



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék



Nátrium alapú szilárd elektrolitok előállítása és szerkezetvizsgálatuk

Diplomamunka

Készítette:

Gyimes Dávid Márk

Külső témavezető:

Dr. Fábíán Margit

Belső témavezető:

Dr. Pátzay György

Budapest

2022

Tartalom

Kivonat.....	4
Definíciók:.....	5
Bevezetés.....	6
1.1. Elektrokémiai bevezető.....	6
1.2. Az elemek, akkumulátorok működése	7
2. A jelenleg használatos Li akkumulátorok leírása.....	9
2.1. Napjainkban a leggyakoribb Li alapú folyékony elektrolitot alkalmazó akkumulátorok jellemzői	9
2.1.1. LiCoO ₂ akkumulátorok (LCO)	9
2.1.2. LiMn ₂ O ₄ akkumulátorok (LMO)	10
2.1.3. LiFePO ₄ akkumulátorok (LFP)	10
2.1.4. LiNiCoAlO ₂ akkumulátorok (NCA).....	11
2.1.5. LiNiMnCoO ₂ akkumulátorok (NMC).....	11
2.2. A biztonságosság és a mechanikai konzisztencia kérdése a lítium alapú folyékony elektrolittal rendelkező akkumulátoroknál.....	12
2.2.1. Hőmegfűtés	12
2.2.2. Dendritesedés.....	13
3. Szilárd-test akkumulátorok.....	14
3.1. Általános jellemzők.....	14
3.2. Szilárd elektrolit típusok.....	14
3.2.1. Szerves polimer elektrolitok.....	14
3.2.2. Szervetlen szilárd elektrolitok	15
3.3. Miért előnyösebb a nátrium alapú szilárd-elektrolit akkumulátor a lítium- alapú folyékony elektrolitú akkumulátoroknál?	20
3.4. Milyen típusú felhasználásra alkalmas a nátrium szilárd-akkumulátor?	22
3.5. Szilárd elektrolit alkalmazásának előnyei.....	23
3.5.1. Tárolható energia mennyisége.....	23
3.5.2. Stabilitás	23
3.5.3. Fém-nátriummal kompatibilitás.....	24
3.6. Szilárd elektrolit alkalmazásának hátrányok	24
3.6.1. Nátrium dendritesedés.....	24
3.6.2. Előállítás energiaigényessége.....	25
3.7. Szilárd elektrolitot alkalmazó akkumulátorok újrahasznosítása	26
4. Kísérleti rész	27

4.1. A szilárd elektrolitok általános előállítása	27
4.2. Munkám során alkalmazott anyagok és előállítási módszerek	29
4.3. Munkám során előállított NASICON minták.....	30
4.4. Munkám során előállított dópolt NASICON minták	31
4.4.1. Titán - dópolás	31
4.4.2. Cink - dópolás	32
4.5 Előállított minták összesítése	33
5. Az előállított NASICON minták jellemzése	34
5.1. Sűrűségmérés	34
5.2. Röntgendiffrakció	34
5.3. Röntgenfluoreszcens spektrometria	35
5.4. Neutrodiffrakció	36
5.5. Pásztázó elektronmikroszkóp	36
5.6. Elektrokémiai Impedancia Spektroszkópia.....	37
6. Az előállított NASICON minták szerkezetvizsgálati eredményei	38
6.1. Sűrűség mérési eredmények.....	38
6.2. A röntgendiffrakciós mérés során kapott eredmények	39
6.2.1. NASI-PO XRD mérési eredmények.....	39
6.2.2. NASI-PO-0,1Ti XRD mérési eredmények	40
6.2.3. NASI-CO XRD mérési eredmények.....	41
6.2.4. NASI-CO-0,2Zn XRD mérési eredmények	42
6.2.5. NASI-CO-0,25Zn XRD mérési eredmények	43
6.3. XRF mérések eredményei.....	44
6.3.1. NASI-PO-0,1Ti XRF mérés eredménye.....	44
6.3.2. NASI-CO-0,2Zn XRF mérés eredménye.....	45
6.3.3. NASI-CO-0,25Zn XRF mérés eredménye.....	46
6.4. Neutrodiffrakciós mérési eredmények	46
6.4.1. NASI-PO minta mérési eredmények.....	46
6.4.2. NASI-CO minta mérési eredmények.....	47
6.4.3. NASI-PO-0,05Ti minta mérési eredmények.....	47
6.5. SEM mérések eredménye, kiértékelése	48
6.6. EIS mérés eredmény.....	54
7. Összefoglalás	55
8. Köszönetnyilvánítás.....	56
9. Irodalomjegyzék	57
Függelék	60

Kivonat

E diplomamunka témája a nátrium szilárdtest akkumulátorok megjelenésének és alkalmazásának irodalmi áttekintése, valamint a hozzá kapcsolódó és leggyakrabban alkalmazott Na-alapú szilárd elektrolitok feltérképezése. Irodalmi adatok alapján a NASICON típusú elektrolitok előállítása, szerkezeti jellemzése és vezetőképességének meghatározása.

Dolgozatom első fele historikusan vezeti föl a Na-alapú szilárdtest akkumulátorok megjelenését, előnyeit és hátrányait, a benne rejlő potenciált, valamint a kísérleti nehézségeket.

Dolgozatom második felében bemutatom a kétlépcsős előállítási módszert alkalmazó munkámat, két kiinduló anyag alapján – amely a Na_3PO_4 és Na_2CO_3 alkalmazásával - a NASICON mintára, valamint ezek Zn és Ti dópolt változatait. Ezt követően bemutatom a szerkezetvizsgáló módszereket és azok eredményeit, amelyek a röntgen-, és neutron diffrakció volt, amelyeket a röntgenfluoreszcencia mérés egészített ki, de a pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek is nagyban hozzájárultak a minták jellemzéséhez.

Definíciók:

Dendrit/SEI: Solid electrolyte interphase, szilárd elektrolit köztes-fázis. Szilárd anyag kiválása az anódon, katódon.

SSE: Solid State Electrolytes; szilárd halmazállapotú elektrolit.

Szinterezés: Magas nyomáson vagy hőmérsékleten formázás és sűrítés, mely során olvadás nincs.

Kalcinálás: olyan hevítés, amelynél nem használnak levegőt.

Hopping sites: a kristályrendszerben lehetőség az ionok egyik kristályról a másikra való „átugrásához”. A hely, ahol képes az ion mozogni.

SOC: „State of Charge”, amely százalékosan megadja az akkumulátor névleges kapacitását. Teljesen feltöltve 100% az értéke, teljesen lemerítve 0%. A cellafeszültség változásából lehet mérni az SOC értékét, amely egy közelítő érték.

Névleges kapacitás (Q_n): megadja a leadható energiát, töltést egy 100% SOC akkumulátor esetén, adott hőmérsékleten, terhelésen. Ebből következően a névleges kapacitás felhasználás-specifikus.

DOD: Depth of Discharge, az SOC kiegészítője, a hiányzó kapacitás mértékét adja meg a teljesen feltöltött akkumulátorhoz képest. Értékét [Ah]-ban adják meg.

SOH: jellemzi az akkumulátor általános állapotát egy újonnan elkészített, friss akkumulátoréhoz képest. Figyelembe veszi többek közt a belső ellenállást, cellafeszültséget, önkisülés sebességét, töltésvétel sebességét, a valós töltés/kisülés számát a várható értékhez képest. Egységes számítási módszer nincs, minden gyártónak egyedi. Jó közelítéssel megadja az akkumulátor aktuális állapotát.

Élettartam: a másodlagos elemeknél (akkumulátoroknál) kétféleképp is értelmezhető az élettartam. Az egyik az időt adja meg, amelynél az adott műszer/eszköz a teljesen feltöltött akkumulátort lemeríti 0% SOC-ra. A másik pedig megadja azt, hogy az akkumulátor hány töltés/kisütés ciklusig képes kielégítő mennyiségű energiát leadni.

Bevezetés

A meg nem újuló energiaforrások a fosszilis tüzelőanyagok (kőszén, kőolaj, földgáz stb.) égetése, felhasználása során üvegházhatású gázok keletkeznek, amelyek a környezetbe, légkörbe jutnak. A globális felmelegedés megakadályozása érdekében csökkentenünk kell az üvegházhatású gázok kibocsátását. Egy potenciális megoldás erre a megújuló energiaforrásokból (nap, szél, víz) nyert energia minél magasabb százalékban való alkalmazása. A megújuló energiaforrások alkalmazásának fő problémája, hogy az energia melyet termelnek, nem mindig akkor kerül felhasználásra amikor keletkezik. Erre lehet megoldás az energiátárolás.

Napjainkban egyik legperspektivikusabb tárolási módja a szilárdtest akkumulátorok használata, ezen belül is új elképzelés és mindinkább kutatott terület a Na-alapú szilárdtest akkumulátorok ipari igényeknek megfelelő fejlesztése.

Dolgozatomban a hagyományos NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ összegképletű) alapú és annak különböző elemekkel dópolt változatait vizsgáltam, az előállításon keresztül a szerkezet megértéséig. A szerkezet megértésén felül a legfontosabb kérdés a vezetőképesség. A minták szerkezetvizsgálatát röntgen- és neutron-diffrakciós, valamint röntgenfluoreszcenciás mérésekkel térképeztem föl, a morfológia megértésére pásztárázó elektronmikroszkópiai vizsgálatokat végeztem, a sűrűséget pedig He-piknométerrel alkalmazásával határoztam meg.

1.1. Elektrokémiai bevezető

Az energiahordozó rendszerek (elemek, akkumulátorok, egyéb energia tárolására képes eszközök) már több évszázada használatban vannak. Ennek ellenére az elektromos áramot gazdaságosan tárolni még mindig nem triviális (elektrolit kondenzátorral vagy szupravetető tekerccsel lehetséges). Egyéb lehetőségeink között található még, ha az energiát helyzeti energiaként tároljuk (szivattyúzott vízrendszerek a vízerőműveknél), mozgási energiaként (lendkerék), hőenergiaként vagy kémiai kötések energiájaként. Kémiai energiátárolásra egy lehetőség a hidrogén, mely elektrolízis során jön létre, majd üzemanyagként felhasználva elektromos energiává alakítható.

Másik lehetőség a kémiai energiátárolásra az olyan rendszerek, amelyek elektromos áramot elem vagy akkumulátor formájában tárolják. Először Allesandri Volta olasz fizikus munkássága nyomán jelentek meg 1800-ban. Felfedezte, ha két különböző fémet egy kémiai oldatba helyez, az képes elektromos energiát termelni. A Volta-elemhez volt hasonló a Daniell elem, mely egy rézrúdból (amely rézszulfát oldatban volt) cinkrúdból (cinkszulfát oldatban) állt, melyeket összekötött egy sóhíd. A Daniell elem feszültsége 1.1 Volt. A következő technológia Georges Leclanché nevéhez fűződik, aki egy elsődleges, „primary”, elemet állított össze. Az elemet egy cink rúd (negatív elektróda) egy grafit rúd (pozitív elektróda) alkotta, melyek ammónium-klorid oldatba voltak merítve egy üvegben, feszültsége 1.5Volt volt. (Herriman, 1985) (Wu Y. , 2015)

Az első szekunder elem (akkumulátor) Gaston Planté nevéhez köthető, aki az ólom-sav akkumulátort találta fel. Az elem érdekessége, hogy a 2 Volt feszültség szintet nem tudta egyből teljesíteni, hanem többszöri töltés-használat ciklus után érte el. Ezt szokták az elem

formázásának (formation process) nevezni az angol szakirodalomban. Az ólom-sav akkumulátorok továbbfejlesztett változatai a mai napig használatban vannak például a belsőégésű motorok tartozékaként.

A következő nagyobb lépés Waldemar Jungner nevéhez fűződik, aki feltalálta a nikkell-kadmium akkumulátort (nikkel-hidroxid pozitív, vaspor – kadmium negatív elektróddal, koncentrált kénsav-oldatban, amely az elektrolit). Ennek egy változata volt Thomas Edison találmánya, amely annyiban különbözött, hogy nem vaspor-kadmium keverék volt a negatív elektród, hanem kizárólag vas. Mindkét akkumulátor 1.2 Volt feszültséget tudott leadni. Később kialakult a nikkell-metál-hidrid akkumulátor, majd a lítium akkumulátorok. (Herriman, 1985) (Wu Y. , 2015)

Jelenleg a legelterjedtebb az akkumulátorok körében a lítium-ion alapú másodlagos elemek, melyek 2008-ban az energia tárolására alkalmas eszközök (Ni-Cd, Ni-MH, Ólom-sav és lítium-alapú) 70%-át tették ki. (Agrawal & Pandey, 2008)

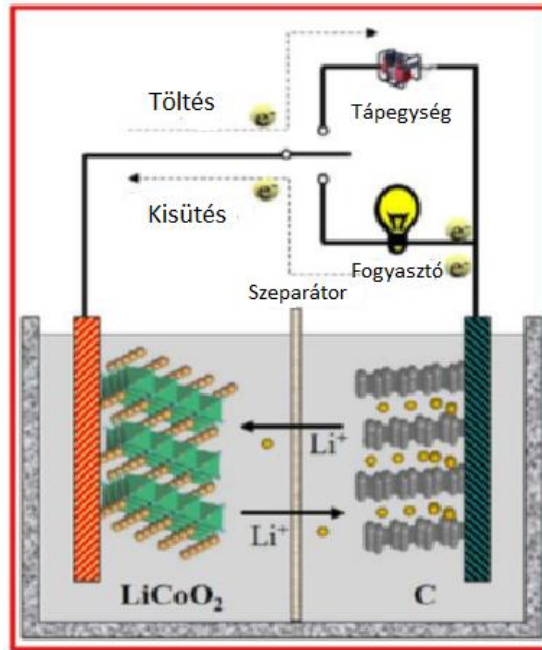
Érdekesség ezen felül, hogy az elektromos áramot tároló rendszerek, és az elektromos áramot használó rendszerek (jelen helyzetben főleg a számítógépek) fejlődésének üteme mennyiben másabb. A Moore-törvény szerint az integrált áramkörökben található tranzisztorok száma 18 havonta duplázódik (tehát a számítási kapacitás is). Ha az akkumulátorok is ilyen ütemben fejlődnének, akkor a következő idővonal lenne releváns: 1860-ban Planté eleme körülbelül 1 Wh/kg (3600 J/kg) kapacitású elemétől számítva 1928-ra egy atombomba erejével egyenlő kapacitást (10^{11} Wh/kg, 10^{16} J/kg), 1950-ra Einstein által felírt $E=mc^2$ képlet alapján elméleti maximumot (10^{13} Wh/kg, 10^{16} J/kg) értük volna el, napjainkban pedig a Tesla által tervezett teherautó (Tesla Semi) 3 tonnát meghaladó súlyú akkumulátorában a kapacitás meghaladná egy 1A típusú szupernova robbanás által leadott energia mennyiségét (10^{41} Wh/kg, 10^{44} J/kg). A jelenlegi akkumulátor technológia nem követte ezt a tendenciát, jelenleg körülbelül 400 Wh/kg (10^6 J/kg) kapacitást érhetünk el. (Winter, Barnett, & Xu, 2018)

1.2. Az elemek, akkumulátorok működése

Az elektrokémiai cellák (vagy electrolytic/electrochemical cell) egy pozitív-, egy negatív elektródból állnak, melyeket elválaszt egy elektrolit, amely az ionokat, elektronokat képes vezetni, de szeparátorként is működik. Ha vezetéként működne, akkor önkisülés vagy belső rövidzárlat következne be. A legtöbb folyékony elektrolit vízben oldott sav, bázis vagy só. Egyéb lehetőség elektrolitnak a szerves só oldatok, polimerek, kerámiák és a szilárd-elektrolitok. (Herriman, 1985)

Ha az elektrokémiai cellát csak tároljuk, akkor önállóan lezajló elektrokémiai folyamatok során az akkumulátor többé-kevésbé lemerül, ez az önkisülés. Az önkisülés mértékétől függ, hogy az eredeti kapacitás hányad része használható fel a tárolás után.

Az elektronok az anód felől a katód felé mozognak, az anód az oldatba helyezett rúdban fogy, míg a katódon az adott fém elemi formájának kiválását figyelhetjük meg. Ha a rendszerbe elektromos áramot vezetünk, akkor ezt a folyamatot megfordítjuk és a katódban található anyag anyagmennyisége fogy az anódé nő. Ezt a folyamatot a következő ábra szemlélteti.



1. ábra: Li-ion akkumulátor működési elve, alapvető összetevői (Deng, 2015)

Az anódon és katódon végbemenő reakciókat hívjuk félcella reakcióknak. A negatív elektródon a következő reakció megy végbe:



A pozitív elektródon pedig a következő:



Az „M” a fenti képletben a fém elem, „X” pedig az oxidáló anyag, amely lehet többek közt fém-oxid (ahol a fém oxidációs száma magasabb az elemi állapothoz képest), e^{-} pedig az elektront jelöli. Alaphelyzetben a reakció irányát a standard elektródpotenciál adja meg, mindig a negatívabb elektródpotenciálú anyag adja le elektronját a pozitívabbnak. Az elektromotoros erőt is a standard elektródpotenciálból tudjuk kiszámolni.

$$EME = E^0_{\text{katód}} - E^0_{\text{anód}} \quad (3)$$

Ha egy cellát vagy elemet állandó feszültségen sűtjük ki, a benne tárolható energia kapacitást amper-órában (Ah) adjuk meg. Ha nem állandó feszültségen sűtjük ki az elemet, akkor a feszültség integrálját vesszük adott idő alatt. 1 amperóra = 3600 coulomb-bal. Ha a kapacitást feszültséggel beszorozzuk, megkapjuk a leadott energia mennyiségét. Ennek mértékegysége a watt-óra [Wh] ($Wh = V * Ah$). 1 Wh = 3600 Joule.

2. A jelenleg használatos Li akkumulátorok leírása

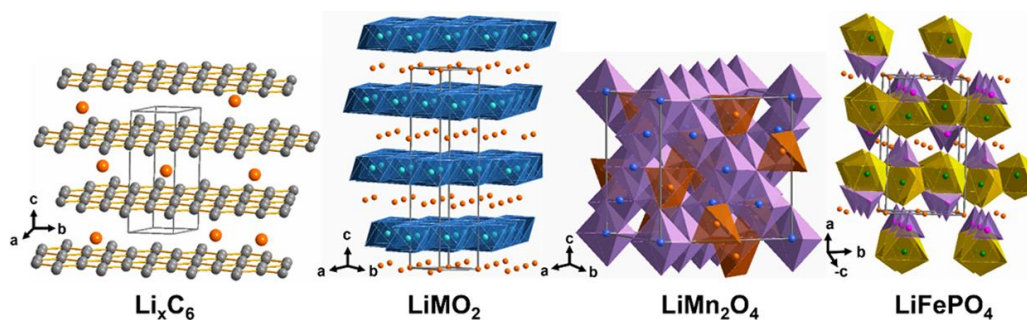
E fejezetben bemutatom röviden a jelenleg legelterjedtebb Li-alapú akkumulátorok főbb változatait, hogy később bemutathassam a Na-alapú főleg szilárd-elektrolitok előnyeit, hátrányait a jelenleg használt akkumulátorokhoz képest.

2.1. Napjainkban a leggyakoribb Li alapú folyékony elektrolitot alkalmazó akkumulátorok jellemzői

Az 5 fő lítium akkumulátor-típust vetem össze, különböző szempontokat figyelembe vevő gráf segítségével. E gráfon 8 különböző tulajdonságot mutatok be, melyek a következők:

- Gazdaságosság
- Technológiai fejlettség
- Alapanyagok
- Tartósság
- Teljesítmény
- Biztonságosság
- Tárolt energia mennyisége

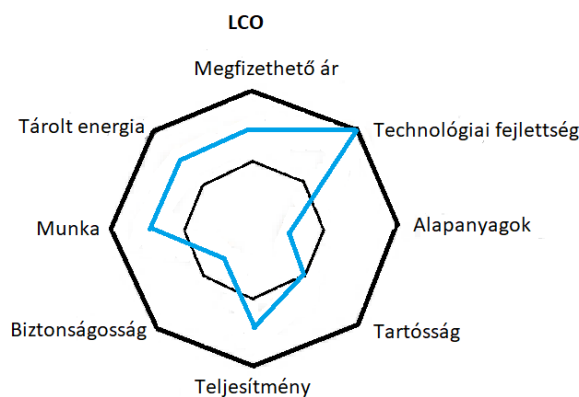
Az akkumulátorok szerkezeti felépítését a 2. ábra mutatja be.



2. ábra: A lítium-ion alapú elemek legtipikusabb kristályrácsa (Manthiram, 2017)

2.1.1. LiCoO_2 akkumulátorok (LCO)

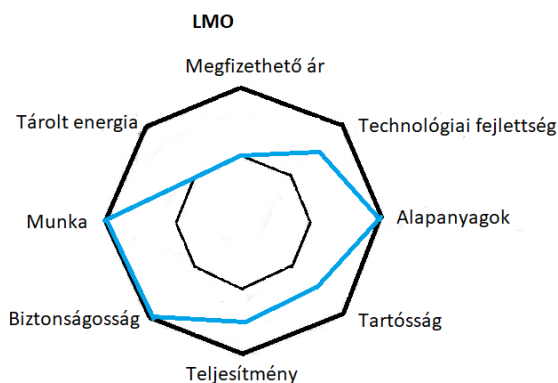
Az LCO (LiCoO_2) akkumulátorok voltak az első kereskedelmi lítium elemek. 1991-ben került forgalomba, LiCoO_2 katód, grafit anód (C_6) jellemzi. Magas specifikus energia (150-190 Wh/kg) jellemzi, technológiailag fejlett. Elsősorban mobil eszközökben (mobiltelefon, tablet, laptop) használják, 500-1000 teljes ciklus az élettartamuk, ami pár év használatot jelent. Hátránya a rossz hőmérsékleti stabilitás, 150 °C-on már hőmegfutás jellemzi (Zubi, Dufo-Lopez, Carvalho, & Pasaoglu, 2018). A nyolc jellemző által kialakult gráf a 3. ábrán látható.



3. ábra: LCO – típusú akkumulátor tulajdonságai.

2.1.2. LiMn_2O_4 akkumulátorok (LMO)

Kereskedelmi forgalomba először 1996-ban került. Katódja a LiMn_2O_4 . 3 dimenziós spinel struktúra jellemzi, amiből kifolyólag az ionok könnyebben vándorolnak az LCO elemekhez képest. A specifikus energiája relatíve magas (100-140 Wh/kg). Élettartama 1000-1500 teljes ciklus. Hőmérsékleti stabilitása LCO-hoz képest magasabb, hőmegfutást általában 250°C felett figyeltek meg. Mivel kobaltot nem tartalmaz és felépítése során ökológiailag kevésbé szennyező anyagokat használnak, ezért környezetbarátabbnak tekinthető az LCO-hoz képest. Legtöbbször elektromos biciklikben, szerszámokban és orvosi műszerekben használják ezt a konstrukciót (Zubi, Dufo-Lopez, Carvalho, & Pasaoglu, 2018) (Manthiram, 2017). A nyolc jellemző által kialakult gráf a 4. ábrán látható.

