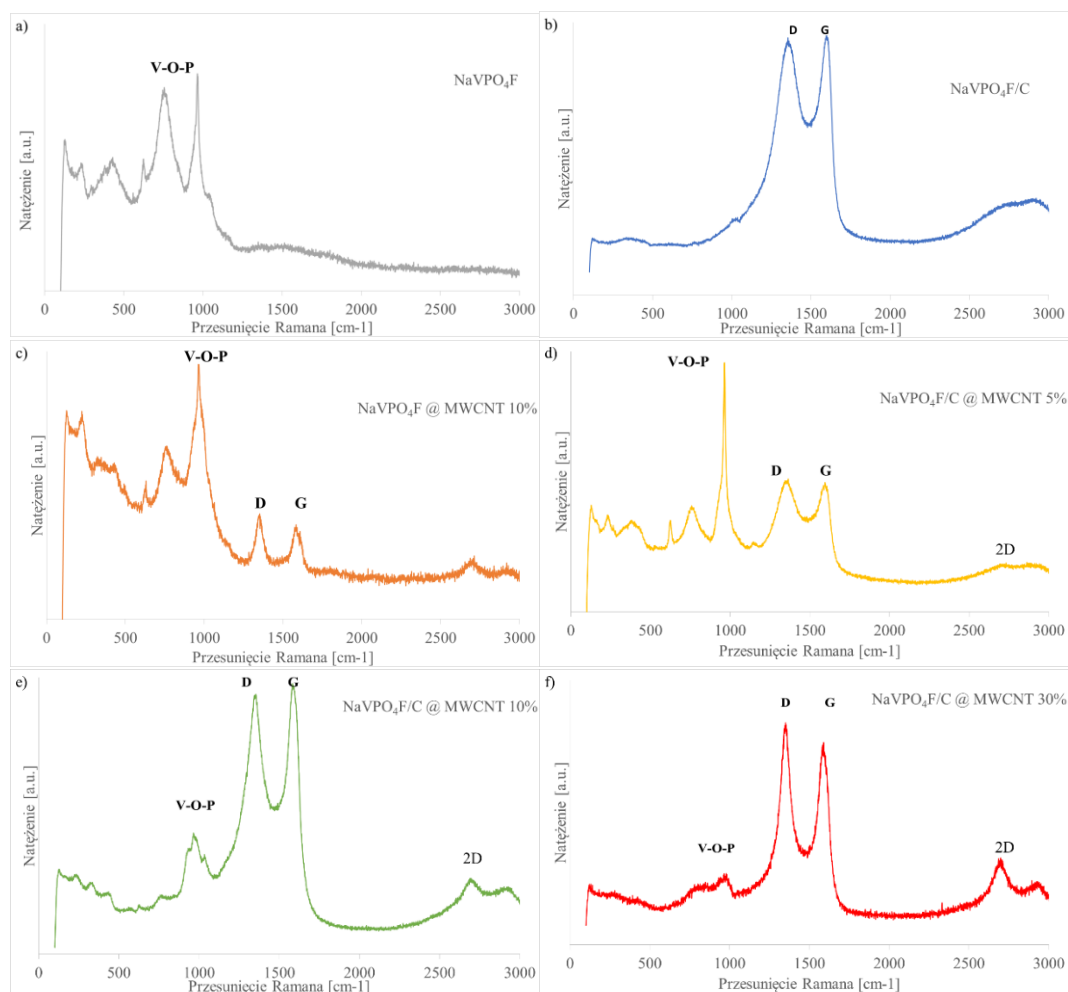
Rysunek 70. Widma IR dla a) NaVPO_4F , $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$, $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{MWCNT}$ 10%, $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}/\text{MWCNT}$ 10% oraz b) kompozytów NaVPO_4F z nanorurkami o zawartości: 5%, 10%, 30%

Przy użyciu spektroskopii Ramana dokonano charakterystyki czystej fazy NaVPO_4F oraz kompozytów $\text{NaVPO}_4\text{F/C}$, $\text{NaVPO}_4\text{F@MWCNT}$ 10%, $\text{NaVPO}_4\text{F/C@MWCNT}$ 5%, $\text{NaVPO}_4\text{F/C @ MWCNT}$ 10% oraz $\text{NaVPO}_4\text{F/C@MWCNT}$ 30%. Odpowiednie widma przedstawiono na **Rysunku 71**. W zakresie liczb falowych od 450 cm^{-1} do 700 cm^{-1} można zaobserwować drgania zginające tetraedrów PO_4 i drgania wiązań mostkujących P-O-O. Pasma w zakresach $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ i $900\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań mostkujących P-O-P [170]. Spektroskopia Ramana umożliwia także uzyskanie istotnych informacji o hybrydyzacji atomów węgla. W przypadku kompozytów zawierających nanorurki węglowe przy przesunięciu ramanowskim ok. 1350 cm^{-1} występuje pik D pochodzący od defektów strukturalnych nanorurek. Jest on związany z nieuporządkowaną strukturą nanorurek oraz obecnością węgla o hybrydyzacji sp^3 . Przy wyższych liczbach falowych na widmie występuje pik G (1595 cm^{-1}), który jest przypisany do uporządkowanej struktury CNT i potwierdza obecność węgla o hybrydyzacji sp^2 . Pasma 2D na widmie obserwujemy przy przesunięciu ramanowskim około $2600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. Jest to pochodna harmoniczna od pików D [171].

Utlenianie nanorurek prowadzi do powstania na ich powierzchni defektów będących wynikiem funkcjonalizacji nanorurek grupami funkcyjnymi, np. OH. Stosunek intensywności pasm D i G (ID/IG) wskazuje na stopień krystaliczności różnych materiałów węglowych. Stosunek ID/IG w badanych próbkach wynosi 0,99, co wskazuje na mały udział węgla o hybrydyzacji sp^3 .

Wykonano także zdjęcia SEM i TEM, aby uzyskać informacje o morfologii powierzchni, wielkość, kształt i rozkład cząstek NaVPO_4F i MWCNT w kompozytach. Obrazy SEM czystego NaVPO_4F i jego kompozytów z węglem i różną zawartością MWCNT przedstawiono na **Rysunku 72**. NaVPO_4F wykazuje silną tendencję do agregacji (**Rysunek 72 a**). Dodatek glukozy do prekursorów syntezy prowadzi do powstania matrycy węglowej z rozproszonymi w niej cząsteczkami NaVPO_4F (**Rysunek 72 b**). Wielkość krystalitów NaVPO_4F zależy od zawartości MWCNT. Dla czystego niedomieszkowanego NaVPO_4F (**Rysunek 72 a**) i kompozytu $\text{NaVPO}_4\text{F/C}$ (**Rysunek 72 b**) mieści się ona w zakresie od $0,7$ do $3,3\text{ }\mu\text{m}$. Warto zaznaczyć, iż powłoka węglowa pomaga wiązać ze sobą krystality. Dla kompozytów z nanorurkami cząsteczki mają wielkość mieszczącą się

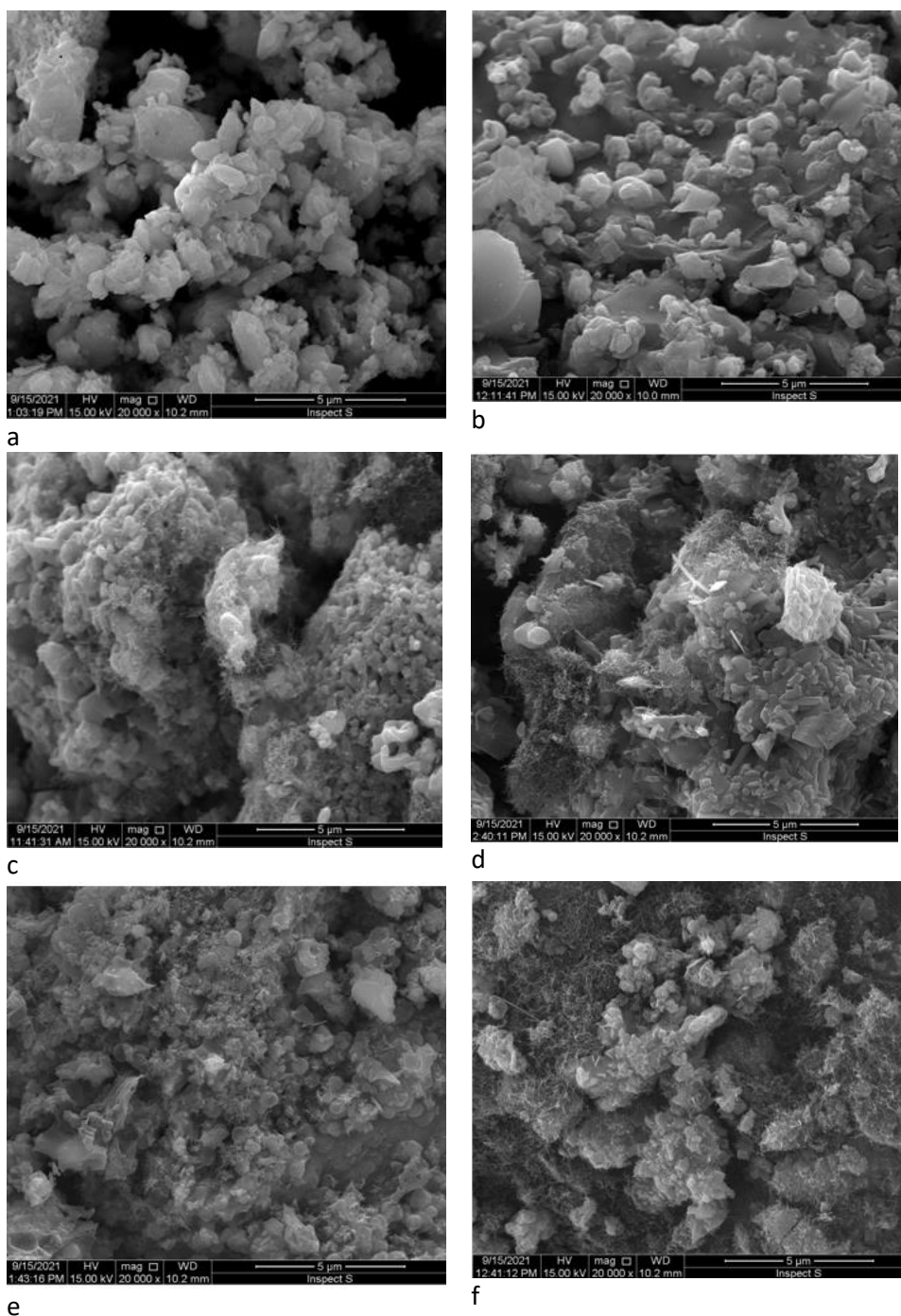
w zakresie 0,5-3,0 μm (**Rysunek 72 C-f**). Obecność sieci nanorurek w środowisku syntezy sprzyja mniejszemu wzrostowi kryształów NaVPO_4F .



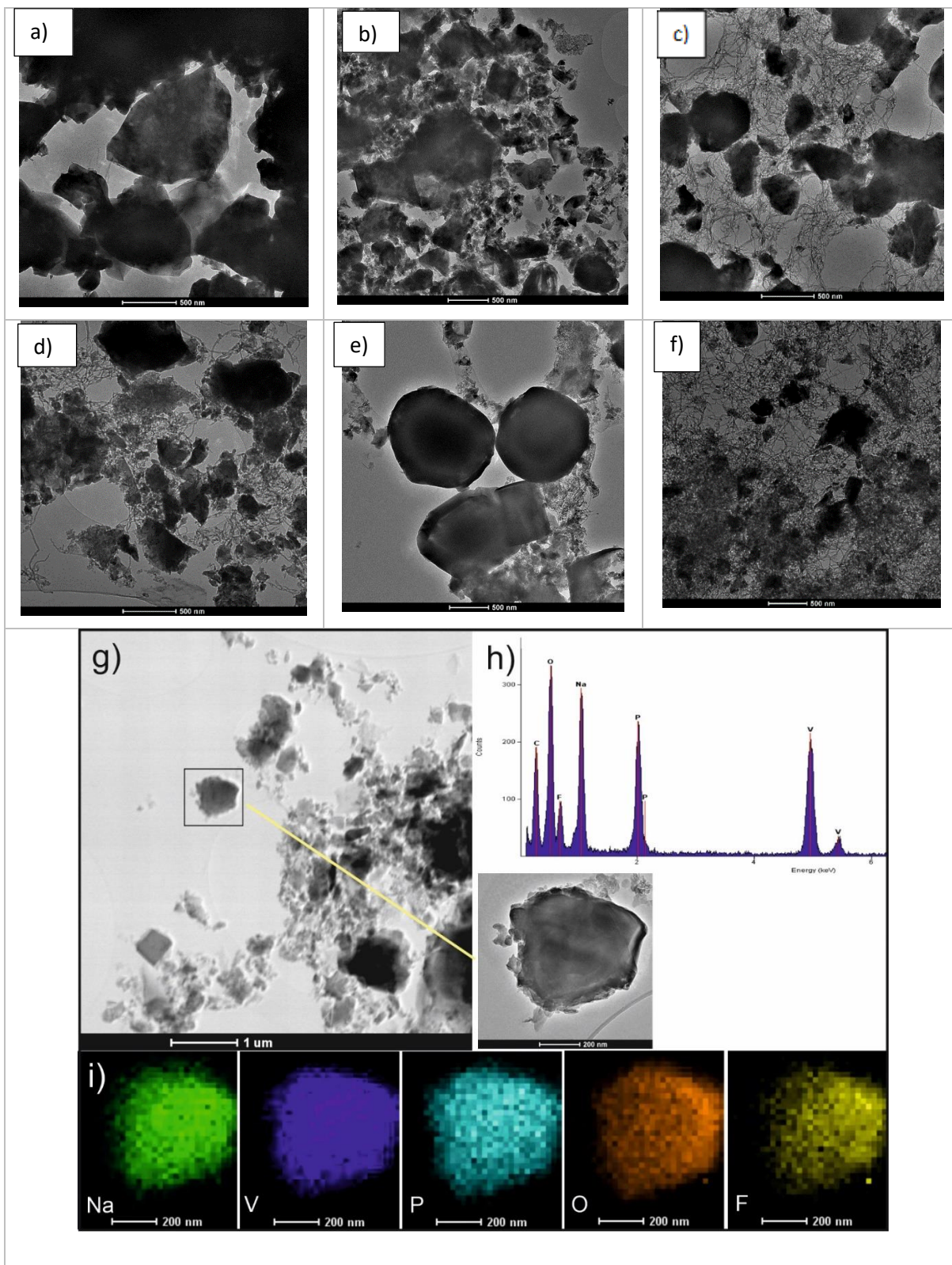
Rysunek 71. Widma Ramana dla a) NaVPO_4F , b) $\text{NaVPO}_4\text{F/C}$, c) $\text{NaVPO}_4\text{F@MWCNT}$ 10%, d) $\text{NaVPO}_4\text{F/C@MWCNT}$ 5%, e) $\text{NaVPO}_4\text{F/C@MWCNT}$ 10%, f) $\text{NaVPO}_4\text{F/C@MWCNT}$ 30%

