



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

STANOVENÍ NEJVHODNĚJŠÍHO POMĚRU KATODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO SYSTÉM LITHIUM-SÍRA

DETERMINATION OF THE MOST SUITABLE RATIO OF CATHODE MATERIALS FOR THE LITHIUM-SULFUR BATTERY SYSTEM

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petra Benešová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Kamil Jaššo

BRNO 2021

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Petra Benešová

ID: 186031

Ročník: 2

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Stanovení nejvhodnějšího poměru katodových materiálů pro systém lithium-síra

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1. Prostudujte literaturu zabývající se lithiovými bateriemi se zaměřením zejména na systémy lithium-síra.
2. Zvolte alespoň 5 různých poměrů katodových materiálů při výrobě katody se zaměřením na co největší obsah aktivního materiálu.
3. Zvolené poměry použijte při výrobě kladných elektrod pro Li-S akumulátory.
4. Prostudujte vlastnosti takto připravených elektrod pomocí elektrochemických a fyzikálních metod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle pokynů vedoucího.

Termín zadání: 8.2.2021

Termín odevzdání: 24.5.2021

Vedoucí práce: Ing. Kamil Jaššo

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

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Tématem diplomové práce jsou akumulátory lithium-síra se zaměřením na stanovení nejvhodnějšího poměru složek katodového materiálu. První dvě kapitoly poskytují úvod do problematiky elektrochemických zdrojů energie a stručný přehled nejčastěji používaných primárních a sekundárních baterií. Bližší pozornost je následně věnována lithno-iontovým akumulátorům a akumulátorům lithium-síra, v práci jsou popsány jejich principy funkce, nejčastěji používané materiály a výhody/nevýhody daných technologií. Další kapitola je zaměřena na měřicí metody, jejich principy a účel. Experimentální část práce je věnována volbě vhodného postupu přípravy elektrodové pasty a poté zejména vyhodnocení a srovnání elektrochemických vlastností vzorků s pěti rozdílnými poměry složek aktivního materiálu. Procentuální poměr síry v těchto připravených vzorcích je v rozmezí 64-88 hm. % s cílem prozkoumat vliv zvyšování obsahu aktivního materiálu na vlastnosti článků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Článek, baterie, akumulátor, lithno-iontový, lithium-síra, síra, katodový materiál, cyklická voltametrie, galvanostatické cyklování

ABSTRACT

This master's thesis deals with a topic of determination of the most suitable ratio of cathode materials for the lithium-sulfur systems. The first two chapters provide a general introduction to the topic of electrochemical energy sources and present the commonly used primary and secondary battery systems with emphasis on their characteristics and applications. The core of the theoretical part is dedicated to lithium-ion and lithium-sulfur batteries, their working principles along with the benefits or drawbacks related to the particular systems, and widely used materials. The experimental part briefly comments on determining the suitable electrode paste preparation method, the subsequent main part is focused on evaluation of electrochemical performance of cells using different ratios of cathode materials. Five samples of cathode materials were prepared, where the sulfur ratio is in range from 64 to 88 wt.%. Finally, the comparison of all prepared ratios in terms of their electrochemical properties is provided.

KEYWORDS

Cell, Battery, Accumulator, Li-ion, Lithium-sulfur, Sulfur, Cathode material, Cyclic voltammetry, Galvanostatic cycling

BENEŠOVÁ, Petra. *Stanovení nejvhodnějšího poměru katodových materiálů pro systém lithium-síra*. Brno, 2021, 60 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce: Ing. Kamil Jaššo

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Stanovení nejvhodnějšího poměru katodových materiálů pro systém lithium-síra“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autorky

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych zde poděkovala vedoucímu diplomové práce panu Ing. Kamilu Jaššovi za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k mé závěrečné práci. Taktéž moc děkuji své rodině, která mi po celou dobu studia byla velkou podporou.

Obsah

Úvod	8
1 Problematika baterií	9
1.1 Základní terminologie	9
1.2 Dělení článků a baterií	11
1.2.1 Primární články	12
1.2.2 Sekundární články	14
2 Lithiové baterie	19
2.1 Lithno-iontové akumulátory	20
2.1.1 Katodové materiály pro Li-ion akumulátory	22
2.1.2 Anodové materiály pro Li-ion akumulátory	25
2.1.3 Elektrolyty pro Li-ion akumulátory	26
2.2 Akumulátory lithium-síra	27
2.2.1 Katodové materiály pro akumulátory Li-S	32
3 Měřicí metody	34
3.1 Cyklická voltametrie	34
3.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie	35
3.3 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením	37
4 Experimentální část	38
4.1 Poměr složek katodového materiálu	38
4.2 Příprava elektrod a sestavení cel	38
4.3 Měření	39
4.4 Volba metody přípravy elektrodových past	40
4.5 Výsledky měření a diskuze	41
4.5.1 Poměr 64 % S, 32 % C, 4 % CMC	41
4.5.2 Poměr 70 % S, 26 % C, 4 % CMC	42
4.5.3 Poměr 76 % S, 20 % C, 4 % CMC	44
4.5.4 Poměr 82 % S, 14 % C, 4 % CMC	46
4.5.5 Poměr 88 % S, 8 % C, 4 % CMC	48
4.5.6 Srovnání naměřených výsledků	50
Závěr	54
Literatura	56
Seznam symbolů, veličin a zkratk	60

Seznam obrázků

1.1	a) Původní návrh Leclancheova článku [5], b) suchý zinkovo-uhlíkový článek [1]	13
1.2	Řez válcovou alkalickou baterií [1]	14
1.3	NiCd akumulátor s kapsovými elektrodami [7]	17
2.1	Nabíjení a vybíjení lithno-iontového akumulátoru [1]	21
2.2	Struktura LiCoO_2 [2]	23
2.3	Struktura LiMn_2O_4 [2]	24
2.4	Struktura LiFePO_4 [2]	24
2.5	a) Děje probíhající při nabíjení a vybíjení Li-S akumulátoru [18], b) Nabíjecí-vybíjecí profil Li-S akumulátoru [19]	28
2.6	Five 5s pro články s vysokou hustotou energie - kritické parametry Li-S akumulátorů [31]	30
3.1	Změna potenciálu při cyklické voltametii [22]	34
3.2	Bodeho a Nyquistův graf pro sériové zapojení R a C [25]	35
3.3	Randlesův obvod a jeho Nyquistův graf [27]	36
3.4	Nabíjecí/vybíjecí charakteristika pro systém Li-S [28]	37
4.1	Rozložení prvků: a) vzorek z mag. míchačky, b) vzorek z planetového mlýnu (zvětšení 500x)	40
4.2	Voltamogram vzorku 64 % S při scan rate 0,1 mV/s	41
4.3	Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 64 % S	42
4.4	Voltamogram vzorku 70 % S při scan rate 0,1 mV/s	43
4.5	Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 70 % S	44
4.6	Voltamogram vzorku 76 % S při scan rate 0,1 mV/s	45
4.7	Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 76 % S	46
4.8	Voltamogram vzorku 82 % S při scan rate 0,1 mV/s	47
4.9	Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 82 % S	48
4.10	Voltamogram vzorku 88 % S při scan rate 0,1 mV/s	49
4.11	Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 88 % S	50
4.12	Závislost velikosti sulfur loadingu na procentuálním obsahu síry v elektrodě	51
4.13	Porovnání gravimetrických kapacit získaných během 50 cyklů GCPL pro všechny připravené poměry	52
4.14	Porovnání plošných kapacit získaných během 50 cyklů GCPL pro všechny připravené poměry	53

Úvod

Využívání elektrické energie je pro lidstvo v dnešní době tak samozřejmou a neodmyslitelnou součástí každodenního života, že si jej v každodenním shonu téměř neuvědomujeme. Přitom nám umožňuje nejen bavit se, komunikovat s nejbližšími či přepravovat se, ale mnohým lidem poskytuje práci a pomáhá i zachraňovat lidské životy. Události posledních měsíců pak ještě důrazněji ukázaly, jak nepostradatelná pro nás v dnešní době elektrická a elektronická zařízení jsou a že v současnosti hrají podstatnou roli v životě většiny z nás.

Ačkoli byla existence elektrické energie lidstvu známa již od pradávna, trvalo velmi dlouho, než došlo k prvním úspěšným pokusům o její využití, výrobu či skladování. Termín *baterie* byl poprvé použit v 18. století americkým vědcem Benjaminem Franklinem a první skutečná baterie byla vyrobena zanedlouho poté, konkrétně v roce 1800 italským fyzikem Alessandrem Voltou. Tato baterie, nazývaná Voltův sloupec, byla tvořena sloupcem střídavě naskládaných zinkových a měděných plátů, oddělených plstí nasáklou solným roztokem či octem. Tuto konstrukci sestávající ze dvou elektrod oddělených elektrolytem dnes nazýváme jako galvanický článek a jedná se o elektrochemický zdroj elektrické energie.

Od dob Voltova sloupce prošly elektrochemické zdroje el. energie obrovským vývojem a v současné době je na trhu nepřeberné množství baterií o různých chemisech a parametrech, volba vhodného typu závisí zpravidla na dané aplikaci. Jedním z nejrozšířenějších typů jsou lithno-iontové baterie, populární díky svým výborným elektrochemickým vlastnostem a komerčně rozšířené zejména v oblasti přenosné elektroniky. Od roku 1991, kdy byl představen první komerčně vyrobený lithno-iontový článek, ovšem výzkum značně pokročil a současné lithno-iontové baterie se prudce blíží svým technologickým limitům. V posledních letech je proto pozornost soustředěna k možným alternativám, které by svými parametry byly dostačující pro neustále se rozvíjející oblast elektroniky a elektromobility.

Jednou z těchto alternativ jsou i systémy lithium-síra, které jsou tématem této diplomové práce. Nízká cena, vysoká dostupnost a velká teoretická specifická kapacita síry činí akumulátory Li-S jedním z perspektivních kandidátů pro využití ve výše zmíněných aplikacích, nicméně v současné době vyvíjené systémy stále trpí řadou problémů, které zabraňují jejich širšímu využití. Cílem této diplomové práce je prozkoumání a zhodnocení vlivu složek katodového materiálu na výsledné elektrochemické vlastnosti akumulátorů lithium-síra.

1 Problematika baterií

Pojmem baterie označujeme elektrochemické zdroje energie, ve kterých, jak již samotný termín napovídá, dochází k přeměně chemické energie na energii elektrickou. K této přeměně dochází během oxidačně-redukčních (redoxních) reakcí. U některých typů baterií jsou tyto reakce reverzibilní, v tom případě mluvíme o tzv. dobíjitelných bateriích. Pokud připojíme baterii v nevybitém stavu do elektrického obvodu, začnou tyto oxidačně-redukční reakce samovolně probíhat a v jejich důsledku bude obvodem procházet elektrický proud [1].

V tomto kontextu je vhodné upozornit na rozdíl mezi termíny *článek* a *baterie*. Jako článek označujeme elektrochemický systém, který do obvodu dodává elektrickou energii v důsledku přímých chemických přeměn, jedná se v podstatě o základní stavební jednotku baterií. Jako baterii pak označujeme celé zařízení sestávající z jednoho či více článků, proudových terminálů, obalu a popř. dalších doplňkových komponent. V závislosti na požadavcích na parametry baterie mohou články být zapojeny sériově, paralelně, nebo v kombinaci [1].

Elektrochemický článek zpravidla sestává ze čtyř základních komponent [1][2]:

- Katoda (kladná elektroda) – při vybíjení přijímá elektrony z vnějšího obvodu, dochází k její redukci
- Anoda (záporná elektroda) – při vybíjení odevzdává elektrony do vnějšího obvodu, dochází k její oxidaci
- Elektrolyt – kapalně či pevně iontově vodivé médium, které zprostředkovává přenos náboje mezi kladnou a zápornou elektrodou během nabíjení/vybíjení článku
- Separátor – jeho hlavní funkcí je zabránit přímému kontaktu elektrod a současně být propustný pro elektrolyt, aby byl zajištěn přenos náboje mezi elektrodami

1.1 Základní terminologie

Při popisu parametrů či charakteristik baterií jsou nejčastěji užívány následující pojmy a veličiny:

Napětí baterie

Při popisu napětí baterie rozlišujeme mezi napětím nominálním a skutečným. Tzv. nominální napětí je udáváno výrobcem pro jednotlivé druhy baterií a jedná se o průměrné napětí baterie. Skutečné napětí je pak napětí naměřené mezi svorkami

baterie v kterémkoli okamžiku a je proměnné v závislosti na stupni nabití baterie. Při popisu stavu baterie se též často objevuje pojem *cut-off voltage*, který označuje minimální přípustné napětí baterie, resp. hodnotu napětí, při které baterii považujeme za vybitou, při dalším vybíjení by již mohlo dojít k degradaci komponent [3].