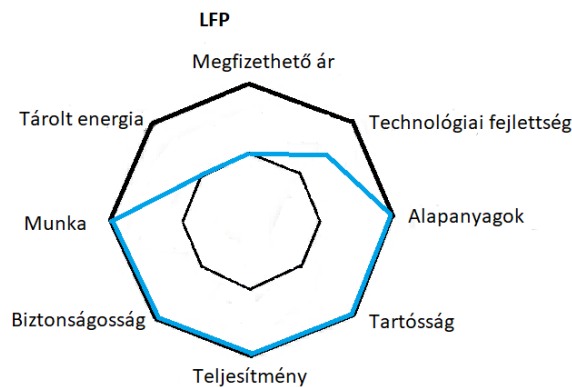


4. ábra: LMO típusú akkumulátor tulajdonságai

2.1.3. LiFePO_4 akkumulátorok (LFP)

Kereskedelmi forgalomba 1999-ben került, akkor ígéretes technológiának tűnt a velejáró biztonságosság, tartósság és alapanyagok elérhetősége miatt. A katód anyaga LiFePO_4 , anód anyaga grafit. A jelenlegi LFP akkumulátorok akár 2000 teljes ciklus élettartamúak, kimutatások alapján még tovább fejleszthető. 15-100 % SOC tartományban működőképes állandó feszültség leadása mellett, amelyből következtethető egy konstans teljesítmény. Relatív alacsony a specifikus energiája, 90-140 Wh/kg. Elektromos biciklikben, elektromos áram tárolásában játszik, játszhat szerepet, ezen felül az elektromos autók esetén ritkán használt technológia. Az NCA-hoz (LiNiCoAlO_2 akkumulátorok) NMC-hez (LiNiMnCoO_2

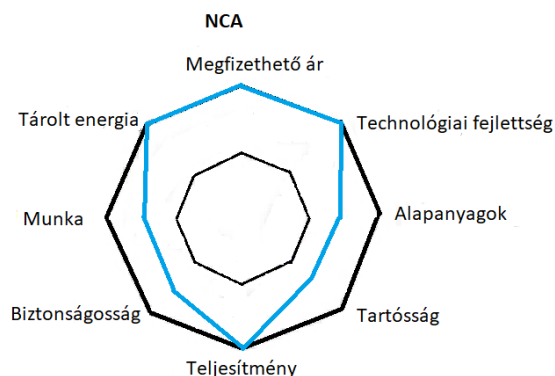
akkumulátorok) képest az üzemi működés közbeni feszültsége alacsony, 3,4V, amely miatt napjainkban már az elektromos autózásban kevésbé használt akkumulátor típus (Zubi, Duflo-Lopez, Carvalho, & Pasaoglu, 2018) (Manthiram, 2017). A nyolc jellemző által kialakult gráf a 5. ábrán látható.



5. ábra: LFP típusú akkumulátor tulajdonságai

2.1.4. LiNiCoAlO₂ akkumulátorok (NCA)

Kereskedelmi forgalomba 1999-ben került, katódja LiNiCoAlO₂, anódja grafit. Felépítése 80% nikkell, 15% kobalt, 5% alumínium. A kobalt-arány miatt kevesebb kobalt szükséges, mint az LCO akkumulátorok esetében. Kiemelkedő fajlagos energiájuk 200-250 Wh/kg, 1000-1500 teljes ciklus az élettartama. Elektromos autókban használatos, többnyire a Tesla által (Zubi, Duflo-Lopez, Carvalho, & Pasaoglu, 2018). A nyolc jellemző által kialakult gráf a 6. ábrán látható.

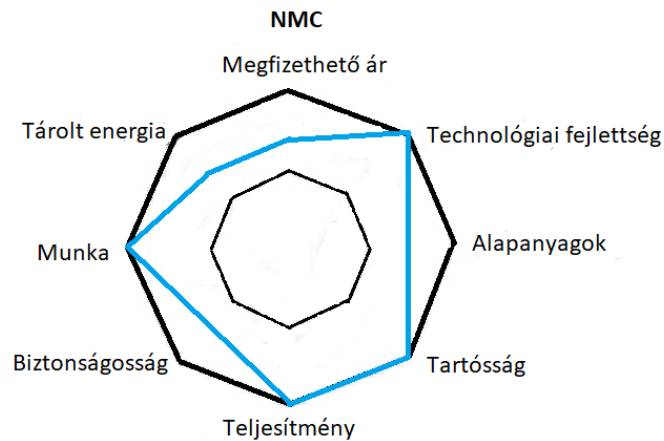


6. ábra: NCA típusú akkumulátor tulajdonságai

2.1.5. LiNiMnCoO₂ akkumulátorok (NMC)

Kereskedelmi forgalomba 2004-ben kerültek, katódjuk LiNiMnCoO₂, anódjuk grafit. NCA-hoz képest az energiasűrűség kisebb: 140-200 Wh/kg; hosszabb élettartammal, 1000-2000 ciklus. A fémek aránya a katódban (tehát a Li-Ni-Mn-Co arány) változtatható a tervezett használatától függően elektromos-, tölthető hibrid (Plug-in Hybrid) autókban, elektromos-kéziszerszámokban (kézi fűrók, láncfűrészek, ütvefűrók, stb), orvosi műszerekben használatos

(Zubi, Dufo-Lopez, Carvalho, & Pasaoglu, 2018). A nyolc jellemző által kialakult gráf a 7. ábrán látható.



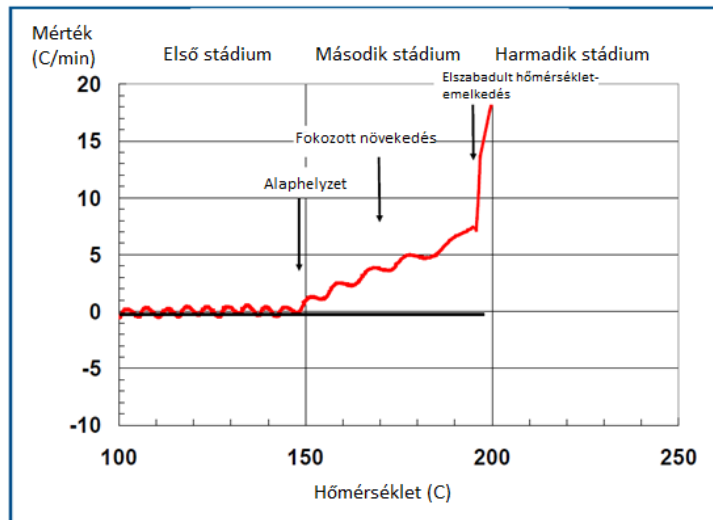
7. ábra: NMC típusú akkumulátor tulajdonságai

2.2. A biztonságosság és a mechanikai konzisztencia kérdése a lítium alapú folyékony elektrolittal rendelkező akkumulátoroknál

2.2.1. Hőmegfutás

A folyékony elektrolitok legtöbb esetben szerves folyadékok, melyek gyúlékonyak, oltásuk nehéz. A gyulladás fő okozója a szakirodalomban „thermal runaway” -ként nevezett folyamat, a „hőmegfutás”.

Az üzemi működés és a hőmegfutás 3 fázisból áll. Az alaphelyzetben, üzemi működés közben a melegedés mértéke átlagosan $0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$. Belső rövidzárlat esetén az akkumulátoron belüli önmelegedés elérheti a $2\text{-}5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -t, mely az akkumulátor ventilálásával, szellőztetésével, a hibás akkumulátor többletől való elzárásával még megállítható. Ha az akkumulátor tovább melegszik, $7\text{-}8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ melegedés felett a hőmérséklet ugrásszerűen nőni fog. Ez egy láncreakciót indít el, melynek a vége a gyulladás, égés. Ezt a jelenséget nevezzük hőmegfutásnak. Doughty és munkatársai szerint a hőmegfutás a $10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ vagy afeletti önmelegítést jelenti, amelyet a 8. ábra szemléltet (Doughty & Roth, 2012).



8. ábra: Akkumulátor cella önmelegedésének mértéke adott hőmérsékleten

A biztonsági intézkedéseknek 2 fő elve van. Az egyik, hogy a negatív kimenetelű esemény kisebb eséllyel következik be, a másik pedig, hogy a keletkezett kár a lehető legkisebb legyen. Lítium-elemeknél az elsőt stabilabb anyagok és módszerek bevezetésével lehet alkalmazni, a kisebb kárt pedig különböző elválasztókkal, szeparátorokkal. E problémákra egy másik lehetőség a szilárd akkumulátorok fejlesztése, hiszen gyúlékony, folyékony elektrolit nem található a cellában. (Doughty & Roth, 2012)

2.2.2. Dendritesedés

Idővel a leadott elektromos energiával a kapacitás csökken. Ennek oka az anód, katód és elektrolit degradálódása, romlása.

A katódon SEI (solid – electrolyte interphase, szilárd elektrolit köztes fázis) jön létre, melynek oka főleg a mangán, lítium kiválása. A töltés – használat ciklus során jön létre ez a réteg, amely „dendritesedés” -nek lett elnevezve. Töltés során lítium válik ki, túltöltés során szintén. E többlet lítium okozza többek közt az SEI-t. E réteg kialakulása miatt kevesebb lehetősége van az aktív, még reakcióban felhasználható anyagnak redukálódni/oxidálódni, visszatöltésnél sem tudjuk már az eredeti anyagmennyiséget visszanyerni, az akkumulátor strukturálisan gyengül, instabillá is válhat.

Kutatások alapján, ha mangán nincs, vagy csak kevés van az oldatban, az SEI kisebb valószínűséggel vagy nem alakul ki. Spotnitz szerint a lítium fogyása okozza a lerakódást, mely miatt nagyobb lesz az impedancia (ellenállás) az anódon. Ennek oka a grafit rétegenség („lapok vannak egymás felett, köztük relatíve nagy távolság”, melybe van lehetőség anyagok elhelyezésére). Az grafiton redukálódik a mangán, majd ebből alakul ki az SEI. Az SEI izolálja az anódot, amely miatt az elektronok kevésbé tudnak mozogni, így csökken tehát az leadott elektromos energia mennyisége az akkumulátorban. (Lee, 2021) (Spotnitz, 2003)

3. Szilárd-test akkumulátorok

3.1. Általános jellemzők

Teljes nevén All Solid-State – Battery (ASSB, Szilárd halmazállapotú akkumulátor). Elméleti előnyei a magas energiasűrűség (de kisebb, mint a Li-elemek energiasűrűsége). Típusai meghatározhatók az alkalmazott elektrolitok alapján, így a szerves polimer- és kerámia polimer, kompozit, szulfid-, oxid-, β -aluminát és NASICON-elektrolitok (ezutóbbi név a (Na) Super Ionic CONductor elnevezésből adódik).

Dolgozatomban a Na-alapú, NASICON típusú elektrolitokkal foglalkozom.

3.2. Szilárd elektrolit típusok

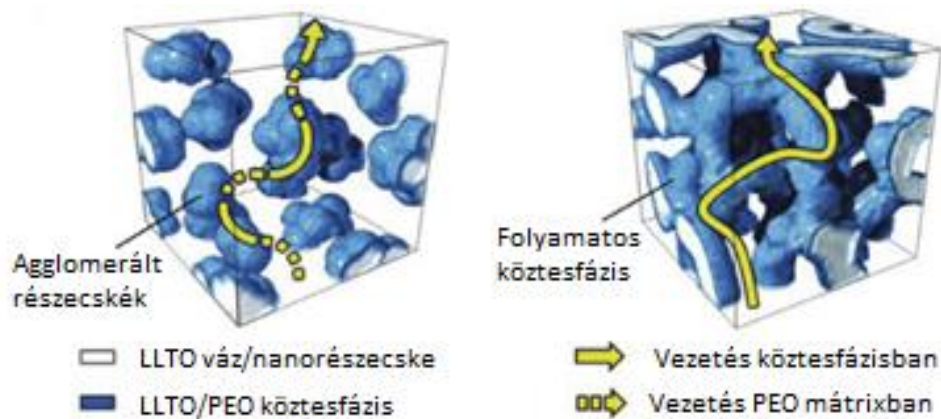
Két fő csoportra oszthatók, szerves elektrolitok és szervesetlen elektrolitok. Ennek legelterjedtebb változatai a NASICON-ok, szulfidok, oxidok, aluminátok, polimerek és üvegek.

A vezetőképesség megadja, hogy az adott elektrolit oldat mennyire vezeti az elektromos áramot, $K = (\text{S/cm})$. Magasabb T (hőmérséklet) esetén a K is nagyobb, tehát nem szobahőmérsékleten ajánlott az akkumulátorok használata. (Wang, és mtsai., 2019) (Yang, és mtsai., 2021)

A minimum vezetőképesség, amit el kell érünk, hogy megérje az elemet kereskedelmi és ipari céllal használni $K = 10^{-3} \text{ S/cm}$. A NASICON akkumulátorokkal az irodalmi adatok alapján $K = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ S/cm}$ -t tudunk elérni. (Ma & Tietz, 2020)

3.2.1. Szerves polimer elektrolitok

A szerves elektrolitok előnye a szervesetlenekhez képest a fizikai rugalmasság, könnyű formálás és kezelés. E tulajdonságok miatt az elektród-elektrolit közti kapcsolódási pontok száma magas (rásimul az elektrolit). Két fő típusa van, a gél-polimer és az oldószer-mentes szilárd elektrolitok. Az előbbi magasabb ion-vezetőképességgel rendelkezik, rosszabb mechanikai tulajdonságokkal, az utóbbi fordítva. Az oldószer-mentes szilárd elektrolitok mechanikailag annyira jó tulajdonságokkal rendelkeznek, hogy akár önmagukban is képesek, egyéb fizikai hatás nélkül, szabadon álló membránokká alakulni. (Wang, és mtsai., 2019) (Yang, és mtsai., 2021) (Ma & Tietz, 2020). A kerámia polimer elektrolitokban általánosítva található vagy aktív kerámia – filler (pl NASICON) vagy passzív kerámia – filler, melyek egy polimerbe vannak helyezve. Mind a szerves, mind a szervesetlen elektrolitok tulajdonságait öröklik, mint a magasfokú ion-vezetőképesség, jó mechanikai tulajdonságok, magas hő-, és kémiai stabilitás. Erre példa a PEO-ban helyezett nanoméretű kristályok (TiO_2 , Al_2O_3), a PEO-NASICON (150 Celsius fokig stabilak). A töltött részecskék mind a polimerben, mind a fillerekben tudnak mozogni, ezzel elérve $10^{-3} - 10^{-4} \text{ S/cm}$ vezetőképességet, lásd 9. ábra. (Wang, és mtsai., 2019)



9. ábra Ion-vezetés sematikus ábrázolása LLTO (lítium-lantán-titán oxid) – PEO (polietilén-oxid) rendszerben

A kerámia-polimer elektrolitoknál a legfontosabb a jó arány eltalálása. Eleinte a polimerbe minél több kerámiát rakunk, a vezetőképesség annál jobb lesz, majd egy adott mennyiségű filler után az anyag már egyre kevésbé vezet. Egy tipikus példa a PEO-NaTFSI-NASICON, melynél a NASICON maximális mennyisége 40-50 tömegszázalék. Ennek vezetőképessége $4,4-6,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm. (Wang, és mtsai., 2019) A kerámia ridegebb anyag, a polimer pedig lágyabb. Attól függően, hogy milyen a felhasználás és melyek a formai követelmények, ahhoz képest van lehetőség az arány változtatására. (Hueso, Armand, & Rojo, 2013)

Egyik kiemelendő típus a ZEBRA elem. Az anódja fém nátrium, katódja fém-klorid (főleg nikkellorid). Karbantartás szinte egyáltalán nem szükséges, relatíve magas az energia-sűrűsége (120 Wh/kg), magas feszültség, gázkibocsátás és önkisülés nem-léte jellemzi az ilyen típusú anyagokat. Előnye még, hogy magasabb hőmérsékleten (akár 300 Celsius-fok) is működőképes, 2,6V feszültséget leadva. (Hueso, Armand, & Rojo, 2013)

3.2.2. Szervetlen szilárd elektrolitok

3.2.2.1. Szulfidok

Na_3PS_4 egy tipikus szulfid-típusú SSE, melynek vezetőképessége közel 10^{-4} S/cm, nagy feszültségtartományban vezet (0-5 V) szobahőmérsékleten. Az üveg-kerámia fázis még jobban vezet ($2,0-4,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm). Ám a foszfor az elektrolitban, ha a levegővel találkozik, instabillá válik, kén-, és foszorsavat engedve a környezetbe. További kutatások szükségesek az anyag stabilizálására.

A szulfidos üvegek közül a $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-LiS-Si}_2$ és a $\text{Li}_3\text{-2}_x\text{M}_x\text{HalO}$ két lehetőség megfelelő vezetőképességgel. A második képletben az M lehet Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , a Hal pedig halogéneket takar, Cl^- , I^- vagy halogenidek különböző arányú keverékét.

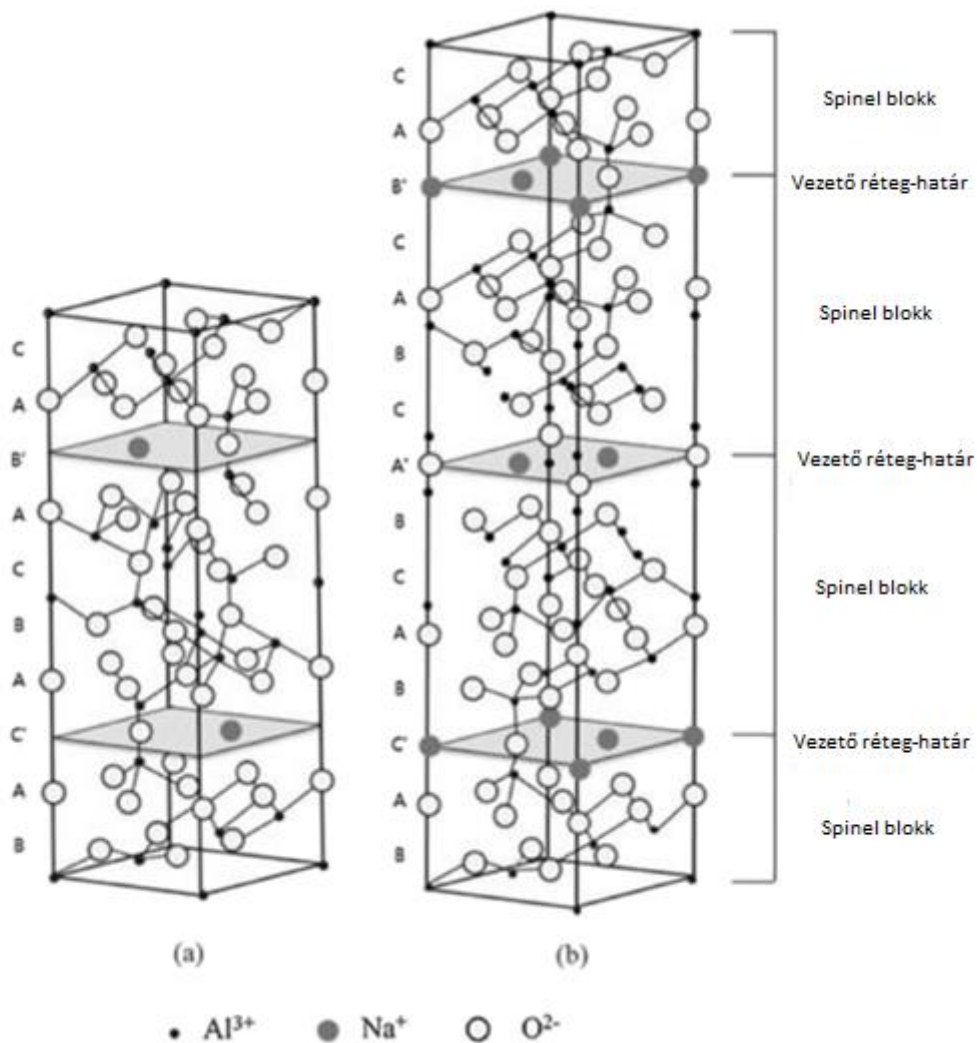
Song és munkatársai NaS akkumulátorokkal foglalkoztak. Szobahőmérsékleten gyártották őket, az elektrolitok oxidok voltak

3.2.2.2.Oxidok

Az oxid típusú elektrolitok levegőn is stabilak maradnak, így potenciálisan életciklusuk is hosszabb és az energiasűrűségük is nagyobb a szulfidokhoz képest.

β -aluminát elektrolitok

Történelmileg az első szilárd elektrolit volt, amely képes volt ionok gyorsabb vezetésére a kereskedelmi használatban levő Na-S, Na – fém-klorid elemekben, főleg magasabb hőmérsékleten (300 Celsius fok környékén). Spinel blokkok és vezető rétegek váltogatják egymást, a függőleges irányú ion-vezetés pedig szinte egyenlő a 0-val (azaz nem térnek ki a két elektród közti legrövidebb útról a töltött részecskék). Két kémiaailag megkülönböztetett változat van, a β -aluminát és a β'' -aluminát (amelynek sematikus felépítését a 10. ábra mutatja be). E kettő közül a jobban vezető a β'' -aluminát, mely romboéderez elrendezésű, magasabb ion vezetőképességgel: 300 C fokon 1 S/cm vezetőképességgel rendelkezik. (Wang, és mtsai., 2019) (Yang, és mtsai., 2021)



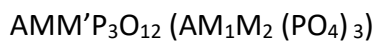
10. ábra: Na- β -aluminát (a) és Na- β'' -aluminát (b) rendszerek sematikus ábrája

NASICON

A NASICON (Natrium SuperIon CONductor) anyagok elektromos vezetőképessége a tetraédes PO₄, SiO₄ és az oktaédes ZrO₆ kapcsolódásán alapul, melyek egymással

monoklin vagy rombohedrális elrendezést alakítanak ki. A rács kialakulásának lehetősége az előállítás során alkalmazott hőmérséklettől és az alkalmazott anyagok arányától függ ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$; $0 < x < 3$). Ha az x 1,8 és 2,2 közé esik, akkor C2/c elrendezésű monoklin rendszer keletkezik, egyébként R3c rombohedrális rendszer alakul ki.

A szakirodalomban megtalálható egy képlet, mely nem csak nátriumra épülő NASICON-okra igaz, de minden egyéb ionra is. (Anantharamulu, és mtsai., 2011) A NASICON típusú anyagok anódja lehet nátrium, lehet lítium (akkor LiSICON-ként szerepelnek a szakirodalomban).



A lehet:

- alkálifém (Li, Na, K, Rb, Cs)
- alkáliföldfém (Mg, Ca, Sr, Ba)
- Egyéb fémek, nemfémek (H^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ln^{3+} (Ln = lantán = ritkaföld-fém) vagy lehet üres

M/M' lehet:

- kétszeres töltésű: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}
- háromszoros töltésűek: Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+}
- tetra: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+}
- penta: V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , As^{5+}

A foszfor a képletben részben cserélhető Si-re vagy As-re.

A NASICON kristály lehet:

- monoklin – típusú
- triklin – típusú
- ortorombikus – típusú
- lanbeinite („kocka”) – típusú
- gránát – típusú
- SW (orthorombic scandium wolframate / $\text{Sc}_2 (\text{WO}_4)_3$ / - típusú
- korundum – típusú

(Anantharamulu, és mtsai., 2011) (Singh, és mtsai., 2021)

A diplomamunka során a Na-alapú NASICON szilárd elektrolitokra koncentráltam.

Az anód a szakirodalomban, legtöbb esetben fém nátrium, a katód lehet ugyanaz, vagy egyéb más elem, vegyület is. A katód maga is lehet NASICON (NVP, NVMP, NVMP-F).