Obrazy TEM dla NaVPO_4F i jego kompozytów pokazano na **Rysunku 73**. Cząsteczki NaVPO_4F w kompozytach wykazywały kształt nieregularnych płytek o wielkości od 0,3 do 2,5 μm . Najmniejsze rozmiary cząstek uzyskano dla kompozytu $\text{NaVPO}_4\text{F/C}$ z 30% zawartością nanorurek. Zdjęcia TEM pozwalają określić, iż w przypadku syntezy kompozytu $\text{NaVPO}_4\text{F/C @ MWCNT}$ 30% uzyskano mniejsze agregaty cząsteczek w porównaniu do pozostałych kompozytów. Zdjęcia uzyskane metodami mikroskopii elektronowej (SEM i TEM) pokazują, że NaVPO_4F tworzy mieszaninę z nanorurkami o niejednorodnym rozkładzie składników kompozytowych. Na **Rysunku 73 g** przedstawiono zdjęcia STEM i TEM, a na **Rysunku 73 h** widmo EDX, i mapowanie pierwiastków dla NaVPO_4F .

Analiza EDX pozwoliła potwierdzić obecność pierwiastków Na, V, P, O, F w próbce. Są one rozłożone równomiernie. Ponadto ich stosunek masowy jest zgodny ze stechiometrią związku, co potwierdza poprawność syntezy pod względem jakościowym.



Rysunek 72. Zdjęcia SEM dla a) NaVPO₄F, b) NaVPO₄F/C, c) NaVPO₄F@MWCNT 10%, d) NaVPO₄F/C@MWCNT 5%, e) NaVPO₄F/C@MWCNT 10% i f) NaVPO₄F/C@MWCNT 30% wykonane przy powiększeniu 20000 x



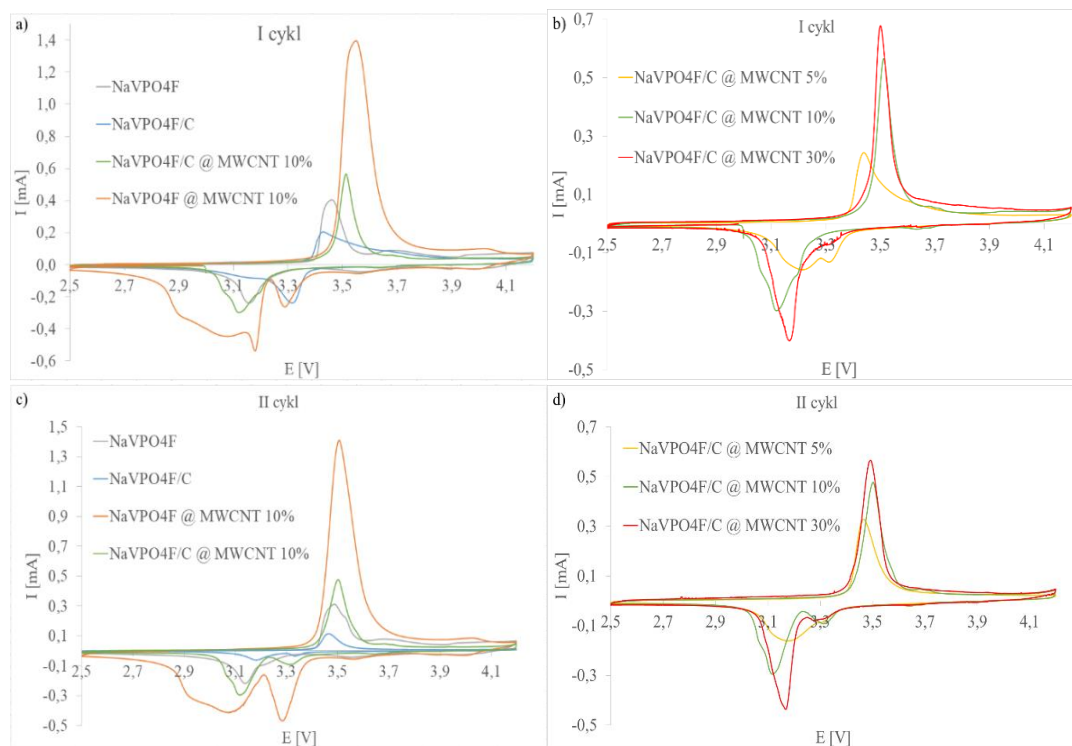
Rysunek 73. Zdjęcia TEM dla a) NaVPO₄F, b) NaVPO₄F/C, c) NaVPO₄F@MWCNT 10%, d) NaVPO₄F/C@MWCNT 5%, e) NaVPO₄F/C@MWCNT 10% i f) NaVPO₄F/C@MWCNT 30% g) Zdjęcia STEM i TEM h) widmo EDX, i) mapowanie pierwiastków dla NaVPO₄F

16. Właściwości elektrochemiczne materiałów katodowych

16.1. Elektrochemiczne badanie baterii z materiałem NaVPO₄F i jego kompozytami w bateriach sodowych

Podjęto również badania baterii, w których elektrodowym materiałem katodowym był — NaVPO₄F. Właściwości elektrochemiczne tego materiału badane były w warunkach cyklicznej voltamperometrii w zakresie potencjałów 2,5-4,2 V przy szybkości polaryzacji 0,1 mV/s. Na **Rysunku 74 a, b** przedstawiono pierwszy cykl dla ogniw z materiałem katodowym zbudowanym z NaVPO₄F i jego kompozytów z różnymi strukturami węglowymi. Piki anodowe i katodowe w pierwszym i drugim cyklu rejestrowane są odpowiednio przy ~3,5 V i ~3,2 V, co odpowiada odwracalnemu procesowi redoks V(IV)/V(III), związanemu z transformacją NaVPO₄F w VPO₄F. W pierwszym cyklu, pojawia się dodatkowy pik redukcji przy potencjale 3,3 V dla kompozytów NaVPO₄F/C, NaVPO₄F@MWCNT 10% oraz NaVPO₄F/C@MWCNT 5%. Większość opublikowanych do tej pory prac wskazuje na występowanie pojedynczego pików utlenienia i redukcji [145,149]. Jedynie Guo i współpracownicy [166], którzy badali kompozyt NaVPO₄F/C/rGO, obserwowali dwa piki redukcji podobnie jak w przypadku wyników badań przedstawionych w tej pracy. Jeden z nich jest związany z właściwą reakcją redoks (przy potencjale 3,15 V), a drugi przypisany jest dodatkowi FEC w elektrolicie (przy potencjale 3,3 V). W drugim cyklu pik ten jest rejestrowany dla wszystkich materiałów z wyjątkiem czystego NaVPO₄F. Na **Rysunku 74 c i d** można zauważyć, iż prądy rejestrowane dla kompozytów z nanorurkami są znacznie intensywniejsze niż w przypadku pozostałych materiałów. Prąd redukcji o największym natężeniu w pierwszym cyklu zarejestrowano dla kompozytu NaVPO₄F/C@MWCNT 10%, a w drugim cyklu dla NaVPO₄F/C@MWCNT 30%. Dodatek nanorurek jak również wzrost ich zawartości powoduje wzrost różnicy potencjałów pików utlenienia i redukcji w pierwszym cyklu w stosunku do czystej formy NaVPO₄F, a co za tym idzie zmniejszenie szybkości procesu przeniesienia ładunku. Ponieważ najsilniej efekt ten jest obserwowany w pierwszym cyklu można przypuszczać, że jest on związany z tworzeniem i strukturą warstwy SEI na powierzchni materiału elektrodowego, na co z kolei może mieć wpływ obecność MWCNT. Wzrasta natomiast prąd pików

oraz ładunek związany z przebiegiem procesu redoks. Powodem tego może być zmniejszenie rozmiaru cząstek VPO_4 w obecności nanorurek węglowych i skrócenie drogi interkalowanego jonu w materiale aktywnym oraz zwiększenie powierzchni materiału i zwiększenie miejsc aktywnych dla interkalacji sodu i procesów redukcji i utlenienia.

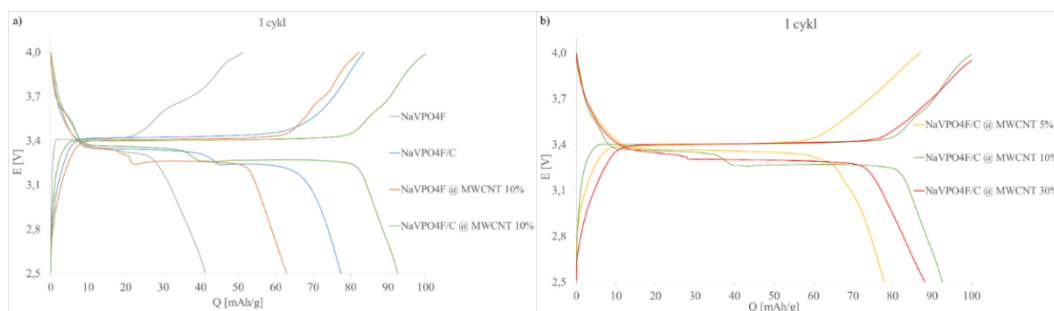


Rysunek 74. Krzywe CV dla NaVPO₄F i jego kompozytów w zakresie potencjałów 2,5-4,2V przy szybkości skanowania 0,1 mv/s w I i II cyklu

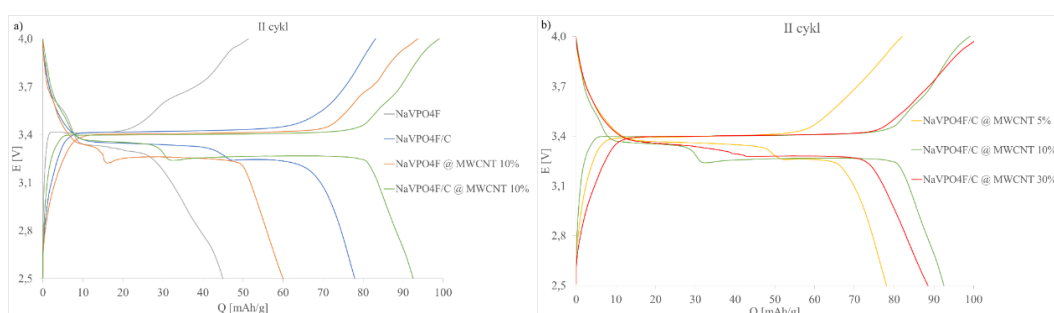
Badania metodą chronopotencjometrii w ograniczonym zakresie potencjałów pozwoliły określić ilość gromadzonego ładunku w badanych materiałach. Na **Rysunkach 75 i 76** przedstawiono krzywe GCPL ładowania/rozładowania rejestrowane przy 0,1 C w zakresie potencjałów od 2,5 V do 4 V odpowiednio dla pierwszego i drugiego cyklu. Na krzywych występuje płaskie plateau ładowania przy około 3,4 V i płaskie plateau rozładowania przy ~3,3 V związane odpowiednio z procesami redukcji i utlenienia. Potencjały, te są zgodnie z potencjałami pików tych samych procesów na krzywych w chronowoltamperometrii cyklicznej. Dodatkowo na krzywych GCPL dla pierwszego cyklu występuje podwójne plateau przy potencjale ~3,3 V oraz ~3,2 V dla materiałów NaVPO₄F/C, NaVPO₄F@MWCNT 10% oraz NaVPO₄F/C@MWCNT 10%. W drugim cyklu

podwójne plateau związane z przebiegiem dwóch procesów redox, analogicznie jak na krzywych CV, występuje dla wszystkich badanych materiałów z wyłączeniem niedomieszkowanej fazy NaVPO₄F. Najniższą pojemność odnotowano dla baterii z czystym NaVPO₄F i wynosiła ona w pierwszym cyklu przy 41 mAh/g 0,1 C. W pierwszym cyklu pojemności rozładowania przy gęstości prądu 0,1 C dla ogniw z kompozytami NaVPO₄F/C, NaVPO₄F@MWCNT 10%, NaVPO₄F/C@MWCNT 5%, NaVPO₄F/C@ MWCNT 10%, i NaVPO₄F/C@MWCNT 30% wynoszą odpowiednio 42, 78, 64, 78, 94 i 88 mAh/g (**Rysunek 75 a, b**). W drugim cyklu przedstawionym na **Rysunku 76 a, b** pojemności dla badanych materiałów są porównywalne z uzyskanymi w pierwszym cyklu. Pojemność dla baterii z czystą fazą NaVPO₄F osiąga wartość 45 mAh/g, dla kompozytu z węglem amorficznym 78 mAh/g, a dla NaVPO₄F@MWCNT 10% - 60 mAh/g. Pojemności ogniw z kompozytami z utlenionymi nanorurkami o zawartości 5%, 10% i 30% wynoszą odpowiednio 78 mAh/g, 92 mAh/g oraz 89 mAh/g. Kompozyty NaVPO₄F/C, NaVPO₄F/C@MWCNT 5% i NaVPO₄F/C@MWCNT 30% zapewniają odwracalną pojemność baterii odpowiednio około 75, 78 i 84 mAh/g po 100 cyklach.