Kapacita baterie

Jedním z nejčastěji skloňovaných pojmů je kapacita baterie. Udává množství elektrického náboje, které je baterie během vybíjení schopna dodat a její základní jednotkou je ampérhodina (Ah). Rozlišujeme opět několik rozdílných podtypů kapacity:

- Specifická (gravimetrická) kapacita – jedná se o měrnou veličinu, konkrétně množství náboje na jednotku hmotnosti aktivní látky. Její typickou jednotkou je Ah/kg. Specifická kapacita je teoretický údaj, který závisí na chemickém složení a struktuře materiálu.
- Volumetrická kapacita – obdobně jako v případě specifické kapacity se jedná o měrnou veličinu, v tomto případě o množství náboje na objemovou jednotku materiálu, tudíž jednotkou je Ah/l.
- Nominální kapacita – jedná se o výrobcem udávaný údaj, jenž závisí kromě vlastností baterie také na konkrétních podmínkách vybíjení (např. použitý vybíjecí proud). Základní jednotkou je Ah.
- Skutečná kapacita – jedná se o reálnou kapacitu baterie v konkrétním časovém okamžiku, závisí kromě inherentních vlastností baterie také na provozních podmínkách.

Vybíjecí/nabíjecí proud

Jedná se o velikost proudu, kterým baterii vybíjíme/nabíjíme. Vybíjecí proud se často udává v jednotkách C (tzv. C-rate), která je odvozena od kapacity baterie. Hodnota 1C pro baterii o kapacitě 100 mAh je 100 mA, tedy hodnota proudu, při které dojde k vybití baterie za dobu 1 h [3].

Energie a energetická hustota

Prostým vynásobením napětí a kapacity baterie získáme údaj o množství energie, které baterie dokáže dodat. Její jednotkou je Wh. Stejně jako v případě kapacity lze odvodit i měrnou energii, resp. energetickou hustotu, která se udává v Wh/kg [2][3].

Výkonová hustota

Výkonová hustota udává výkon baterie na jednotku hmotnosti, tedy W/kg. Tento údaj je závislý na provozním napětí baterie a použitým vybíjecím proudem [3].

SEI vrstva

Jedná se o velmi tenkou (v řádech nanometrů) vrstvu na povrchu lithia či lithiovaného grafitu, která vzniká při reakci s určitými druhy elektrolytů. Jedná se o specifickou reakční vrstvu, která je elektronově izolační a současně iontově vodivá [2].

Vnitřní odpor

Vnitřní odpor baterie popisuje hodnotu odporu uvnitř samotného článku (nezahrnuje např. přechodové odpory dalších komponent bateriového celku). S jeho rostoucí hodnotou dochází ke snižování účinnosti a teplotní stability baterie, jelikož se větší část energie přeměňuje na teplo. Jeho hodnota je závislá na mnoha faktorech jako stáří baterie, její konstrukce, provozní podmínky, použité materiály, nabíjecí/-vybíjecí proudy apod. [3].

Úroveň nabití a hloubka vybití

Úroveň nabití (State of Charge, SOC) a hloubka vybití (Depth of Discharge, DOD) jsou komplementární veličiny udávající, do jaké míry je baterie nabitá či vybitá. Jedná se o procentuální vyjádření aktuální kapacity v poměru k maximální kapacitě baterie. Pro příklad: SOC = 100 % (a současně DOD = 0 %) značí plně nabitou baterii. V literatuře je často zmiňováno, že není vhodné vybit baterie až na DOD = 100 %, jelikož se tím výrazně snižuje jejich životnost [3].

Životnost baterie

Životnost baterie je definována počtem nabíjecích/vybíjecích cyklů, v rámci kterých baterie vyhovuje všem předem stanoveným kritériům. Počet cyklů je silně závislý na provozních podmínkách baterie jako je nabíjecí/vybíjecí proud, hloubka vybití, ale také podmínky prostředí (teplota, tlak...) [3].

1.2 Dělení článků a baterií

Existuje mnoho kritérií, podle kterých je možno baterie dělit do různých kategorií, např. napětí, velikost, použité materiály, tvar apod. Na jejich základě lze pak zvolit baterii vhodnou pro konkrétní aplikaci podle toho, jaká vlastnost je pro nás klíčová. Nejčastěji používané dělení je však na baterie nedobíjitelné, též nazývané primární, a dobíjitelné, neboli sekundární baterie či akumulátory. Primární článek je schopen elektrickou energii dodat pouze jednou, kdežto akumulátory je možné opětovně nabít a používat je opakovaně. Jako speciální typ primárních článků lze uvést

palivové články, u nichž narozdíl od baterií aktivní materiál není přímo jejich součástí, nicméně dochází k jeho doplňování v momentě, kdy chceme článek používat [1].

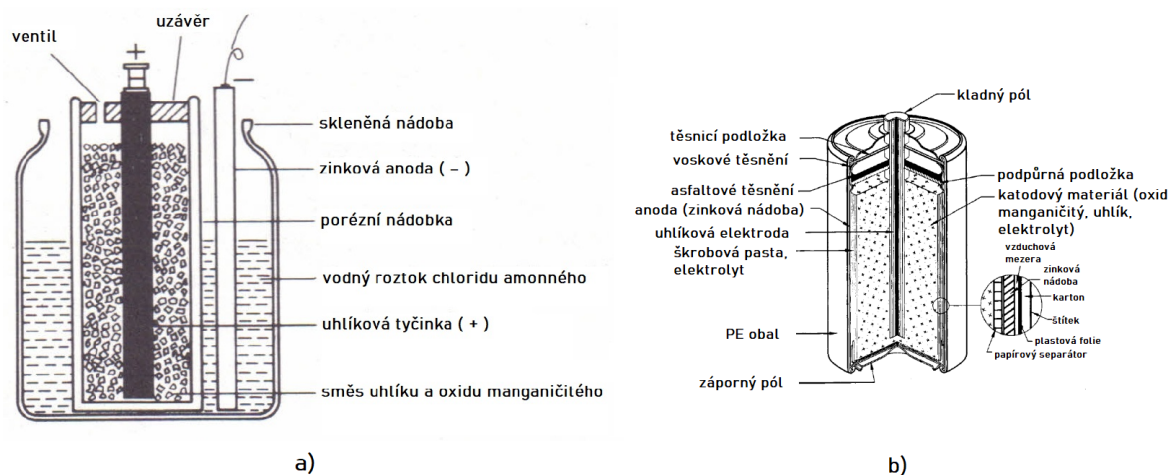
1.2.1 Primární články

Primární články jsou často používané zdroje energie v přenosných či malých elektrických zařízeních jako jsou dálková ovládání, fotoaparáty, hodinky, hračky, svítilny apod. Jsou zpravidla lehké a při výrobě je možno přizpůsobit jejich tvar a velikost dané aplikaci, nejčastěji se lze setkat s válcovými či tzv. knoflíkovými bateriemi. Přestože je lze použít pouze jednou a po jejich vybití je považujeme za znehodnocené, jsou stále relativně populární díky dlouhé skladovatelnosti, jednoduché konstrukci, vysoké spolehlivosti a v neposlední řadě také přijatelné ceně [1].

Ačkoli existuje mnoho funkčních kombinací katodových a anodových materiálů pro použití v primárních člancích, pouze některé z nich splňují parametry dostatečné pro praktické využití. Nejčastěji využívaným anodovým materiálem je zinek, jelikož je dostupný, má přijatelnou cenu, vykazuje dobré elektrochemické vlastnosti je kompatibilní s vodnými roztoky. V oblasti katodových materiálů je velmi často používán oxid manganitý MnO_2 . Níže je uveden stručný přehled nejnámějších a komerčně vyráběných druhů primárních článků [1].

Leclancheův článek

Leclancheův článek byl vynalezen v roce 1868 francouzským vědcem a inženýrem Georgesem Leclanchém a jedná se o nejdéle používaný komerčně úspěšný typ suchých článků, ačkoli byl postupem času nahrazen novějšími alternativami s lepšími vlastnostmi a dnes už se běžně nepoužívá. Jeho napětí naprázdno se pohybuje kolem 1,5 V, energetická hustota se uvádí 80 Wh/kg. Ačkoli je běžně označován jako suchý článek, dle původního návrhu obsahoval jako elektrolyt nasycený vodný roztok chloridu amonného $[(\text{NH}_4)\text{Cl}]$, záporná elektroda byla zinková a uhlíková kladná elektroda byla umístěna společně s práškovým MnO_2 v porézní keramické oddělovací nádobě. Později však došlo k úpravám tohoto systému do známé podoby suchého článku, kdy zinková nádoba současně slouží jako anoda, katodový materiál tvořený směsí uhlíku a MnO_2 obaluje uhlíkovou tyčinku sloužící jako proudový kolektor a prostor mezi katodou a nádobou je vyplněn elektrodovou pastou sestávající ze směsi škrobu, mouky, chloridu amonného $[(\text{NH}_4)\text{Cl}](\text{s})$ a malého množství $\text{ZnCl}_2(\text{s})$. Srovnání původní a optimalizované konstrukce je znázorněno na obrázku 1.1 [1][4].

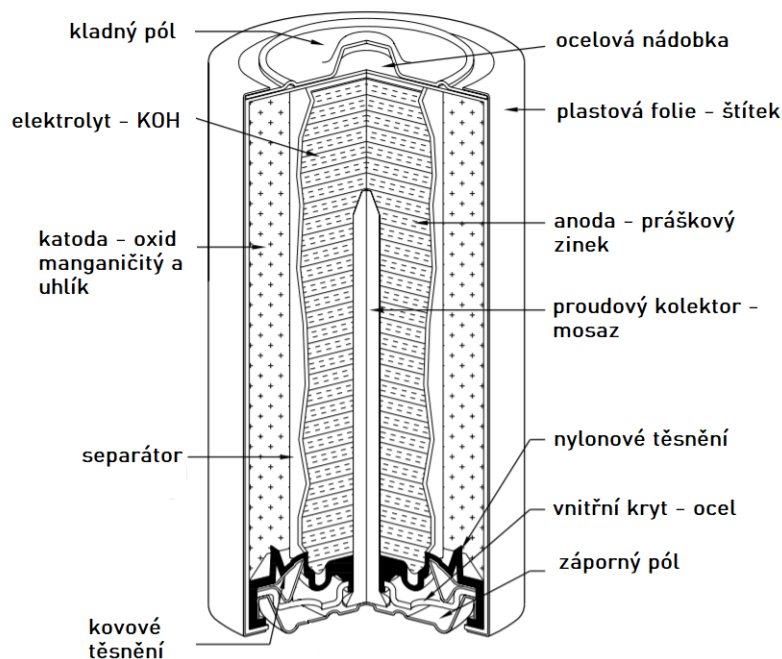


Obr. 1.1: a) Původní návrh Leclancheova článku [5],
b) suchý zinkovo-uhlíkový článek [1]

Alkalický článek

Alkalický článek zanedlouho po svém uvedení v 60. letech minulého století zaujal dominující pozici na trhu primárních baterií a nahradil tak do té doby široce používaný suchý zinkovo-uhlíkový článek. Oproti zinkovo-uhlíkovým bateriím přináší hned několik výhod, jako je např. vyšší hustota energie, lepší provozní charakteristiky, delší skladovatelnost, nižší vnitřní odpor, lepší rozměrová stabilita apod. Během let přirozeně docházelo k postupným úpravám a optimalizacím v konstrukci článků i jejich složení s cílem zlepšit jejich vlastnosti. Pravděpodobně nejvýznamnějším krokem, který započal v 80. letech a jeho důvodem bylo snížení dopadu na životní prostředí, je postupné snižování obsahu rtuti v anodě, které posléze vedlo až k vývoji článků čistě bez obsahu rtuti. Ačkoli jsou alkalické baterie stále široce využívány např. v nástěnných hodinách, hračkách, náramkových hodinkách a drobné domácí elektronice jako dálkové ovladače, v současné době jejich popularita postupně klesá a jsou často nahrazovány dobíjecími bateriemi [1].