Goodenough és munkatársai a NASICON-ra felírt általános képlete:

- $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (eredetileg)
- $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12} / 0 \leq x \leq 3$ (általános képlet)

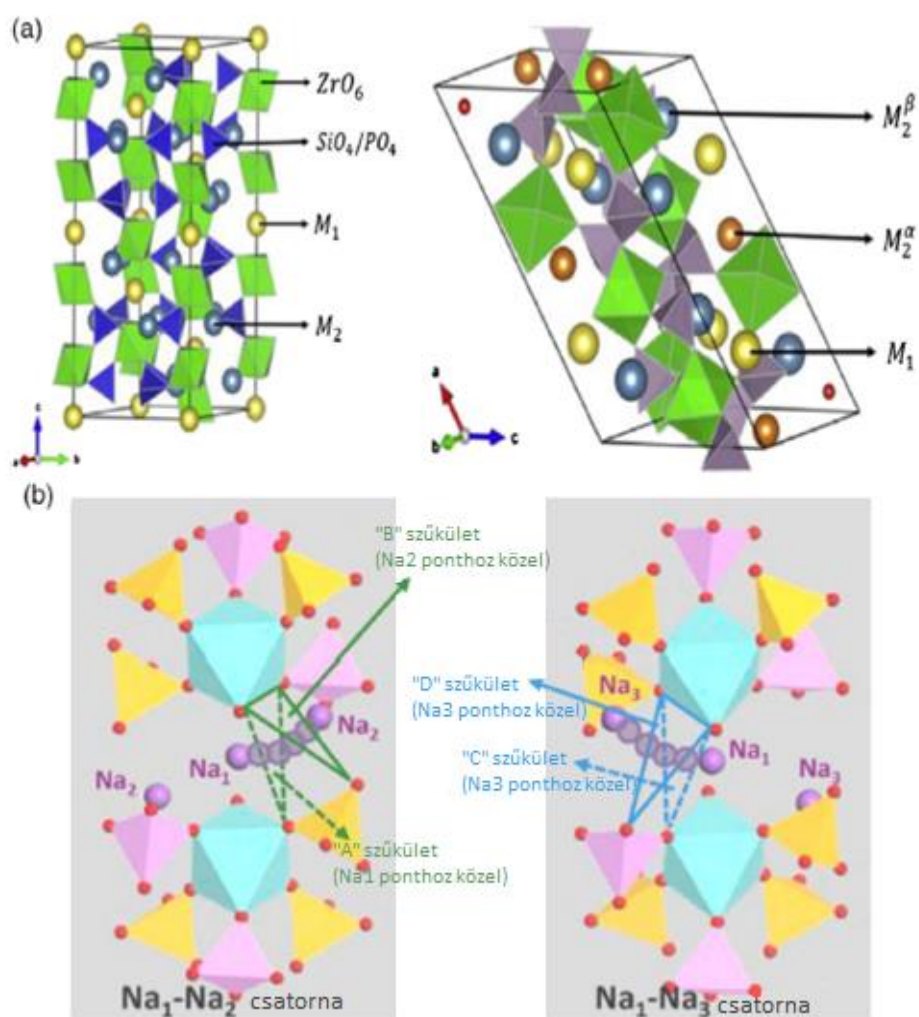
Goodenough és munkatársainak az eredeti NASICON tapasztalati képletében (mely a fejezet elején található) változtatni lehet, arányában, vagy anyagi minőségében. Anyagi minőség változtatása a dópolás.

Dópolás során általában a Zr vagy az Si anyagmennyisége csökken, a hozzáadott másik elemmel megegyező anyagmennyiségben (tehát, ha 0.25 mol Ti kerül az Si helyére, akkor annak aránya $Si_{x-0,25}$ lesz). Kémiai elemek cseréje során a szilárd-elektrolit tulajdonságai (leadott feszültség, ionvezető-képesség, felszín minősége, felszíni hibák gyakorisága) változnak, munkám során (és a szakirodalomban is) e folyamat hatásait vizsgáltam. A szakirodalomban a dópolás célja a legtöbb esetben az ionvezetőképeség javítása. (Rao, Bharathi, & Patro, 2021) (Kehne, és mtsai., 2019) (Zhang, és mtsai., 2021)

Olyan anyagok alkalmasak dópolásra, melyek mérete hasonló a cserélendő ionéval. Rao és munkatársai Mg^{2+} és Zn^{2+} ionokat használtak fel, mint kétértékű pozitív ionok, Y^{3+} -t és La^{3+} -t, mint háromértékűek. A Zr^{4+} iont cserélték a felsorolt ionokkal (r_{Zr} : 0,072 nm, r_{Mg} =0,072 nm, r_{Zn} = 0,0475 nm, r_Y =0,0892). A folyamat során egy négyszeresen pozitív töltésű anyagot kétszeresen vagy háromszorosan pozitív töltésű anyagra cseréltek, e töltést a nátrium megnövelt mennyisége pótolta. Magnézium-dópolás esetén a vezetőképesség nőtt (10^{-3} S/cm-ről $2,7 \cdot 10^{-3}$ S/cm-re, szobahőmérsékleten), az anyag határán található szemcsék összesített ellenállása csökkent, a Na^+ ionok szélesebb szűkületekben (bottleneck-ekben) tudtak mozogni. Zn^{2+} dópolás esetén a vezetőképességbeli változás kisebb volt, az anyag felületének tulajdonságain rontott. Y^{3+} esetén 2-5 n/n% között pozitív irányú változások következtek be (nőtt a vezetőképesség, a határfelület ellenállása csökkent), ám 5 mólszázalék felett a NASICON tulajdonságai romlottak. La^{3+} dópolás esetén mind a határfelületi, mind az összesített vezetőképesség nőtt ($3,7 \cdot 10^{-3}$ S/cm) (Rao, Bharathi, & Patro, 2021)

A kutatások során az optimális ion-arányt keressük.

A NASICON típusú elektrolitok szakirodalom szerint úgy vezeti a Na^+ ionokat, hogy a NASICON rácson belül „ugrási pontokon” („hopping sites”) keresztül jutnak el az elektronok az anódból a katódra. A 11. ábrán látható továbbá a nátrium ionok mozgására alkalmas helyek (bottleneck-ek) két féle elrendezése. E helyeken 6 kötött oxigén atom közötti „folyosóban” mozoghat a Na^+ ion.



11. ábra: NASICON anyagokon belüli Na-ion mozgás változatai

3.2.2.3. Egyéb szerves szilárd elektrolitok

A szerves szilárd elektrolitokhoz tartoznak még a borohidrátok, kalkogenidok. Ezeket az anyagokat a következő 1. táblázat mutatja be, jelen dolgozatban ezekkel nem foglalkozunk (Dai, és mtsai., 2020)

1. táblázat: Strukturális és ion-vezetéssel kapcsolatos paraméterek kalkogénid típusú szilárd-elektrolitoknál (Jia, és mtsai., 2021)

Samples	Space group (no.)	σ (S cm ⁻¹)	T (°C)	E_a (eV)
t-Na ₃ PS ₄	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	4.17×10^{-6}	50	0.40
c-Na ₃ PS ₄	<i>I</i> 43 <i>m</i> (217)	2.00×10^{-4}	25	0.28
c-Na ₃ PS ₄	<i>I</i> 43 <i>m</i> (217)	4.60×10^{-4}	25	0.20
94Na ₃ PS ₄ ·6Na ₄ Si ₄	<i>I</i> 43 <i>m</i> (217)	7.40×10^{-4}	—	—
Na ₃ PSe ₄	<i>I</i> 43 <i>m</i> (217)	1.16×10^{-3}	25	0.21
Na ₃ P _{0.62} As _{0.38} S ₄	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	1.46×10^{-3}	25	0.26
t-Na ₃ PS ₄	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	3.39×10^{-3}	25	0.17
t-Na _{2.9375} PS _{3.9375} Cl _{0.0625}	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	1.14×10^{-3}	30	0.25
Na _{3.1} Ti _{0.1} P _{0.9} S ₄	—	2.30×10^{-4}	RT	0.20
Na _{3.1} Ge _{0.1} P _{0.9} S ₄	—	2.12×10^{-4}	RT	0.21
Na _{3.1} Sn _{0.1} P _{0.9} S ₄	—	2.50×10^{-4}	RT	0.18
c-Na _{2.70} Ca _{0.15} PS ₄	<i>I</i> 43 <i>m</i> (217)	0.94×10^{-3}	RT	0.49
t-Na _{3.0} PS _{3.8} Cl _{0.2}	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	1.96×10^{-3}	25	0.19
t-Na _{2.9375} SbS _{3.9375} Cl _{0.0625}	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	2.90×10^{-3}	RT	0.24
Na _{2.9} P _{0.9} W _{0.1} S ₄	<i>I</i> 43 <i>m</i> (217)	$(13 \pm 3) \times 10^{-3}$	25	—
t-Na ₃ SbS ₄	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	3.00×10^{-3}	25	0.25
t-Na ₃ SbS ₄	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	1.10×10^{-3}	25	0.20
t-Na ₃ SbS ₄	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	1.05×10^{-3}	25	0.22
c-Na ₃ SbS ₄	—	2.80×10^{-3}	RT	0.06
t-Na ₃ SbSe ₄	<i>P</i> 4 ₂ <i>c</i> (114)	3.70×10^{-3}	RT	0.19
Na _{2.9} Sb _{0.9} W _{0.1} S ₄	<i>I</i> 43 <i>m</i> (217)	$(41 \pm 8) \times 10^{-3}$	25	—
Na _{2.88} Sb _{0.88} W _{0.12} S ₄	<i>I</i> 43 <i>m</i> (217)	32×10^{-3}	25	0.18
Na ₁₀ SnP ₂ S ₁₂	—	0.40×10^{-3}	25	0.36
Na ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	—	1.20×10^{-5}	RT	0.46
Na ₁₁ Sn ₂ PS ₁₂	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	1.40×10^{-3}	25	0.25
Na ₁₁ Sn ₂ PS ₁₂	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	$(3.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	25	0.39
Na _{3.75} Sn _{0.75} Sb _{0.25} S ₄	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	$(2-5) \times 10^{-4}$	30	—
Na _{11.1} Sn _{2.1} P _{0.9} Se ₁₂	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	3.00×10^{-3}	25	0.30
Na _{10.8} Sn _{1.9} PS _{11.8}	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	6.70×10^{-4}	25	0.31
Na ₄ Sn _{0.67} Si _{0.33} S ₄	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	1.23×10^{-5}	27	0.56
Na _{3.75} [Sn _{0.67} Si _{0.33}] _{0.75} P _{0.25} S ₄	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	1.61×10^{-3}	27	0.26
Na _{3.67} [Sn _{0.67} Si _{0.33}] _{0.67} P _{0.33} S ₄	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	6.55×10^{-4}	27	0.30
Na _{3.6} [Sn _{0.67} Si _{0.33}] _{0.6} P _{0.4} S ₄	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	5.00×10^{-4}	27	0.31
Na _{3.8} [Sn _{0.67} Si _{0.33}] _{0.8} Sb _{0.2} S ₄	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	1.75×10^{-4}	26	0.31
Na _{3.57} [Sn _{0.67} Si _{0.33}] _{0.67} P _{0.33} S _{3.9} Cl _{0.1}	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	9.40×10^{-4}	27	0.28
Na _{3.57} [Sn _{0.67} Si _{0.33}] _{0.67} P _{0.33} S _{3.9} Br _{0.1}	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	9.20×10^{-4}	27	0.28
Na _{3.57} [Sn _{0.67} Si _{0.33}] _{0.67} P _{0.33} S _{3.9} I _{0.1}	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i> (142)	1.08×10^{-3}	27	0.24

3.3. Miért előnyösebb a nátrium alapú szilárd-elektrolit akkumulátor a lítium- alapú folyékony elektrolitú akkumulátoroknál?

A USGS (United States Geological Survey) adatai alapján, a Földön gazdaságosan kitermelhető lítium mennyisége 21 millió tonna. Főleg Ausztráliában, Chilében, Kínában és az Amerikai Egyesült Államokban található. A legnagyobb arányban a feldolgozást Kína végzi. A kereslet akkumulátorokra, energia tárolására alkalmas eszközökre egyre nőni fog az elkövetkező években, míg a lítium mennyisége véges. Minél nagyobb a kereslet adott kínálatához képest, az ár annál magasabb lesz. (U.S. Geological Survey, 2021)

2. táblázat: Lítium összesített mennyisége (t) és főbb előfordulási helyei

	Mine production		Reserves ⁵
	2019	2020 ^e	
United States	W	W	750,000
Argentina	6,300	6,200	1,900,000
Australia	45,000	40,000	⁶ 4,700,000
Brazil	2,400	1,900	95,000
Canada	200	—	530,000
Chile	19,300	18,000	9,200,000
China	10,800	14,000	1,500,000
Portugal	900	900	60,000
Zimbabwe	1,200	1,200	220,000
Other countries ⁷	—	—	<u>2,100,000</u>
World total (rounded)	<u>⁸86,000</u>	<u>⁸82,000</u>	<u>21,000,000</u>

A LCO – hoz szükséges kobalt mennyiségét és elhelyezkedését mutatja az alábbi táblázat a USGS adatai alapján. Gazdaságosan kitermelhető mennyiség a Földön 7,1 millió tonna. Szintén Ausztráliában található nagy mennyiségben, ezen felül a Kongói Demokratikus Köztársaságban és Oroszországban. (U. S. Geological Survey, Cobalt, 2021)

3. táblázat: Kobalt összesített mennyisége (t) és főbb előfordulási helyei

	Mine production		Reserves ⁸
	2019	2020 ^e	
United States	500	600	53,000
Australia	5,740	5,700	⁹ 1,400,000
Canada	3,340	3,200	220,000
China	2,500	2,300	80,000
Congo (Kinshasa)	100,000	95,000	3,600,000
Cuba	3,800	3,600	500,000
Madagascar	3,400	700	100,000
Morocco	2,300	1,900	14,000
Papua New Guinea	2,910	2,800	51,000
Philippines	5,100	4,700	260,000
Russia	6,300	6,300	250,000
South Africa	2,100	1,800	40,000
Other countries	<u>6,320</u>	<u>6,400</u>	<u>560,000</u>
World total (rounded)	<u>144,000</u>	<u>140,000</u>	<u>7,100,000</u>

Alább a USGS adatai láthatók táblázatosan a Földön található nátrium mennyiségére és elhelyezkedésére vonatkozóan. Ebben a táblázatban található adatokat 1000 tonnával kell beszorozni. A táblázatban található számok az ásványokban, kőzetekben található nátrium mennyiségét adják meg, melyen felül még a sós vizekből (óceánok, tengerek vize stb.) is kinyerhető nátrium. Elhelyezkedés alapján szinte bárhol található, USA területén pedig nagy mennyiségben (23 milliárd tonna).

4. táblázat: Nátrium összesített mennyisége (1000 t) és főbb előfordulási helyei

	Mine production		Reserves ^{5, 6}
	2019	2020 ^e	
Natural:			
United States	11,700	9,700	⁷ 23,000,000
Botswana	290	250	400,000
Ethiopia	18	20	400,000
Kenya	330	300	7,000
Turkey	3,500	3,400	1,650,000
Other countries	NA	NA	280,000
World total, natural (rounded)	15,800	14,000	26,000,000
World total, synthetic (rounded)	41,000	38,000	XX
World total (rounded)	56,800	52,000	XX

3.4. Milyen típusú felhasználásra alkalmas a nátrium szilárd-akkumulátor?

Szakirodalom alapján jelenleg a szilárd-akkumulátorok felhasználása főleg az immobilis energiatárolást jelenti. A diplomamunka megírásának idején még nincs általános szabvány, mely alapján a különböző méretű és összetételű akkumulátorokat lehet gyártani. A szilárd-akkumulátor szilárd halmazállapotúak, ezért nagyításuk, kicsinyítésük, formálásuk nehezebb, mint a folyékony elektrolitoké, amelyek halmazállapotból adódóan felveszik a tároló formáját. (Wang, és mtsai., 2020)

Ebből kifolyólag valószínűleg nagyobb, robusztusabb szerkezeteket, elemeket, akkumulátorokat gyártanak majd, mely megfelelő lenne a megújuló energiák által termelt energia, elektromos áram tárolására. A megújulók (napenergia, szélenergia, vízenergia) által termelt energia nem mindig akkor termelődik, amikor felhasználásra kerülnek. Ha ipari mennyiségben tudna az emberiség energiát tárolni, abban az esetben a nem megújulók (fosszilis tüzelők, fa, szemét égetése) szerepe csökkenne vagy meg is szűnne.

Mobil eszközökben felhasználása (mobiltelefon, kézi műszerek stb.) kevésbé valószínű. (Wang, és mtsai., 2020) (Wang, és mtsai., 2019) (Palomares, és mtsai., 2012)

Az 5. táblázatban látható egy összehasonlítás a nátrium és a lítium karakterisztikájára, különböző tulajdonságaikra vonatkozóan. Látható, hogy a nátrium olcsóbb, viszont a standard hidrogén elektródhoz képest a feszültség kisebb, mint a lítiumé (-2,7V és -3,0V). Az elektromos kapacitás-sűrűség is kisebb. E tulajdonság miatt valószínűbb a helyhez kötött energiatárolás, mint felhasználási mód. (Palomares, és mtsai., 2012)

5. táblázat: Nátrium és lítium fő tulajdonságainak összehasonlítása

Jellemzők	Na	Li
Ár kg-onként (karbonátok esetén)	0.07 - 0.37 €	4.11-4.49 €
Kapacitás-sűrűség	1.16 Ah/g	3.86 Ah/g
Standard elektródpotenciál	- 2.7 V	-3.0 V
Ion átmérő	0.98 Å	0.69 Å

Olvadáspont	97.7 °C	180.5 °C
-------------	---------	----------

3.5. Szilárd elektrolit alkalmazásának előnyei

3.5.1. Tárolható energia mennyisége

Az elméleti specifikus kapacitás alapján a nátriumban tárolható energia mennyisége 1166 mAh/g. A 18650 típusú Li cellák alapján a tárolandó energia mennyiségének 1500-3500 mAh-nak kell lennie, melyhez 1,286 – 3,002 gramm nátrium szükséges. A Li cellák tömege 40-50 gramm, ez az SSE-k segítségével lehetséges. (Ma & Tietz , 2020)

A nátrium standard potenciálja -2,71 V a hidrogénhez képest. Ez az érték a legalacsonyabbak között van (a Li értéke -3,03 V), tehát a nátrium más, pozitívabb standard potenciálú anyagoknak könnyedén leadja elektronjait (az elektronok/töltések egyirányú mozgása egyenlő az elektromos árammal).

3.5.2. Stabilitás

Elektrokémiai szempontból bevezetendő az „elektrokémiai ablak” kifejezés, amely megadja, hogy mely 2 feszültség között nem történik sem oxidáció, sem redukció. A szakirodalomban megjegyzik, hogy az SSB-ket lehet az elektrokémiai ablakon kívül is használni, mert a dekompozíció (redoxi reakciók) lassú. Minél szélesebb tartományban található meg az ablak, annál több anyagot választhatunk dópolásra, cserére. NASICON anyagok esetén ez az ablak szobahőmérsékleten 1,1 – 3,6 V.

Levegőn a NASICON anyagok felületén kialakul egy réteg, mely blokkolja, lassítja az elektromos áram vezetését, de a kutatások alapján arra következtetnek, hogy ez kizárólag a NASICON felületén van, a rácsban nem. Ennek oka lehet, ha többlet nátrium található az anyagban, mely átalakul Na_3PO_4 vegyületté.

Hőmérsékleti stabilitás tekintetében a Na – NASICON anyagok 1000 Celsius-fok felett is stabilak (az előállításuk során 1000-1500 Celsius-fokon kalcinálunk, szinterelünk) míg a folyékony elektrolitok esetében 100 Celsius-fok felett már sérülések keletkeznek, hőmegfűtés következhet be (amely balesetveszélyes, gyulladásig, robbanásig fajulhat). Ám az LBE (liquid battery electrolyte) anyagok alacsonyabb hőmérsékleten is működnek a kisebb aktivációs energia miatt, míg az SSE-k vezetőképessége 1-2 nagyságrendet esik a szobahőmérsékletű vezetőképességhez képest.

Mechanikai stabilitás szempontjából folyékony elektrolitnál nem magának az elektrolitnak az ütésekkel, mozgatással, sérüléssel szembeni ellenállását vesszük figyelembe, hanem a tokét, melyben az elektrolit és elektródák találhatóak (amely Li – akkumulátorok esetében legtöbbször alumínium). Az SSE anyagoknál még nincs elterjedt mód, ami szerint gyártják őket, így a tok anyagát sem tudjuk. De a mechanikai stabilitás az immobilis energiatárolásnál nem szükséges, hogy kitűnő legyen, a célnak megfelelő stabilitás elérhető már az SSE anyaggal is. (Ma & Tietz , 2020)

3.5.3. Fém-nátriummal kompatibilitás

A legmegfelelőbb teszt erre a Na/SSE/Na szimmetrikus cellák vizsgálata. A kompatibilitás függ a két anyag reaktivitásától (mennyire reagálnak könnyen el egymással), amely az elektrokémiai stabilitástól függ. A fém Na és az SSE között kialakított passzív réteg/fázis a szakirodalom szerint megóvja az SSE-t a dekompozíciótól. Ennek következménye, hogy szélesebb tartományban van lehetőség az elem használatára (mind feszültség, ellenállás, leadott energia, stb tekintetében). Egyéb szempontok még többek között a felületi ellenállás, dendritesedés tolerancia.

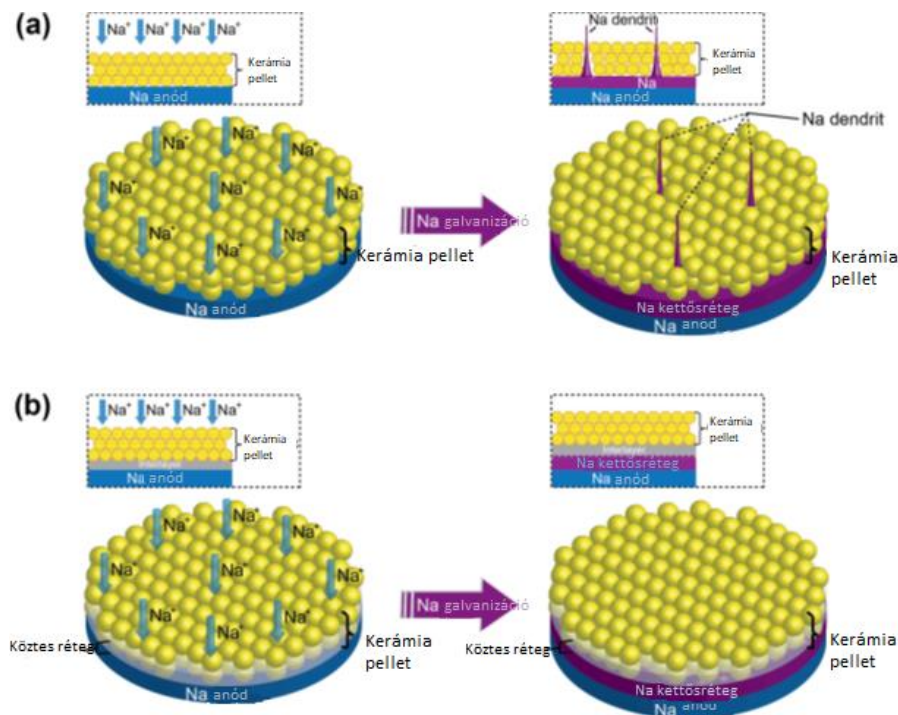
Az elvart kapacitás területre vonatkoztatva nagyobb vagy egyenlő 3 mAh/cm^2 , félcellára vonatkoztatva, energiasűrűség területre vonatkoztatva nagyobb vagy egyenlő 1 mA/cm^2 . 18650 típusú elemekben az elvart minimum a 6000 mAh/cm^2 , maximum $20 \Omega \text{ cm}^2$, és mindezt minimum 1000 ciklusig kell az akkumulátornak produkálnia. A diplomamunkámban tárgyalt NASICON anyagok felületi ellenállása 4 ohm/cm^2 környékén változtak a szakirodalom szerint, szobahőmérsékleten.