Węgiel jako składnik badanych kompozytów może zwiększać przewodnictwo elektronowe. Jednak w kompozytach z węglem uzyskano cząstki o większych rozmiarach, co wydłużyło szlak dyfuzji sodu i utrudniło interkalację jonu Na⁺. Rolą wielościennych nanorurek węglowych jest zapewnienie dobrego przewodnictwa elektronowego kompozytu oraz zmniejszenie naprężeń powstających w materiale elektrody podczas procesów ładowania/rozładowania. Na krzywych GCPL (**Rysunki 75 i 76**) uzyskanych dla ogniw z kompozytami z nanorurek węglowych widoczny jest także, wzrost pojemności związanej z procesem przebiegającym przy potencjale 3,3 V w porównaniu do czystej fazy NaVPO₄F. Jest to zgodne z wynikami badań metodą CV. Opierając się na wynikach badań można stwierdzić, że bateria z kompozytem NaVPO₄F/C o zawartości 10% wag. MWCNT wykazuje najwyższą pojemność elektrochemiczną. Jest ona porównywalna do pojemności ogniwa z kompozytem NaVPO₄F/C wynoszącej 98 mAh/g przy gęstości prądu 0,1 C badanego przez Y.Lu i współpracowników [145]. Analizując poniższe krzywe można także stwierdzić, iż różnica między pierwszym a drugim cyklem w przypadku każdego materiału zawierającego NaVPO₄F jest niewielka, co jest charakterystyczne dla procesu interkalacji. Są to zatem materiały, które zapewniają baterii stabilną i odtwarzalną pracę.



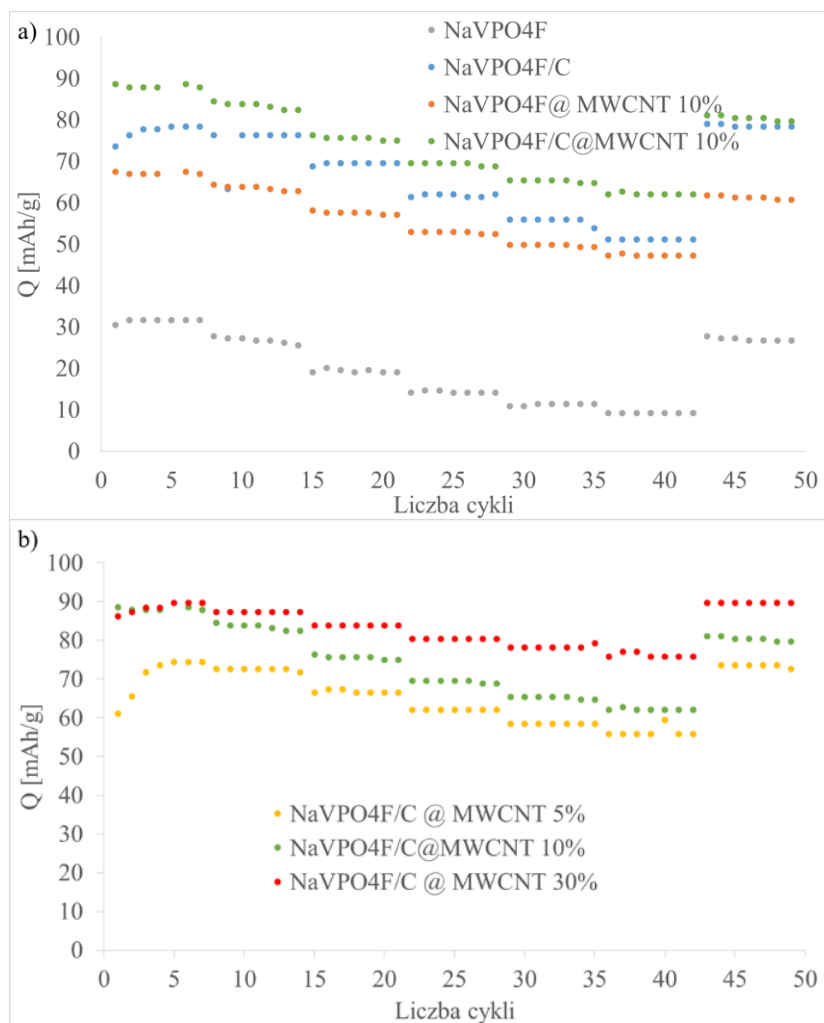
Rysunek 75. Krzywe ładowania/rozładowania przy gęstości prądu 0,1 C dla a) NaVPO₄F, NaVPO₄F/C, NaVPO₄F@MWCNT 10%, NaVPO₄F/C@MWCNT 10% I cykl, b) kompozytów NaVPO₄F z nanorurkami o zawartości: 5%, 10%, 30%, I cykl



Rysunek 76. Krzywe ładowania/rozładowania przy gęstości prądu 0,1 C dla a) NaVPO₄F, NaVPO₄F/C, NaVPO₄F@MWCNT 10%, NaVPO₄F/C@MWCNT 10% II cykl oraz b) kompozytów NaVPO₄F z nanorurkami o zawartości: 5%, 10%, 30%, II cykl

Zbadano również zależność magazynowanego ładunku od gęstości prądu. Na **Rysunku 77** porównano wyniki badań zależności pojemności od gęstości prądu uzyskane dla baterii zawierających NaVPO₄F i jego kompozyty z różnymi strukturami węglowymi przy gęstościach prądu 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 0,8 C, 1 C i 1,5 C w obszarze potencjałowym od 2,5 V do 3,2 V. Dla każdego materiału elektrodowego obserwuje się spadek pojemności wraz ze wzrostem gęstości prądu. Gdy gęstość prądu osiągnie 1,5 C pojemność uzyskana dla NaVPO₄F spada z 30 mAh/g do 10 mAh/g. Natomiast w przypadku kompozytów z węglem, nanorurkami oraz z węglem i nanorurkami spadek pojemności jest znacznie mniejszy. Przy największej gęstości prądu wynoszącej 1,5 C najwyższą pojemność, wynoszącą 78 mAh/g, wykazał kompozyt NaVPO₄F/C@MWCNT 30% wag. Zasadne jest w związku z tym pokrycie NaVPO₄ węglem i dodanie jednocześnie nanorurek, gdyż znacznie polepsza to pojemność baterii i kinetykę reakcji. Pojemność dla kompozytu tylko z nanorurkami przy 1,5 C wynosi 50 mAh/g, a przy takiej samej ilości nanorurek i pokryciu węglem w takich samych warunkach pojemność ta wzrasta do 65 mAh/g. Na **Rysunku 77 b**

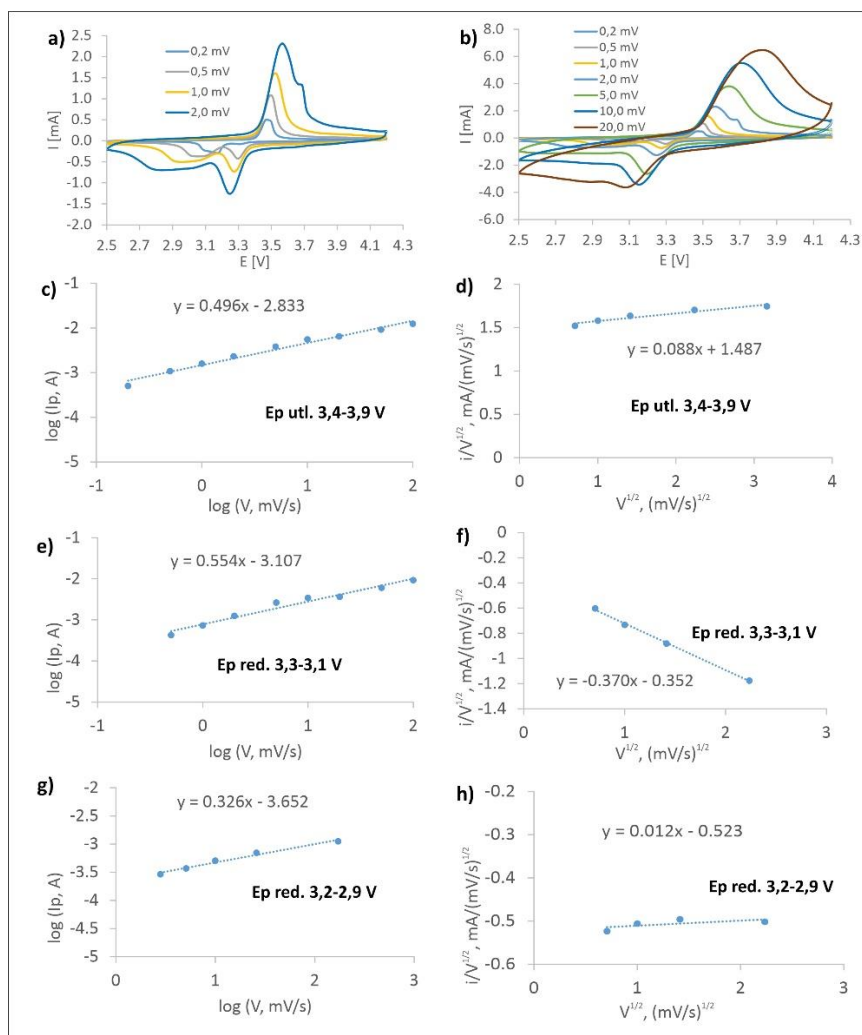
zestawiono kompozyty NaVPO₄F z nanorurkami węglowymi o różnej zawartości procentowej nanorurek. Dodatek nanorurek w ilości 30% zapewnił wyższe pojemności elektrochemiczne niż z 5% zawartością nanorurek. Porównując pojemność przy gęstości prądu 0,1 C z pojemnością 1,5 C obserwuje się jej spadek o 27% dla NaVPO₄F/C@MWCNT 30%, a dla NaVPO₄F/C@MWCNT 5% aż 60%.



Rysunek 77. Zależność pojemności od gęstości prądu dla a) NaVPO₄F, NaVPO₄F/C, NaVPO₄F@MWCNT 10%, NaVPO₄F/C@MWCNT 10% oraz b) NaVPO₄F/C@MWCNT o zawartości 5%, 10%, 30%

Na Rysunku 78 przedstawiono krzywe CV zarejestrowane dla kompozytu NaVPO₄F/C@ MWCNT 30% przy szybkościach polaryzacji w zakresie od 0,2 do 20 mV/s oraz zależności $\log(i_p) - \log(v)$ oraz $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla zachodzących procesów utleniania i redukcji. W przypadku piku utleniania obserwowanego w zakresie potencjałów 3,4 V -3,9 V nachylenie zależności $\log(i_p) - \log(v)$ jest bliskie 0,5, co świadczy o dyfuzyjnym charakterze tego procesu. W przypadku piku redukcji

obecnego w zakresie potencjałów 3,3 V-3,1 V nachylenie tej zależności wynosi 0,55. Oznacza to, że wszystkie obserwowane na krzywej CV procesy redukcji są kontrolowane dyfuzją jonów sodu. Wyznaczono także z zależności $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ parametry k_1 i k_2 . Dane te zamieszczono w **Tabeli 14**.