Katoda alkalického článku je tvořena směsí oxidu manganického MnO_2 a uhlíku, mimo to mohou být obsažena také pojiva či jiná aditiva. Aby byla zajištěna spolehlivost a co nejlepší elektrochemické vlastnosti článku, používá se velmi čistý elektrolytický MnO_2 . Aktivní materiál anody je ve formě zinkového prášku, elektrolyt je koncentrovaný roztok KOH zahuštěný škrobem, polyakrylátem, popř. jiným zahušťovadlem, ve kterém je zinkový prášek rozptýlen. Řez válcovou alkalickou baterií je popsán na obr. 1.2 [1].



Obr. 1.2: Řez válcovou alkalickou baterií [1].

Počáteční napětí naprázdno je podobně jako u Leclancheova článku 1,5 V (v závislosti na čistotě materiálů až 1,65 V), za vybitý je článek považován při poklesu napětí pod 0,8 V. Energetická hustota je v případě válcových článků vyšší a pohybuje se kolem 145 Wh/kg, pro knoflíkové baterie pak 80 Wh/kg. Oproti zinkovo-uhlíkovým bateriím mají alkalické články nejen vyšší kapacitu, ale i lepší provozní vlastnosti při nízkých teplotách, jejich cena je ovšem vyšší [1].

1.2.2 Sekundární články

Sekundární články, jinak označované také jako články dobíjitelné či akumulátory, je narušil od primárních článků možno opakovaně nabíjet a vybíjet. Základním požadavkem na sekundární články je, aby vybíjení a nabíjení - tedy přeměna chemické energie na elektrickou a zpět - bylo možno provádět vratně, s co nejmenšími strukturními či rozměrovými změnami a s vysokou energetickou účinností. Je tedy nutné minimalizovat riziko nevratných chemických reakcí, které by mohly způsobit degradaci komponent, zkrácení životnosti či ztrátu energie [1].

Akumulátory obecně disponují vysokou energetickou hustotou, dobrými elektrochemickými vlastnostmi při nízkých teplotách a plochými vybíjecími profily. Vhodné jsou pro aplikace, kde je z důvodu časové náročnosti či špatné dostupnosti nežádoucí baterii po každém vybití vyměňovat, v případě baterií pro přenosnou elektroniku může být důvodem výrazné snížení spotřeby materiálu a výdajů. Sekundární baterie mají v dnešní době širokou škálu využití v mnoha různých odvětvích od automobilového či leteckého průmyslu, přes záložní zdroje energie, až po spotřební elektroniku. V následujících kapitolách jsou popsány vybrané sekundární elektrochemické systémy, jejich základní vlastnosti a typické využití [1].

Olověný akumulátor

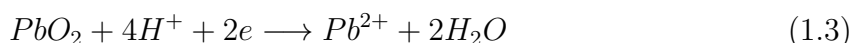
Olověný akumulátor byl vynalazen v roce 1859 francouzským fyzikem Gastonem Plantém a jedná se o nejstarší typ sekundárního článku. Komerčně úspěšný je přes více než 150 let, za tu dobu však prošel mnohými změnami za účelem optimalizace jeho vlastností a usnadnění výroby. Stal se jedním z nejpobulárnějších přenosných zdrojů elektrické energie s aplikacemi v mnoha oblastech, nejznámější využití olověných akumulátorů je v automobilovém průmyslu a dalších dopravních prostředcích jako startovací či trakční baterie, rozšířily se však i do oblasti telekomunikací, ukládání energie nebo záložních zdrojů elektrické energie. Olověné akumulátory jsou levné, snadné na výrobu i recyklaci, a materiály pro jejich výrobu jsou téměř neomezeně dostupné. Jsou snadno vyrobitelné ve velkém množství tvarů i velikostí (od velikostí menších než 1 Ah až po několik tisíc Ah), mají snadno indikovatelný stav vybití a relativně dobrý výkon ve velkém rozsahu teplot. Za nevýhodu lze označit relativně nízkou životnost (uvádí se 50-100 cyklů) či riziko sulfatace - nevratné polarizace elektrod - při ponechání baterie ve vybitém stavu po příliš dlouhou dobu [1] [6].

Kladná elektroda olověného akumulátoru v nabitém stavu je tvořena oxidem olovičitým PbO_2 , záporná elektroda porézním kovovým olovem. Elektrolyt je vodou zředěná kyselina sírová H_2SO_4 , uvádí se koncentrace kolem 37 % hm. v nabitém stavu. Při vybíjení dochází k přeměně materiálu obou elektrod na síran olovnatý $PbSO_4$ a snižuje se koncentrace kyseliny sírové v roztoku, viz níže uvedené reakce [6]:

Kladná elektroda



Záporná elektroda



Celková reakce



Elektrody ve formě desek jsou např. v startovacích autobateriích volně zaplavené elektrolytem, v případě baterií trakčních se elektrolytem napouští skelné vlákno, které zabraňuje disintegraci kladné elektrody, konkrétní konstrukce je vždy přizpůsobena provozním podmínkám akumulátoru. Vzhledem k tomu, že během nabíjení a vybíjení dochází k reakčnímu mechanismu srážení-rozpouštění, nedochází ke tvorbě nežádoucích produktů a úbytku aktivních složek. Pouze v případě přílišného nabití může u olovených akumulátorů docházet k rozkladu vody za vývoje vodíku a kyslíku, tzv. plynování [1].

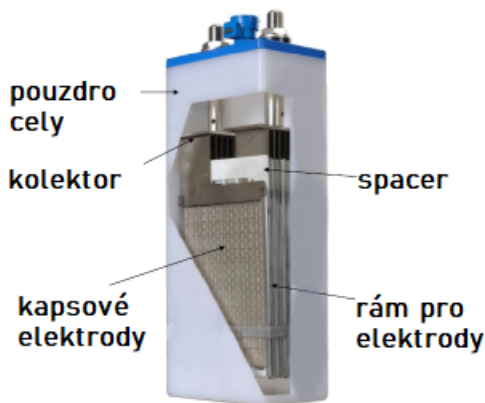
Nikl-kadmiový akumulátor

Dalším komerčně vyráběným typem sekundárních baterií jsou nikl-kadmiové akumulátory. V nabitém stavu je kladná elektroda nikl-kadmiového akumulátoru tvořena oxyhydroxidem niklitým NiOOH, smíchaným s uhlíkem pro zvýšení vodivosti. Zápornou elektrodu tvoří kadmium, elektrolyt je vodný roztok hydroxidu draselného KOH. Souhrnná reakce popisující děje na elektrodách během nabíjení a vybíjení je následující [1]:



Nikl-kadmiové baterie se vyrábí v mnoha různých designech, z nichž je nejrozšířenější provedení s kapsovými elektrodami, viz 1.3. Tyto kapsové elektrody jsou tvořeny tenkými ocelovými perforovanými pásy, mezi nimiž je umístěn aktivní materiál ve formě pelet či prášku. Alternativním procesem výroby elektrod je sintrování, nicméně v případě NiCd akumulátorů je příliš nákladné a proto se využívá pouze u akumulátorů pro speciální aplikace (vojenství, letecké a vesmírné aplikace). Výhodou tohoto typu akumulátorů je dlouhá skladovatelnost a životnost, vysoká spolehlivost, nízké samovybíjení a nenáročná údržba. Nevýhodami je relativně vysoká cena, zejména v porovnání s olovenými akumulátory, a toxicita kadmia. Akumulátory větších rozměrů se zpravidla vyrábí neuzavřené, s ventily zabraňujícími

poškození vnitřku vlivem přetlaku při přebíjení baterie, NiCd baterie pro přenosná zařízení se naopak vyrábí uzavřené a jsou navrženy tak, aby případné plynování akumulátor nepoškodilo. NiCd akumulátory v uzavřeném provedení jsou tím pádem bezúdržbové, s dlouhou skladovatelností a schopností provozu i v nízkých teplotách. V dnešní době jsou však již NiCd akumulátory v přenosné elektronice nahrazeny modernějšími lithno-iontovými akumulátory [1].



Obr. 1.3: NiCd akumulátor s kapsovými elektrodami [7].

Nikl-metalhydridový akumulátor

Nikl-metalhydridové akumulátory jsou technologickými nástupci akumulátorů nikl-kadmiových. Princip funkce je obdobný, avšak nikl-metalhydridové akumulátory jako aktivní materiál záporné elektrody namísto kadmia využívají vodík absorbovaný v kovových slitinách. Jelikož má metalhydridová elektroda vyšší energetickou hustotu než elektroda kadmiová, je zapotřebí menší množství elektrodového materiálu než u NiCd baterií, materiál kladné elektrody může zaujmout větší objem a tím pádem je celková kapacita baterie vyšší. Kladná elektroda je stejně jako u akumulátorů NiCd tvořena oxyhydroxidem niklitým, jako elektrolyt se používá vodný roztok hydroxidu draselného KOH. Reakce při nabíjení a vybíjení akumulátoru je následující (\rightarrow vybíjení, \leftarrow nabíjení) [1]:

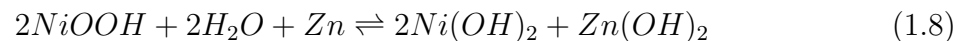


Oproti NiCd akumulátorům jsou hlavními výhodami již zmíněná vyšší kapacita, absence toxického kadmia, bezúdržbovost, dlouhá životnost a skladovatelnost bez

ohledu na stav nabití. I nikel-metalhydridové akumulátory jsou však na trhu přenosné elektroniky vytlačovány lithno-iontovými bateriemi s vyšší specifickou energií a energetickou hustotou [1].

Nikel-zinkový akumulátor

Nikel-zinkový akumulátor je typ alkalického sekundárního článku. Cílem bylo zkombinovat výhody niklové elektrody - tzn. dobrou životnost, jako v případě NiCd a NiMH systémů, a vysokou specifickou energii zinkové elektrody. První pokusy o sestavení nikel-zinkové baterie se datují již na začátek 20. století, avšak po dlouhá léta byl vývoj nikel-zinkových baterií limitován nízkou životností zinkové elektrody způsobenou jejím rozpouštěním v alkalickém elektrolytu. Dnešní nikel-zinkové systémy disponují energetickou hustotou kolem 50-60 Wh/kg, životností až 500 cyklů při 100% DOD a řádově tisíce cyklů při nižších DOD. Následující rovnice popisuje elektrodové děje při vybíjení (\rightarrow) a nabíjení (\leftarrow) NiZn článku [1]:



Nikel-zinkové akumulátory kombinují dobrou životnost, specifickou energii, dostupné aktivní materiály a nezatěžují příliš životní prostředí. Využívají se v komerčních aplikacích jako např. elektro kola a elektrokoloběžky, elektrické zahradní náčiní apod. [1].

2 Lithiové baterie

Vývoj baterií na bázi lithia započal v 60. letech minulého století a jeho hlavní příčinou byl prudký rozvoj v odvětví spotřební elektroniky, implantovatelných medicínských přístrojů a mnoha dalších oblastech, který zapříčinil rostoucí poptávku a vyšší nároky na přenosné zdroje elektrické energie. S nástupem trendu miniaturizace již nebylo žádoucí využívat tehdy známé a komerčně vyráběné bateriové technologie a proto bylo zapotřebí vyvinout systémy s vyšší kapacitou, hustotou energie atd., které by i při malých rozměrech a nízké hmotnosti akumulátoru plnily požadovanou funkci. Toho bylo dosaženo využitím lithia, stříbřitě šedého alkalického kovu s nízkou hustotou, vysokou teoretickou specifickou kapacitou (3860 mAh/g) a nejzápornějším potenciálem v Beketovově řadě kovů (-3,04 V). Díky této skutečnosti pak lithiové články mohou mít ve srovnání s jinými elektrochemickými systémy více než dvojnásobné napětí [1] [8] [9].