A másik fontos kérdés a kompatibilitás kérdésében a dendritesedés, mely már korábban említésre került a Li-akkumulátorok tekintetében is. Ma és Tietz szerint az akkumulátorokat végül a fém Na növekedése az SSE-n belül és azon keresztül, tettek használhatatlanná. A dendritek által okozott probléma az, hogy a két pólus (a katód és az anód) végül összeérhetnek, ezzel rövidzárlatot okozva. (Ma & Tietz, 2020)

3.6. Szilárd elektrolit alkalmazásának hátrányok

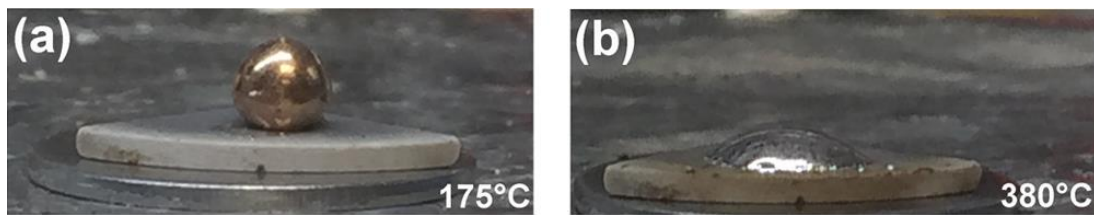
3.6.1. Nátrium dendritesedés

A szakirodalomban hibalehetőség a dendritesedés, a nátrium túlszerű növekedése, mely rövidzárlatot okozhat az elektrolitban, lásd 12. ábra. (Zhou, Li, Xin, & Goodenough, 2016)



12. ábra: Nátrium anódon dendrit kialakulása, annak megelőzésének egy lehetséges módja

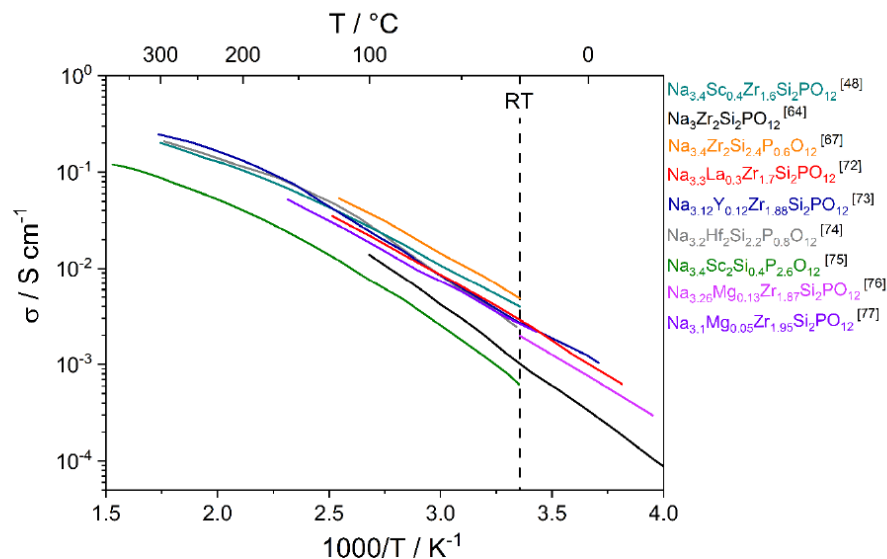
Zhou és munkatársai munkájuk során megfigyelték, hogy a rosszul nedvesedő felületen Na-cseppek keletkeznek. A jól nedvesedő kerámia esetén (ez alatt értendő, hogy a jobban nedvesedő NASICON felületén a nátrium kevésbé csepp alakú, nagyobb felületen terül el) egy Na-köztes réteg alakul ki, amely megvédi az anyagot a Na anód irányából képződő Na dendritek kialakulásától. Erre a problémára a megoldás a hőkezelésük volt. Ha az anyagot magasabb hőmérsékleten hőkezelték (380 °C 30 percen át), akkor egy fekete/fekete-barna réteg alakult ki (a 13. ábrán látható módon). Az így hőkezelt NASICON felületén kevésbé vagy alig alakult ki Na-csepp, 5 V alatt nem volt oxidáció, mely rontotta volna hőkezelt NASICON vezetőképességét, kapacitását és élettartamát. Ellenállása az eredeti 4000 ohm/cm²-ről 400 ohm/cm²-re csökkent, Na-dendrit nem keletkezett, vagy csak nagyon kis mértékben. (Zhou, Li, Xin, & Goodenough, 2016)



13. ábra: Nátrium és NASICON pellet felületi kölcsönhatása 175 és 380 Celsius fokon

3.6.2 Előállítás energiaigényessége

A NASICON anyagok előállítása költséges, köszönhetően főleg a magas hőmérsékleten történő előállításnak. Szinte minden NASICON anyagra igaz, hogy minél magasabb az előállítási hőmérséklet, annál jobb a vezetőképesség is. Olyan anyagok szükségesek, melyek képesek a 10⁻³ S/cm vezetőképességre szobahőmérsékleten. Ezen anyagok összefoglaló, nem kimerítő grafikonja látható a 14. ábrán. (Ma & Tietz , 2020)



14. ábra: A vezetőképesség hőmérséklet-függése különböző Zr-szubsztitúciók és Na-mennyiség alapján

A probléma ebben az esetben az, hogy nehéz vagy drága mérni az anyagok tulajdonságait 150-200 Celsius fok fölött, ezért nincs pontos információnk róla.

3.7. Szilárd elektrolitot alkalmazó akkumulátorok újrahasznosítása

A szilárd akkumulátorok esetében is fontos kérdés, hogy életciklusuk végén mi történik velük. Lehetőség szerint minél kevesebb legyen a valós hulladék, minél több legyen újrahasznosítva. Jelenleg kevés szakirodalom foglalkozik a témával. Darren H. S. Tan és munkatársai a Li / Li₆PS₆Cl / LiCoO₂ akkumulátor újrahasznosítását vizsgálták. A NASICON szilárd-elektrolitok esetében is az elv ugyanaz, amely 3 fő szempont szerint fogalmazható meg:

- minél kevesebb lépéssel legyen visszanyerhető az anyag, legyen megfelelő szeparáció a katód és az SSE között
- az alkalmazott anyagokban minél kevesebb toxikus, drága és illékony szerves anyag legyen
- a cella valamennyi alkotóját (katód, anód, elektrolit) tudjuk gazdaságosan visszanyerni

Az irodalmi adatoknak megfelelően a következő lépések alkalmazhatók az anyagok kinyerésére, SSE tisztítására:

- biztonságos módszer alkalmazása az akkumulátor szétszerelésére
- direkt oldódásos módszer alkalmazása
- szilárd-folyékony függőleges centrifugába (dekanterbe) helyezés
- a szilárd anyag direkt regenerációja a szilárd elektrolitból, hőkezeléssel
- a szilárd katód maradékból lítium direkt regenerációja
- az újrahasznosított, kinyert elektrolit és elektróda felhasználása

(Úgy vették, hogy az életciklus végén az anód elfogy) (Zhang, és mtsai., 2022) (Tan, és mtsai., 2020)

NASICON újrahasznosításról a diplomamunka írása idején még nem volt szakirodalmi cikk. A különbség a lítium-akkumulátorokhoz képest az, hogy az elektrolitot nem kell regenerálni, van lehetőség a közvetlen őrlésre, hőkezelésre.

4. Kísérleti rész

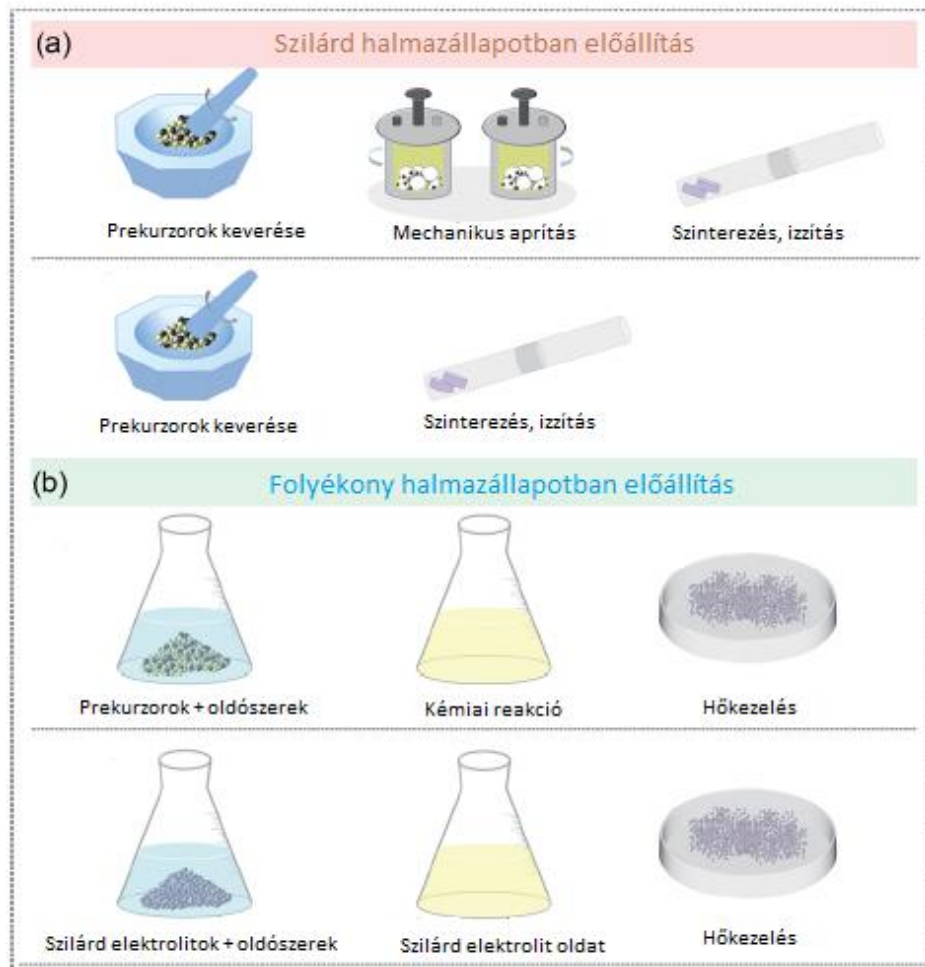
4.1. A szilárd elektrolitok általános előállítása

A két leggyakrabban alkalmazott módszer a szilárd halmazállapotú reakció és az oldat/folyékony halmazállapotú folyamatok.

Szilárd fázisú előállítások közül két változatot említünk meg. Az első módszer az anyagok keverése, golyósmalomban való őrlése, ezt követő kalcinálása, majd pelletté préselése és szinterezése. A második módszer során a golyósmalomban való őrlést kihagyjuk, a kézzel őrlés és keverés után a kalcinálás, pelletkészítés majd szinterezés következik. A szinterezés során alkalmazott hőmérséklet NASICON anyagok esetében magas, 800-1500 °C. Mind a szinterezés hőfoka, mind az őrlés, keverés hatással van a kristályrács kialakulására és a hiba megjelenésére, valamint azok minőségére és mennyiségére is, így az ionvezető-képességre is. A szilárd halmazállapotú reakciók viszonylag egyszerűek, a kapott anyag részecskemérete nagy (200-300 μm), a folyamat és a kapott anyag könnyen alakítható. A nagyobb méretű részecskék miatt az elektrolit és a katód anyagok érintkezése általában nem kielégítő, ezt javítani kell.

Folyékony halmazállapotú előállítás során is két lehetséges változat van, a folyékony fázis reakció és az oldódás. Az első módszernél az alapanyagokat (prekurzorokat) kémiai reakcióba vesszük, majd az oldószert hőkezeléssel elpárologtatjuk, így szilárd elektrolitot kapunk. A második módszernél a szilárd elektrolitot oldatba vesszük, majd szintén hőkezeléssel az oldószert elpárologtatjuk.

A két leggyakoribb előállítási módszert, illetve a hozzá tartozó folyamatokat a 15. ábra szemlélteti.



15. ábra: Szilárd elektrolit előállítási módszerek.

A NASICON esetén alkalmazott leggyakoribb előállítási módszerekről a következő táblázatban láthatunk egy összefoglaló leírást (6. táblázat).

6. táblázat NASICON elektrolitok leggyakoribb előállítási módszerei

Előállítás módja		Előnyök	Hátrányok
Szilárd fázisú reakció	Hagyományos	Egyszerű és könnyű előállítás	Magas hőmérsékletű szinterezés
		Olcsó alapanyagok	Nagy részecskeméret Inhomogenitás
	Mechanokémiai	Kontrollálható részecskeméret	Hosszú idejű aprítás Rosszul vezető réteg kialakulása
Szol-Gél	Metál-alkoxidok	Hidrolízis előtt már molekuláris szintű keveredés	

	Citrát gél (Pechini)	Megfelelő homogenitás	Komplex kémiai módszerek alkalmazandók
	Szilika-gél	Magas fokú tisztaság	Kémiaileg érzékeny reakciók
	Hidrotermális szintézis	Alacsony hőmérsékletű szinterezés	
		Lehetséges ipari alkalmazás	
Nem-hidrolitikus előállítás		Hidrolízis mértéke könnyen irányítható	Melléktermék keletkezés
		Illékony melléktermékek	Mérgező oldószerek
		Széles körből választható oldószerek	Állapotváltozókra érzékeny reakciók
Csapadékképződéses előállítás		Kémiai homogenitás	Utólagos mosás és szárítás szükséges
		Molekuláris szintű keveredés	
Égetés		Nano-por	Állapotváltozókra érzékeny reakciók
		Megfelelő homogenitás	Csak kis mennyiségek előállítására alkalmas

Naqash és munkatársai kutatásában úgy találták, hogy a hagyományos szilárd halmazállapotú reakció során előállított NASICON vezetőképessége $1,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm, szobahőmérsékleten. Szol-gél reakcióban előállított elektrolitnál ez az adat $6,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm szobahőmérsékleten, 0,11 S/cm 300 C-on. Csapadékképzéses reakció során előállított anyag vezetőképessége $9,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm. A legmagasabb vezetőképességű anyagot pedig szikra-plazma szinterezéssel állították elő ($1,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm). (Naqash, Ma, Tietz, & Guillon, 2017)

Mind a szilárd halmazállapotú, mind az oldatos módszerekben közös, hogy a NASICON anyagot minél kevesebb üveges és egyéb másodlagos fázis (monoklin ZrO_2) keletkezzen. Az üveges és másodlagos fázisok kialakulása mind a belső térbeli elrendezés, mind a felszínen található részecskék, kristályok méretét és elrendezését változtatja, melynek negatív hatásai vannak a vezetőképességre. (Rao, Bharathi, & Patro, 2021)

4.2. Munkám során alkalmazott anyagok és előállítási módszerek

A NASICON anyagokra, melyeket előállítottam kétféle előállítási módszert alkalmaztam, melyek kiindulási anyagaiban is különböznek. Az egyik a Na_3PO_4 (későbbiekben NASI-PO) típusú, a másik pedig a Na_2CO_3 (későbbiekben NASI_CO) típusú.

Felhasznált anyagok: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ (99,9% VWR - Avantor), ZrO_2 (99,978% paratronic) és SiO_2 (99,998% thermo scientific), Na_2CO_3 – vízmentes (99,9% VWR - Avantor), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (98+% Sigma-Aldrich), majd később a dópolásoknál TiO_2 (99,6% thermo-scientific) ZnO_2 (99,7% VWR – Avantor)

A munkám során használt műszerek, eszközök:

Retsch MM 400 rázó-golyós malom

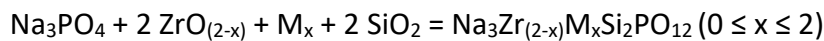
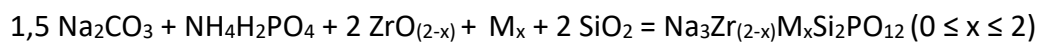
Specoc 25.011 hidraulikus prés

Ht – Industry magas hőmérsékletű kemence

Coors magas alumínium – oxid tartalmú olvasztótégely

4.3. Munkám során előállított NASICON minták

A következő 2 reakció alapján dolgoztam:



A mintaelőállítás az alábbi lépéseket foglalta magába:

Kiindulási anyagokat sztöchiometrikus arányban bemértem, $m_{\text{összes}} = 7\text{g}$

Golyós malomban őrltem 90 percen át 10/s frekvencián

500 C fokos hőkezelést végeztem 8 órán át

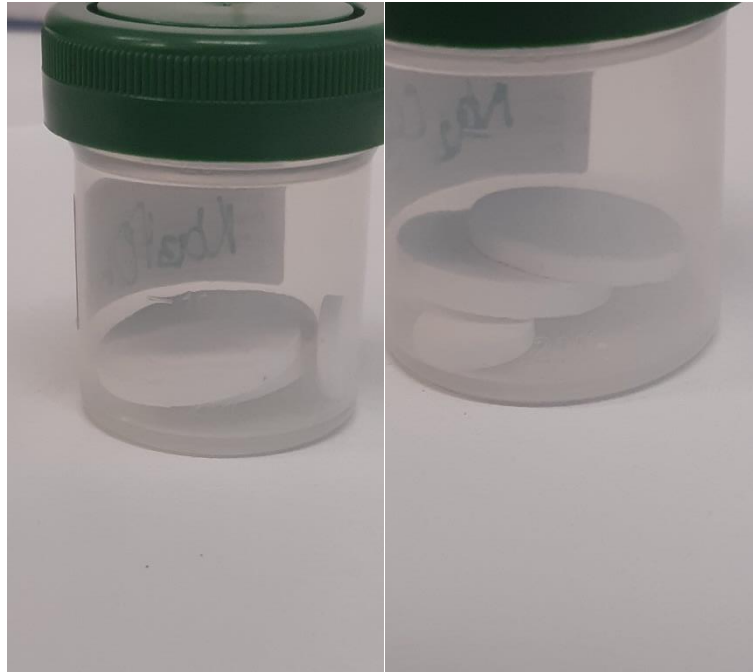
Pelletet készítettem, a 20 mm átmérőjű pelletekre 10 tonna, a 10 mm átmérőjű pelletekre 5 tonna nyomást helyeztem, minimum 5 percig

Golyós malomban újra megőröltem (90 percig, 15/s frekvencián)

Újra pelletet készítettem, a 20 mm átmérőjű pelletekre 10 tonna, a 10 mm átmérőjű pelletekre 5 tonna nyomást helyeztem, minimum 5 percig

1100 C fokos hőkezelést végeztem 8 órán át.

A hőkezelést követően a pelletek stabilak, nem higroszkóposak, a tégléből könnyen eltávolítható (lásd 16. ábra). Ebből arra következtettünk, hogy ez az előállítási módszer megfelelő alap a későbbi munkához.

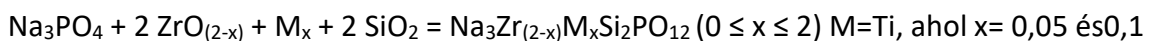


16. ábra (bal) Na_3PO_4 (foszfát-alapú) és 16. ábra (jobb) Na_2CO_3 (karbonát-alapú) NASICON pelletek

4.4. Munkám során előállított dópolt NASICON minták

4.4.1. Titán - dópolás

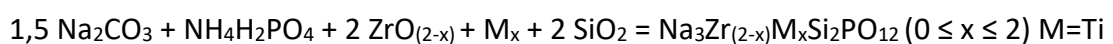
Az első elem mellyel dópoltam (a Zr helyére egyéb fém kerül) a Ti volt, melyet TiO_2 formájában adtam hozzá.



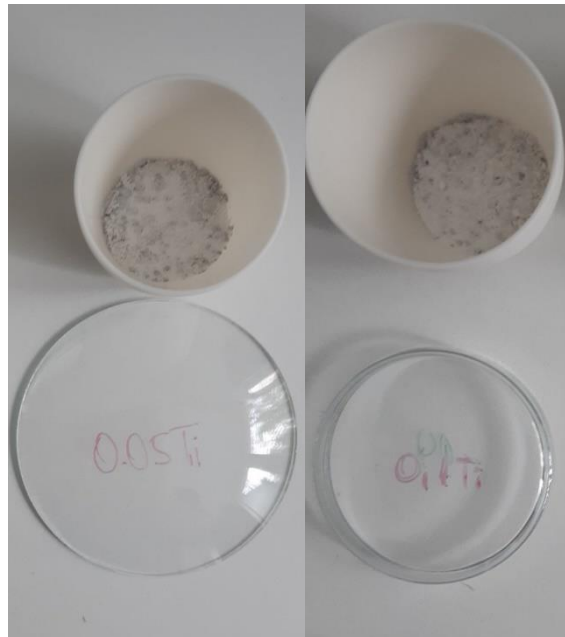
Az előállítás lépései:

- Kiindulási anyagokat sztöchiometrikus arányban bemértem, $m_{\text{összes}} = 7 \text{ g}$
- Golyós malomban őrltem 90 percen át 10/s frekvencián
- 500 C fokos hőkezelést végeztem 8 órán át
- Pelletet készítettem, a 20 mm átmérőjű pelletekre 10 tonna, a 10 mm átmérőjű pelletekre 5 tonna nyomást helyeztem, minimum 5 percig
- Golyós malomban újra megőröltem (90 percig, 15/s frekvencián)
- Újra pelletet készítettem, a 20 mm átmérőjű pelletekre 10 tonna, a 10 mm átmérőjű pelletekre 5 tonna nyomást helyeztem, minimum 5 percig
- 1100 C fokos hőkezelést végeztem 8 órán át.

Mind a 0,05 Ti és 0,1 Ti dópolás esetén az 500 C fokos hőkezelést követően alumínium-oxid tégelyből az anyagot nehezen tudtam kivenni.



ahol $x = 0,05$ és $0,1$. Az első őrlés után az anyagnak jellegzetes ammónia szaga volt. A foszfát-típusú előállításához hasonlóan a tégelyből az 500 C fokos hőkezelés után az anyagot a tégelyből nehézkesen lehetett kivenni (17. ábra). Mindkét esetben a pelleten repedések keletkeztek, az 1100 C fokos hőkezelés után pedig eltörték (18. ábra).