Rysunek 78. Krzywe CV zarejestrowane dla kompozytu NaVPO₄F/C @ MWCNT 30% przy szybkościach polaryzacji w zakresie od 0,2 do 20 mV/s oraz zależności $\log(i_p) - \log(v)$ oraz $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla pików utleniania i redukcji

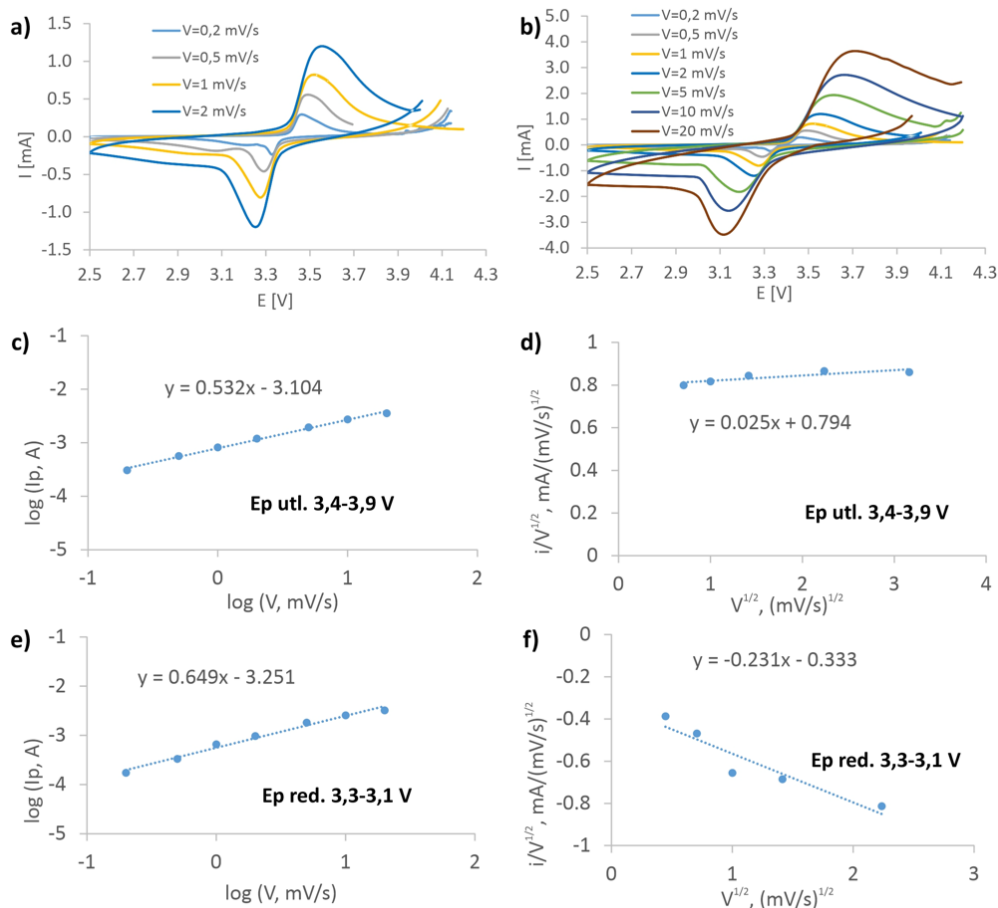
Tabela 14 Wartości k_1 i k_2 wyznaczone dla kompozytu NaVPO₄F/C@MWCNT 30% w baterii sodowo-jonowej

Potencjał piku	k_1	k_2
3,4 V -3,9 V ($v=0,5, 1, 2, 5, 10$ mV/s)	0,088	1,487
3,3 V -3,1 V ($v=0,5, 1, 2, 5$ mV/s)	-0,370	-0,352

Badanie zależności od szybkości polaryzacji wykonano także dla niedomieszkowanej formy NaVPO₄F, a jego wyniki zaprezentowano na **Rysunku 79** Proces utlenienia ma charakter dyfuzyjny (nachylenie zależności $\log(i_p) - \log(v)$ wynosi 0,532). Natomiast proces redukcji jest procesem w niewielkim stopniu kontrolowanym przeniesieniem ładunku, ponieważ współczynnik kierunkowy prostej wyznaczonej z zależności $\log(i_p) - \log(v)$ wynosi 0,65. Z zależności $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ wyznaczono współczynnik k_1 i k_2 (**Tabela 15**). W przypadku katody dodatek nanorurek do NaVPO₄F nie zmienił znacząco charakteru procesów wpływających na kinetykę reakcji utlenienia a w przypadku redukcji odwracalność procesu nieznacznie się poprawiła.

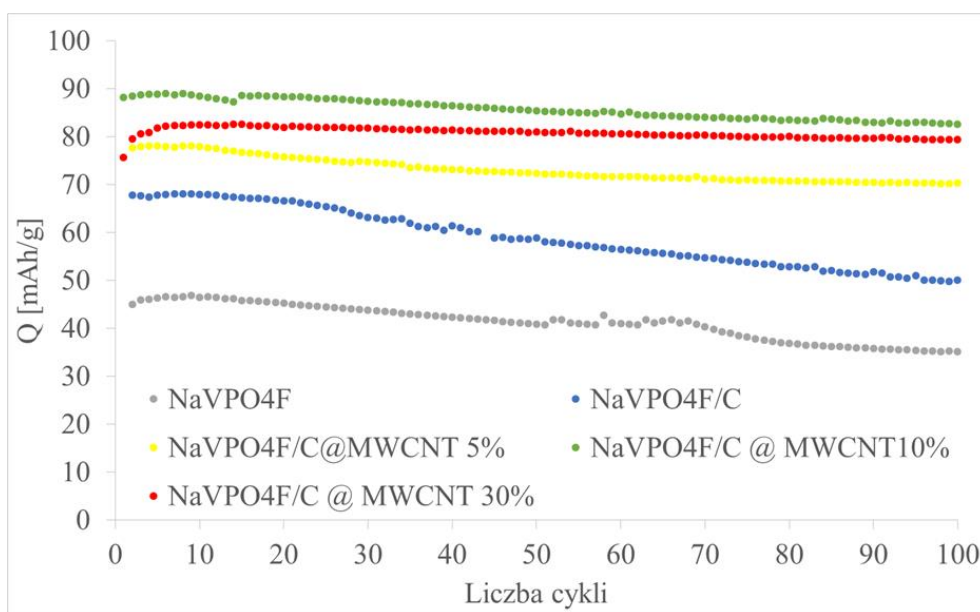
Tabela 15 Wartości k_1 i k_2 wyznaczone dla NaVPO₄F w baterii sodowo-jonowej

Potencjał piku	k_1	k_2
3,4 V -3,9 V	0,025	0,794
3,3 V -3,1 V	-0,231	-0,333



Rysunek 79. Krzywe CV zarejestrowane dla NaVPO₄F przy szybkościach polaryzacji w zakresie od 0,2 do 20 mV/s oraz zależności $\log(i_p) - \log(v)$ oraz $i/v^{1/2} - v^{1/2}$ dla pików utleniania i redukcji

Badania pojemności elektrochemicznej materiału w warunkach wielocyklicznej woltamperometrii pozwoliły na określenie jego trwałości w warunkach cyklicznego ładowania/rozładowania. Na **Rysunku 80.** przedstawiono zależność pojemności od liczby cykli ładowania/rozładowania baterii zawierających NaVPO₄F oraz kompozyty NaVPO₄F/C, NaVPO₄F/C@MWCNT 5%, NaVPO₄F/C@MWCNT 10% i NaVPO₄F/C@MWCNT 30%. Pojemność baterii z NaVPO₄F oraz kompozytem NaVPO₄F/C malała w kolejnych cyklach osiągając po 100 cyklach 78% i 75% wyjściowej wartości. Baterie, w których materiałem elektrodowym były kompozyty z nanorurkami węglowymi wykazywały wyższą pojemność, znacznie większą stabilność pracy i mniejsze spadki pojemności w kolejnych cyklach. Po 100 cyklach najwyższą pojemność, wynoszącą 82 mAh/g, zarejestrowano dla kompozytu NaVPO₄F/C@MWCNT 10%. Pojemności pozostałych materiałów po 1, 10 i 100 cyklu zestawiono w **Tabeli 15.**



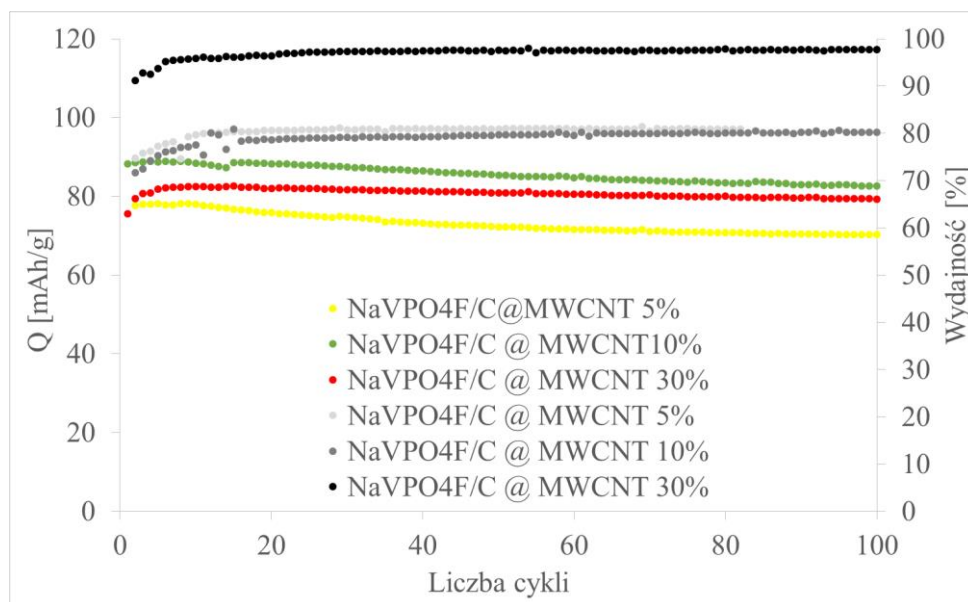
Rysunek 80. Zależność pojemności od liczby cykli dla NaVPO₄F oraz kompozytów NaVPO₄F/C, NaVPO₄F/C @ MWCNT 5%, NaVPO₄F/C @ MWCNT 10% i NaVPO₄F/C @ MWCNT 30%

Tabela 16. Zestawienie pojemności dla NaVPO₄F i jego kompozytów w 1, 10 i 100 cyklu ładowania/rozładowania

<i>Nazwa materiału</i>	<i>1 cykl [mAh/g]</i>	<i>10 cykl [mAh/g]</i>	<i>100 cykl [mAh/g]</i>
<i>NaVPO₄F</i>	45	46	35
<i>NaVPO₄F/C</i>	67	68	50
<i>NaVPO₄F/C@MWCNT 5%</i>	77	78	70
<i>NaVPO₄F/C@MWCNT 10%</i>	88	89	82
<i>NaVPO₄F/C@MWCNT 30%</i>	79	82	79

Analizując wykres przedstawiony na **Rysunku 81** można wywnioskować, iż dodatek nanorurek zapewnia stabilną wydajność kulombowską wszystkich baterii z kompozytami. Ogniwo zawierające kompozyt NaVPO₄F/C@MWCNT 30% osiągnęło najwyższą wydajność kulombowską, wynoszącą 91% (1 cykl), 96 (II cykl) oraz 98% (100 cykl). Baterie z katodami z NaVPO₄F/C@MWCNT 5% i NaVPO₄F/C@MWCNT 10% pracowały z podobnymi wydajnościami kulombowskimi – 80% po 100 cyklach. Pojemność uzyskana dla kompozytu

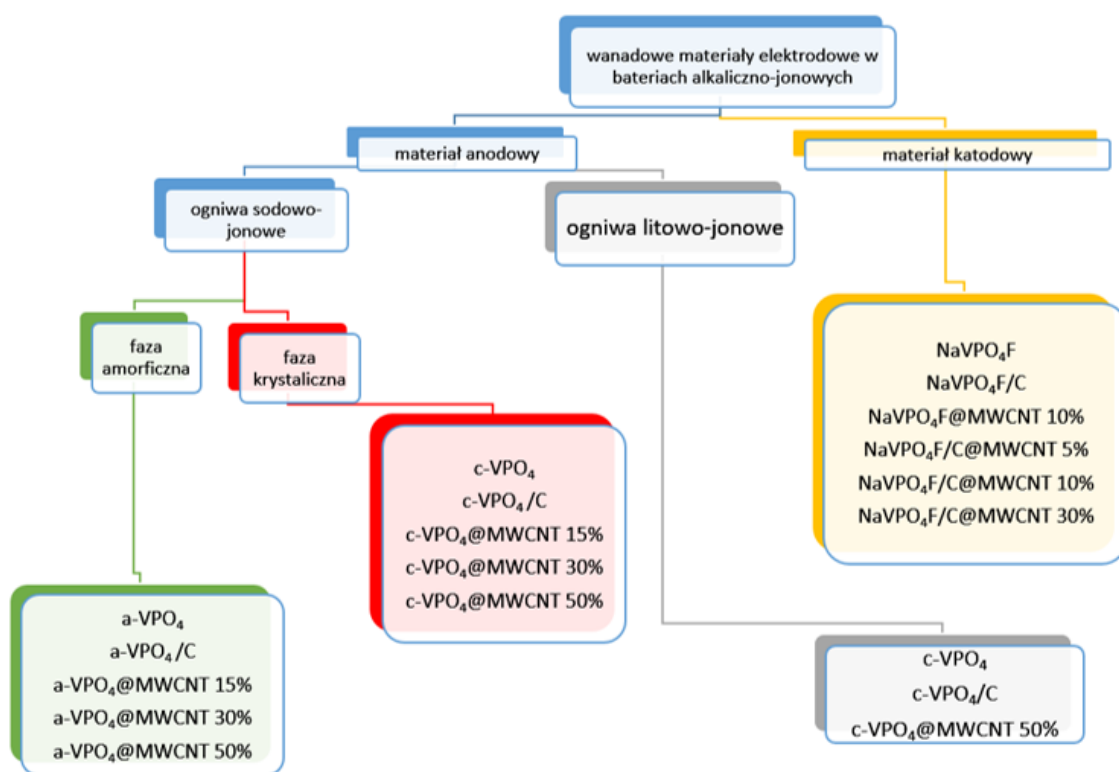
NaVPO₄F/C@MWCNT 10% po 100 cyklach jest nieznacznie wyższa w porównaniu do pojemności ogniwa z kompozytem NaVPO₄F/C@MWCNT 30%, jednak większa zawartość nanorurek zapewnia pracę akumulatora z wyższą wydajnością kulombowską.



Rysunek 81. Zależność pojemności ładowania/rozładowania oraz wydajności od liczby cykli dla baterii katodą z kompozytów NaVPO₄F/C, NaVPO₄F/C@MWCNT 5%, NaVPO₄F/C@MWCNT 10% i NaVPO₄F/C@MWCNT 30% (dane oznaczone kolorem jasnoszarym, ciemnoszarym oraz czarnym dotyczą wydajności)

17. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy zbadano nowe materiały elektrodowe do ogniw litowo- i sodowo-jonowych (**Rysunek 82**). Syntezowano materiał anodowy, którym był VPO_4 w fazie amorficznej i krystalicznej oraz jego kompozyty z węglem i nanorurkami o różnej zawartości. Udało się także opracować nową metodę syntezy $NaVPO_4F$, który jest obiecującym materiałem katodowym w bateriach sodowo-jonowych. Otrzymano jednoskośną czystą fazę $NaVPO_4F$ oraz jej kompozyty z węglem, węglem i nanorurkami oraz z samymi nanorurkami.