Jedním z prvních bateriových systémů využívajících lithium byly primární lithniododové články pro aplikaci v kardiostimulátorech. Náhrada původně využívaných zinko-rtuťových článků za Li-I s vyšší účinností a delší provozní dobou výrazně přispěla ke zlepšení komfortu pacientů, kterým byly stimulatory implantovány. Tento úspěch odstartoval zájem o využití lithiových baterií i v dalších oblastech, např. ve zdrojích energie pro armádní aplikace, kde jsou prioritou zejména vysoké výkony. Dalším klíčovým faktorem, který zapříčinil vývoj lithiových baterií v 70. letech, byl rychle rostoucí zájem o spotřební elektroniku jako jsou kalkulátory, fotoaparáty, digitální hodinky apod., které vyžadovaly zdroje energie malých rozměrů, s dobrou životností a za přijatelnou cenu. Během let tak byly vyvinuty primární lithiové baterie dostupné v mnoha různých tvarech a velikostech a o různých chemismech, např. Li-MnO₂ představené firmou Sanyo v roce 1975, Li-CuO a další. Vzhledem k unikátním vlastnostem lithia a jeho vhodnosti pro využití v elektrochemických zdrojích elektrické energie se ovšem hlavní zájem velmi rychle soustředil zejména směrem k vývoji sekundárních systémů [1] [8] [9].

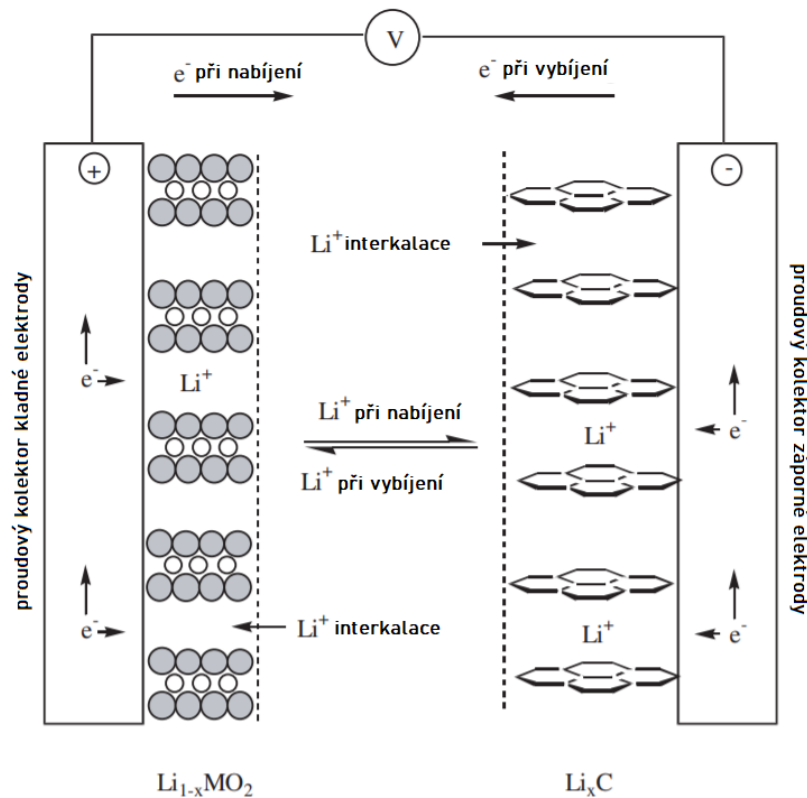
Největší výzvou při vývoji dobíjitelných lithiových baterií se ukázalo být nalezení vhodných katodových materiálů s vysokou životností. V této oblasti nastal zásadní zlom v roce 1978 s objevem interkalačních elektrod. Tyto elektrody jsou tvořeny materiály, které umožňují díky své struktuře opakovaně přijímat a uvolňovat lithné ionty, aniž by se jejich struktura poškodila. Tyto materiály musí být krystalické, musí poskytovat prostor v krystalické mřížce pro vmezezení lithných (popř. jiných) iontů, a musí být iontově i elektricky vodivé. Na základě tohoto objevu se na přelomu 70. a 80. let objevily na trhu první dobíjitelné lithiové baterie, Exxon Company předsta-

vila lithiový akumulátor s katodou ze sulfidu titaničitého TiS_2 , firma Moli Energy použila jako katodový materiál sulfid molybdeničitý MoS_2 . Zásadním problémem se ovšem záhy ukázalo být použití kovového lithia jako anodového materiálu, a to z bezpečnostních důvodů. Kovové lithium v reakci s elektrolytem tvoří na povrchu anody pasivační SEI vrstvu, která je propustná pro lithiové ionty. Nerovnosti SEI vrstvy v kombinaci s vysokou reaktivitou lithia ovšem způsobovaly silně nerovnoměrné usazování lithia a růst jehlicovitých výběžků, tzv. dendritů, které vedly ke zkratování článku a často i dalším nežádoucím událostem jako přehřívání a exploze baterií. Mimo to také docházelo vlivem vysoké reaktivity lithia k nadměrné spotřebě elektrolytu a tím pádem zkrácení životnosti akumulátoru. Řešením se ukázalo být nahrazení agresivního kovového lithia jiným materiálem. Pro tento koncept, využívající dva různé interkalační materiály pro kladnou a zápornou elektrodu, kdy jeden figuruje jako zdroj lithných iontů a druhý jako jejich příjemce a během nabíjení a vybíjení se ionty pohybují tam a zpět, se ustálil název "rocking chair" batteries a ačkoli byl objeven již na počátku 80. let, jeho první efektivní využití v praxi přišlo až o deset let později [8] [9] [10] [11].

2.1 Lithno-iontové akumulátory

První komerčně dostupný lithno-iontový akumulátor byl představen v roce 1991 firmou Sony a dal počátek nové generaci elektrochemických zdrojů energie. Klíčem k úspěchu byla správná volba elektrodových materiálů, kladná elektroda byla tvořena oxidem kobaltolithným LiCoO_2 a záporná elektroda koksem. Napětí tohoto článku bylo přibližně 3,7 V a energetická hustota 80 Wh/kg. Během předešlých třiceti let prošly lithno-iontové akumulátory obrovským rozvojem a byla jim věnována velká pozornost na poli vědy i komerční výroby. Důsledkem toho jsou v dnešní době Li-ion akumulátory nejen dominující bateriovou technologií na poli přenosné elektroniky (notebooky, mobilní telefony...), ale popularitu si získaly i v oblasti elektromobility či stacionárních úložišť elektrické energie [10].

Jako i ostatní akumulátory, Li-ion akumulátor sestává z kladné a záporné elektrody, elektrolytu a separátoru. Obě elektrody jsou tvořeny interkalačními materiály, kladná elektroda zpravidla oxidy kovů a záporná elektroda uhlíkovým materiálem, a ionty lithia při nabíjení a vybíjení procházejí elektrolytem a vmezeřují se do struktury elektrod. Tyto procesy jsou znázorněny na obr. 2.1 [13].



Obr. 2.1: Nabíjení a vybíjení lithno-iontového akumulátoru [1]

Při nabíjení akumulátoru jsou lithné ionty deinterkalovány ze struktury kladné elektrody a prochází elektrolytem směrem k anodě, kde dochází k jejich interkalaci, při vybíjení je pak proces opačný. Elektrolyt zde plní pouze funkci iontově vodivého média pro lithné ionty. Následující rovnice popisuje celkovou reakci na elektrodách při nabíjení lithno-iontového akumulátoru [1] [13]:



Lithno-iontové akumulátory se vyznačují vysokou gravimetrickou i volumetrickou energetickou hustotou, vysokým napětím a vysokou kapacitou. Nemají paměťový efekt, lze je používat v relativně širokém rozsahu provozních teplot, výhodou je také jejich nízké samovybíjení. Nevýhodou je vyšší počáteční cena a velká citlivost článků na podbití a přebití, které často vede k přehřátí a explozi článku [1].

Jelikož se výsledné vlastnosti akumulátoru mimo jiné odvíjejí od použitých materiálů, následující kapitoly se věnují vybraným elektrolytům, katodovým a anodovým materiálům pro lithno-iontové akumulátory.

2.1.1 Katodové materiály pro Li-ion akumulátory

Vhodný katodový materiál je klíčovým prvkem, který ovlivňuje výsledné vlastnosti lithno-iontového akumulátoru, ale současně je jeho nejdražší částí. Snaha o využití interkalačních materiálů v lithiových akumulátorech a posléze snaha o optimalizaci a nalezení materiálů s co nejvhodnějšími vlastnostmi započala již kolem roku 1980 a pokračuje dodnes. Při stanovení požadavků na katodový materiál lze zmínit následující [1] [14]:

- Materiál je schopen vratné reakce s ionty lithia
- Materiál obsahuje snadno oxidovatelný/redukovatelný ion
- Vysoký potenciál vzhledem k lithiu
- Vysoká kapacita (schopnost zabudovat velké množství lithných iontů)
- Dobrá elektronová vodivost
- Stabilita (odolnost proti změně struktury při podbití/přebití)
- Nerozpustnost v elektrolytu
- Nízká zátěž pro životní prostředí, snadná recyklovatelnost
- Nízká cena surovin i výrobní cena

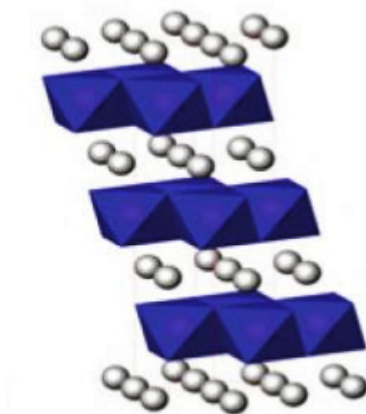
Katodové materiály se liší nejen svým složením, ale i svojí strukturou. Typickými příklady je struktura vrstevnatá, spinelová (tu lze vyčlenit jako specifický druh struktury vrstevnaté), či olivínová. V literatuře se uvádí i časové dělení katodových materiálů na generace, kde [13] [14]:

- Materiály 1. generace (1980-1990): LiCoO_2 , LiNiO_2
- Materiály 2. generace (1990-současnost): LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 ...
- Materiály 3. generace (ve fázi vývoje): $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiCoPO_4

Oxid kobaltolithný - LiCoO_2

Oxid kobaltolithný je prvním úspěšným komerčně využitým katodovým materiálem pro Li-ion akumulátory. Ačkoli byl použit firmou Sony až v roce 1991, Goodenough a kol. tento nový katodový materiál objevili již v roce 1973 a následně jej v roce 1979 nechali patentovat. LiCoO_2 se řadí mezi oxidy kovů s vrstevnatou strukturou, viz Obr. 2.2: atomy lithia (znázorněny bíle) se nachází mezi vrstvami oktaedricky uspořádaných CoO_6 (modré osmistěny, atomy kobaltu jsou naznačeny uvnitř). LiCoO_2 se vyznačuje napětím 3,9 V vs. Li/Li^+ a energetickou hustotou 546 Wh/kg. Jeho teoretická gravimetrická kapacita je 274 mAh/g, nicméně dosažitelná kapacita se pohybuje pouze okolo ~ 140 mAh/g. To je způsobeno tím, že proces delithiace je

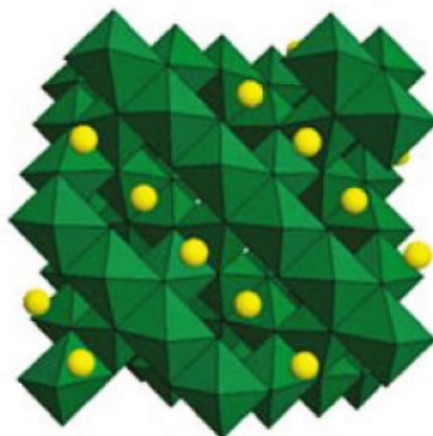
reverzibilní pouze v rozsahu $1 \leq x \leq 0,5$ pro x v Li_xCoO_2 při nab. napětí nepřesahujícím 4,2 V, jinak dochází k nežádoucím reakcím vedoucím k nestabilitě struktury a snížení životnosti. Nevýhodou tohoto materiálu je vyšší cena kvůli použití kobaltu, z toho důvodu byly zkoumány také další materiály s obdobnou strukturou (např. LiNiO_2) [2] [14] [15] [16].