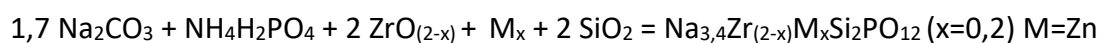
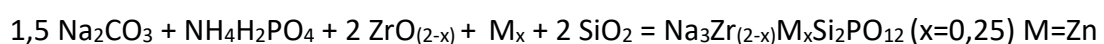
17. ábra $0,05$ mólos (bal) és $0,1$ mólos (jobb) titán-dóolt NASICON minták, pellet préselés és szinterezés előtt



18. ábra $0,05$ mólos (bal) és $0,1$ mólos (jobb) titán dóolt NASICON minták szinterezés után

4.4.2. Cink - dópolás

Második elemmel, amellyel dóoltam az a ZnO volt, és ebben az esetben csak a Na_2CO_3 alapú mintán végeztem dópolást, a következő reakciók alapján:



Az előállítás lépései:

- Kiindulási anyagokat sztöchiometrikus arányban bemértem, $m_{\text{összes}} = 7 \text{ g}$
- Golyós malomban őrltem 90 percen át 10/s frekvencián
- 700 C fokos hőkezelést végeztem 8 órán át
- Pelletet készítettem, a 20 mm átmérőjű pelletekre 10 tonna, a 10 mm átmérőjű pelletekre 5 tonna nyomást helyeztem, minimum 5 percig
- Golyós malomban újra megőröltem (90 percig, 15/s frekvencián)
- Újra pelletet készítettem, a 20 mm átmérőjű pelletekre 10 tonna, a 10 mm átmérőjű pelletekre 5 tonna nyomást helyeztem, minimum 5 percig
- 1100 C fokos hőkezelést végeztem 8 órán át.

Mind a $x=0,2$ és $0,25$ dópolás esetén az anyagokat az 500 C fokos hőkezelést követően az alumínium tégelyekből könnyedén ki lehetett venni. A második 1100 C fokos hőkezelés után a 10 mm átmérőjű pelleteket nehéz volt a tégelyből kivenni.

4.5 Előállított minták összesítése

Munkám során a 2 reakcióegyenlet alapján előállítottam nem dópolt mintákat (NASI-PO és NASI-CO). A NASI-PO mintákban az előállítás során a Zr anyagmennyiségét annyival csökkentettem, ahány mól Ti-t használtam fel a dópoláshoz. NASI-CO minták Zn dópolása során a Zr mólszáma annyival csökkent, mint a hozzáadott Zn anyagmennyisége, kiegészítve a Na anyagmennyiségével. A többlet Na-ra a töltéskülönbség kiegyenlítése miatt volt szükség. A kész minták, melyeken különböző méréseket végeztünk, az 7. táblázat foglalja magába. A mintákat 10mm és 20mm átmérőjű pelletekre préseltük.

7. táblázat Előállított NASICON minták, 10 és 20 mm átmérőjű pelletek darabszámával

Sorszám	Név	Összetétel	minta (db) d=10mm	minta (db) d=20mm
1	NaSi-PO	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	3	4
1.1	NaSi-PO-0,1Ti	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	2	3
1.2	NaSi-PO-0,025Ti	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1,975}\text{Ti}_{0,025}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1	1
1.3	NaSi-PO-0,05Ti	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1,95}\text{Ti}_{0,05}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1	-
2	NaSi-CO	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	2	-
2.1	NaSi-CO-0,1Ti	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	-	3
2.2	NaSi-CO-0,2Zn	$\text{Na}_3,4\text{Zr}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	2	4
2.3	NaSi-CO-0,25Zn	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	2	3

5. Az előállított NASICON minták jellemzése

5.1. Sűrűségmérés

A sűrűségmérés elve a kiszorított közeg (inert gáz vagy inert folyadék) elvén alapul. A minták elvi térfogatát egy térfogat számítással megkapjuk, de ebbe nincs beleszámítva a mintán belüli üres térrészek térfogata. E különbség maga a porozitás.

Mérésünk során AccuPyc II 1340 típusú He piknométerrel dolgoztunk. A mérés során egy hermetikusan lezárható térbe helyezük a mintát, majd inert gázzal (héliummal) feltöltjük azt. A hélium kitölti a lyukakat az anyagban, ebből számítható ki a valódi térfogat. A geometriai térfogatot egy henger térfogatának vesszük. A mért térfogat képlete:

$$\text{mért térfogat} = \text{geometriai térfogat} - \sum \text{pelleten belüli lyukak térfogata} \quad (4)$$

A mért térfogatból és a geometriai térfogatból megkaphatjuk a porozitást, a következő képlet alapján:

$$\text{porozitás} = \frac{\text{geometriai térfogat} - \text{mért térfogat}}{\text{mért térfogat}} \times 100\% \quad (5)$$

A porozitás egy százalékos érték, mely megadja, hogy az anyagunk mekkora része üres térrész (lyuk).

5.2. Röntgendiffrakció

A röntgendiffrakció (XRD) az anyagvizsgálat egyik legalapvetőbb módszere. A mérés során a röntgensugarak a kristályokon áthaladva diffrakciót szenvednek. E sugarak az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba. A röntgen-fotonok az elektronokkal ütköznek, eredeti irányukhoz képest eltérülnek. Az elektronfelhő másodlagos sugárforrásként viselkedik, a fotonokat a tér minden irányába szórja. Ha a röntgensugarak energiájukból nem veszítenek, rugalmas szóródásról beszélünk, ha veszítenek, rugalmatlan szórásról. A veszített energiát az elektron veszi fel, ez a Compton-szórás. A rugalmas, Thompson-féle szórást használjuk fel röntgen-diffrakciós mérések során. Az egymással kapcsolatba kerülő hullámok interferenciát hoznak létre, mely során a hullámok erősíthetik vagy kioltják egymást. (Kálmán & Tóth, 2005) (Galbács, Illisz, Felinger, & Csóka, 2013)

Szabályos kristályok vizsgálatánál az erősítést csak kitüntetett irányokban tapasztalunk, egyébként a hullámok kioltják egymást. Az erősítés geometriai feltételét a Bragg-egyenlet adja meg.

$$\Delta s = m\lambda = 2d \sin\theta \quad (6)$$

Az egyenlet megadja az összefüggést a hullámhossz (λ), a rácsállandó (rácscok közti távolság, d) és a diffrakciós szög (θ) között. Az egyenletben az „ m ” a diffrakció rendjét jelöli, a „ Δs ” pedig az úthossz változását. A kristályra bocsátott röntgensugárzás a visszaverődés szabályai szerint visszaverődik az atomok által alkotott rácscsíkokról. A szomszédos, párhuzamos rácscsíkokról visszavert hullámok között útkülönbség jön létre, ez a „ Δs ”. A hullámok akkor erősítik egymást, ha $\Delta s = n\lambda$, ahol n egy egész szám. (Galbács, Ilisz, Felinger, & Csóka, 2013)

A mintákat egy Göbel tükörrel felszerelt Bruker AXS D8 Discover típusú berendezésben mértük. A szcintillációs detektor Cu $K\alpha$ sugárforrást ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) használt. A röntgensugár mérete $1 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, a 2θ lépésköz nagysága 0.02° , a 2θ értéke $10-60^\circ$ és 33 az idő $0,3^\circ \text{perc}$. A méréseket a Diffrac.EVA programmal végeztük, a kiértékeléshez az ICDD PDF adatbázist használtam.

5.3. Röntgenfluoreszcens spektrometria

A röntgenfluoreszcencia spektroszkópiás mérések (angolul X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) során a szilárd minta atomjait folytonos spektrumú röntgen fotonok segítségével ionizáljuk. Ekkor egy elektron elhagyja az atomot, melynek mozgási (kinetikus) energiája a foton és az elektron kötése energiájának különbsége. A kilépő elektron helyén vakancia (elektronnal be nem töltött elektronpálya) keletkezik, mely az atomot instabillá teheti. Külső elektronpályáról, kisebb kötési energiával rendelkező elektron tölti be a vakanciát, a két pálya közti kötése energia különbség pedig távozik röntgen sugárzás formájában, melyet karakterisztikus röntgensugárzásnak nevezünk. E folyamat során a vakancia nem szűnik meg, hanem a külsőbb elektronhéjak irányába vándorol, kaszkád-szerűen további elektronátmenetek, keletkeznek, amíg a vakancia a legkülső elektronhéjig (vegyértékhej) ér. XRF mérés során Auger-effektus is bekövetkezhet, mely során egy elektron kilépése egy másik elektron kilépését vonja maga után, melyet az XRF nem tud mérni.

Az XRF spektrométerek a röntgensugárzást mérik, a kaszkád-vonalak energiáját (csúcsait) és intenzitását rögzítik. Az IUPAC nomenklatúra (nevezéktan) alapján az XRF spektrumok csúcsait az elektronátmenet kiindulási és végállapotbeli elektronhéj alapján jelöljük. Ha a „K héjon keletkezett vakanciát az L héj harmadik energiaszintjének megfelelő ($j=3/2$) elektron tölti be, akkor a keletkező röntgen spektrumvonal jele KL_3 .”

Az XRF mérések előnye, hogy roncsolásmentes, mennyiségi és minőségi elemzésre is használható. Hátránya, hogy Na-nál kisebb rendszámú atomokat nem tudunk mérni. Minél kisebb a rendszám, annál nagyobb az Auger-effektus esélye.

Elemanalízis során a röntgengerjesztés után kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás hullámhosszának vagy energiájának mérésével a mintát alkotó elemek rendszámára következtethetünk. A Moseley-törvény adja meg az összefüggést a sugárzás energiája és az atom rendszáma között:

$$E_k = \frac{3}{4} R h c (Z - \sigma)^2 \quad (7)$$

E_k a Z rendszámú elem K vonalának energiája, R a Rydberg-állandó, c a fénysebesség (300000km/s), h a Planck-állandó ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J*s) és σ egy állandó szám.

A detektálás módja lehet az energia-, vagy a hullámhosszmérés, így két mérés technika alakult ki, a hullámhosszdiszperzív és az energiadiszperzív. Ha a fotonenergiát (E) keV-ban, a hullámhosszt (λ) Angströmben mérjük, a kettő szorzata mindig 12,398. Munkám során energiadiszperzív mérés technikájú (ED-XRF) mérőműszert használtunk.

5.4. Neutrodiffrakció

A neutrodiffrakció egy roncsolásmentes mérési módszer, kristályos anyagok, fémek atomi-, és mágneses-struktúra meghatározásához. A neutronok, habár töltéssel nem rendelkeznek, spin-, és mágneses tulajdonságokkal igen. Jelen neutrodiffrakciós mérések esetén termikus neutronokkal dolgozunk, ahol a neutronok hullámhossza közel azonos nagyságrendű a minta rácstávolságaival ($\sim \text{Å}$). A neutron az atom magjaival lép kölcsönhatásba, információt kapunk a tömbi fázisról. A neutron-diffrakciós méréseket a budapesti 10 MW-s Kutatóreaktornál működő PSD neutrodiffraktométeren végeztük. Valamennyi minta-pelletet szobahőmérsékleten mértük, állandó hullámhossz (1.069 Å) tartományon. A mérési szög tartomány $2\theta=8-115^\circ$, szórási tartomány: $Q=0.45-10 \text{ Å}^{-1}$.

5.5. Pásztázó elektronmikroszkóp

A pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscopy, SEM) az elektron-anyag kölcsönhatások segítségével ad nekünk képet a mintáról. A szekunder elektronok keletkezése, az elektronok visszaszóródása (backscattering) és a karakterisztikus röntgen fotonok keletkezése azok a kölcsönhatások, melyeket a SEM technológia használ, mérni tud. A felszínhez legközelebb eső 1-2 nm mély régióból az elektronnyaláb hatására Auger-elektronok keletkeznek, melyek röntgensugárzás nélkül relaxálódnak.

E mélység alatt, a felület 5-50nm mély rétegéből a K-héjról származó szekunder (másodlagos) elektronok lépnek ki, melyek energiája 50eV-nál kisebb, detektálásukhoz Everhart-Thornley (E-T) detektort használunk. A másodlagos elektronok használatával nyert kép a legjobb felbontású SEM kép, mivel a felszínhez közel helyezkedik el az elektronok forrása. A másodlagos elektronok száma nem függ az összetételtől, kémiai analízisre nem alkalmazható.

A mintában 50nm-nél mélyebben elhelyezkedő rétegeiből a visszaszórt (back-scattered) elektronok adnak nekünk. Az elektronok ebben az esetben a mintával rugalmatlanul ütköznek, majd visszaszóródnak. A sematikus ábrán látható módon, a minta felett körben elhelyezett detektorral mérjük a visszaszóródott elektronok mennyiségét. A visszaszórt elektronok egy lényeges tulajdonsága, hogy intenzitásuk a rendszámtól függ, van lehetőség a kémiai összetétel analizálására is. A nagyobb tömegszámú elemek erősebben szórják vissza az elektronokat, a képen a kis rendszámú elemek színéhez képest sötétebbek.

SEM méréseink során a mikroszkóphoz tartozó EDS-sel (Energy Dispersive Spectroscopy) további kémiai összetétel vizsgálatokat is tudtunk végezni. Az EDS rendszer a korábban bemutatott XRF és XRD mérésekhez hasonlóan karakterisztikus-röntgensugárzás segítségével adja meg a minta kémiai összetételét. Az EDS 0,5-10 μm mélységben gerjeszti az atomokat, a

sugárzás energiáját méri. A különbség az XRF és XRD mérésekhez képest, hogy az EDS esetében a beérkező sugárzás nem röntgen-sugárzás, hanem elektronok segítségével gerjesztünk.

A mérés során egy elektronágyúból kiinduló elektronnyaláb segítségével történik a képalkotás. A mérések során 2-30 keV energiájú nyalábot használtunk, a méréstől függően. EDS mérések során 30 keV, egyébként 2 keV. Az elektronnyalábot elektromágneses lencsével fókuszáljuk, a pásztázó tekercsek segítségével pedig a nyaláb sorról-sorra végig pásztázza a minta felületét (innen a „pásztázó” elektronmikroszkóp” elnevezés). A nyaláb a mintát elérve a korábban bemutatott elektron-anyag kölcsönhatásokat szenved, a detektorok a 30. ábrán látható módon helyezkednek el.

A mérések során elektromosan vezető mintára van szükség, egyébként töltés halmozódik fel a mintában. Ez a felhalmozódott töltés torzítja a képet, különösen a szekunder elektronok által kialakítottat. A mintáink elektromosan vezetők, így elégséges volt a mintát egy vezető ragasztóval, pasztával rögzíteni.

5.6. Elektrokémiai Impedancia Spektroszkópia

Elektrokémiában két fő technológia létezik a minták mérésére, váltó- (Alternative Current, AC), és egyenáramú (Direct Current, DC) mérések. Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiát (továbbiakban EIS) a váltóáramú mérések közé sorolják. A mintákat két indifferens elektród között mérjük, ahol az áramforrás szinuszos váltóáramot közöl a mintával, melyből egy szinuszos válaszjel érkezik.

A beérkező áram képlettel megadva:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (8)$$

A műszerbe visszaérkező áram képlete pedig:

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad (9)$$

Melynél a „ φ ” a fáziseltolódás.

Az impedanciát pedig $E(\omega)$ és $i(\omega)$ -ból kapjuk

$$Z = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (10)$$

Ezt az impedanciát (ellenállást) mérjük EIS mérés során.

6. Az előállított NASICON minták szerkezetvizsgálati eredményei

6.1. Sűrűség mérési eredmények

A sűrűségmérést hélium gázzal működő AccuPyc műszerrel végeztük. A mérés során a mintáink térfogatát először tolómérő segítségével geometriai alapon kiszámítottuk a henger térfogata alapján. A porozitást a számított és a mért sűrűségből számítottuk ki, e képlet alapján:

$$\frac{\text{geometriai térfogat} - \text{mért térfogat}}{\text{mért térfogat}} \times 100\% \quad (11)$$

8. táblázat, NASICON minták térfogat-, és sűrűségmérés, porozitás értékei

sorszám	Név	összetétel	Mért átmérő (mm)	Mért Magasság (mm)	Tömeg (g)	Sűrűség (g/cm ³)	Geometriai térfogat (mm ³)	Mért Térfogat (cm ³)	Mért sűrűség (g/cm ³)	Porozitás (%)
1 (1)	NaSi-PO	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	10	2,13	0,459	2,743741554	167,2898088	0,1384	3,3169	17,26931784
1 (I)	NaSi-PO	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	10	2,43	0,384	2,012032861	190,8517537	0,1193	3,218	37,49074992
1.1 (I)	NaSi-PO-0,1Ti	Na ₃ Zr _{1,9} Ti _{0,1} Si ₂ PO ₁₂	10	1,71	0,388	2,888987973	134,3030859	0,1315	2,9512	2,087134425
2 (I)	NaSi-CO	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	10	2,06	0,456	2,818433167	161,7920217	0,1469	3,1046	9,204422757
2.2 (I)	NaSi-CO-0,2Zn	Na ₃ Zr _{1,8} Zn _{0,2} Si ₂ PO ₁₂	10	2,31	0,481	2,65120442	181,4269757	0,167	2,8803	7,951946333
2.3 (I)	NaSi-CO-0,25Zn	Na ₃ Zr _{1,75} Zn _{0,25} Si ₂ PO ₁₂	10	2,73	0,579	2,700387166	214,4136986	0,1815	3,1897	15,35055774

Az irodalmi adat a NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) minták sűrűségére 3,27 g/cm³, porozításra nem találtunk irodalmi adatot. (Jalalian-Khakshour, és mtsai., 2019)

Megfelelő vezetőképességű NASICON-nak számít az, melynek porozitása kicsi (maximum 3-5%), sűrűsége nagy (3g/cm³ feletti). Az általunk mért minták közül a sűrűség alapján a Zn-

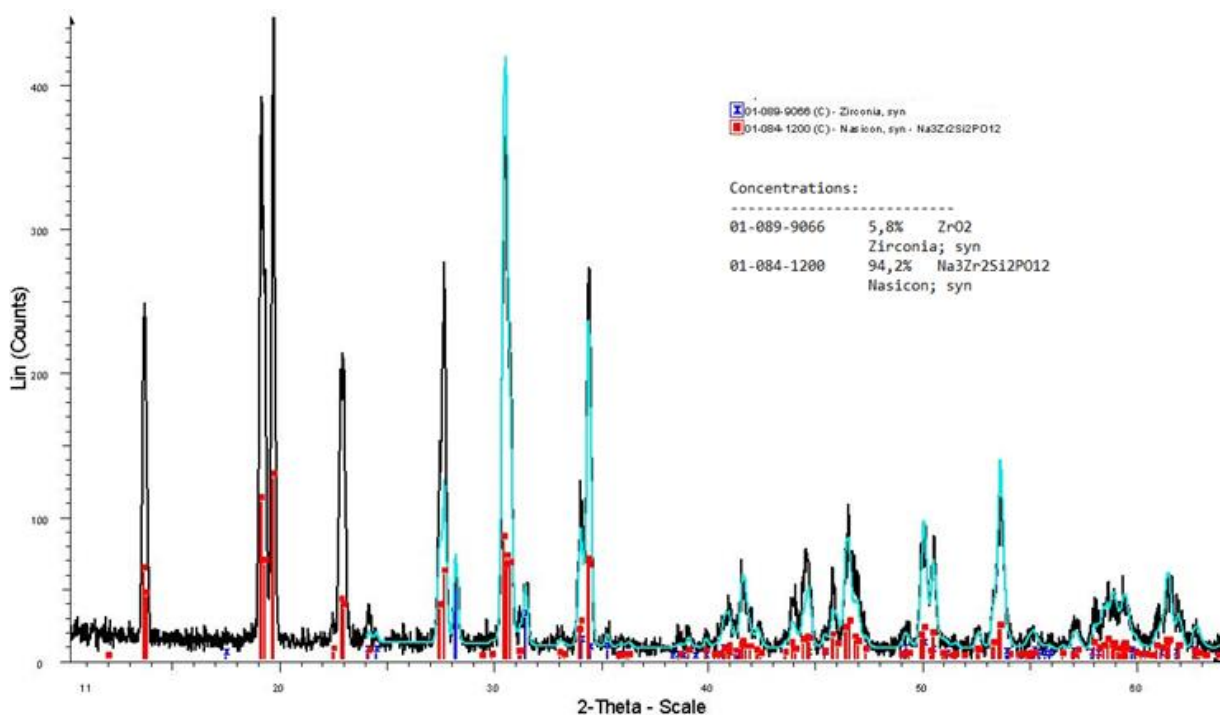
dópolt 2.3 (I), és a nem-dópolt 1(1), 1(I) sorszámú NASI-PO anyagok voltak megfelelőek, míg porozitás alapján a Ti-dópolt, 1.1(I) sorszámú NaSi-PO-0,1Ti nevű minta. A porozitás alapján a NASI-PO minták közül egyik sem felel meg az elvárásainknak, a NaSi-CO-0,25Zn sem.

6.2. A röntgendiffrakciós mérés során kapott eredmények

Az XRD mérések elvégzéséhez vékony, sima felületű mintákra volt szükség. Az előállított minták nem higroszkóposak.

XRD mérés során a mérőműszer a monoklin ZrO_2 (ICCD PDF 01-089-9066 referencia) és a monoklin nem-dópolt NASICON (ICCD PDF 01-084-1200 referencia) fázisokat azonosította be. Az elvárható arány minimum 90% monoklin-NASICON fázis.

6.2.1. NASI-PO XRD mérési eredmények



19. ábra: NASI-PO minta XRD mérés diffraktogramja

A mintában a fázisok aránya 94,2 % NASICON: 5,8 % ZrO₂, mely számunkra megfelelő. A kialakult fázisok az irodalmi adatokkal megegyező arányban azonosíthatók.