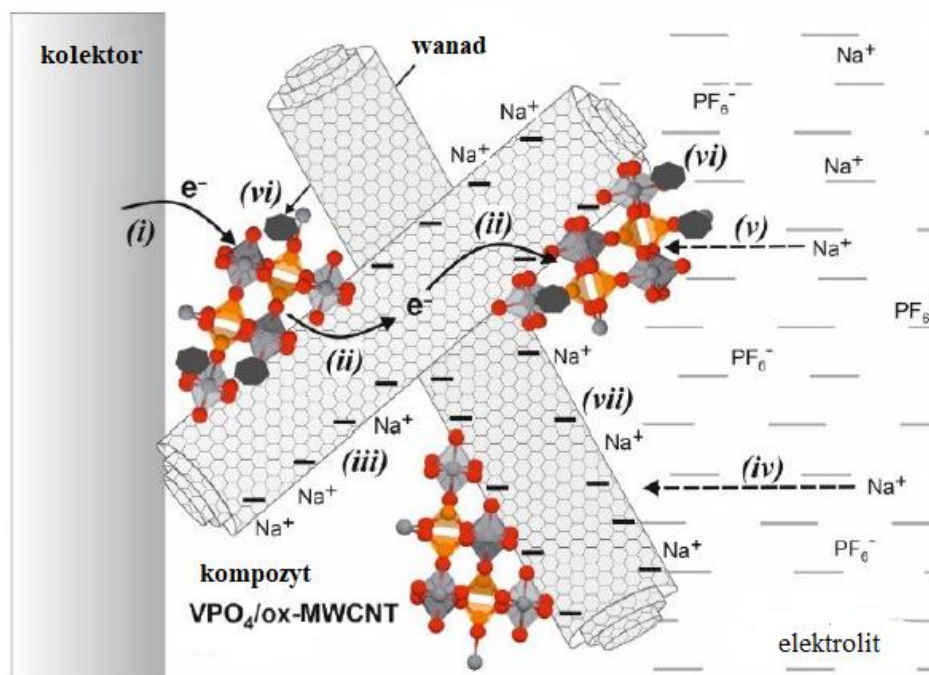


Rysunek 82. Zestawienie materiałów elektrodowych zsyntezowanych na potrzeby niniejszej pracy

Każdy z otrzymanych materiałów elektrodowych zbadano pod względem składu, struktury i morfologii. W tym celu wykorzystano m.in. dyfrakcję proszkową, spektroskopię IR, spektroskopię Ramana, wykonano zdjęcia SEM, TEM. Ustalono warunki otrzymywania materiałów elektrodowych takie jak czas czy temperatura wyprężania, a za pomocą technik dyfrakcyjnych i spektroskopowych potwierdzono poprawność przeprowadzonych syntez.

VPO₄ był stosowany jako materiał anodowy zarówno w bateriach litowych, jak i sodowych. Szczególnie użyteczne w tych zastosowaniach są kompozyty VPO₄ oraz nanorurek węglowych.

Procesy elektrodowe przebiegające w bateriach z udziałem kompozytów VPO₄ z nanorurkami węglowymi wykazują złożony charakter. W czasie redukcji elektron transportowany jest do powierzchni elektrody przez fazę stałą kompozytu tworzącego elektrodę. Jednocześnie naładowaniu ulega powierzchnia utlenionych nanorurek i kationy sodu są przenoszone z głębi elektrolitu do wnętrza materiału kompozytowego. Zapewnia to zachowanie neutralnego ładunku całego ogniwa. Dodatkowo kationy sodu wbudowują się w strukturę VPO₄ z utworzeniem Na_xV_(1-x/3)PO₄ i tworzy się warstwa wanadu w kompozycie. Kationy sodu kompensują także ładunek ujemny nanorurek poprzez podwójną warstwę elektryczną. Na **Rysunku 83** przedstawiono schemat procesów zachodzących na anodzie wykonanej z c-VPO₄@MWCNT podczas pracy ogniwa sodowo-jonowego.



Rysunek 83. Schemat przedstawiający procesy zachodzące w wyniku redukcji na anodzie wykonanej z c-VPO₄@MWCNT 50% podczas pracy baterii sodowo-jonowej

Przeprowadzono syntezę VPO₄. Na podstawie analizy widm dyfrakcji, IR oraz Ramana stwierdzono iż otrzymano czyste fazy amorficzne i krystaliczne VPO₄ i jego kompozytów. Jak pokazują zdjęcia SEM i TEM, kompozyty z węglem mały postać matrycy węglowej, w której zatopione były cząsteczki związku. Natomiast kompozyty z nanorurkami miały postać matrycy zbudowanej z wielościennych nanorurek węglowych, w której cząsteczki związku o różnorodnym kształcie i rozmiarach były nierównomiernie rozproszone. Badania z wykorzystaniem SEM i TEM potwierdziły, iż zastosowanie nanorurek pozwoliło na zmniejszenie agregacji cząstek. Kompozyty VPO₄ z nanorurkami nie zostały wcześniej opisane w literaturze.

Analiza krzywych TG pozwoliła ustalić temperaturę przejścia fazowego (900°C), a tym samym dobrać warunki syntezy kompozytów z c-VPO₄. Czysta faza amorficzna i krystaliczna VPO₄ nie jest dobrym materiałem elektrodowym ze względu na słabe przewodnictwo elektronowe. Natomiast jej kompozyty z węglem lub nanorurkami znacząco polepszały pracę zarówno baterii litowych, jak i sodowych. Zastosowanie powłok węglowych wpływa na polepszenie

przewodnictwa elektronowego oraz powoduje zmniejszenie deformacji/pęknięć na powierzchni elektrody.

Zarówno w bateriach litowych, jak i sodowych najlepsze pojemności oraz wzrost szybkości procesu elektrodowego uzyskano dla kompozytów z nanorurkami. W przypadku I cyklu rozładowania w bateriach litowych kompozyt $VPO_4@MWCNT$ uzyskał pojemność 1607 mAh/g, a w II cyklu 864 mAh/g przy gęstości prądu 0,1 C. Natomiast w bateriach sodowych najwyższą pojemność odnotowano dla kompozytu a- $VPO_4@MWCNT$ 50% wynoszącą 1650 mAh/g w pierwszym cyklu oraz 480 mAh/g w drugim cyklu przy 0,1 C. W obu rodzajach ogniw widać było znaczące różnice pomiędzy pierwszym a kolejnymi cyklami, ponieważ ich praca z opisywanym materiałem anodowym przebiega według mechanizmu konwersji. Nanorurki jako materiał anodowy również wykazują większą pojemności w pierwszym cyklu, dlatego ich obecność w kompozytach może ten efekt zwiększać. Porównanie danych literaturowych z wynikami uzyskanymi w pracy wskazuje, że baterie zawierające jako materiał anodowy kompozyty fazy amorficznej jak i krystalicznej VPO_4 z nanorurkami węglowymi osiągnęły wyższe pojemności od baterii z VPO_4 prezentowanych do tej pory w literaturze. Zestawienie wyników literaturowych umieszczono w **Tabeli 17**.

Badania nad bateriami sodowymi pozwoliły także sprawdzić, jak na pojemność wpływa zawartość nanorurek. Dla fazy krystalicznej i amorficznej wraz ze wzrostem ilości nanorurek odnotowywano wyższe pojemności. Zastosowanie nanorurek znacznie polepszyło kinetykę reakcji konwersji. Przy dużych gęstościach prądu najwyższą pojemność (wynoszącą przy 1,5 C - 180 mAh/g) uzyskał kompozyt c- $VPO_4@MWCNT$ 30%. Ponadto zastosowanie nanorurek poprawiło żywotność baterii oraz cykliczność ich pracy. Wydajność ogniwa z materiałem elektrodowym w postaci c- VPO_4 i nanorurek o zawartości 15% wag, 30% wag i 50% wag podczas rejestracji 100 cykli wynosi ok. 90%.

Analiza zależności prądu od szybkości polaryzacji uzyskana na podstawie krzywych CV rejestrowanych w bateriach zawierających jako materiał elektrodowy niedomieszkowany nanorurkami VPO_4 wykazała, że procesy elektrodowe w takich bateriach są procesami faradajowskimi kontrolowanymi najczęściej szybkością

dyfuzji jonów sodu lub litu. Dodatek nanorurek węglowych do VPO₄ zmienia charakter procesów elektrodowych na pseudopojemnościowy.

Tabela 17. Zestawienie wyników literaturowych dla materiałów anodowych

Elektrodowy materiał anodowy	Pojemność	Elektrolit	Ref.
VPO ₄	550 mAh g ⁻¹ (a)		
Baterie litowe			
VPO ₄ /C	887 mAh g ⁻¹ przy 0.02 A g ⁻¹ (1 cykl) 343 mAh g ⁻¹ przy 0.02 A g ⁻¹ (po 30 cyklach)	LiPF ₆	[128]
a-VPO ₄ /C	1095 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (1 cykl)	LiPF ₆	[132]
c-VPO ₄ /C	771 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (1 cykl)	LiPF ₆	[132]
VPO ₄ /C nanokropki	629 mAh g ⁻¹ przy 0.1 C (1 cykl) 350 mAh g ⁻¹ przy 0.1 C (po 25 cyklach)		
VPO ₄ /C	592 mAh g ⁻¹ przy t 0.2 C (1 cykl) 352 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (po 30 cyklach)	LiPF ₆	[180]
VPO ₄ /C	781 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (1 cykl) 229 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (po 100 cyklach)	LiPF ₆	[181]
VPO ₄ /C nanopłatki	789 mAh g ⁻¹ przy 0.05 C (1 cykl)	LiPF ₆	[5]
VPO ₄ /C mikrosfery	742 mAh g ⁻¹ przy 0.05 C (1 cykl)	LiPF ₆	[5]
α-VPO ₄ /C	185 mAh g ⁻¹ przy 0.1 C (1 cykl)	LiPF ₆	[179]
VPO ₄ /C	989 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cykl) 727 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (po 100 cyklach)	LiPF ₆	[170]
VPO ₄ /C (porowata matryca węglowa)	1009 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cykl) 701 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (po 100 cyklach)		[135]
VPO ₄ /C domieszkowano Ag	858 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (1 cykl) 324 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (po 100 cyklach)	LiPF ₆	[181]
VPO ₄ @C	1035 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cykl) 128 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (po 100 cyklach) 1074 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cykl)	LiPF ₆	[131]
VPO ₄ @C/mikrosfery grafenu	395 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (po 100 cyklach) 977 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (2 cykl)	LiPF ₆	[131]
VPO ₄ /C@3D grafen	632 mAh g ⁻¹ przy 0.2 C (po 30 cyklach) 945 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cykl)	LiPF ₆	[180]
VPO ₄ /rGO	475 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (po 100 cyklach)	LiPF ₆	[133]

Elektrodowy materiał anodowy	Pojemność	Elektrolit	Ref.
Baterie sodowe			
VPO ₄ /C	536 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cycle) 279 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (po 100 cyklach)	NaPF ₆	[170]
VPO ₄ @C	506 mAh g ⁻¹ przy 0.2 A g ⁻¹ (1 cykl) 333 mAh g ⁻¹ przy 0.2 A g ⁻¹ (po 80 cyklach)	NaPF ₆	[127]
α-VPO ₄ /C	110 mAh g ⁻¹ przy 0.1 C (1 cykl)	NaPF ₆	[179]
VPO ₄ /C porowata matryca węglowa	728 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cykl) 329 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (po 100 cyklach)		[135]
O kształcie plastra miodu a-VPO ₄ /C	421 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cykl)	NaClO ₄	[182]
O kształcie plastra miodu c-VPO ₄ /C	106 mAh g ⁻¹ przy 0.1 A g ⁻¹ (1 cykl)	NaClO ₄	[182]
a-VPO ₄ /ox -MWCNT	1680 mAh g ⁻¹ przy 0.1 C (1 cykl)		
c-VPO ₄ /ox -MWCNT	1642 mAh g ⁻¹ przy 0.1 C (1 cykl) 328 mAh g ⁻¹ przy 0.1 C (po 100 cyklach)	NaPF ₆ NaPF ₆	
Baterie potasowe			
α-VPO ₄ /C	37 mAh g ⁻¹ przy 0.1 C (1 cykl)	KPF ₆	[179]
VPO ₄ /C w kształcie kwiatów	616 mAh g ⁻¹ przy 0.05 A g ⁻¹ (1 cykl) 350 mAh g ⁻¹ przy 0.2 A g ⁻¹ (po 100 cyklach)	KFSI w DME	[183]

Badania dotyczące baterii litowych wykazały także, że nanorurki węglowe zwiększają efektywność rozkładu elektrolitu podstawowego. Dlatego zastosowanie MWCNT wiąże się z koniecznością doboru odpowiedniego zakresu potencjałów pracy baterii litowych różnego niż w przypadku zastosowania czystego VPO₄, czy kompozytów z węglem.

Baterie litowe osiągają lepsze wyniki pojemnościowe niż baterie sodowe. Problemem jednak jest intensywny rozwój technologiczny i nadmiernie eksploatowane złoża litu, stąd też liczne poszukiwania alternatywnych źródeł energii. W związku z tym niniejsza rozprawa skupiła się szerzej na bateriach sodowych.

Porównanie zastosowania VPO₄ w bateriach litowych i sodowych prowadzi do wniosku, że materiał ten znakomicie sprawdza się w bateriach sodowych. Po pierwsze mniejszy problem z rozkładem elektrolitu podstawowego obserwowany jest w bateriach sodowych w porównaniu z bateriami litowymi. Po drugie zastosowanie nanorurek węglowych w kompozytach z VPO₄ powoduje, że różnice w pojemności baterii sodowych w porównaniu z bateriami litowymi

są znacznie mniejsze niż w przypadku innych materiałów elektrodowych. Oznacza to, że zastosowanie baterii sodowych z tym materiałem zamiast ogniw litowych nie prowadzi do znacznych strat pojemności. Można również stwierdzić, że baterie zawierające anody z badanych kompozytów pracują dość stabilnie i odtwarzalnie.