Obr. 2.2: Struktura LiCoO_2 [2]

Oxid manganičito-lithný - LiMn_2O_4

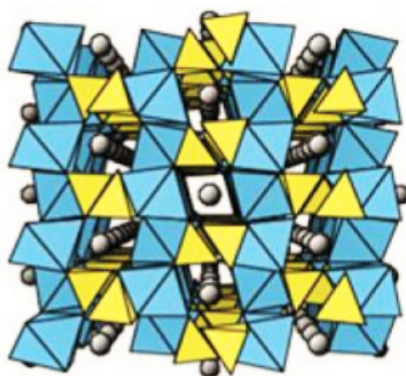
První výzkumy oxidu manganičito-lithného LiMn_2O_4 započaly již v roce 1984 pod vedením Thackeraye a kol. Výhodou oproti LiCoO_2 je vyšší tepelná stabilita a nízká cena manganu ve srovnání s kobaltem. Struktura LiMn_2O_4 (znázorněna na Obr. 2.3) se obecně označuje jako spinelová (podle struktury minerálu spinelu MgAl_2O_4) a patří do kubické krystalografické soustavy. Výsledky testování materiálu v článku s anodou z kovového lithia ukázaly dvě vybíjecí plata při 4 V a 3 V, kde příčinou 3V plata je zaplňování vakancí ve struktuře lithiem za vzniku $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Při cyklování v rozsahu $2 \leq x \leq 0$ v $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ je teoretická kapacita materiálu 285 mAh/g, avšak objemové změny v oblasti nižšího 3V plata způsobují porušení integrity struktury a rychlý pokles kapacity při dalším cyklování. Z toho důvodu se vybíjení limituje pouze na 4V oblast, které odpovídá teoretická kapacita 148 mAh/g a dosažitelné kapacity kolem 110-120 mAh/g, energetická hustota materiálu se pohybuje kolem 480 Wh/kg. Nevýhodou LiMn_2O_4 je rozpouštění manganu do elektrolytu, které se projevuje zejména při vyšších teplotách [2] [9] [13] [14] [15].



Obr. 2.3: Struktura LiMn_2O_4 [2]

Lithno-železnatý fosfát - LiFePO_4

V roce 1997 poprvé představil Goodenough a kol. skupinu katodových materiálů s olivínovou strukturou, mezi něž patří i lithno-železnatý fosfát LiFePO_4 . Jedná se o orthorhombickou strukturu, viz Obr. 2.4. Interkalace a deinterkalace lithných iontů ze struktury probíhá při 3,45 V, teoretická kapacita materiálu je 170 mAh/g. Jelikož je potenciál proti lithiu nižší než u výše popsaných materiálů, energetická hustota materiálu se pohybuje i navzdory vyšší kapacitě kolem $\sim 520\text{-}580$ Wh/kg. Počáteční nevýhodou se ukázala být velmi nízká vodivost i při malých proudových hustotách, což ovšem lze řešit např. potahováním vodivými materiály či jinými modifikacemi. Dobrá tepelná stabilita, možnost nabíjení/vybíjení vysokými proudy a dostupnost používaných materiálů činí LiFePO_4 atraktivním katodovým materiálem pro komerční použití [2] [9] [14] [15] [16].



Obr. 2.4: Struktura LiFePO_4 [2]

2.1.2 Anodové materiály pro Li-ion akumulátory

Již od počátku 70. let byl kladen důraz na interkalační sloučeniny jakožto budoucí elektrodové materiály pro sekundární lithiové baterie. Během 70. a začátku 80. let byla však pozornost směřována spíše k využití kovového lithia a lithiových slitin, a to z důvodu vysoké měrné kapacity těchto materiálů. Ačkoli byly vyvinuty články s působivými vlastnostmi a některé z nich se staly i komerčně dostupnými, problémy s bezpečností těchto baterií vlivem růstu dendritů byly natolik závažné, že se pozornost posléze přesunula k použití uhlíkových interkalačních elektrod. Uhlíkové elektrody poskytují během doby životnosti stabilní morfologii, což zajišťuje konzistentní bezpečnostní podmínky během používání. Mimo uhlíkové materiály existují i další skupiny materiálů s vlastnostmi vhodnými pro využití jako anody Li-ion akumulátorů, např. oxidy kovů, materiály na bázi křemíku a další [1] [9] [15].

Uhlíkové materiály

Již od prvního uvedení uhlíkových anod na trh je uhlík dominantním materiálem pro anody komerčních Li-ion baterií, a to zejména jeho grafitická forma. Za poslední dvě desetiletí intenzivního vývoje se grafitové anody velmi přiblížily své teoretické maximální kapacitě 372 mAh/g. Formy uhlíku, které jsou schopné reverzibilního ukládání lithných iontů, lze rozdělit na grafitický a negrafitický uhlík. Grafitický uhlík jako např. přírodní grafit, syntetický grafit a pyrolytický grafit mají vrstevnatou strukturu (buď v celém rozsahu, nebo v rozsahu jednotlivých krystalitů). Negrafitický uhlík se skládá z atomů uhlíku uspořádaných v rovinné hexagonální síti, toto uspořádání je však pouze v krátkém rozsahu. V materiálu existují také amorfní domény, propojující jednotlivé krystalické grafitové vločky. Negrafitický uhlík obvykle vykazuje vysokou specifickou kapacitu ($x > 1$ v Li_xC_6), ale současně se vyskytují problémy s velkou nevratnou ztrátou kapacity a velkou objemovou změnou v prvním cyklu a s postupným poklesem kapacity. Náboj spotřebovaný v prvním cyklu se obecně připisuje tvorbě SEI na uhlíkovém povrchu. Další v současnosti zkoumané formy uhlíku jsou grafen (960 mAh/g) a uhlíkové nanotrubičky (1100 mAh/g), a to zejména pro použití v kompozitních materiálech, kdy je možné dosáhnout vyšších kapacit než při použití samotného uhlíku [1] [15] [17].

Oxidy kovů

Další skupinou anodových materiálů pro Li-ion jsou oxidy kovů. Ačkoli oxidy kovů jsou obecně špatně vodivé, v určitých formách a v nanoměřítku bylo dosaženo dobrých elektrochemických vlastností. Reakční mechanismy lithiace a delithiace v oxidech kovů lze obecně rozdělit do tří kategorií: interkalace, tvorba slitin a konverzní

mechanismy. Interkalační mechanismus je pozorován např. u anatasu TiO_2 . Formování slitin s lithiem je možné např. pro Sb, Ge, Bi nebo Sn, výsledné slitiny o obecném vzorci Li_xM zpravidla mají vysokou specifickou kapacitu. Tyto procesy jsou však obvykle spojeny s obrovskou objemovou expanzí (až 300 %) a smršťování, vedoucím ke ztrátě kapacity. Mechanismus konverze je typicky pozorován u oxidů přechodných kovů (M_xO_y , $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu...}$). Během procesu lithiace dochází k vytváření kovových zrn a Li_2O . V mnoha případech jsou konverzní reakce reverzibilní, oxidy přechodných kovů však také trpí problémy s vysokou nevratnou ztrátou kapacity v prvním cyklu a nízkou vodivostí. Tyto problémy mohou být do značné míry překonány nanostrukturizací, popřípadě tvorbou $\text{M}_x\text{O}_y/\text{C}$ kompozitů [15].

Křemíkové materiály

V poslední době pozornost směřuje také k výzkumu anodových materiálů na bázi křemíku. Křemík má vysokou teor. kapacitu 4200 mAh/g (lithiovaný na $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$), popř. 3572 mAh/g (lithiovaný na $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$), což je zhruba desetkrát více oproti grafitu a téměř čtyřikrát více oproti oxidům kovů. Křemíkové anody však trpí dvěma hlavními nevýhodami, a to nízkou vodivostí a velkými objemovými změnami (až 400 %) při cyklování, což znesnadňuje jejich rozšíření do komerční výroby. Nanostrukturované křemíkové anodové materiály jsou velmi atraktivní, narozdíl od kovových anod je však Si polovodič a jeho nanostrukturizace je ve velkém měřítku obtížnější a nákladnější. V literatuře jsou zmíněny např. křemíkové nanodrátky vykazující schopnost reverzibilního ukládání lithia, Ti@Si nanočástice a další. Velké objemové změny nicméně prozatím předurčují využití křemíkových materiálů spíše v aplikacích, kde objem materiálu není zásadním parametrem [15].

2.1.3 Elektrolyty pro Li-ion akumulátory

V lithium-iontových bateriích jsou používány elektrolyty, které lze rozdělit do čtyř skupin: kapalně elektrolyty, gelové elektrolyty, polymerní elektrolyty a keramické elektrolyty. Hlavními požadavky na elektrolyty jsou zejména tepelná stabilita, dobrá iontová vodivost, dostatečné potenciálové okno a kompatibilita s ostatními komponentami článku [1] [15].

Kapalné elektrolyty jsou roztoky lithné soli v organických rozpouštědlech, obvykle karbonátech. Byly prozkoumány mnohé lithné soli, např. LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 a LiCF_3SO_3 . Většina komerčně vyráběných článků používá LiPF_6 , protože jeho roztoky se vyznačují vysokou vodivostí a dobrými bezpečnostními vlastnostmi. Nevýhodou je vysoká cena soli, její hygroskopičnost a nutnost manipulace v suchém

prostředí, jelikož LiPF_6 při styku s vodou reaguje za vzniku kyseliny fluorovodíkové. Jako rozpouštědla jsou nejčastěji voleny karbonáty - ethylen karbonát (EC), dimethyl karbonát (DMC), diethyl karbonát (DEC), ethylmethyl karbonát (EMC) a další [1] [15].

Polymerní elektrolyty jsou materiály neobsahující kapaliny ani rozpouštědla, kde je iontově vodivá fáze tvořena rozpuštěním soli ve vysokomolekulárním polymeru. Jako gelové elektrolyty označujeme materiály, ve kterých jsou sůl a rozpouštědlo rozpuštěné či smíchané v polymeru s vysokou molekulovou hmotností. Gelové elektrolyty pro Li-ion baterie jsou obvykle filmy tvořené PVDF-HFP, solí LiPF_6 nebo LiBF_4 a karbonátovým rozpouštědlem. Výhody polymerních elektrolytů tkví v jejich nízké těkavosti a vysoké viskozitě, které zaručují vyšší bezpečnost, jelikož neobsahují těkavou hořlavou složku rozpouštědla. Možnou výhodou gelových elektrolytů je fakt, že kapalná fáze je absorbována v polymeru, takže nehrozí její vytečení z baterie, nicméně u typické Li-ion baterie využívající kapalný elektrolyt je elektrolyt téměř zcela absorbován do elektrody a separátoru, takže riziko vytečení je také minimální. Články využívající polymerní elektrolyty se jinak také nazývají lithium-polymerní (Li-Pol) akumulátory [1] [15].

Keramické elektrolyty byly již dlouho zkoumány pro využití v palivových článcích a v nedávné době započal i zájem o jejich využití v oblasti Li-ion akumulátorů. Nespornou výhodou keramických elektrolytů je bezpečnost, jelikož není nutné používat hořlavá organická rozpouštědla. Baterie s keramickými elektrolyty nachází využití zejména ve vysokoteplotních aplikacích, kde lze využít další jejich charakteristickou vlastnost, a to nárůst iontové vodivosti s rostoucí teplotou [15].