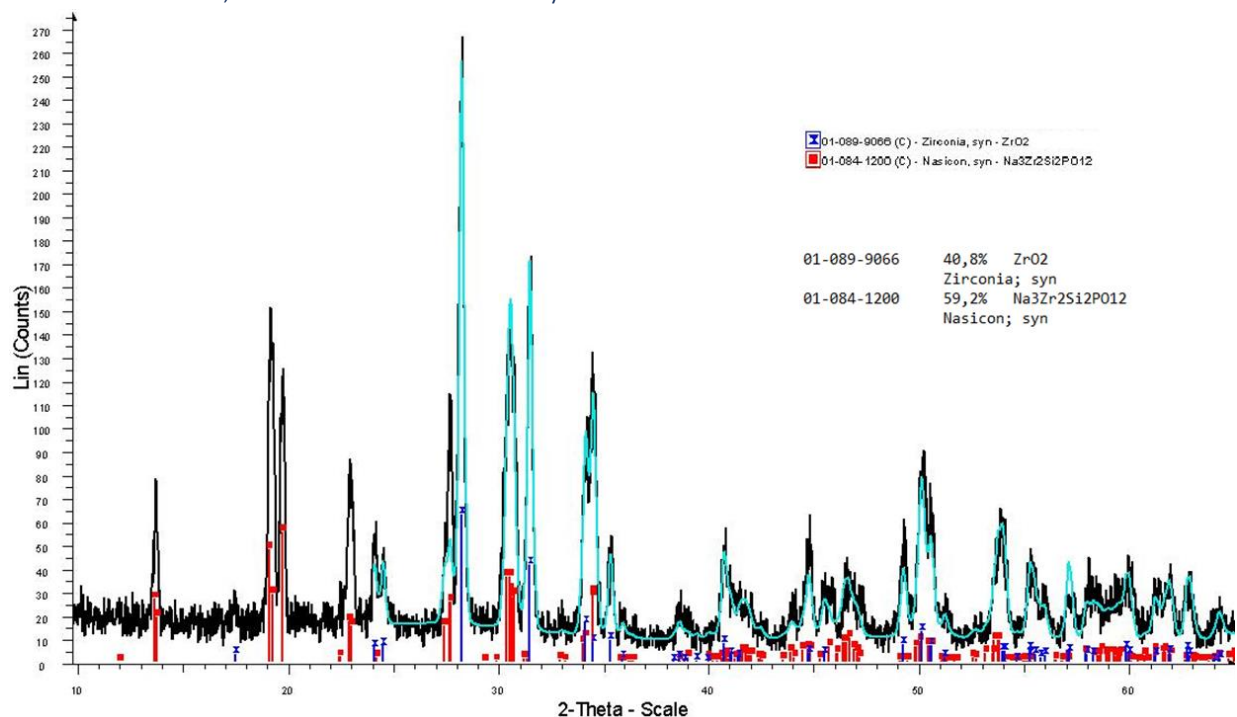
Concentrations:

01-089-9066	5,8%	ZrO2
		Zirconia; syn
01-084-1200	94,2%	Na3Zr2Si2P012
		Nasicon; syn

O	35,6%		
Na	12,2%	Na2O	16,5%
Si	10,0%	SiO2	21,3%
P	5,5%	P2O5	12,6%
Zr	36,7%	ZrO2	49,5%

20. ábra: NASI-PO minta XRD mérés eredményei, fázisok tekintetében

6.2.2. NASI-PO-0,1Ti XRD mérési eredmények



21. ábra: NASI-PO-0,1Ti minta XRD mérés diffraktogramja

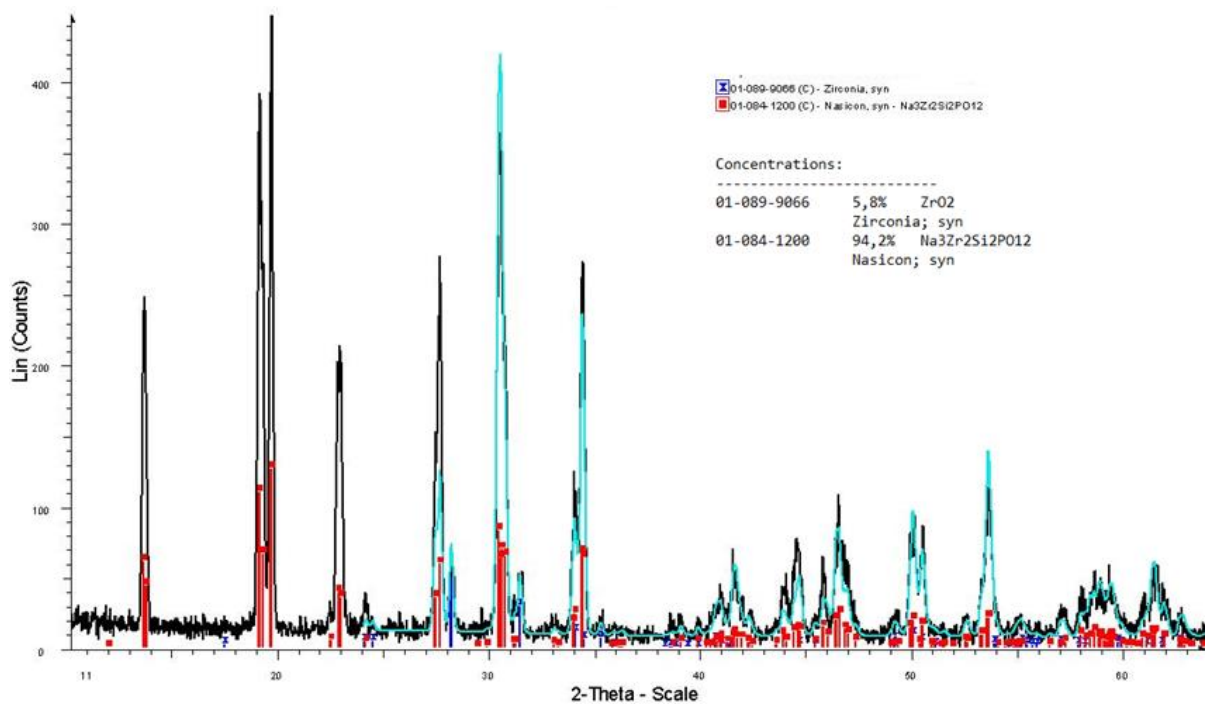
A NASICON fázis aránya a Ti-dópolt mintánkban 59,2 %, mely nem felel meg a minim 90%-os elvárásnak. Minél több a monoklin ZrO₂ az adott mintában, az anyag tömbi ellenállása annál nagyobb lesz: Nagyobb tömbi ellenállás esetén az ionvezető-képesség közelíti a 0 S/cm-t. A mérés során a mérőműszer a NASICON fázist (ICCD PDF 01-084-1200 referencia) azonosította be, a Ti-dópolt fázisra ICCD referenciát nem találtam.

Concentrations:

01-089-9066	40,8%	ZrO2	
		Zirconia; syn	
01-084-1200	59,2%	Na3Zr2Si2P012	
		Nasicon; syn	
O	32,0%		
Na	7,7%	Na2O	10,4%
Si	6,3%	SiO2	13,4%
P	3,5%	P2O5	7,9%
Zr	50,5%	ZrO2	68,3%

22. ábra: NASI-PO-0,1Ti minta XRD mérés eredményei, fázisok tekintetében

6.2.3. NASI-CO XRD mérési eredmények



23. ábra: NASI-CO minta XRD diffraktogramja

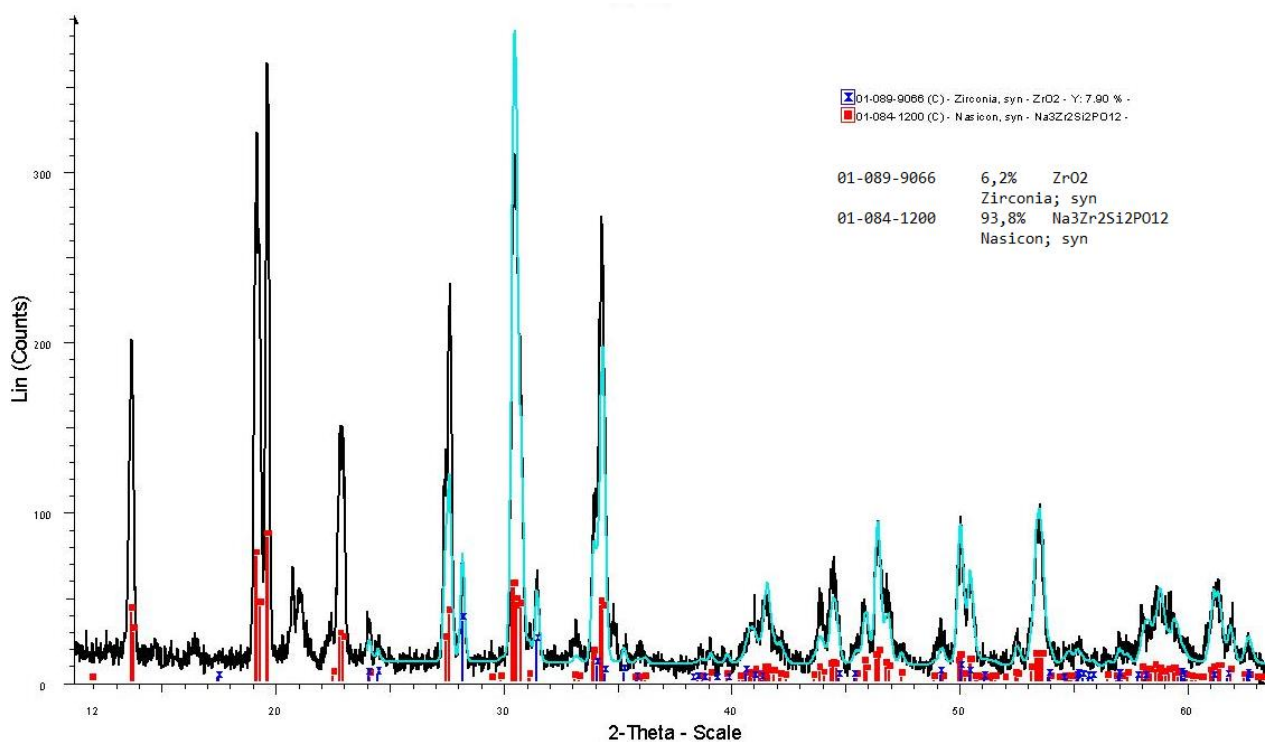
A NASICON fázis aránya e mintában 91,4%, mely a minimum elvárásnak megfelel, 2,8%-kal kisebb, mint a NASI-PO mintában. Az XRD adatok alapján a nem-dópoltt minták két változata (a foszfát-alapú és a karbonát-alapú reakciók során keletkezett) között a keletkezett fázisok arányában nincs számottevő különbség.

Concentrations:

01-089-9066	8,6%	ZrO2	
		Zirconia; syn	
01-084-1200	91,4%	Na3Zr2Si2P012	
		Nasicon; syn	
O	35,3%		
Na	11,9%	Na2O	16,0%
Si	9,7%	SiO2	20,7%
P	5,3%	P2O5	12,2%
Zr	37,8%	ZrO2	51,1%

24. ábra: NASI-CO minta XRD mérés eredményei, fázisok tekintetében

6.2.4. NASI-CO-0,2Zn XRD mérési eredmények



25. ábra: NASI-CO-0,2Zn minta XRD diffraktogramja

A Zn-dópolt mintában a NASICON fázis aránya 88,7%, mely nem felel meg a minimum elvárásnak. A minta mérése során csak a NASICON (ICCD PDF 01-084-1200 referencia) fázist azonosította be a mérőműszer. Irodalmi adatot, ICCD referenciát a Zn-dópolt fázisra nem találtam.

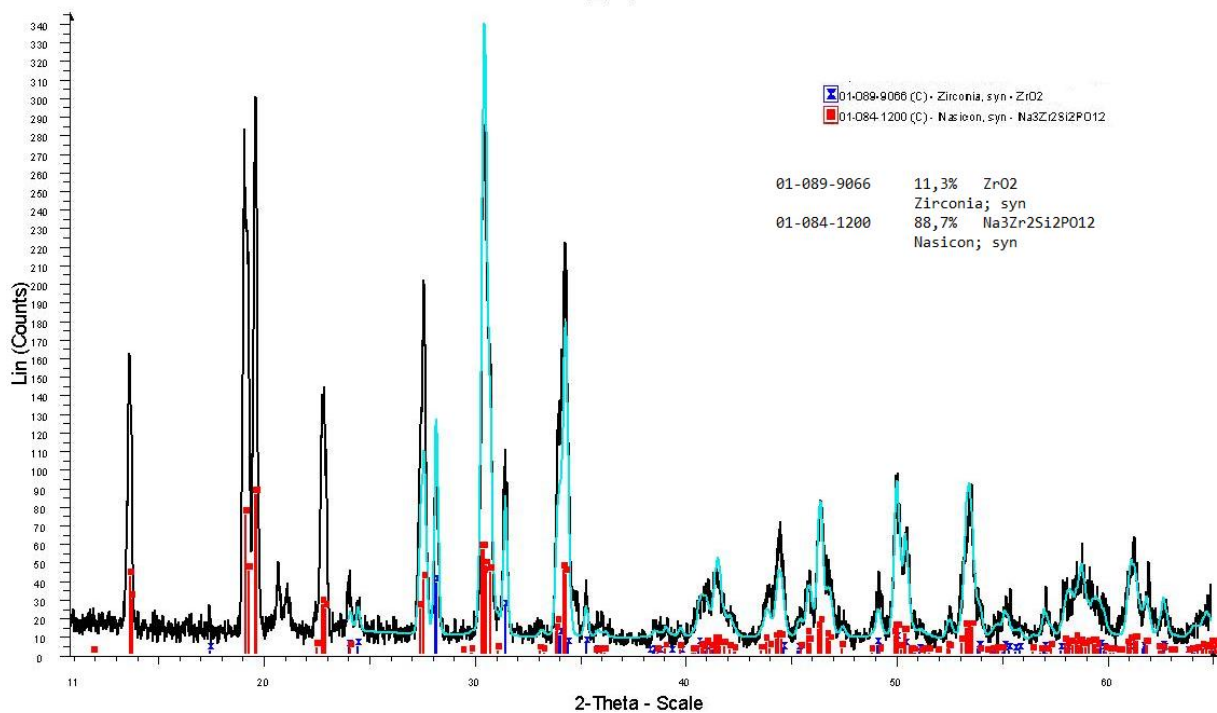
Concentrations:

01-089-9066	11,3%	ZrO2
		Zirconia; syn
01-084-1200	88,7%	Na3Zr2Si2P012
		Nasicon; syn

O	35,0%		
Na	11,5%	Na2O	15,5%
Si	9,4%	SiO2	20,1%
P	5,2%	P2O5	11,9%
Zr	38,9%	ZrO2	52,5%

26. ábra: NASI-CO-0,2Zn minta XRD mérés eredményei, fázisok tekintetében

6.2.5. NASI-CO-0,25Zn XRD mérési eredmények



27. ábra: NASI-CO-0,25Zn minta XRD diffraktogramja

A mintában a NASICON fázis aránya 93,8%, mely a minimum elvárásnak megfelel, a második legmagasabb aránya, 0,4%-kal marad el a NASI-PO, nem dópolt mintához képest. A mérés során a mérőműszer a NASICON fázist (ICCD PDF 01-084-1200 referencia) azonosította be, a Zn-dópolt fázisra ICCD referenciát nem találtam.

Concentrations:

01-089-9066	6,2%	ZrO2
		Zirconia; syn
01-084-1200	93,8%	Na3Zr2Si2P012
		Nasicon; syn

O	35,6%		
Na	12,2%	Na2O	16,4%
Si	9,9%	SiO2	21,3%
P	5,5%	P2O5	12,6%
Zr	36,8%	ZrO2	49,7%

28. ábra: NASI-CO-0,25Zn minta XRD mérés eredményei, fázisok tekintetében

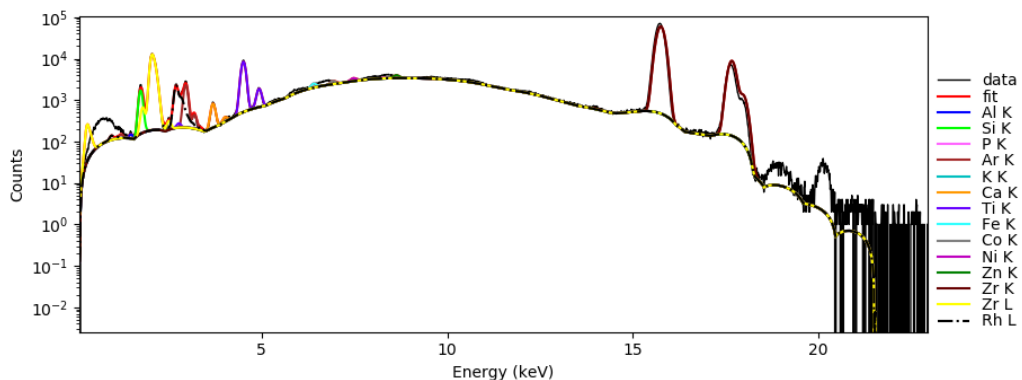
XRD méréseink alapján a NASI-PO, NASI-CO, NASI-CO-0,25Zn minták feleltek meg az irodalmi adatok alapján támasztott elvárásoknak. Az XRD mérések alapján a dópolás sikerességét, a NASICON szerkezetbe beépülést nem tudtuk egyértelműen bizonyítani, a hiányzó ICCD referenciák miatt.

6.3. XRF mérések eredményei

Energiadisziperzív detektáláskor a karakterisztikus röntgenfotonok energiáját mérjük. Félvezető detektor esetén a detektorba jutó röntgenfotonok energiájával arányos töltésimpulzusok keletkeznek, amelyeket egy speciális elektronikus egység dolgoz fel. A gyors jelfeldolgozásnak köszönhetően a fotonokból származó impulzusok túlnyomó részét sikerül összegyűjteni, így a műszer képes több elem karakterisztikus sugárzásának vonalait rögzíteni.

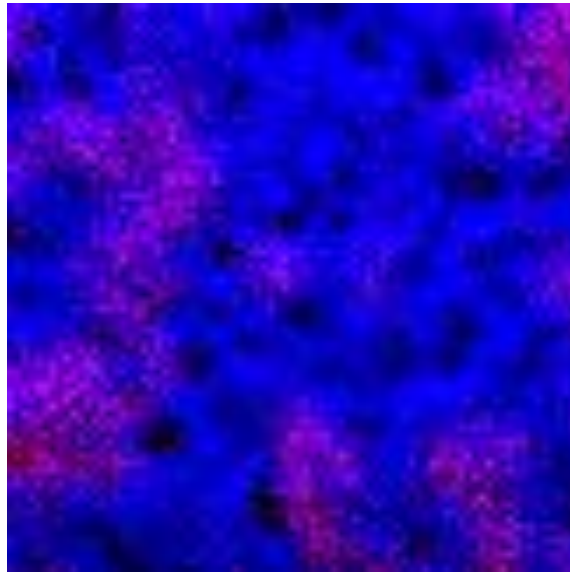
XRF méréseink során arra kerestük a választ, hogy a Ti és a Zn-dópolás hatására a mintában megjelent-e a dópoló atom.

6.3.1. NASI-PO-0,1Ti XRF mérés eredménye



29. ábra: Na₃PO₄ alapú Na₃Zr_{1,9}Si₂Ti_{0,1}PO₁₂ (NASI-CO-0,1Ti) minta XRF spektruma

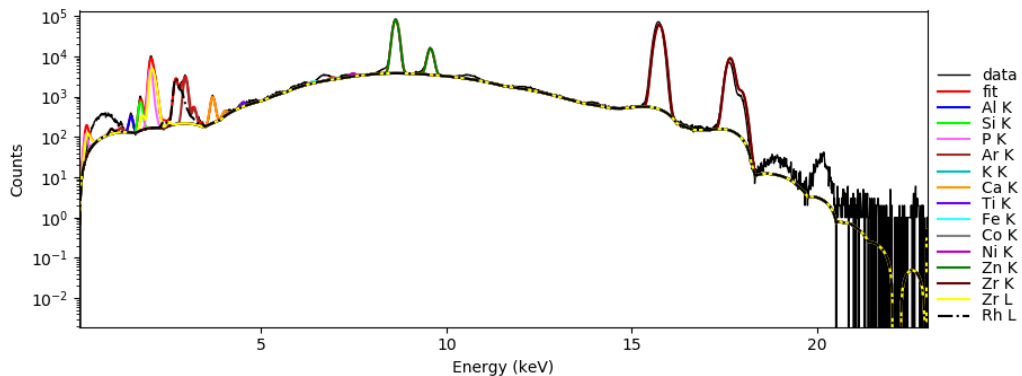
XRF mérés alapján a Ti atom a mintában megtalálható. Az XRF spektrumon 5 keV-nál látható csúcs a Ti(α) csúcs.



30. ábra: Na_3PO_4 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,9}\text{Si}_2\text{Ti}_{0,1}\text{PO}_{12}$ (NASI-CO-0,1Ti) minta XRF elemtérképe

XRF mérésünk során a röntgen-sugárzás segítségével egy SEM-hez hasonló hamisképes képet kaptunk a pellet felületéről. Az ábrán fekete színben láthatók csatornák, kékkkel a Zr atomok, pirossal pedig a Ti atomok. A feltételezés az volt, hogy a Zr és Ti atomoknak egy helyen kell lennie, a Zr atomokat cseréltük ki az 5.2.1 fejezetben megtalálható egyenlet alapján.

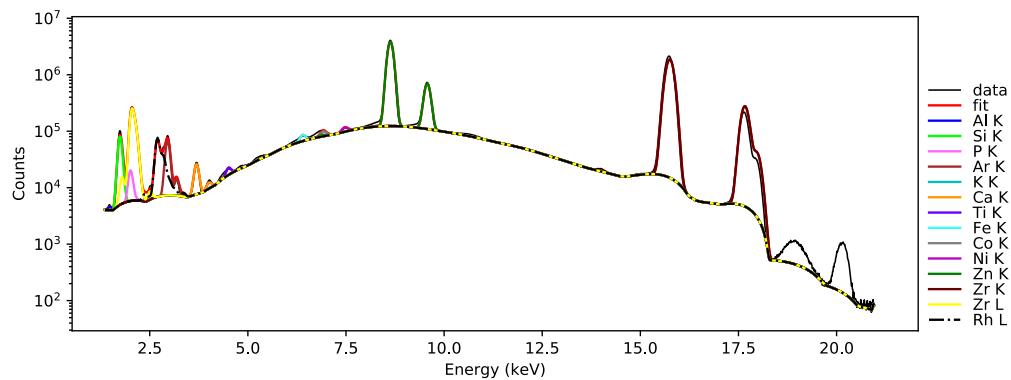
6.3.2. NASI-CO-0,2Zn XRF mérés eredménye



31. ábra: Na_2CO_3 alapú $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Si}_2\text{Zn}_{0,2}\text{PO}_{12}$ (NASI-CO-0,2Zn) minta XRF spektruma

XRF mérés alapján a Zn atom a mintában megtalálható. Az XRF spektrumon 9 keV-nál látható csúcs a Zn(α) csúcs.

6.3.3. NASI-CO-0,25Zn XRF mérés eredménye

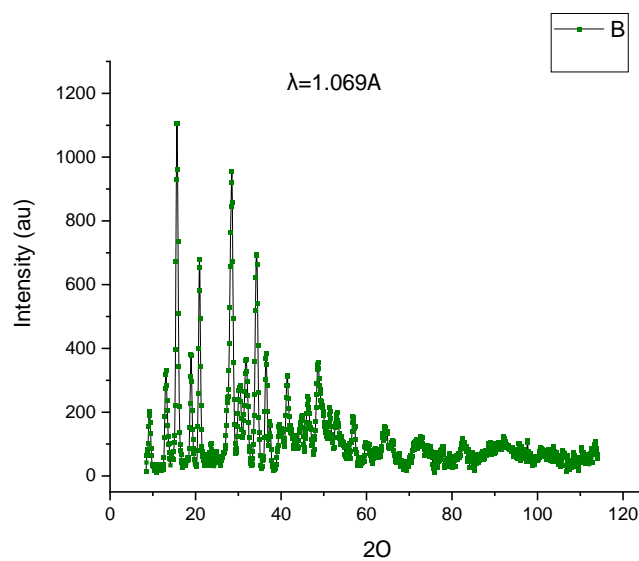


32. ábra: Na_2CO_3 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Si}_2\text{Zn}_{0,25}\text{PO}_{12}$ (NASI-CO-0,25Zn) minta XRF spektruma

XRF mérés alapján a Zn atom a mintában megtalálható. Az XRF spektrumon 9 keV-nál látható csúcs a Zn csúcs.