W niniejszej pracy opracowano nową metodę syntezy NaVPO_4F , która pozwala otrzymać strukturę jednoskośną. Uzyskany materiał charakteryzowano opierając się na analizie widm dyfrakcji, IR i Ramana. Zdjęcia TEM i SEM pozwoliły określić morfologię otrzymanych kompozytów. Każdorazowo otrzymano cząsteczki o nierównomiernych kształtach od kulek po blaszki, wykazujące tendencję do aglomeracji. Kompozyt $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ ma postać matrycy węglowej, w której nierównomiernie rozmieszczone są cząstki. Natomiast kompozyty $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{MWCNT}$ oraz $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}/\text{MWCNT}$ tworzą niejednorodną mieszaninę cząstek NaVPO_4F rozproszonych w matrycy z nanorurek.

Następnie wykonano testy elektrochemiczne. Dla czystej fazy jednoskośnej zastosowanej jako materiał katodowy uzyskano niską pojemność wynoszącą 50 mAh/g przy 0,1 C. Dodatek węgla polepsza parametry elektrochemiczne, ponieważ baterie z kompozytem $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ osiągnęły pojemność 75 mAh/g w tych samych warunkach eksperymentu. Warto zauważyć, że samo zastosowanie nanorurek podwyższa pojemność baterii (ogniwo z kompozytem $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{MWCNT}$ 10% osiągnęło pojemność w I cyklu równą 60 mAh/g), jednakże najlepsze wyniki pojemnościowe odnotowuje się dla kompozytów z węglem i nanorurkami. W pierwszym cyklu rozładowania przy gęstości prądu 0,1 C bateria z kompozytem $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}/\text{MWCNT}$ 5% osiągnęła pojemność 78 mAh/g, $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}/\text{MWCNT}$ 10% — 68 mAh/g, a z kompozytem $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}/\text{MWCNT}$ 30% — 89 mAh/g. Użycie nanorurek jest zasadne, ponieważ pozwoliło otrzymać mniejsze cząsteczki NaVPO_4F , słabiej zagregowane. Użycie węgla i nanorurek zapewniło lepszy kontakt między matrycą węglową i nanorurkami a związkami. Wszystko to wpływa na poprawę przewodnictwa elektronowego, a w efekcie na lepsze wyniki elektrochemiczne.

Stosując analizę krzywych chronowoltamperometrycznych wykazano, że proces ładowania i rozładowania baterii zawierającej NaVPO₄F jako materiał katodowy jest kontrolowany dyfuzją jonów Na⁺. Badany układ pracuje według mechanizmu interkalacji. Proces ładowania i rozładowania jest odwracalny- potwierdzają to zarejestrowane krzywe CV. Dodatek nanorurek nie tylko podwyższył pojemność o 98% względem czystej fazy. Zastosowanie zarówno powłok węglowych w postaci amorficznego węgla, jak i nanorurek znacznie polepszyło kinetykę reakcji. Baterie z kompozytem NaVPO₄F/C@MWCNT 30% osiągnęły pojemność 80 mAh/g przy prądzie 1,5 C. Ogniwa zawierające katody kompozytów NaVPO₄F pracują stabilnie i odtwarzalnie.

Podsumowując, przeprowadzone badania pozwoliły na otrzymanie nowych kompozytów będących obiecującymi materiałami elektrodowymi w bateriach litowych i sodowych. Zastosowanie nanorurek jako dodatku do czystego niedomieszkowanego VPO₄ i NaVPO₄F oraz kompozytu NaVPO₄F/C było nowatorskim rozwiązaniem, które poprawiło pojemność, wydajność, żywotność i stabilność badanych ogniw. Niniejsza praca prezentuje także nową metodę syntezy VPO₄ w fazie krystalicznej oraz NaVPO₄F. Prowadzone eksperymenty pozwoliły także porównać pracę baterii opartą na konwersji i interkalacji. Baterie pracujące według pierwszego mechanizmu osiągają wyższe pojemności, lecz nie są tak stabilne i odwracalne jak ogniwa wykorzystujące interkalację. Warto też zauważyć, iż baterie sodowe mają realną szansę stać się zamiennikami ogniw litowych, a to z pewnością pozytywnie wpłynęłoby na środowisko i dalszy rozwój technologiczno-gospodarczy.

18. Streszczenie

Niniejsza praca została podzielona na dwie główne części. Pierwsza z nich zawiera przegląd literaturowy oraz omówienie najważniejszych zagadnień dotyczących działania ogniw litowo-jonowych i sodowo-jonowych. Omówiono także materiały elektrodowe i techniki wykorzystywane do ich charakterystyki pod kątem elektrochemicznym. W części drugiej przedstawiono pracę eksperymentalną, w której zawarto m.in. syntezę materiałów elektrodowych (anodowych i katodowych), opis wykorzystanej aparatury i związanych z nią technik pomiarowych wraz z opisem przebiegu przeprowadzonych doświadczeń. W tej części znajdują się uzyskane wyniki, ich omówienie i podsumowanie.

W pracy doświadczalnej wykorzystano następujące materiały anodowe: a-VPO₄, a-VPO₄/C, a-VPO₄@MWCNT 15%, a-VPO₄@MWCNT 30%, a-VPO₄@MWCNT 50%, c-VPO₄, c-VPO₄/C, c-VPO₄@MWCNT 15%, c-VPO₄@MWCNT 30%, c-VPO₄@MWCNT 50% oraz materiały katodowe NaVPO₄F, NaVPO₄F/C, NaVPO₄F@MWCNT, NaVPO₄F/C@MWCNT 5%, NaVPO₄F/C@MWCNT 10%, NaVPO₄F/C@MWCNT 30%. W badaniach baterii litowych jako elektrolity zastosowano 1-molowy roztwór LiPF₆ w mieszaninie węglanów cyklicznych EC:DMC w stosunku wagowym 1:1, a w badaniach baterii sodowych 1-molowy roztwór NaPF₆ w mieszaninie EC/DMC z dodatkiem 5% objętościowych 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one oraz w przypadku kolejnego badanego układu 1-molowy roztwór NaClO₄ w mieszaninie EC/PC z dodatkiem 5% objętościowych 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one.

Pierwszy etap badań doprowadził do opracowania nowej metody syntezy VPO₄ i NaVPO₄F. Otrzymane materiały scharakteryzowano pod względem składu, struktury i morfologii przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana, IR, analizy EDX, SEM oraz TEM. W dalszym etapie wykonano testy elektrochemiczne czystych materiałów oraz kompozytów z węglem amorficznym i wielościennymi nanorurkami węglowymi. W tym celu zarejestrowano krzywe CV, GCPL. Wyznaczono zależności pojemności od gęstości prądu oraz zależność od szybkości polaryzacji. Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły na zbadanie wpływu wielościennych nanorurek węglowych na właściwości elektrochemiczne badanych kompozytów. Umożliwiły także porównanie ich do powszechnie stosowanych powłok węglowych.

Na podstawie wyników badań umieszczonych w pracy porównano także właściwości elektrochemiczne VPO_4 w bateriach sodowo-jonowych z litowo-jonowymi. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły słuszność stosowania struktur węglowych w celu polepszania parametrów elektrochemicznych, a przede wszystkim potwierdziły atrakcyjność związków wanadu jako materiałów elektrodowych w bateriach litowych i sodowych.

19. Abstract

This work has been divided into two main parts. The first of them contains a literature review and a discussion of the most important issues regarding the operation of lithium - and sodium -ion cells. Electrode materials and techniques used for their electrochemical characterization are also discussed. The second part presents the experimental work, which includes the synthesis of electrode materials (anode and cathode), a description of the apparatus and related measurement techniques, and a description of the course of the experiments. This section contains the obtained results, their discussion and summary.

The electrode materials were used in this work: a-VPO₄, a-VPO₄/C, a-VPO₄@MWCNT 15%, a-VPO₄@MWCNT 30%, a-VPO₄@MWCNT 50%, c-VPO₄, c-VPO₄/C, c-VPO₄@MWCNT 15% , c-VPO₄@MWCNT 30%, c-VPO₄@MWCNT 50% and NaVPO₄F, NaVPO₄F/C, NaVPO₄F@MWCNT, NaVPO₄F/C@MWCNT 5%, NaVPO₄F/C@MWCNT 10%, NaVPO₄F/C@MWCNT 30%. Sodium batteries used NaPF₆ in EC/DMC with the addition of 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one or NaClO₄ in EC/PC with the addition of 5% 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one as the electrolyte. In the case of lithium batteries, the electrolyte used was 1M LiPF₆ in a mixture of EC:DMC in a weight ratio of 1:1.

The first stage of research resulted in the discovery of a new method for the synthesis of VPO₄ and NaVPO₄F. The materials were then characterized in terms of composition, structure and morphology using X -ray diffraction, Raman spectroscopy, IR, EDX, SEM and TEM analysis. In the next stage, electrochemical tests of the pristine materials and composites with amorphous carbon and multi -walled carbon nanotubes were performed. CV, GCPL curves were recorded for this purpose. The dependence of the capacitance on the current density and the dependence on the polarization rate were determined. The conducted experiments made it possible to study the influence of multi -walled carbon nanotubes on the electrochemical properties of the tested composites. They also made it possible to compare them to commonly used carbon coatings.

On the basis of the research results, the electrochemical properties of VPO₄ in sodium -ion and lithium -ion batteries were also compared. The conducted experiments

confirmed the validity of using carbon structures to improve electrochemical parameters, and above all confirmed the attractiveness of vanadium compounds as electrode materials in lithium and sodium batteries.

20. Wykaz opublikowanych prac

1. I. Dobrzyńska, A. Gęgotek, E. Gajko, E. Skrzydlewska, Z. A. Figaszewski: „Effect of rutin on the physicochemical properties of skin fibroblasts membrane disruption following UV radiation” Chem. Biol. Interact., 282, 2018, 29 -35,
2. A. Basa, E. Gajko, J. Goclon, A. Z. Wilczewska, K. Winkler: „Amorphous and Crystalline Vanadium Orthophosphate and Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube Composites as Anode Materials in Sodium-Ion Batteries”, ChemElectroChem, 9, 16, 2022, 1 -14.

21. Wykaz ważniejszych symboli i indeksów

Związki chemiczne

a-VPO ₄	amforficzny fosforan (V) wanadu (III)
c-VPO ₄	krystaliczny fosforan (V) wanadu (III)
DMC	węglan dimetylu
EC	węglan etylenu
FEC	węglan fluoroetylenu
LiPF ₆	heksafluorofosforan (V) litu
NaPF ₆	heksafluorofosforan (V) sodu
NaVPO ₄ F	fluorek fosforanu sodu i wanadu
MWCNT	wielościenne nanorurki węglowe
PC	węglan propylenu
PVDF	polifluorek winylidenu
VC	węglan winylenu
CB	carbon black

Skróty

CV	woltamperometria cykliczna
GCPL	chronopotencjometria z ograniczeniem potencjałowym
IHP	wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza
LiB	baterie litowo-jonowe
OHP	zewnątrzna płaszczyzna Helmholtza
SEI	granica faz elektroda-elektrolit
SEM	siła elektromotoryczna ogniwa
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
SiB	baterie sodowo-jonowe

TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa
TG	termograwimetria

Pozostałe symbole i indeksy

A	powierzchnia elektrody
C_0	stężenie depolaryzatora
C	jednostka określająca szybkość rozładowania lub ładowania (1 C oznacza, że akumulator jest ładowany w ciągu jednej godziny do pojemności teoretycznej badanego materiału, czyli do 100%)
D_0	współczynnik dyfuzji substancji utlenianej/redukowanej
E	potencjał
E_{-p}^A	potencjał formalny
E_{PA}	potencjał piku anodowego
E_{PK}	potencjał piku katodowego
F	stała Faradaya
G	grafen
I	natężenie prądu
n	liczba elektronów
P	moc ogniwa
Q	pojemność ogniwa
R	stała gazowa
T	temperatura
v	szybkość zmian potencjału
κ	przewodnictwo jonowe
τ	czas przejścia