2.2 Akumulátory lithium-síra

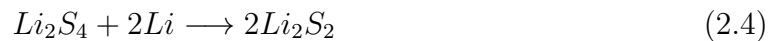
Lithno-iontovým bateriím byla z důvodu jejich popularity a širokého komerčního využití v posledních třech desetiletích věnována velká pozornost ze strany vědecké společnosti, a ačkoli se díky nesčetným optimalizacím současné Li-ion baterie blíží svým technologickým limitům, jejich parametry stále nejsou plně dostačující pro energetické požadavky pro příští generaci elektromobilů a HEV. Vhodnou alternativou právě pro tyto aplikace by mohly být akumulátory lithium-síra (Li-S). První zmínka o Li-S bateriích se datuje do 60. let 20. století, jako katodový materiál byla použita čistá síra a anoda byla tvořena kovovým lithiem, pak ale kvůli četným problémům s jejich provozem zájem na dlouhou dobu utichl. V posledních letech se nicméně k systémům Li-S opět vrací pozornost, a to zejména díky jejich velmi vysoké teoretické hustotě energie $\sim 2600 \text{ Wh/kg}$, tedy zhruba pětikrát vyšší než energetická

hustota dnešních komerčně užívaných akumulátorů. Také teoretická gravimetrická kapacita 1672 mAh/g, nízká cena a vysoká dostupnost síry činí tento typ akumulátorů atraktivním kandidátem pro využití nejen v oblasti elektromobility, ale např. i nositelné elektroniky (tzv. wearables) [18] [19] [20].

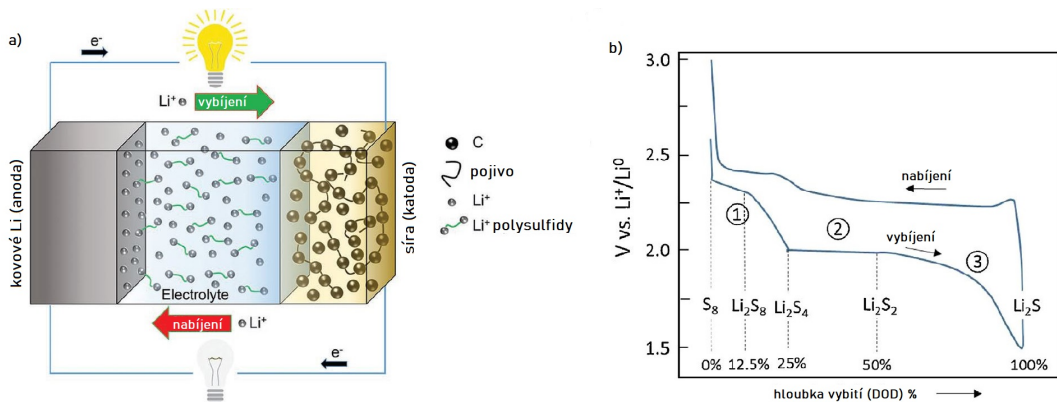
Při vybíjení Li-S akumulátoru dochází k oxidaci anody tvořené kovovým lithiem a vzniku iontů Li^+ , které se pohybují elektrolytem ke katodě, kde dochází k reakcím se sírou za vzniku polysulfidů, viz Obr. 2.5 a). Vybíjecí proces je dvoufázový, během první fáze dochází ke vzniku polysulfidů vyšších řádů (Li_2S_x , $x \geq 4$), které jsou rozpustné v elektrolytu, viz následující rovnice [18] [19]:



Během druhé fáze dochází k další redukci na nižší nerozpustné polysulfidy [18]:



Tomuto dvoufázovému procesu odpovídají i dvě vybíjecí plata viz Obr. 2.5 b).



Obr. 2.5: a) Děje probíhající při nabíjení a vybíjení Li-S akumulátoru [18],
b) Nabíjecí-vybíjecí profil Li-S akumulátoru [19]

Nižší vybíjecí plato v oblasti 2-2,1 V je spojeno se vznikem nerozpustných forem Li_2S_2 a Li_2S , vyšší plato v oblasti potenciálů kolem 2,4 V se pojí se vznikem polysulfidů vyšších řádů, rozpustných v elektrolytu [19] [20].

Vznik rozpustných polysulfidů je na jednu stranu žádoucím jevem, jelikož jsou tímto způsobem postupně odhalovány vnitřní vrstvy síry, které mohou posléze reagovat s lithnými ionty, na druhou stranu však dochází k nežádoucímu snižování kapacity článku. Po prvotní reakci síry s lithnými ionty dochází k rozpouštění polysulfidů v kapalném elektrolytu a vlivem koncentračního gradientu k jejich difúzi směrem od kladné elektrody, což má za následek jednak postupné nasycování a zvyšování viskozity elektrolytu, ale zejména ztrátu aktivního materiálu kladné elektrody. Důsledkem difúze vyšších polysulfidů je také tzv. shuttle-effect. Vyšší polysulfidy rozpouštěné v elektrolytu mohou migrovat až k záporné elektrodě, kde dochází k jejich reakci s kovovým lithiem za vzniku nerozpustných polysulfidů nižších řádů. Ty opět difundují směrem ke kladné elektrodě a jsou oxidovány za tvorby nižších rozpustných forem, které mohou migrovat zpět k anodě, při vybíjení článku reagovat s lithiem, atd. Tento jev má několik nežádoucích následků [19] [20]:

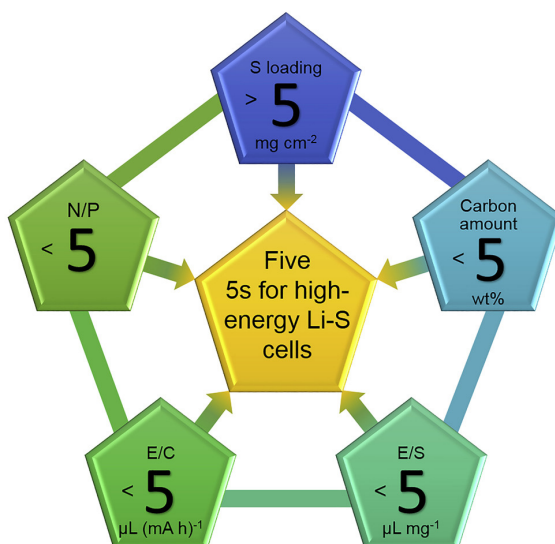
- ztráta aktivního materiálu kladné elektrody a tudíž vratné kapacity
- intenzivní koroze záporné elektrody
- Li_2S_2 a Li_2S nejsou elektricky vodivé a zvyšují impedanci článku

Možným řešením je přidání aditiv, např. LiNO_3 , které na povrchu anody vytváří pasivační vrstvu zabraňující reakci rozpuštěných polysulfidů s kovovým lithiem [20].

Jelikož procesy probíhající při nabíjení a vybíjení zahrnují fázové přechody pevná látka - kapalina - pevná látka, dochází v Li-S akumulátorech vlivem opakovaného usazování a rozpouštění k významným změnám morfologie povrchu, a také k objemové změně až 79 % vlivem rozdílných hustot elementární síry a jednotlivých polysulfidů ($2,07 \text{ g/cm}^3$ pro elementární síru $\alpha\text{-S}_8$ vs. $1,66 \text{ g/cm}^3$ pro Li_2S). Tyto jevy mohou vést ke ztrátě kontaktu aktivního materiálu s elektrodou. Jedním z možných řešení je využití matric nebo elastických či porézních substrátů, které zlepšují soudržnost kladné elektrody a pokud jsou tvořeny vodivými materiály, zlepšují také elektrický kontakt. Jiným řešením je omezení nabíjecího napětí pouze na hodnotu $\sim 2\text{-}2,1 \text{ V}$, čímž lze zabránit vzniku vyšších polysulfidů rozpustných v elektrolytu (rozpustnost Li_2S_4 je pouze omezená, tudíž nedochází k významnějším ztrátám aktivní hmoty) a omezit shuttle-effect. Další podstatnou nevýhodou Li-S akumulátorů je nevodivý charakter elementární síry a polysulfidů, přechod elektronů mezi proudovým kolektorem a aktivním materiálem tedy probíhá pouze v omezené míře a není tak využit plný potenciál vysoké teoretické kapacity síry, limitovány jsou i nabíjecí/vybíjecí proudy. Tento nedostatek mohou do určité míry kompenzovat vodivé příměsi či již zmíněné porézní substráty [18] [19] [20] [21].

Kritické parametry akumulátorů Li-S

Jak již bylo popsáno v předchozí kapitole, akumulátory Li-S se stále potýkají s řadou problémů, jež brání jejich uvedení do komerční výroby a praktickému využití. Autoři článků se proto často věnují několika zásadním parametrům, při jejichž splnění by měly akumulátory Li-S dosáhnout vlastností srovnatelných či lepších než současné Li-ion akumulátory a mohly by tak uspět na trhu. Existuje úhlů pohledu na to, které parametry jsou nejzásadnější a jak je formulovat, příkladem lze uvést např. Five 5s pro články s vysokou energetickou hustotou na obr. 2.6. Je nutné podotknout, že aby bylo dosaženo požadovaných výsledků, tyto parametry musí být splněny současně, navíc jsou mezi sebou často provázány a nelze je měnit bez současného ovlivnění zbytku [31].



Obr. 2.6: Five 5s pro články s vysokou hustotou energie - kritické parametry Li-S akumulátorů [31]

Prvním parametrem je tzv. sulfur loading, který vyjadřuje množství (hmotnost) síry na cm² plochy kladné elektrody, jednotkou je mg/cm². Cílem je dosáhnout co nejvyššího sulfur loadingu, zde nad 5 mg/cm². Důvodem je fakt, že právě síra je aktivním materiálem kladné elektrody a čím vyšší množství síry elektroda obsahuje, tím vyšší bude její plošná kapacita a tedy energetická hustota článku. Sulfur loading nad 4 mg/cm² je pak dle autorů naprosto nedostačující na to, aby byla kompenzována váha neaktivních částí článku jako např. separátoru či proudových kolektorů [31].

Dalším parametrem, vztahujícím se též ke kladné elektrodě, je množství uhlíku, které by mělo být co nejnižší (zde méně než 5 hm. %). Uhlík v rozličných formách je používán jako vodivá příměs, která kompenzuje jeden ze zásadních nedostatků síry jakožto elektrodového materiálu - izolační vlastnosti a tedy velmi nízkou vodivost. V současné době tvoří uhlík často 30-50 hm. %, aby byla zajištěna dostatečná vodivost, jeho vysoký obsah v katodovém materiálu ovšem opět snižuje energetickou hustotu článku a proto je žádoucí jeho množství snížit, resp. najít takové uhlíkové struktury, které budou plnit požadovanou funkci i při nižším obsazení v katodě. Uhlík, jakožto porézní materiál s velkou aktivní plochou a nízkou hustotou, navíc vyžaduje pro dobré smáčení vysoké množství elektrolytu, což opět způsobuje nežádoucí nárůst hmotnosti článku a nižší specifickou energii [31].

Následující dva parametry se týkají elektrolytů, jedná se o poměr objemu elektrolytu ku hmotnosti síry (E/S) a poměr objemu elektrolytu k dosažené kapacitě (E/C). Parametr E/S lze přímo ovlivnit během výroby článku, cílem je snížit objem použitého elektrolytu pod 5 $\mu\text{l}/\text{mg}$ síry. Elektrolyt totiž tvoří většinu hmotnosti článku a proto je zásadní omezit jeho objem tak, aby bylo možné dosáhnout vysokých energetických hustot. Aby bylo možno takového snížení dosáhnout, je však třeba navrhnout a vyrobit kladnou elektrodu s takovou maticovou strukturou, která bude mít nízkou porozitu a současně zajistí dostatečný kontakt s částicemi síry a dobrý přenos náboje [31].

Parametr E/C se týká využitelnosti elektrolytu a jeho jednotkou je $\mu\text{l}/\text{mAh}$, narozdíl od předchozího parametru jej nelze přímo ovlivnit při výrobě. Pro získání Li-S akumulátorů s co nejvyšší specifickou energií je žádoucí snížit tento poměr pod 5 $\mu\text{l}/\text{mAh}$, tedy zajistit vysokou využitelnost elektrolytu, ale současně nenarazit na kompletní nasycení elektrolytu polysulfidy, které by bránilo dalšímu rozpouštění síry a tím by došlo k omezení dosažitelné kapacity. Je zřejmé, že tento parametr nelze ovlivnit pouze objemem elektrolytu v článku, ale záleží také na mnoha dalších faktorech jako je struktura kladné elektrody, její smáčivost apod., parametr E/C tedy vyjadřuje zejména efektivitu využití elektrolytu v daném článku [31].