6.4. Neutrodiffrakciós mérési eredmények

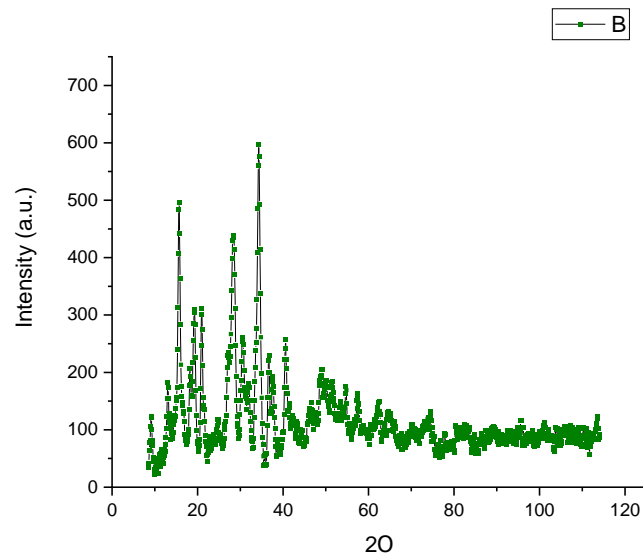
6.4.1. NASI-PO minta mérési eredmények



33. ábra: Na_3PO_4 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-PO) neutrodiffrakciós spektruma

A neutrodiffrakciós mérések diffraktogramjában egyértelműen megfigyelhetők a Bragg-reflexió kialakulása, amely a minta kristályos jellegére utal. Ugyanakkor a diffraktogram széles amorf jellegű eloszlást is mutat, főleg nagyobb szögeloszlásnál, amelyből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a mintánk részben amorf jelleget mutat, a mintánk kristályos és amorf vegyesfázist tartalmaz.

6.4.2. NASI-CO minta mérési eredmények

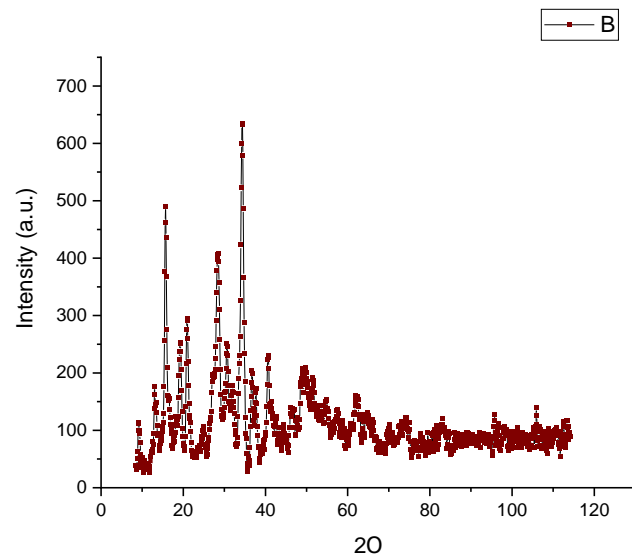


34. ábra: Na_2CO_3 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-CO) minta neutrodiffrakciós analízise

NASI-PO mérésünkhöz hasonlóan a NASI-CO mintáink is kristályos és amorf vegyes fázist mutatnak.

Mind a két esetben teljesen kristályos rendszert várnánk el. Amorf anyag esetében a Na^+ ionok mozgása korlátozott, ez rontja a vezetőképességet. Ebből következtethetünk arra, hogy az előállítás során valamely paraméter (hőmérséklet, nyomás, idő) nem volt megfelelő.

6.4.3. NASI-PO-0,05Ti minta mérési eredmények



35. ábra: Na_3PO_4 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,95}\text{Si}_2\text{Ti}_{0,05}\text{PO}_{12}$ (NASI-PO-0,05Ti) minta neutrodiffrakciós analízise

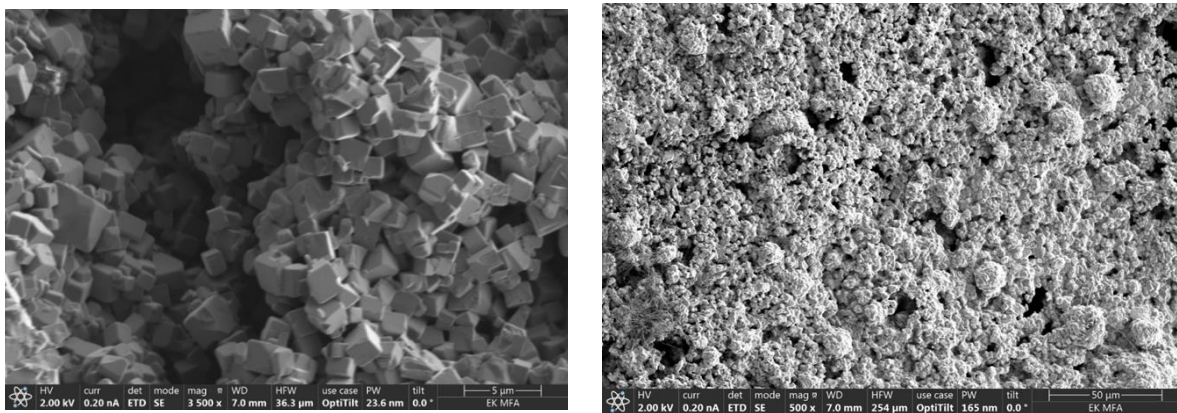
Az NASI-PO és NASI-CO mintákhoz képest az amorf jelleg kevésbé figyelhető meg, ám ebben az esetben is egy átmenetről beszélhetünk.

A mérések kiértékelését a diplomamunka elkészültéig nem tudtam teljesen befejezni. A neutrondiffrakciós spektrumokat a továbbiakban a FullProf program segítségével dolgozom fel.

6.5. SEM mérések eredménye, kiértékelése

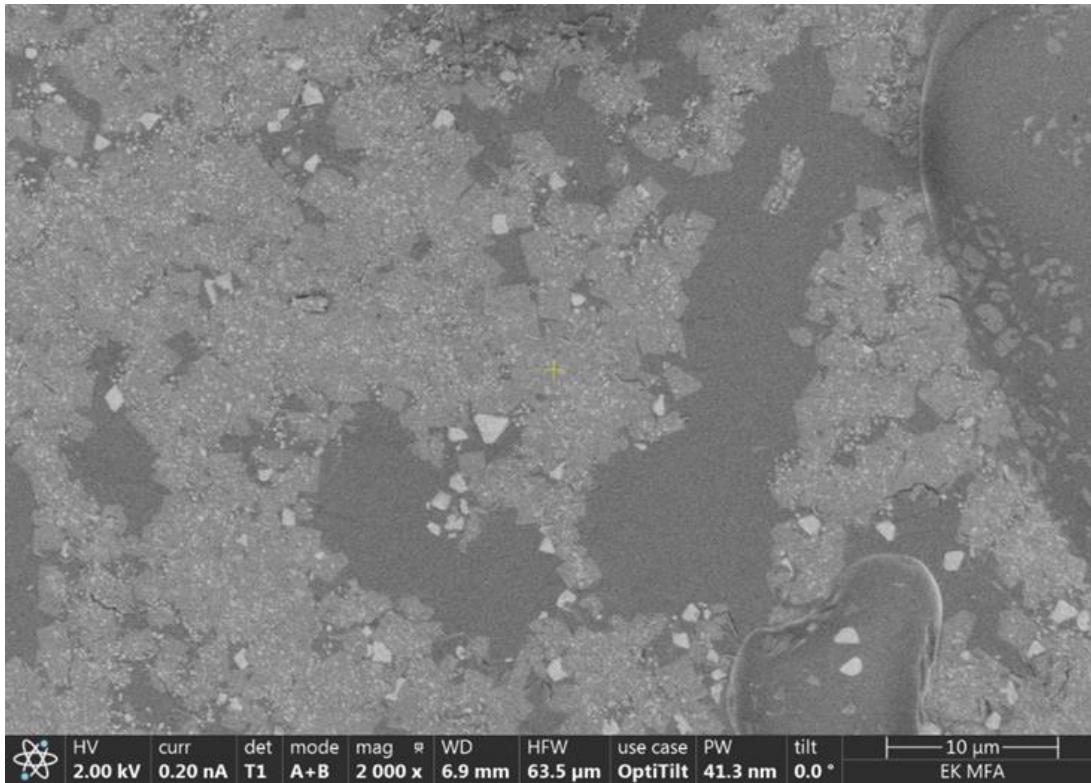
SEM méréseink során 500-szoros és 250000-szeres nagyítás között dolgoztunk. EDS mérést a Ti-, Zn-dóolt és a Na_2PO_4 mintáknál végeztünk. Szakirodalom alapján a NASICON minta homogén kell legyen. A mintáról kapott képek (36. ábra), egyértelműen kristályos anyagra utalnak.

SEM méréseink során a pelleteink belső szerkezetét vizsgáltuk vizuálisan, EDS méréssel pedig az XRF mérések eredményeit igazoltuk, elemtérképet vizsgáltunk.



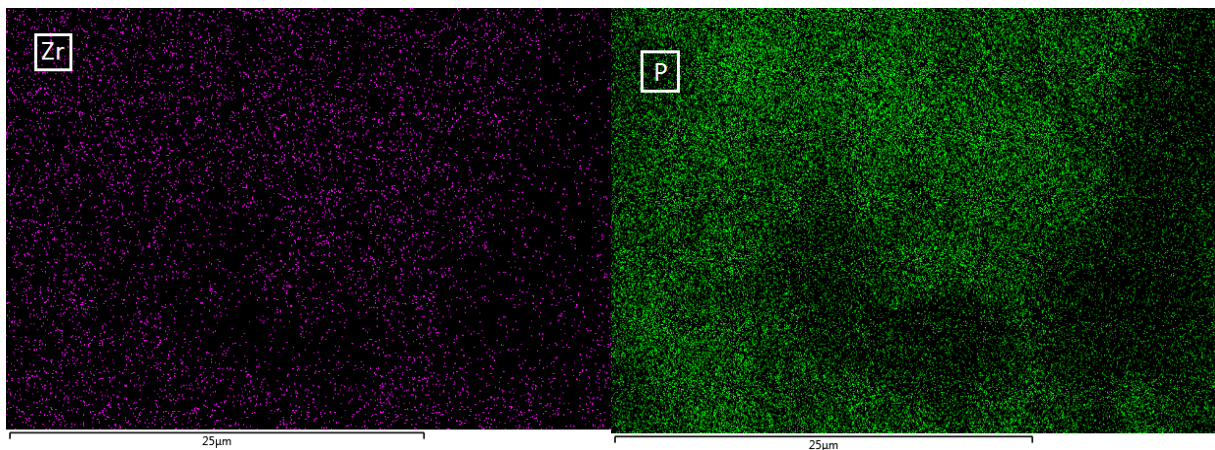
36. ábra Na_3PO_4 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-PO) minta SEM mérés szekunder elektron képei 3500X nagyításban (bal) és 500X nagyításban (jobb)

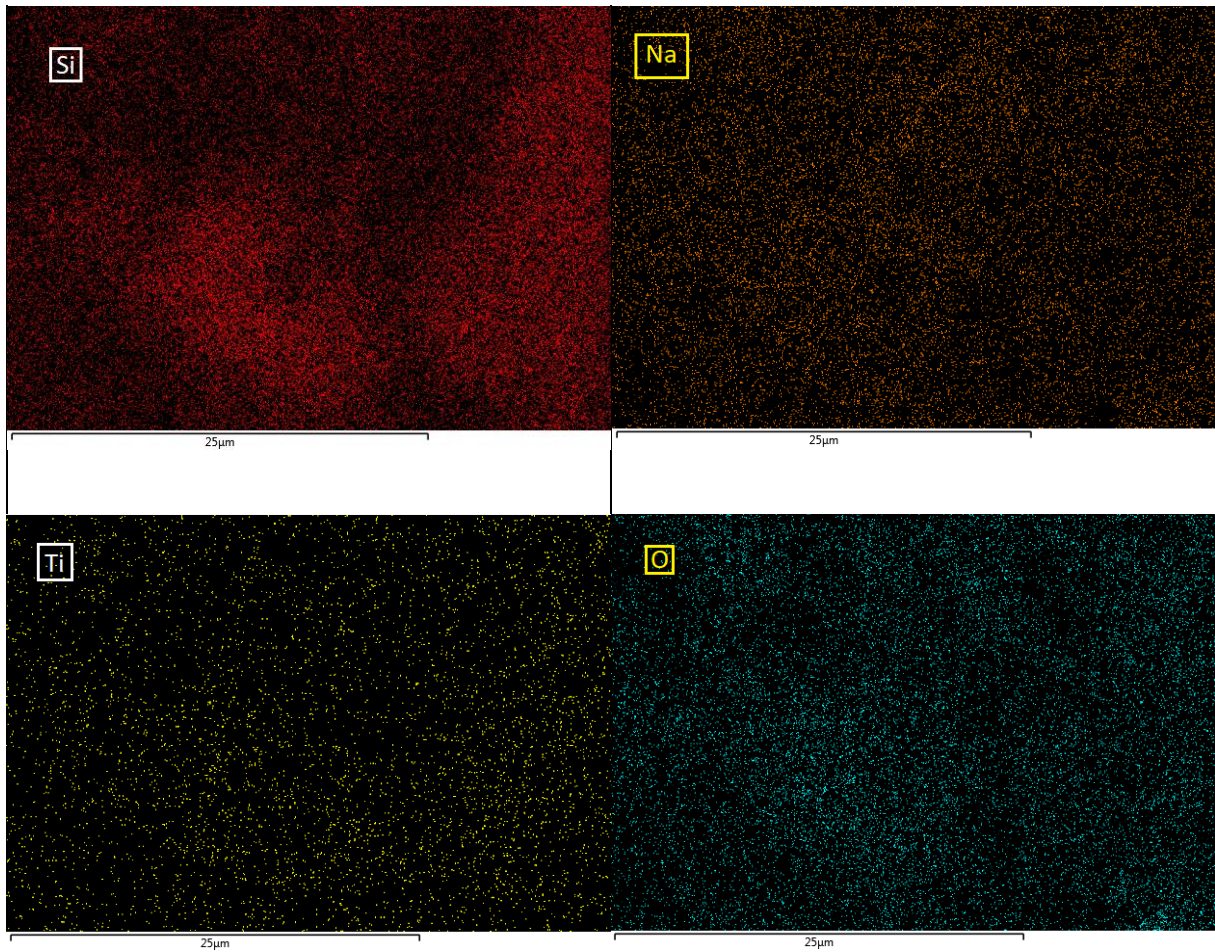
A NASI-PO minták esetében megfigyeltük, hogy a belső szerkezete kristályos, de a kristályok mérete túl nagy. Ebből fakadhat többek közt az anyag „lyukacsossága” is, mely okozója a nagy porozitásnak (15%).



37. Ábra. Na_3PO_4 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-PO-0,1Ti) minta SEM mérés visszazórt elektron képe 3500X nagyításban

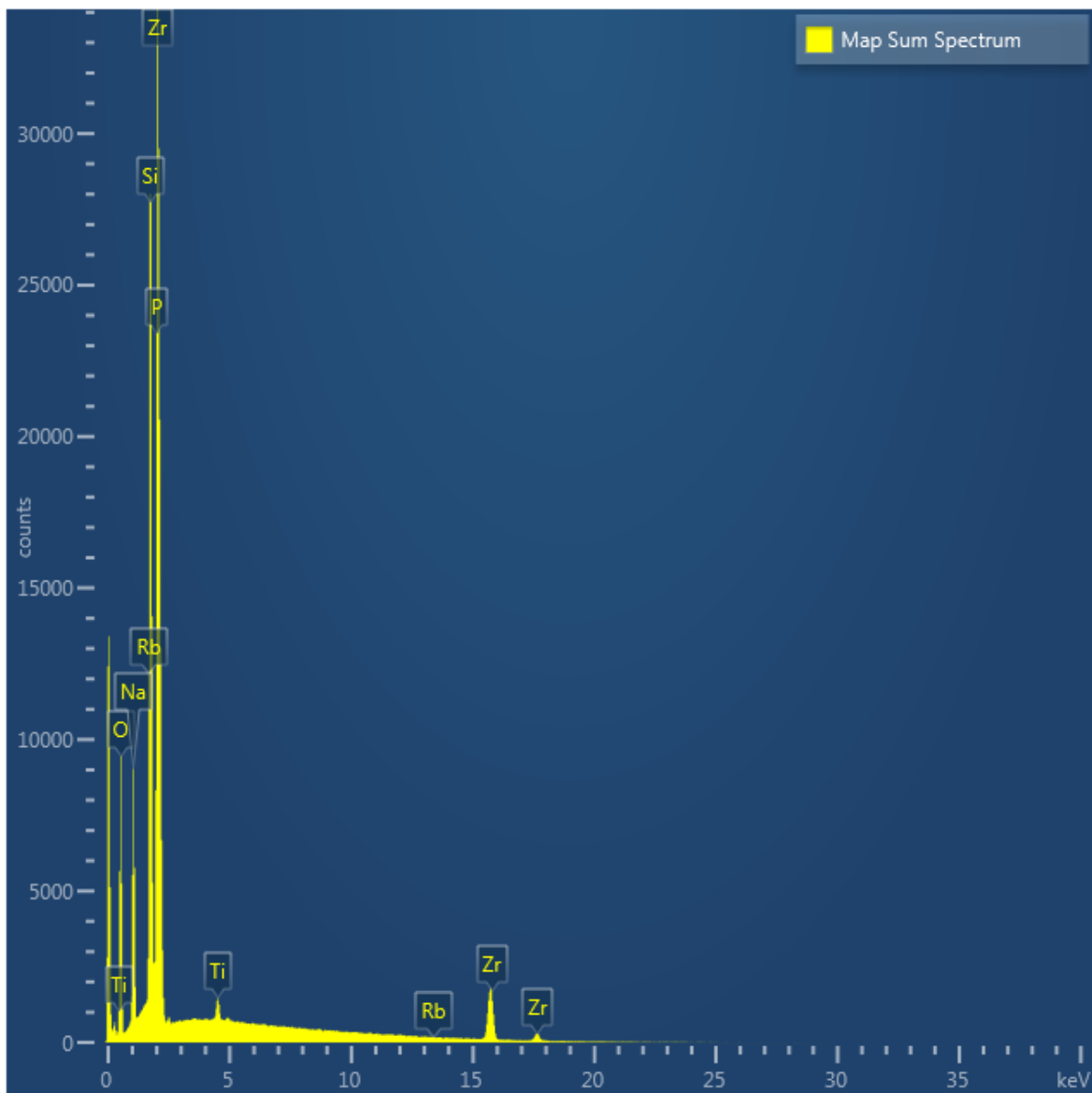
A Ti-dópolt NASICON esetében a kristályos tulajdonság kevésbé megfigyelhető, mint a NASI-PO esetében. Az ábrán sötét-szürke részek még több ezerszeres nagyításban is homogénnek figyelhetők meg. Az egyértelműen elkülöníthető kristályok aránya lényegesen kisebb a NASI-PO-hoz képest. E minta porozitása is alacsony volt.





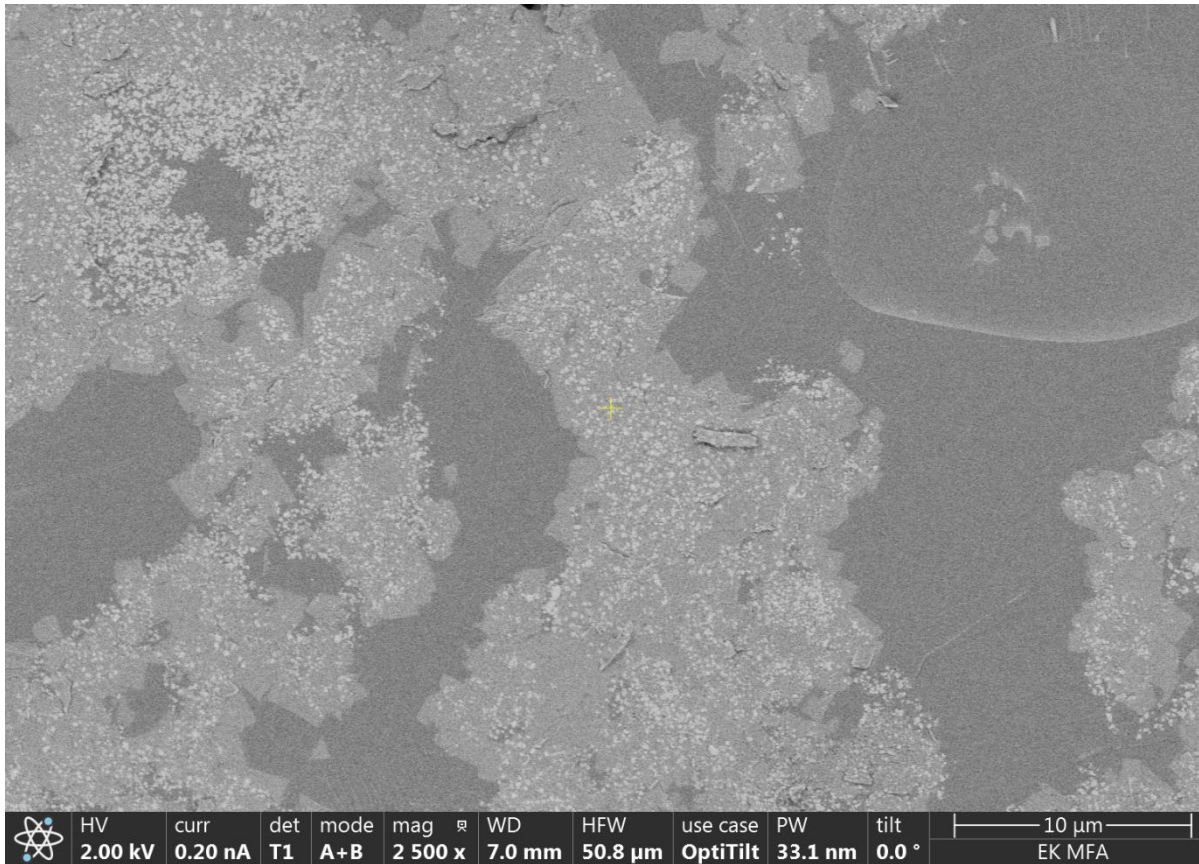
38. Ábra. Na_3PO_4 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-PO-0,1Ti) minta EDS elem térképe.

Az 38. ábrán látható SEM elem térképe. Az ábrán megfigyelhető, hogy a Zr és a P atomok eloszlása hasonló, az Si e két atoméval ellentétes. A Na, Ti és O atomok eloszlása közel homogén. Ennek oka lehet a ZrO_2 és SiO_2 tetraéderek elhelyezkedése. A két kristály egymással összekapcsolódva alkotja a NASICON rendszert. Az Si és Zr atomok elhelyezkedése nem homogén, egymás ellentetjei.



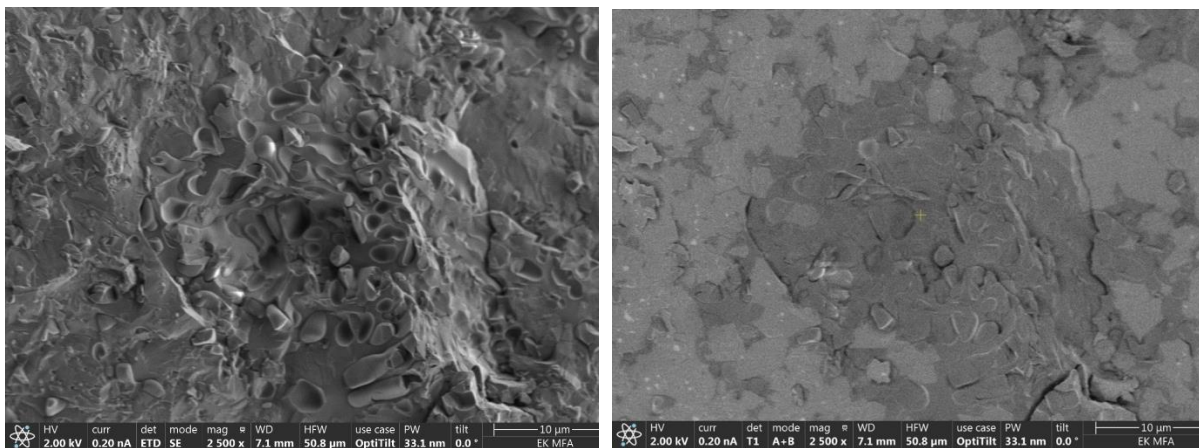
39. Ábra. Na_3PO_4 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_{1,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-PO-0,1Ti) minta EDS analízise.