Literatura

1. Stanley Whittingham M., Jacobson A.J., Intercalation chemistry, Materials Science Series, Academic Press Inc., (1982), ISBN 0 -12 -747380 -7;
2. X.-J. Guo, Y.-X. Li, M. Zheng, J.-M. Zheng, J. Li, Z.-L. Gong, Y. Yang, Journal of Power Sources, Volume 184, Issue 2, 2008, s. 414
3. Malini, R., Uma, U., Sheela, T., M.Ganesan. Ionics, 2009, s.15
4. Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S., Advanced Functional Materials, 23(8), 2012, s. 947
5. J.C. Zheng, Y.D. Han, B. Zhang, C. Shen, L. Ming, X. Ou, J.F. Zhang, ACS Appl. Mater. Interfaces 6,2014, s.6223
6. J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, Electrochemical and Solid -State Letters, 6, 2003, A1 -A4.
7. A. Czerwiński, Akumulatory, baterie, ogniwa, WKŁ, Warszawa, 2005
8. D. Bresser, E. Paillard, S. Passerini, Advances in Batteries for Medium and Large Scale Energy Storage, Woodhead Publishing Series in Energy, 2015, s. 125
9. J. Yun, Y. Wang, T. Gao, H. Zheng, M. Shen, Q. Qu, H. Zheng, Electrochim. Acta, 155, 2015, s. 396
10. W. Van Schalkwijk, B. Scrosati, Advances in lithium-ion batteries, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002, ISBN: 978-0-306-47508-5
11. Y. Wang, L. Yang, R. Hu, L. Ouyang, M. Zhu, Electrochim Acta, 125, 2014,s. 421
12. W. Sun, R. Hu, M. Zhang, J. Liu, M. Zhu, J. Power Sources, 318, 2016, s.113
13. Y. Ding, J. Du, L. Guo, H. Zhou, H. Yang, W. Feng, Electrochim. Acta, 170, 2015, s. 9
14. L. Zhang, Z. Wang, H. Wang, K. Yang, L. Wang, X. Li, Y. Zhang, H. Dong, J. Alloys Compd., 656, 2016, s. 278
15. A. Lewandowski, A. Swiderska -Mocek, E. Rudnicka, P. Jakobczyk, J. Solid State Electrochem., 18, 2014, s. 2781
16. J. Zhu, D. Wang, T. Liu, C.Guo, Electrochim. Acta, 125, 2014, s.347
17. W. Sun, R. Hu, M. Zhang, J. Liu, M. Zhu, J. Power Sources, 318, 2016, s.113
18. H. Jiang, X. Zhou, G. Liu, Y. Zhou, H. Ye, Y. Liu, K. Han, Electrochim. Acta, 188, 2016, s.777
19. T. -F. Yi, L. -J. Jiang, J. Shu, C. -B. Yue, R. -S. Zhu, H. -B. Qiao, J. Phys. Chem. Solids, 71, 2010, s. 1236
20. J. Liu, Y. Shen, L. Chen, Y. Wang, Y. Xia, Electrochim. Acta, 156, 2015, s.38
21. X. Li, J. Xu, P. Huang, W. Yang, Z. Wang, M. Wang, Y. Huang, Y. Zhou, M. Qu, Z. Yu, Y. Lin, Electrochim. Acta, 190, 2016, s. 69
22. D. Mu, Y. Chen, B. Wu, R. Huang, Y. Jiang, L. Li, F. Wu, J. Alloys Compd., 671, 131,2016, s. 157
23. Y. Zhang, X. Hu, Y. Xu, C. Chen, Solid State Ionics, 276, 2015, s.18

24. Y. Ren, P. Lu, X. Huang, S. Zhou, Y. Chen, B. Liu, F. Chu, J. Ding, *Solid State Ionics*, 274, 2015, s.83
25. K. Zaghbi, M. Dontigny, P. Perret, A. Guerfi, M. Ramanathan, J. Prakash, A. Mauger, C. M. Julien, *J. Power Sources*, 248, 2014, s.1050
26. P. A. Medina, H. Zheng, B. D. Fahlman, P. Annamalai, A. Swartbooi, L. le Roux, M. K. Mathe, *Springerplus*, 4, 2015, s.643
27. W. T. Li, T. Yuan, W. Zhang, J. Ma, C. Zhang, Y. S. He, X. Z. Liao, Z. F. Ma, *J. Power Sources*, 285, 2015, s.51
28. H. Xu, X. Hu, Y. Sun, W. Luo, C. Chen, Y. Liu, Y. Huang, *Nano Energy*, 10, 2014, s.163
29. P. Zhang, M. Chen, X. Shen, Q. Wu, X. Zhang, L. Huan, G. Diao, *Electrochim. Acta*, 204, 2016, s.92.
30. H. Zhang, Y. Chen, J. Li, C. He, Y. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 2014, s. 16096
31. Z. Liu, L. Sun, W. Yang, J. Yang, S. Han, D. Chen, Y. Liu, X. Liu, *Solid State Sci.*, 44, 2015, s.39
32. S. Ji, J. Zhang, W. Wang, Y. Huang, Z. Feng, Z. Zhang, Z. Tang, *Mater. Chem. Phys.*, 123, 2010, s.510
33. W. Wang, B. Jiang, W. Xiong, Z. Wang, S. Jiao, *Electrochim. Acta*, 114, 2013, s.198
34. Z. Zhang, L. Cao, J. Huang, S. Zhou, Y. Huang, Y. Cai, *Ceram. Int.*, 39, 2013, s. 6139
35. C. Lin, M. O. Lai, L. Lu, H. Zhou, Y. Xin, *J. Power Sources*, 244, 2013, s. 272
36. C. -C. Yang, H. -C. Hu, S. J. Lin, W. -C. Chien, *J. Power Sources*, 258, 2014, s. 424
37. G. Wang, J. Shi, M. Wu, C. Ouyang, B. Xu, *Solid State Commun.*, 247, 2016, s. 47
38. S. Gao, H. Huang, A. Wu, J. Yu, J. Gao, X. Dong, C. Liu, *J. Solid State Chem.*, 242, 2016, s.127
39. S. Terlicka, A. De, P. Fima, *J. Alloy Compd.*, 673, 2016, s.272
40. K. J. Hong, S. O. Kim, *Energy Storage Mater.*, 2, 2016, s. 27
41. Y. Chen, X. Li, L. Zhou, Y. -W. Mai, H. Huang, *Elsevier*, 2015, s.662
42. M. M. Doeff , Y. P. Ma , S. J. Visco , L. C. Dejonghe , *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, L169
43. R. Alcantara, J.M. Jimenez -Mateos, P.Lavela, J.L. Tirado, *Electrochem. Commun.* 3, 2001, s. 639
44. V.Palomares, P.Serras, I.Villaluenga, K.B. Hueso, J.Carretero -Gonzalez, T.Rojo, *Energy Environ Sci.* 5, 2012, s.5884
45. Y.Wu., Y.Jiang, J.Shi, L.Gu, Y.Yu, *Small* 13, 2017, s. 1700129
46. A. Eftekhair, D.W. Kim, *J.Power Source* 395, 2018, s.268
47. S.Komaba, Y.Matsuura, T. Ishikawa, N.Yabuuchi, W.Murata, S.Kuze, *Electrochem. Commun.* 21, 2012, s. 65
48. Zou, Y., & Wang, Y. Sn@CNT, *ACS Nano*, 5(10), 2011, s.8108
49. J.Tang, A.D. Dysart, V.G.Pol, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 9, 2015, s.34
50. S. Mukherjee, S. B. Mujib, D. Soares, G. Singh, *Materials*, 12(12), 2019, s. 1952
51. R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. M. Goupil, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources*, 153, 2006, s.274
52. F. F. C. Bazito, R. M. Torresi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, 2006, s.627

53. Ch. M. Julien, A. Mauge, K.Zaghib, H. Groult, *Inorganics* 2, 2014, s. 132
54. C. M. Julien, A. Mauger, H. Groult, K. Zaghib, *Thin Solid Films*, 572, 2014, s. 200
55. H. Yuan, X. Wang, Q. Wu, H. Shu, X. Yang, *J. Alloys Compd.*, 675, 2016, s.187
56. D. Xu, P. Wang, B. Shen, *Ceram. Int.*, 42, 2016, s. 5331
57. M. Shi, L. -B. Kong, J. -B. Liu, K. Yan, J. -J. Li, Y. -H. Dai, Y. -C. Luo, L. Kang, *Ionics*, 22,2015, s.185
58. K. Zaghib, A. Mauger, C. M. Julien, Woodhead Publishing, 2015, s.319
59. C. M. Julien, A. Mauger, H. Groult, Elsevier 2015, s.77
60. N. Meethong, H. Y. S. Huang, S. A. Speakman, W. C. Carter, *Advanced Functional Matterrials*, 17, 7, 2007, s.1115
61. J. Lim, J. Gim, J. Song, D. T. Nguyen, S. Kim, J. Jo, V. Mathew, J. Kim, *J. Power Sources*, 304, 2016, s.354
62. T. Eriksson, LiMn2O4 as a Li -Ion Battery Cathode, praca doktorska, Upsala University, 2001
63. J. Yao, L. Lv, C. Shen, P. Zhang, K. F. A.-Zinsou, L. Wang, *Ceram. Int.*, 39,2013, s.3359
64. M. Michalska, B. Hamankiewicz, D. Ziółkowska, M. Krajewski, L. Lipińska, M. Andrzejczuk, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 136, 2014, s.286
65. H. Ming, Y. Yan, J. Ming, J. Adkins, X. Li, Q. Zhou, J. Zheng, *Electrochim. Acta*, 120, 2014, s.390
66. S. Aziz, J. Zhao, C. Cain, Y. Wang, *J. Mater. Sci. Technol.*, 30, 2014, s.427
67. A. Yoshino, Development of the Lithium -Ion Battery and Recent Technological Trends. G. Pistoia, *Lithium -Ion Batteries: Advances and Applications*, Elsevier, 2014
68. M. Bakierska, *Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ Nauki Ścisłe*, 9, 2014, s. 7
69. J. Salminen, T. Kallio, N. Omar, P. Van den Bossche, J. Van Mierlo, H. Gualous, T. Letcher, *Future Energy*, Elsevier, 2014
70. Foldvari, M., Ivanova, Loureiro, & Lamprecht, *International Journal of Nanomedicine*, 403 2012
71. F. Zhao, Y. Tang, J. Wang, J. Tian, H. Ge, B. Wang, *Electrochim. Acta*, 174, 2015, s.384
72. R. Alcántara, G. Ortiz, J. L. Tirado, R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Ivanova, *J. Power Sources*, 194, 2009, s. 494
73. Z. Wang, Z. Wang, H. Guo, W. Peng, X. Li, G. Yan, J. Wang, *J. Alloys Compd.*, 621, 2015, s. 212
74. X. Zhu, K. Shang, X. Jiang, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, *Ceram. Int.*, 40, 2014, s.11245
75. M. V Reddy, T. Wei, C. J. Jafta, K. I. Ozoemena, M. K. Mathe, A. S. Nair, S. Soon, M. S. Idris, G. Balakrishna, F. I. Ezema, B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, 128, 2014, s. 192
76. T. Ohzuku, R. J. Brodd, *J. Power Sources*, 174, 2007, s. 449
77. Tang, L., Li, G., Xiao, P., Chen, X., & Yang, W. ,*RSC Advances*, 9(16), 2019, s. 9079
78. J.Molenda, C.Delmas, P.Hagenmuller, *Solid State Ionics* 9, 1983, s. 431
79. J. Molenda, C.Delmas, P.Dordor, A.Stoklosa, *Solid State Ionics* 12, 1989, s. 473
80. M.Dahbi, H.Yoshida, K.Kubota, S. Komaba, N.Yabuuchi, *MRS Bull.* 39, 2014, s.416
81. M.H.Han, E.Gonzalo, G.Singh, T.Rojo, E.Envion, *Energy Environ. Sci.* 8, 2015, s. 81
82. N.Yabuuchi, H.Yoshida, S. Komaba, *Electrochemistry* 80, 2012, s.716

83. M.Rahman, I.Sultana, S.Mateti, J.Liu, N.Sharma, Y.Chen, J.Mater. Chem.A. 5, 2017, s. 32
84. C.Masquelier, L.Croguennec, Chem. Rev. 113, 2013, s.6552
85. H.Kim, G.Yoon, I.Park, K.Y. Park, B.Lee, J.Kim, Y.U.Park, S.K.Jung, H.D.Lim, D.Ahn, K.Kang, S.Lee, K.Kang, Energy Environ. Sci. 8, 2015, s. 3325
86. X.Yan, Y.Yang, E.Liu, L.Sun, H.Wang, X.Liao, Y. He, Z.Ma, Electrochim. Acta 225, 2017, s.235
87. A. Chagnes, Lithium Battery Technologies: Electrolytes. W: A.Chagnes, J. Swiatowska, Lithium Process Chemistry, Elsevier, 2015
88. K. Xu, Chem. Rev. 104, 2004, s. 4303
89. A. Świdowska -Mocek, E. Rudnicka, Przem. Chem. 4, 2014, s. 433
90. A. Ponrouch, E.Marchante, M.Courty, J.M.Tarascon, M.R. Palacin, Energy Environ. Sci. 5, 2012, s. 8572
91. H.Che, S.Chen., Y.Xie, H.Wang, K.Amine, X.Z.Liao, Z.F. Ma, Energy Environ. Sci. 10, 2017, s. 1075
92. Ponrouch, A., Dedryvère, R., Monti, D., Demet, A. E., Ateba Mba, J. M., Croguennec, L., Palacín, M. R. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization. Energy & Environmental Science, 6(8), 2013, s. 2361.
93. N.D. Cvjeticanin, S. Mentus, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 1999, s.5157
94. K. Kentaro, H. Senoh, M. Yao, N. Tateichi, T. Kiyobayashi, 62nd Annual ISE Meeting, Niigata, Japan, 11 -16.09.2011
95. Choi B.G., Hong J., Park Y.Ch.: ACS Nano, 5 (6), 2011, s. 5167
96. Staiti P., Lufrano F.: Electrochimica Acta, 55, 2010, s.7436
97. Ferg E., Rossouw C., Loyson P.: Journal of Power Sources, 226, 2013, s.299
98. Dunn B., Kamath H., Tarascon J. -M.: Science, 334, 2011, s. 928
99. Osinska -Broniarz, Monika, et al. "Polymeric separation materials in energy storage systems for e -mobility/Polimerowe materialy separacyjne w magazynach energii do e -mobilnosci." Polimery, vol. 64, no. 3, 2019, s.181
100. Selva Kumar M., Krishna Bhat D.: Physica B: Condensed Matter, 404 (8–11), 2009, s. 1143
101. T.P. Narins, Extr.Ind. Soc. 4, 2017, s.321
102. C.Breyer, A.Azzuni, C.Breyer. Energy Procedia 155, 2018, s.237
103. K.Kubota,S. Komaba, J.Electrochem. Soc. 162, 2015, s. 2538
104. <https://www.webelements.com/sodium/>
105. Iijima S, Carbon nanotubes: past, present, and future, Physica B, 323, 2002,s. 3
106. X. M. Liu, Z. D. Huang, S. W. Oh, B. Zhang, P. C. Ma, M. M. F. Yuen, J. K. Kim, Composites Science and Technology 72, 2012, s. 121
107. Lee T. Y., Han J. H., Choi S. H., Yoo J. B., Park C. Y., Jung T., KimJ. M, Diamond and related materials, 12(3), 2003, s. 851
108. Gan B., Ahn J., Zhang Q., Yoon S. F., Yu J., Huang Q. F., Li W. Z., Y -junction Chemical Physics Letters, 333(1), 2001, s. 23
109. Tans S. J., Verschueren A. R., Dekker C., Nature, 393(6680), 1998, s. 49