Poslední parametr N/P vyjadřuje poměr plošné kapacity záporné a kladné elektrody. Z důvodu rozkladu elektrolytu a tvorby SEI vrstvy na povrchu lithia je nutné ho použít nadbytek, aby byly kompenzovány takto způsobené ztráty, použití příliš velkého množství však opět způsobuje nežádoucí zvýšení hmotnosti cely a snížení dosažitelné energetické hustoty. Cílem je dosáhnout $N/P < 5$, aby článek neobsahoval zbytečně nevyužité lithium a dosahoval optimálních energetických hustot, čehož je možné docílit použitím tenkých lithiových folií jako záporných elektrod [31].

2.2.1 Katodové materiály pro akumulátory Li-S

Uhlíkové materiály

Velké množství v dnešní době vyvíjených a zkoumaných katodových materiálů je na bázi uhlíku. Uhlík se pro tyto účely používá v mnoha různých formách, od porézních struktur až po nanokompozity na bázi grafenu jako např. nanotrubičky, nanovlákna apod. Primární funkcí uhlíku je zvodivění elektrody, jelikož síra sama o sobě je velmi špatný vodič, nicméně v dnešní době zájem směřuje k takovým uhlíkovým materiálům, které jsou schopny poskytnout i hostitelskou strukturu, ve které jsou molekuly síry a polysulfidy zachyceny tak, aby byl minimalizován shuttle effect [29].

V oblasti grafitických a grafenových materiálů se ukázaly být vhodné zejména struktury obsahující iregularity povrchu, umožňující zachytit síru a polysulfidy, popř. grafenové materiály dopované určitými prvky (N, O). Grafen lze využít i formou nanosení vodivé vrstvy na povrch elektrody a tedy jejího oddělení od elektrolytu. Tato vrstva je schopna propouštět lithné ionty, ale neumožňuje transport polysulfidů, čímž je zabráněno ztrátě aktivního materiálu elektrody [29].

V oblasti porézních uhlíkových materiálů jsou pro Li-S aplikace vhodné zejména mezoporézní materiály, schopné pojmout molekuly síry i polysulfidy. Bylo zjištěno, že ačkoli menší mikropóry teoreticky zvyšují aktivní plochu elektrody, jejich rozměry nejsou dostatečné a pokud jsou tyto mikropóry hluboké, naopak mohou nevratně zachytávat molekuly síry a zabraňovat jejich účasti v elektrochemických reakcích. Je tedy zřejmé, že velikost a tvar pórů je důležitým kritériem při vývoji vhodného katodového materiálu [29].

Oxidy a sulfidy kovů

Ačkoli je většinová pozornost věnována uhlíkovým materiálům, jako katodové materiály lze použít i některé sulfidy a oxidy kovů. Sulfidy kovů jednak poskytují zdroj sulfidových aniontů S^{2-} , ale také fungují jako kostra umožňující absorbovat molekuly síry a polysulfidy. Stejně tak oxidy kovů, které sice nejsou kvůli malé aktivní ploše ideálními kandidáty, nicméně jsou schopny zabraňovat rozpouštění polysulfidů do elektrolytu. Pro tyto účely bylo zkoumáno velké množství oxidů, např. TiO_2 , MnO_2 , Al_2O_3 a další. Jedním z přístupů je vytvoření duté "kostry", uvnitř níž jsou síra a polysulfidy uloženy, nicméně existují i jiné přístupy, např. potahování částic síry oxidem kovu, povrchová vrstva pak opět zabraňuje difúzi polysulfidů do elektrolytu [29].

Organické materiály

Jednou za skupin organických materiálů pro katody Li-S akumulátorů jsou vodivé polymery jako např. polypyrrol, polyanilin aj. Tyto materiály jsou zpravidla pružné, tudíž nedochází k poškození struktury vlivem případných objemových změn, ale současně struktura umožňuje difúzi Li^+ iontů k síře uvnitř. Reakce vodivé matrice s polysulfidy zabraňuje shuttle efektu, a to jak případně použití polymerů jako ochranné povrchové vrstvy katody, tak i v případě, že org. polymer tvoří celé tělo elektrody [29].

Jedním z relativně nových konceptů je použití inverzně vulkanizované síry. Na rozdíl od klasického způsobu vulkanizace síry, kde malé množství síry působí jako síťovací činidlo pro polymeraci dienu, v případě inverzní vulkanizace je malé množství dienu použito pro zachování dlouhých polymerních řetězců síry. Vlastnosti materiálů syntetizovaných pomocí inverzní vulkanizace lze do velké míry flexibilně ovlivňovat změnou parametrů výrobního postupu a poměru složek. Všeobecně tyto polymery vykazují dobrou cyklovatelnost a vysokou kapacitu, výhodou je také nízká cena vstupních surovin, avšak velké změny vlastností výsledného produktu způsobené pouze nepatrnou změnou výrobního postupu zpomalují proces vývoje a zabraňují širšímu využití [29] [30].

Lithiovaná síra

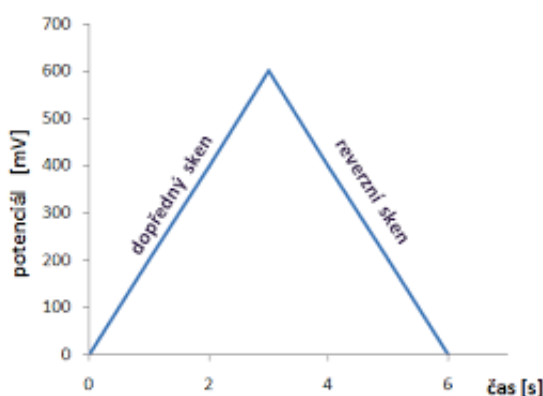
Jedním ze způsobů, jak předejít nežádoucím objemovým změnám je připravit kladnou elektrodu ve vybitém stavu, tedy v lithiované formě. Ačkoli princip není stejný jako v případě lithiovaných interkalačních materiálů pro Li-ion akumulátory, i v případě katod pro Li-S proces lithiace zajišťuje, že objem elektrody by měl zůstat při cyklování téměř neměnný. Jako výchozí materiál lze použít např. Li_2S o teoretické specifické kapacitě 1166 mAh/g, který je elektrochemicky neaktivní ale lze jej aktivovat počátečním přepětím. Zvodivění je zpravidla řešeno mícháním s uhlíkovými materiály, byly testovány i kov- Li_2S kompozity, nicméně tyto elektrodové materiály se potýkaly s nežádoucí formací sulfidů kovů, které způsobovaly snižování kapacity při cyklování [30].

3 Měřicí metody

V rámci semestrální práce byly sestavené články měřeny pomocí multikanálového potenciostatu VMP3 značky Bio-Logic Science Instruments. Pro zjištění a porovnání elektrochemických vlastností článků byly použity metody měření napětí naprázdno, cyklická voltametrie, elektrochemická impedanční spektroskopie a galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením. Naměřená data byla zaznamenána a vyhodnocena v programu EC-Lab.

3.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je jednou z potenciodynamických elektrochemických měřicích metod sloužící ke zkoumání oxidačních a redukčních dějů ve zkoumaném vzorku. Metoda spočívá v zaznamenávání proudové odezvy systému na proměnný potenciál na pracovní elektrodě. Jeden cyklus je tvořen lineární změnou napětí od počátečního po koncový potenciál (tzv. dopředný scan) a zpět na hodnotu počátečního potenciálu (tzv. zpětný scan), viz Obr. 3.1. Hlavními parametry experimentu jsou počet cyklů, limitní potenciály a rychlost změny potenciálu, která se udává v mV/s. Existují dvě možná uspořádání pro měření, zjednodušené dvouelektrodové zapojení spočívá ve změně napětí mezi pracovní elektrodou a referenční (nepolarizovanou) elektrodou a měření proudu protékajícího článkem mezi těmito elektrodami. Pro standardní elektrochemická měření je však typické spíše tříelektrodové zapojení, kde je lineárně rozmítán potenciál mezi pracovní a referenční elektrodou a proudová odezva je zaznamenávána mezi pracovní elektrodou a pomocnou elektrodou (také nazývána jako protielektroda) [22] [23].



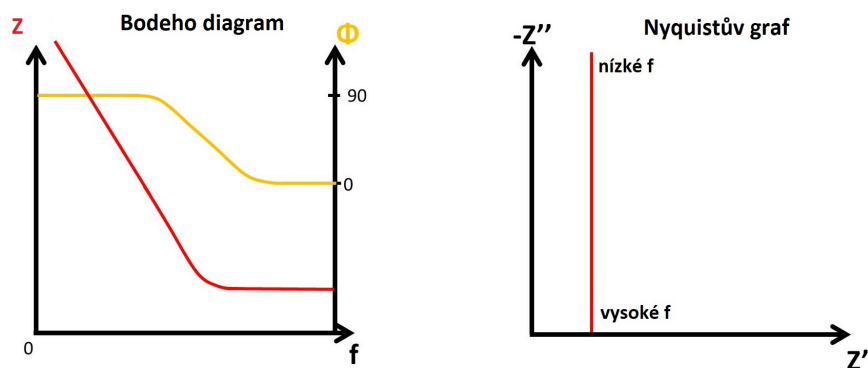
Obr. 3.1: Změna potenciálu při cyklické voltametii [22]

Výstupem CV je závislost protékajícího proudu na napětí mezi elektrodami, tzv. voltamogram. Základní informace, pomocí kterých jsou vyhodnocovány děje probíhající v systému, jsou potenciál proudových píků a tzv. půlvlnný potenciál (hodnota potenciálu ležící přesně uprostřed mezi anodickým a katodickým píkem), proudová hustota píků a potenciál v polovině píku. Z naměřených dat je pak možné získat informace o reverzibilitě reakcí, počtu elektronů účastnících se reakce, možných nežádoucích reakcích probíhajících ve zvoleném potenciálovém okně apod [22] [23].

3.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je metoda založená na vyhodnocování odezvy zkoumaného systému na periodický střídavý signál o velmi malé amplitudě a uplatňuje se pro zkoumání dějů probíhajících na rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem. Při potenciostatické EIS analyzujeme proudovou odezvu na napěťový signál, v případě galvanostatické EIS je budicí signál proudový a zkoumána je napěťová odezva systému. Jelikož pro vyhodnocení je potřeba lineární odezva a elektrochemický článek lineárním systémem není, volíme dostatečně malou amplitudu, při které je odezva článku pseudolineární. Měření probíhá v širokém rozsahu frekvencí, zpravidla od MHz po mHz, a začíná měřením vysokých frekvencí [24].

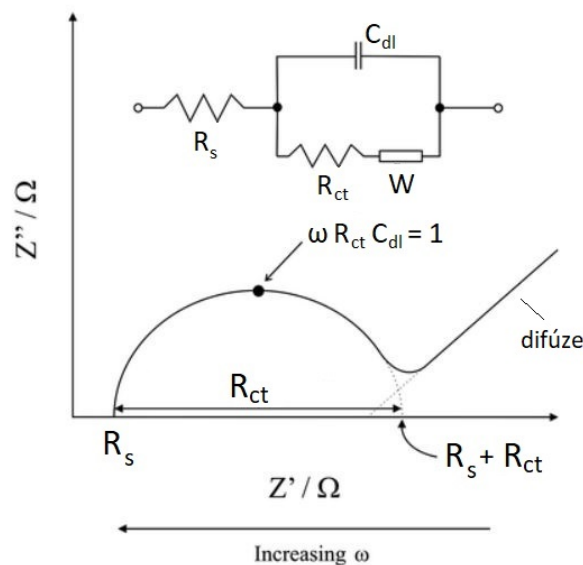
Nejčastější formou interpretace naměřených dat je tzv. Nyquistův graf, kde na ose x je vynesena reálná složka impedance a na ose y imaginární složka impedance. Nevýhodou Nyquistova grafu je nemožnost odečíst hodnotu frekvence, při které byla daná hodnota naměřena, pro tyto účely lze pak zvolit Bodeho diagram, který je tvořen dvěma křivkami - závislostmi modulu a fáze impedance na frekvenci. Rozdíly mezi oběma formami zobrazení dat jsou znázorněny na Obr. 3.2 [24].