XRF mérésünkhöz hasonlóan a Ti atomok jelenlétét vizsgáltuk. A Ti 5 keV-nál mutatnak csúcsot. A Ti a mintában megtalálható.



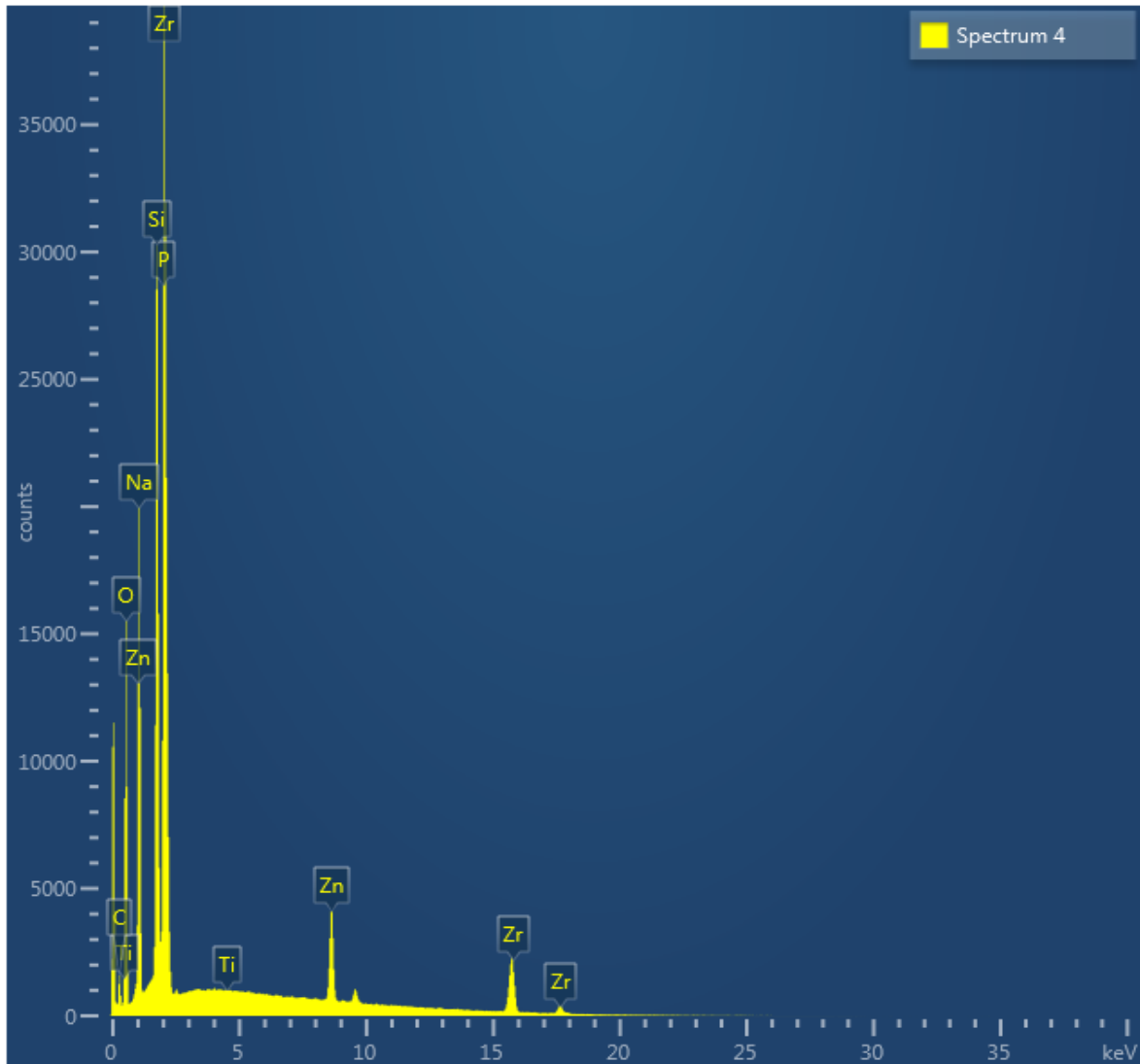
40. ábra: Na_2CO_3 alapú $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-CO) SEM visszashórt-elektron képe 2500X nagyításban

NASI-CO minta estén a Ti-dópolt mintához hasonlóan a sötét-szürke területek homogének, a kristályok mérete nanométeres nagyságrendű. A világos-szürke, fehér kristályok mérete 20-40 μm .



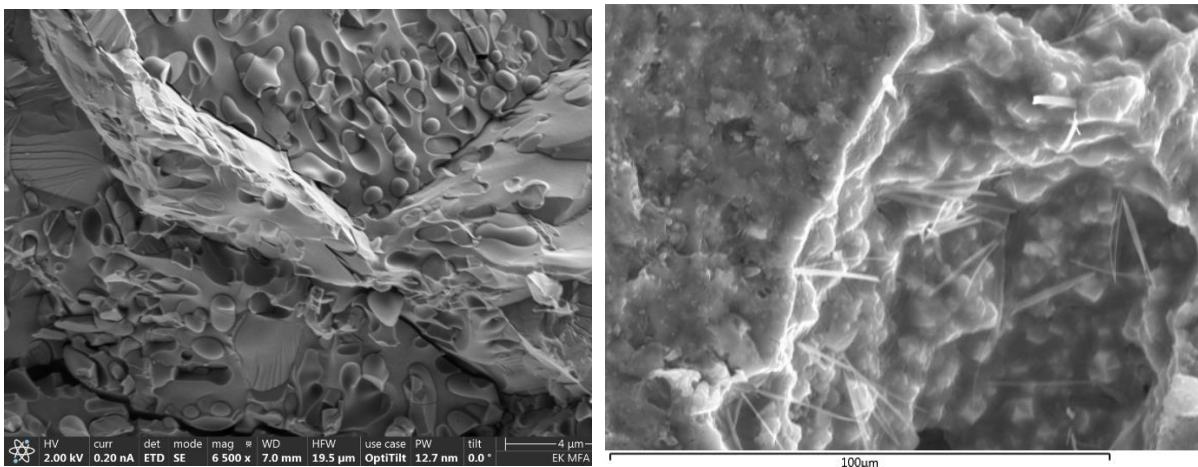
41. Ábra. Na_2CO_3 alapú $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-CO-0,2Zn) SEM szekunder-elektron képe (bal) és visszashórt-elektron képe (jobb) 2500X nagyításban

A NASI-CO-0,2Zn minták SEM képe is hasonló a Ti-dópolt mintához, de a kristályok mérete 50-60 μm .



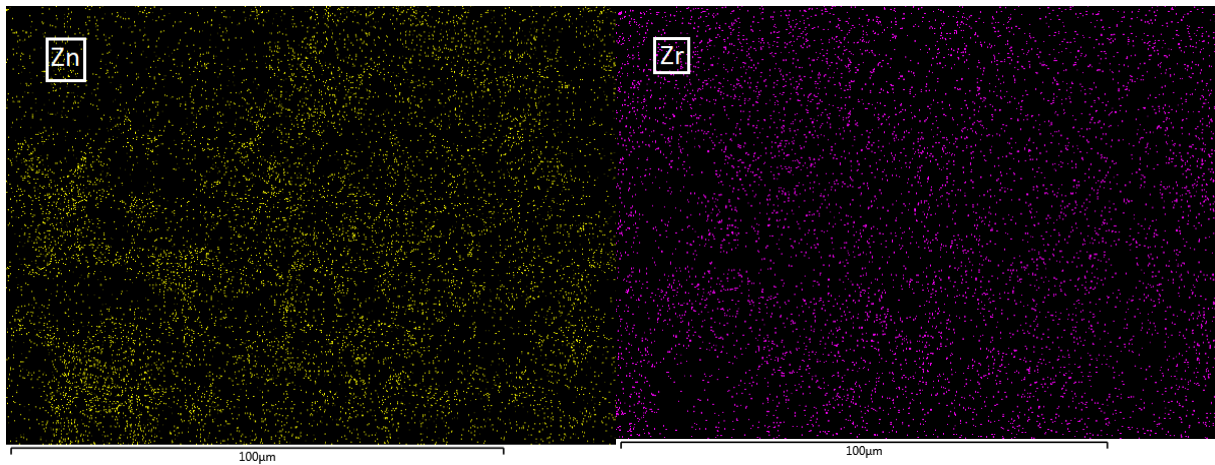
42. ábra. Na_2CO_3 alapú $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-CO-0,2Zn) EDS analízis

NASI-CO-0,2Zn mintában EDS méréssel a Zn jelenlétét vizsgáltuk az anyagban. A Zn jel csúcsa 9 keV-nál van, az XRF-hez hasonlóan.



43 ábra. Na_2CO_3 alapú $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_{1,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-CO-0,25Zn) SEM szekunder-elektron képe (bal) és visszavert-elektron képe (jobb) 6500X nagyításban

A NASI-CO-0,25Zn minták SEM képe a NASI-PO mintához hasonló. A kristályok átlagosan nagyobbak 100 μm -nél. Porozitása nagy, vezetőképessége kicsi.



44. ábra. Na_2CO_3 alapú $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_{1,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASI-CO-0,25Zn) elem térképe a Zn és Zr korrelációra.

A NASI-CO-0,25Zn minta elem térképénél a vizsgált kérdés az volt, hogy a Zn és a Zr ugyanott található-e meg. Az elem térképek alapján igen.

6.6. EIS mérés eredmény

EIS mérésünk során nem értelmezhető eredményt kaptunk. Ennek oka a túl nagy impedancia.

7. Összefoglalás

Munkám során a szilárdtest akkumulátorok széleskörű irodalmi áttekintését végeztem el, valamint a NASICON típusú szilárd elektrolitok előállítását, elősorban irodalmi adatok alapján és az előállított összetételek szerkezeti jellemzését.

A NASICON típusú elektrolitok előállításához két féle reakciót alkalmaztam, majd dópoltam e mintákat Ti-nal és Zn-kel. A szakirodalom alapján a dópolás mindkét esetben az anyag tömörségét és vezetőképességét pozitív irányba befolyásolja, a porozitást csökkenti.

Valamennyi előállított NASICON minta és azok dópolt változatai szobahőmérsékleten stabilak, nem higroszkóposak.

A sűrűségmérés meghatározásával nagyfokú porozitást tudtam számolni, ami a felhasználás szempontjából kedvezőtlen, ezeket a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek is alátámasztották.

A szerkezeti jellemzők meghatározására röntgen- és neutrondiffrakciós valamint röntgenfluoreszcenciás méréseket végeztem. Ezen mérések alapján meghatároztam, hogy mintáink vegyes jórészt kristályos és kevésbé karakterisztikus amorf jelleget mutatnak. A dópoló Zn és Ti elemek beépülnek az alapszerkezetbe, de hozzá köthető fázismeghatározást nem sikerült végezni.

A mintáink tömbi ellenállása (bulk conductivity) túl nagy volt, emiatt elektromos áramot nem tudtak vezetni. Ennek oka lehet az anyag nagy porozitása (10% feletti), vagy a NASICON fázis 90% alatti aránya is.

További mintaelőállítási optimalizációval ezt ki kell küszöbölni (pl. 100 μm alatti mérettartományt elérni, a préselés során nagyobb nyomást pl. 25 MPa alkalmazni, és a hőkezelés során alkalmazott hőmérsékletet is talán 1100 $^{\circ}\text{C}$ fölé kell emelni)

Mind a három technológiai váltás célja a homogénebb, nagyobb sűrűségű minták készítése. A sűrűségmérés során egyszer sem értük el az irodalmi értéket.

8. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretném megköszönni Dr. Fábián Margit témavezetőnek a lehetőséget, hogy dolgozhattam, kutathattam e témában, mely napjainkban kiemelten fontos kutatási területe.. Munkám során kutatói tapasztalatot szerezhettem, tudásomat gyarapíthattam, látókörömet szélesíthettem

Szeretném megköszönni Dr. Pátzay Györgynek, aki belső témavezetőm volt. Szükség esetén segítségemre volt, rendelkezésemre állt.

Köszönetet szeretnék mondani munkatársaimnak, Tolnai Istvánnak, aki mindvégig segített az előállítások, mérések levezénylésében, adminisztratív kérdésekben, egy-egy beszélgetésben, legyen az témába vágó, vagy akármilyen más témájú. Köszönetet szeretnék mondani Czömpöly Ottónak, akihez szintén akármikor fordulhattam, XRF mérések során nyújtott segítsége miatt. Szeretnék köszönetet mondani Dr. Osán Jánosnak, akihez szintén akármikor fordulhattam szakmai kérdéssel.

Szeretném megköszönni a családomnak, barátaimnak, tanárainak, hogy kitartottak végig mellettem, tanítottak engem. Támogatásuk nélkül ez a mű nem készülhetett volna el.

A munkám az „RRF-2.3.1-21-2022-00009, azonosítószámú, Megújuló Energiák Nemzeti Laboratórium megnevezésű projekt a Széchenyi Terv Plusz program keretében, az Európai Unió Helyreállítási és Ellenállóképességi Eszközének támogatásával valósult meg.”

Valamint a köszönet az Eötvös Loránd Kutatási Hálózat által biztosított, az SA-42/2021 számú Új kutatási téma támogatásért.

9. Irodalomjegyzék

Abraham, K. (2020). How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts? *ACS Energy Letters* (5), 3544-3547.

Agrawal, R., & Pandey, G. (2008). Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics* (41), 223001.

Anantharamulu, N., Koteswara Rao, K., Rambabu, G., Vijaya Kumar, B., Radha, V., & Vithal, M. (2011). A wide-ranging review of Nasicon type materials. *Journal of Materials Science*, 2821-2837.

Dai, H., Xu, W., Hu, Z., Chen, Y., Xian, W., Bobo, Y., . . . Wei, W. (2020). Effective Approaches of Improving the Performance of Chalcogenide Solid Electrolytes for All-Solid-State Sodium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research*.

Deng, D. (2015). Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering*, 385-418.

Doughty, D., & Roth, E. (2012). A General Discussion of Li Ion Battery Safety. *The Electrochemical Society Interface*, 36-44.

Galbács, G., Ilisz, I., Felinger, A., & Csóka, B. (2013). 7.3 Röntgendiffrakció (XRD). In A. Felinger, *Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához*. doi:10.15170/TTK.2015.00001

Herriman, L. (1985). *Understanding Batteries*. 1815 North Lynn Street, Suite 200 Arlington, Virginia 22209 USA: Volunteers in Technical Assistance (VITA).

Hiller, H. (1986). Crystallography and cohomology of groups. *The American Mathematical Monthly*, 765-779.

Hueso, K., Armand, M., & Rojo, T. (2013). High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy and Environmental Science* 6, 734-749.

Jalalian-Khakshour, A., Phillips, C., Jackson, L., Dunlop, T., Margadonna, S., & Deganello, D. (2019). Solid-state synthesis of NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity. *Journal of Materials Science*, 2291-2302.

Jia, H., Peng, L., Yu, C., Dong, L., Cheng, S., & Xie, J. (2021). Chalcogenide-based inorganic sodium solid electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A* (9), 5134.

Kálmán, P., & Tóth, A. (2005). Fényelhajlás (diffrakció). In P. Kálmán, & A. Tóth, *Hullámoptika/2*.

Kehne, P., Guhl, C., Ma, Q., Tietz, F., Alff, L., Hausbrand, R., & Komissinskiy, P. (2019). Sc-substituted Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state Na_xCoO₂/Nasicon/Na sodium model battery with stable electrochemical performance. *Journal of Power Sources* 409, 86-93.

- Lalère, F., Leriche, J., Courty, M., Boulineau, S., Viallet, V., Masquelier, C., & Seznec, V. (2014). An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200 °C. *Journal of Power Sources* 247, 975-980.
- Lee, Y. (2021). Effect of transition metal ions on solid electrolyte interphase layer on the graphite electrode in lithium ion battery. *Journal of Power Sources* (484), 229270.
- Linden, D., & McDonald, B. (1980). The lithium-sulfur dioxide primary battery - its characteristics, performance and applications. *Journal of Power Sources*, 35-55.
- Ma, Q., & Tietz, F. (2020). Solid-State Electrolyte Materials for Sodium Batteries - Towards Practical Applications. *ChemElectroChem*.
- Manthiram, A. (2017). An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. *ACS Central Science* (3), 1063-1069.
- Naqash, S., Ma, Q., Tietz, F., & Guillon, O. (2017). Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) prepared by a solution-assisted solid state reaction. *Solid State Ionics* (302), 83-91.
- Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K., Carreter-González, J., & Rojo, T. (2012). Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 5884-5901.
- Rao, Y., Bharathi, K., & Patro, L. (2021). Review on the synthesis and doping strategies in enhancing the Na ion conductivity of Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NASICON) based electrolytes. *Solid State Ionics*, 355-367.
- Singh, B., Wang, Z., Park, S., Gautam, G., Chotard, J.-N., Croguennec, L., . . . Canepa, P. (2021). A chemical map of NaSICON electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* (9), 281.
- Song, S., Duong, H., Korsunsky, A., Hu, N., & Lu, L. (2016). A Na⁺ Superionic Conductor for Room-Temperature Sodium Batteries. *Scientific Reports*, 32330.
- Spotnitz, R. (2003). Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, old.: 72-80.
- Tan, D., Xu, P., Yang, H., Kim, M.-c., Nguyen, H., Wu, E., . . . Chen, Z. (2020). Sustainable design of fully recyclable all solid-state batteries. *Materials Research Society*.
- U. S. Geological Survey. (2021. Január). Cobalt. *Mineral Commodity Summaries*.
- U. S. Geological Survey. (2021. Január). Soda Ash. *Mineral Commodity Summaries*.
- U.S. Geological Survey. (2021. Január). Lithium. *Mineral Commodity Summaries*.
- Wang, J., Wang, Y., Seo, D.-H., Shi, T., Chen, S., Tian, Y., . . . Ceder, G. (2020). A High-Energy NASICON-Type Cathode Material for Na-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*.
- Wang, X., Chen, J., Mao, Z., & Wang, D. (2022). Effective resistance to dendrite growth of NASICON solid electrolyte with lower electronic conductivity. *Chemical Engineering Journal* (427), 130899.

Wang, Y., Song, S., Xu, C., Hu, N., Molenda, J., & Lu, L. (2019). Development of solid-state electrolytes for sodium ion battery - A short review. *Nano Materials Science* 1, 91-100.

Winter, M., Barnett, B., & Xu, K. (2018). Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews* (118), 11433-11456.

Wu, J.-F., Yu, Z.-Y., Wang, Q., & Guo, X. (2020). High performance all-solid-state sodium batteries actualized by polyethylene oxid/Na₂Zn₂TeO₆ composite solid electrolytes. *Energy Storage Materials* 24, 467-471.

Wu, Y. (2015). *Lithium-Ion Batteries, Fundamentals and Applications*. 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300: Taylor & Francis Group, LLC.

Xing, Y., Li, Y., & Zhang, C. (2021). Low temperature preparation of dense and highly conductive NASICON electrolyte by solid-state reactive sintering. *Solis State Ionics* (373), 115811.

Yang, H.-L., Zhang, B.-W., Konstantinov, K., Wang, Y.-X., Liu, H.-K., & Dou, S.-X. (2021). Progress and CHallenges for All-Solid-State Sodium Batteries. *Advanced Energy and Sustainability Research* (2), 2000057.

Zhang, J., Ke, X., Gu, Y., Wang, F., Zheng, D., Shen, K., & Yuan, C. (2022). Cradle-to-gate life cycle assessment of all-solid-state lithium ion batteries for sustainable design and manufacturing. *The International Journal of Life Cycle Assessment*.

Zhang, Q., Zhou, Q., Lu, Y., Shao, Y., Qi, Y., Qi, X., . . . Hu, Y.-S. (2021). Modification of NASICON Electrolyte and Its Application in Real Na-Ion Cells. *Engineering*.

Zhou, W., Li, Y., Xin, S., & Goodenough, J. B. (2016). Rechargeable Sodium All-Solid-State Battery. *ACS Central Science*.

Zubi, G., Dufo-Lopez, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (89), 292-308.

Függelék

Belső témavezetői nyilatkozat a dolgozat beadhatóságáról

Alulírott Dr. Pátzay György, mint belső témavezető nyilatkozom, hogy Gyimes Dávid Márk, Neptun kódja: M68701, Nátrium alapú szilárd elektrolitok előállítására és szerkezetvizsgálatuk című dolgozata a hallgató rendszeres konzultációval segített önállóan készített írásműve és megfelel a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Szakdolgozat és diplomamunka szabályzatban előírt tartalmi és formai követelményeknek, így a dolgozat beadható.

Budapest, 2023.01.06

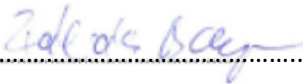


.....
(külső témavezető)

Külső témavezetői nyilatkozat a dolgozat beadhatóságáról

Alulírott Dr. Fábián Margit (Energiatudományi Kutatóközpont), mint belső témavezető nyilatkozom, hogy Gyimes Dávid Márk, Neptun kódja: M68701, Nátrium alapú szilárd elektrolitok előállítására és szerkezetvizsgálatuk című dolgozata a hallgató rendszeres konzultációval segített önállóan készített írásműve és megfelel a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Szakdolgozat és diplomamunka szabályzatban előírt tartalmi és formai követelményeknek, így a dolgozat beadható.

Budapest, 2023.01.06



.....
(külső témavezető)

Hallgatói nyilatkozat

Alulírott Gyimes Dávid Márk hallgató (Neptun kód: M68701) nyilatkozom, hogy a Nátrium alapú szilárd elektrolitok előállítására és szerkezetvizsgálatuk című dolgozatom készítése során betartottam a szerzői jogról szóló 1999. évi LXXVI. tv. szabályait, valamint a BME TVSZ és a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kara által előírt, a dolgozat készítésére vonatkozó szabályokat, különösen a hivatkozások és idézések tekintetében.

Tudomásul veszem, hogy diplomamunka, szakdolgozat esetén plágiumnak/szerzői jogsértésnek számít:

szó szerinti idézet közlése idézőjel és hivatkozás megjelölése nélkül;

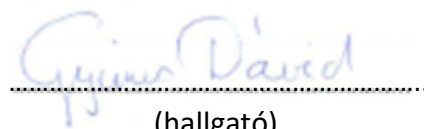
tartalmi idézet hivatkozás megjelölése nélkül;

más szerző publikált gondolatainak saját gondolatként való feltüntetése.

Tudomásul veszem, hogy a dolgozatban közölt módszerek, eredmények a kutatásban, fejlesztésben résztvevő kutatók és intézmények/cégek közös szellemi tulajdonát képezik, ezek hasznosítása, publikálása csak az összes érintett egyetértésével történhet meg.

Kijelentem továbbá, hogy a dolgozat készítése során a konzulens, illetve a témavezetőt nem tévesztettem meg.

Kelt, Budapest, 2023.01.06



.....
(hallgató)