110. Jarillo -Herrero P., Sapmaz S., Dekker C., Kouwenhoven L. P., van der Zant H. S., Nature, 429(6990), 2004, s.389
111. Takagi D., Hibino H., Suzuki S., Kobayashi Y., Homma Y, Nano letters, 7(8), 2007, s.2272
112. Bachmatiuk A., Borowiak -Palen E., Rummeli M. H., Kramberger C., Hübers H. W., Gemming T., Kalenczuk R. J., Nanotechnology, 18(27), 2007, s.275610
113. Borowiak -Palen E., Mendoza E., Bachmatiuk A., Rummeli M.H., Gemming T., Nogues J., Silva S. R. P., Chemical physics letters, 421(1), 2006, s.129
114. Katarzyńska J. , Nanorurki węglowe - materiał przyszłości, Eliksir nr 1(3),2016, s.16
115. Liping Qin, Shuquan Liang, Anqiang Pan, Xiaoping Tan, Materials Letters, 164, 2016, s. 44
116. Tao Yuan, Jiafeng Ruan, Chengxin Peng, Hao Sun, Yuepeng Pang, Junhe Yang, Zi - Feng Ma, Shiyong Zheng, Energy Storage Materials, 13, 2018, s. 267
117. Bin Xiao, Bao Zhang, Jun -chao Zheng, Lin -bo Tang, Chang -sheng An, Zhen -jiang He, Hui Tong, Wan -jing Yu, Ceramics International, 44, Issue 11, 2018,s. 13113
118. Chen, D., Li, J. & Wu, Q., J Nanopart Res 21, 2019, s. 201
119. Palanisamy, K., Um, J., Jeong, M., Sci Rep 6, 2016, s. 31275
120. Wang G, Zhang Q, Yu Z, Qu M.,Solid State Ionics 8, 2008, s. 179
121. Li, Y., Tan, B., & Wu, Y., Nano Letters, 8(1), 2008, s. 265
122. T. Yamabe, K. Fukui , The Science and Technology of Carbon Nanotubes, Elsevier, 750, 1999
123. Chen W.X., Lee J.Y., Liu Z.L. The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb_{0.5} as Li -ion battery anodes. Carbon 41, 2003, s. 959
124. R. Glaum, M. Reehuis, N. Stusser, U. Kaiser, F. Reinauer, J. Solid -State Chem. 126, 1996, s.15
125. E.J. Baran, F. Muto, N. Kumada, N. Kinomura, J. Mater. Sci. Lett. 11, 1989, s. 1305
126. Jun -chao Zheng, Ya -dong Han, Bao Zhang, Chao Shen, Lei Ming, Xing Ou, and Jia - feng Zhang ACS Appl. Mater. Interfaces 6,2014, s. 6223
127. X. Liang, X. Ou, H. Dai, F. Zheng, Q. Pan,P. Liu, X.Xiong, M.Liu, Ch.Yang, Chem. Commun., 53, 2017, s. 12696
128. Y. Zhang, X.J. Zhang, Q. Tang, D.H. Wu, Z. Zhou, Journal of Alloys and Compounds 522, 2012, s.167
129. D. Zhao, T. Meng, J. Qin, W. Wang, Z. Yin, M. Cao, ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 2017, s.1437
130. J.C. Zheng, Y.D. Han, B. Zhang, C. Shen, L. Ming, X. Ou, J.F. Zhang, Electrochemical properties of VPO₄/C nanosheets and microspheres as anode materials for lithiumion batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 2014, s. 6223
131. Tang, L. Lin-bo Tang, B. Xiao, Ch. An, H. Li, Z. He, J. ZhengCeramics International, 44, 2018, s.14432
132. Nan, Xihui & Liu, Chaofeng & Wang, Kan & Ma, Wenda & Zhang, Changkun & Fu, Haoyu & Li, Zhuoyu & Cao, Guozhong, Journal of Materiomics, 2, 2016, s.350
133. W. Lu, L. Cong, Y. Liu, J. Liu, A. Mauger, C. M. Julien, L. Sun, H. Xie, J. Alloys Compd. 2020, 812, s.152135

134. Nan, Xihui & Liu, Chaofeng & Wang, Kan & Ma, Wenda & Zhang, Changkun & Fu, Haoyu & Li, Zhuoyu & Cao, Guozhong, *Journal of Materiomics*. 2, 2016
135. Donglei Guoa , Mengke Yanga , Yicong Lia , Yuwen xuea , Guilong Liua , Naiteng Wua,c , Jang -Kyo Kim, Xianming Liu, *Nanoscale*, 12, 2020, s.3812
136. R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, J. Barker, *Solid State Ionics*, 177, 2006, s.2635
137. H. Y. Kim, J. H. Hong, K. -Y. Park, H. S. Kim, S. -W. Kim, K. Kang, *Chem. Rev.* 114, 2014, s.11788
138. J. F. Whitacre, A. Tevar, S. Sharma, *Electrochem. Commun.* 12, 2010, s.463
139. Z. Li, D. Young, K. Xiang, W. C. Carter, Y. -M. Chiang, *Adv. Energy Mater.* 3, 2013, s.290
140. D. J. Kim, Y. H. Jung, K. K. Bharathi, S. H. Je, D. K. Kim, A. Coskun, J. W. Choi, *Adv. Energy Mater.* 4, 2014, s.1400133
141. M. Pasta, C. D. Wessells, N. Liu, J. Nelson, M. T. McDowell, R. A. Huggins, M. F. Toney, Y. Cui, *Nat. Commun.* 5, 2014, s.3007
142. Y. S. Wang, L. Q. Mu, J. Liu, Z. Z. Yang, X. Q. Yu, L. Gu, Y. S. Hu, H. Li, X. Q. Yang, L. Q. Chen, X. J. Huang, *Adv. Energy Mater.* 6, 2015, s. 1501005
143. Y. S. Wang, J. Liu, B. J. Lee, R. M. Qiao, Z. Z. Yang, S. Y. Xu, X. Q. Yu, L. Gu, Y. S. Hu, W. L. Yang, K. Kang, H. Li, X. Q. Yang, L. Q. Chen, X. J. Huang, *Nat. Commun.* 6, 2015, s. 6401
144. Zhao, Jianqing & He, Jianping & Ding, Xiaochun & Zhou, Jianhua & Ma, Yi'ou & Shichao, Wu & Huang, Ruiming.*Journal of Power Sources*. 195, 2010, s.6854
145. Yao Lu, Shu Zhang, Ying Li, Leigang Xue, Guanjie Xu, Xiangwu Zhang, *Journal of Power Sources* 247, 2014, s.770
146. J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, *Electrochemical and Solid -State Letters*, 6, 2003
147. Markas Law, Palani Balaya, *Energy Storage Materials*, 10, 2018, s.102
148. H.Zhuo, X. Wang, A. Tang, Z. Liu, S. Gamboa, P.J. Sebastian,*Journal of Power Sources*, 160 (1), 2006, s.698
149. A. Barbacki, R. Czajka, K. Jóźwiak, T. Kachlicki, *Mikroskopia elektronowa*, WPP, Poznań 2005
150. Chen, C., Li, T., Tian, H., Zou, Y., & Sun, *Journal of Materials Chemistry A* 7, 2019, s.18451
151. Jin, Ting & Liu, Yongchang & Li, Yang & Cao, Kangzhe & Wang, Xiaojun & Jiao, Lifang, *Advanced Energy Materials.*, 7 (15), 2017
152. Y.Tian, X.Chen, *Review of Graphene in Cathode Materials for Lithium -Ion Batteries*, *Energy Fuels* 35, 5, 2021, s. 3572
153. Ruan, Y. -L., Wang, K., Song, S. -D., Han, X., & Cheng, B. -W.,*Electrochimica Acta*, 160, 2015, s.330
154. Petla, R. Kumar & Jung, Young Hwa & Wang, Ji & Kim, Dokyun.324, 2016, s. 421
155. N. Eshraghi, S. Caes, A. Mahmoud, R. Cloots, B. Vertruyen, F. Boschini, *Electrochimica Acta*, 228, 2017, 228, s.319
156. Li, J., Li, M., Guo, C., & Zhang, L., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018
157. S. S. Zhang, *J. Power Sources*, 162, 2006, s. 1379

158. Z. J. Zhang, P. Ramadass, W. Fang, Safety of Lithium -Ion Batteries. W: G. Pistoia, Lithium -Ion Batteries: Advances and Applications, Elsevier, 2014
159. D. Lemordant, W. Zhang, F. Ghamouss, D. Farhat, A. Darwiche, L. Monconduit, R. Dedryvère, H. Martinez, S. Cadra, B. Lestriez, Artificial SEI for Lithium -Ion Battery Anodes. W: T. Nakajima, H. Groult, Advanced Fluoride -Based Materials for Energy Conversion, Elsevier, 2015
160. S. Mori, H. Asahina, H. Suzuki, A. Yonei, K. Yokoto, J. Power Sources, 68, 1997, s.59
161. A. Cygański, Podstawy metod elektroanalizy, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, 1999, Warszawa
162. A. Kiswa, Elektrochemia Elektrodyka II, Wydawnictwo Naukowo -Techniczne, 2001, Warszawa
163. Gottwald, T., Sedláčková, M., Vondrák, J., & Juráková, ECS Transactions, 70(1), 2015, s. 275
164. L. Sobczyk, A. Kiswa, K. Gátnier, A. Koll, Eksperymentalna chemia fizyczna, PWN 1982, Warszawa
165. S. Konaba, T. Nakayama, A. Ogata, T. Shimizu, C. Takei, S. Takada, A. Hokura, I. Nakai, ECS Transactions, 16(42), 2009, s.43
166. J.Z. Guo, Jin -Zhi & Yang, Ai -Bo & Zhao, Xin -Xin & Gu, Zhen -Yi & Wu, Xing -Long. Frontiers in Energy Research.,2020
167. E. Boivin, J.Chotard, T. Bamine, D. CARLIER, P. SERRAS, V. Palomares, T. Rojo, A. Iadecola, L. dupont, L. Bourgeois, F. Fauth, C. Masquelier and L. Croguennec, J. Mater. Chem. A, 2017
168. Büyükbuğ, Atıl & Aydinol, Mehmet. High rate capable manganese and tungsten doped freeze dried lithium cobalt oxide cathode material for secondary lithium -ion batteries, 2016
169. Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN, 1998, Warszawa
170. Karupiah, Diwakar & Palanisamy, Rajkumar & Subadevi, Rengapillai & Ponnaiah, Arjunan & Sivakumar, Marimuthu, Journal of Solid State Electrochemistry, 25, 2021, s. 1231
171. Sa, Kadambinee & Mahakul, Prakash & Subramanyam, B. V. R. S. & Raiguru, Jagatpati & Das, Sonali & Alam, Injamul & Mahanandia, Pitamber, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 338, 2018
172. A. Huczyński, B. Brzezinski, "Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni w badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych" w pracy zbiorowej pod redakcją G. Schroedera pt.: "Syntetyczne receptory molekularne. Strategie syntezy. Metody badawcze", Betagraf P.U.H., Poznań, 2007, s. 281
173. Hemminger W., Wilburn F.W., Gravelle P.C., Haglund B.O., Hianes P.J., Hakvoort G., Ohlyba M., Simon J., Sarge S.M. 1998. ICTAC Nomenclature Committee Report: „Recommendation for Names and Definitions in Thermal Analysis and Calorimetry”. ICTAC News, 31(2), s.107
174. Atieh, M. A., Bakather, O. Y., Al -Tawbini, B., Bukhari, A. A., Abuilawi, F. A., & Fettouhi, M. B., Bioinorganic Chemistry and Applications, 2010, s.1
175. A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B. 61,2000, s. 14095
176. D.S. Knight, W.B. White, J. Mater. Res. 4, 1989, s.385
177. Foldvari, M., Ivanova, Loureiro, Lamprecht., International Journal of Nanomedicine, 2012, s.403

178. T.Kim, W.Choi,H.-Ch. Shin, J.-Y. Choi,J.M.Kim,M.-S. Park, W.-S. Yoon, *J.Electrochem. Sci. Technol.* 11(1), 2020, s.14
179. Fedotov, S. S., Samarin, A. S., Nikitina, V. A., Stevenson, K. J., Abakumov, A. M., & Antipov, E., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 13, 2019, s.12431
180. L. Hu, S. Zheng, Z. Chen, B. Huang, J. Yang, Q. Chen, *Electrochim. Acta*, 284, 2018, s.609
181. L. Hu, S. Zheng, S. Cheng, Z. Chen, B. Huang, Q. Liu, Q. Chen, *Mater. Lett.*, 246, 2019, s. 40
182. J. Yan, J. H. Zhang, J. J. Qi, L. Li, H. W. Luo, Y. Cao, Y. Zhang, Y. L. Ding, L. Z. Wang, *Ionics*, 2020, 26, s. 3669
183. J. Liao, Q. Hu, J. Mu, X. He, S. Wang, D. Jiemin, Ch. Chen, *Chem. Commun.* 2019, 55, s.13916