Obr. 3.2: Bodeho a Nyquistův graf pro sériové zapojení R a C [25]

Na základě naměřených dat a známých informací o charakteru a dějích probíhajících měřeného systému je sestaven náhradní model popisující vnitřní obvod článku. Obvodové prvky by měly být voleny tak, aby co nejdříve popisovaly skutečnosti a procesy, které uvnitř systému probíhají (např. rezistor popisuje odpor elektrolytu), a aby výsledné impedanční spektrum tohoto náhradního modelu také odpovídalo naměřeným datům. Pro popis je používají jednak klasické obvodové prvky jako rezistor R , cívka L a kondenzátor C , mimo tyto jsou to pak specifické elektrochemické prvky jako Warburgova impedance Z_W (způsobena difúzí iontů, projevuje se zejména při nižších frekvencích, kdy ionty difundují do větší vzdálenosti a v grafech je znázorněna jako přímka se sklonem 45) či prvek s konstantní fází Q (jelikož kapacitu dvojvrstvy nelze přesně popsat pomocí ideálního kondenzátoru, byl zaveden prvek s konstantní fází) [24].

Na obrázku 3.3 je znázorněn tzv. Randlesův obvod, často používaný pro popis dějů uvnitř elektrochemického článku, a odpovídající Nyquistův graf. V oblasti vysokých frekvencí (zleva) se uplatňuje zejména difúze iontů elektrolytem, která má odporový charakter (viz odpor elektrolytu R_s), v oblasti středních frekvencí se pak projevuje přenos náboje jako kombinace odporové (odpor přenosu náboje R_{ct}) a kapacitní (kapacita dvojvrstvy C_{dl}) složky. V oblasti nejnižších frekvencí se pak projevuje difúze v aktivním materiálu [26] [27].

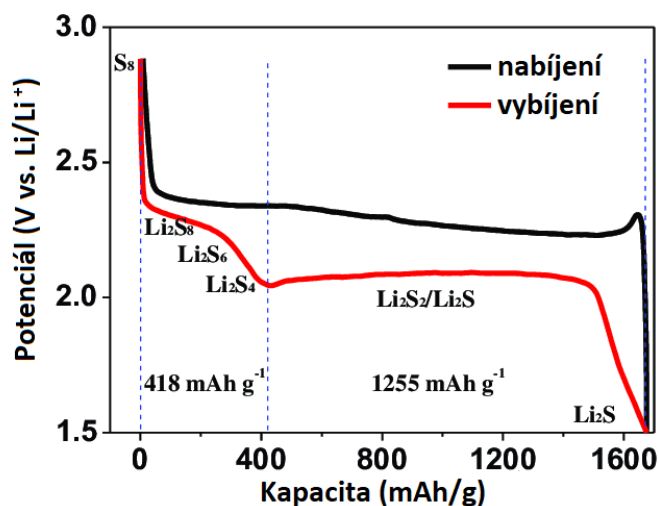


Obr. 3.3: Randlesův obvod a jeho Nyquistův graf [27]

3.3 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením

Principem GCPL je opakované nabíjení a vybíjení článku předem definovaným konstantním proudem v daném potenciálovém okně. Tato metoda se využívá zejména pro stanovení ampérhodinové kapacity elektrodových materiálů, jejich cyklovatelnosti a zatížitelnosti různými proudy. Potenciálové limity jsou stanoveny tak, aby nedocházelo k nežádoucím reakcím, podbití či přebití článku. Velikost nabíjecího/vybíjecího proudu je zpravidla odvozována od teoretické či předpokládané kapacity aktivního materiálu a udává se v jednotkách C (při použitém vybíjecím proudu 1 C dojde k úplnému vybití článku za dobu 1 h), pro zkoumání proudové zatížitelnosti se posléze volí další násobky C.

Naměřená data lze vynést buď do časové závislosti napětí článku, nebo tzv. nabíjecích/vybíjecích charakteristik, kde na ose x je vynesena gravimetrická kapacita a na ose y potenciál. Nabíjecí/vybíjecí charakteristiky podávají informaci o poloze a tvaru nabíjecích/vybíjecích plat, dosažitelné gravimetrické kapacitě při vybití na stanovenou dolní potenciálovou hranici a při zahrnutí více křivek i trend změny charakteru křivek v průběhu cyklování nebo při změně nabíjecího/vybíjecího proudu. Příklad nabíjecí/vybíjecí křivky je znázorněn na Obr. 3.4.



Obr. 3.4: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika pro systém Li-S [28]

4 Experimentální část

4.1 Poměr složek katodového materiálu

Účelem diplomové práce bylo najít poměr složek katodového materiálu vykazující nejlepší elektrochemické vlastnosti, tj. vysoká kapacita, dobrá vodivost, stabilita materiálu a dobrá životnost. Jako výchozí byl vybrán poměr 64 % síra, 32 % uhlík (Super P) a 4 % pojivo CMC. Cílem bylo nalézt takový poměr, kdy by díky vyššímu obsahu síry byla zajištěna vysoká specifická kapacita a současně by snižování obsahu uhlíku nezpůsobilo přílišný nárůst vnitřního odporu článku. V rámci diplomové práce bylo testováno a vyhodnocováno následujících pět poměrů:

- 64 % S, 32 % C, 4 % CMC
- 70 % S, 26 % C, 4 % CMC
- 76 % S, 20 % C, 4 % CMC
- 82 % S, 14 % C, 4 % CMC
- 88 % S, 8 % C, 4 % CMC

4.2 Příprava elektrod a sestavení cel

Elektrodové pasty byly připraveny smícháním práškových složek v jednotlivých poměrech s rozpouštědlem - směsí vody a ethanolu. Při přípravě všech poměrů byla dodržena jednotná celková hmotnost práškových složek 0,6 g. V rámci diplomové práce byl před samotným zkoumáním vlivu poměru složek testován i vliv použité metody míchání elektrodové pasty na výsledné vlastnosti připravených elektrod, na základě těchto výsledků byly posléze všechny následující vzorky mlety v planetovém mlýnu.

Elektrodové pasty byly po procesu mletí nanесeny na hliníkovou fólii pomocí automatického coateru, tloušťka nanесené vrstvy byla 200 μm . Fólie s nanесenou elektrodovou pastou byly uloženy do sušárny a sušeny po dobu 24 hodin při teplotě 60 $^{\circ}\text{C}$. Po dostatečném zasušení pasty byly z fólie vyseknuty diskové elektrody o průměru 18 mm a zalisovány.

Připravené elektrody byly testovány v elektrodových celách El-Cell. Samotné sestavení cel probíhalo v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou, byl použit separátor ze skelného vlákna a jako záporná elektroda bylo použito kovové lithium.

4.3 Měření

Měření sestavených článků bylo realizováno na multikanálovém potenciostatu VMP3 značky Bio-Logic Science Instruments. Na počátku každé měřicí sekvence bylo zařazeno měření napětí naprázdno (OCV) po dobu 1,5 hodiny z důvodu vyřazení nefunkčních cel a ustálení chemických dějů uvnitř článku. Následovala elektrochemická impedanční spektroskopie ve frekvenčním rozsahu 1 MHz - 100 mHz s amplitudou napětového sinusového signálu 10 mV.

Posléze byly provedeny dvě série cyklické voltametrie po čtyřech cyklech, skenovací rychlost první série byla 1 mV/s, rychlost druhé série byla 0,1 mV/s a skenování probíhalo v potenciálovém okně 1,8-3 V.

Následující elektrochemickou měřicí technikou bylo galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením. Byly provedeny dva vybíjecí cykly, potenciálové okno bylo nastaveno v rozmezí 1,8-2,8 V a nabíjecí/vybíjecí proud byl nastaven na odhadovanou hodnotu 0,1 C (vypočtena na základě hmotnosti aktivního materiálu elektrody a odhadované využitelné gravimetrické kapacity síry 1200 mAh/g).

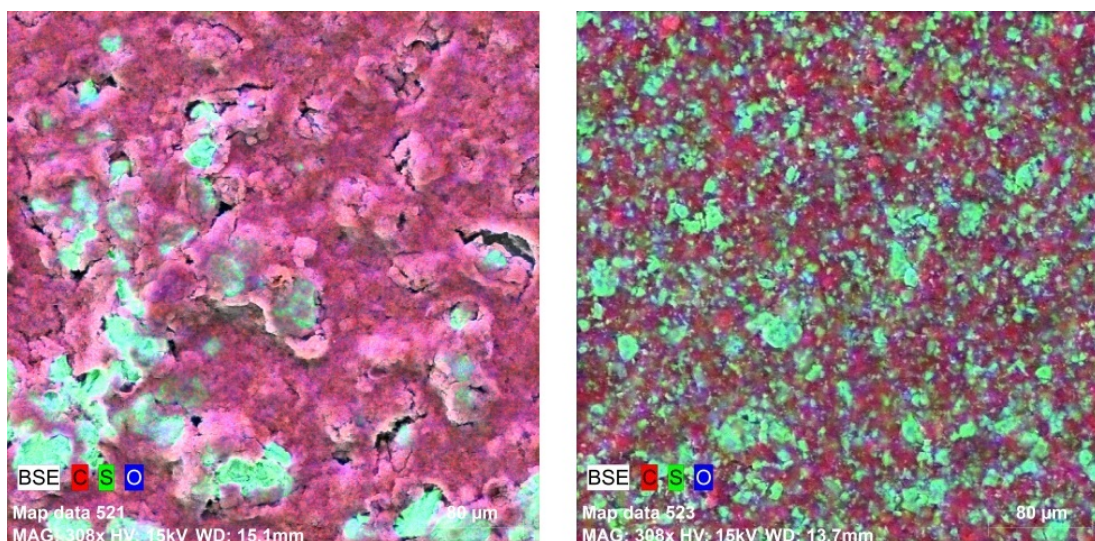
Stěžejní částí diplomové práce bylo "zátěžové" testování článků formou galvanostatického cyklování s potenciálovým omezením při různých proudových zatíženích (tzv. C-rate). Z výsledků předešlého cyklování byla určena reálná hodnota 1 C, ze které posléze vycházelo nastavování proudů pro další cykly, potenciálové meze zůstaly nastaveny stejně jako během prvotního cyklování na 1,8-2,8 V. Celkem bylo provedeno 50 cyklů, posloupnost měření byla následující:

- 20 cyklů s vybíjecím proudem 0,2 C
- 5 cyklů s vybíjecím proudem 0,5 C
- 5 cyklů s vybíjecím proudem 1 C
- 5 cyklů s vybíjecím proudem 2 C
- 5 cyklů s vybíjecím proudem 1 C
- 5 cyklů s vybíjecím proudem 0,5 C
- 5 cyklů s vybíjecím proudem 0,2 C

4.4 Volba metody přípravy elektrodových past

Před zahájením výroby a měření kladných elektrod s různými poměry složek proběhlo porovnání dvou odlišných metod míchání elektrodových past - pomocí magnetické míchačky a v planetovém mlýnu. Za tímto účelem byly připraveny dvě pasty v poměru 64 % S, 32 % C, 4 % CMC, přičemž jedna byla po přidání rozpouštědla míchána po dobu 24 hodin na magnetické míchačce a druhá byla mleta v planetovém mlýnu. Obě pasty byly poté nanесeny na hliníkovou fólii, tloušťka vrstvy 200 μm , a zalisovány. Takto připravené elektrody byly pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu a pomocí prvkové analýzy bylo zkoumáno rozložení jednotlivých složek v objemu elektrody.

Prvková analýza odhalila, že u vzorku z magnetické míchačky nedošlo k rovnoměrnému rozložení složek v objemu elektrody, na Obr. 4.1 a) jsou patrné shluky síry, která se nedostatečně promísila s uhlíkem. U vzorku z planetového mlýnu je rozložení složek katodového materiálu rovnoměrnější a proto bylo mletí v planetovém mlýnu zvoleno pro přípravu všech elektrodových past v rámci práce.



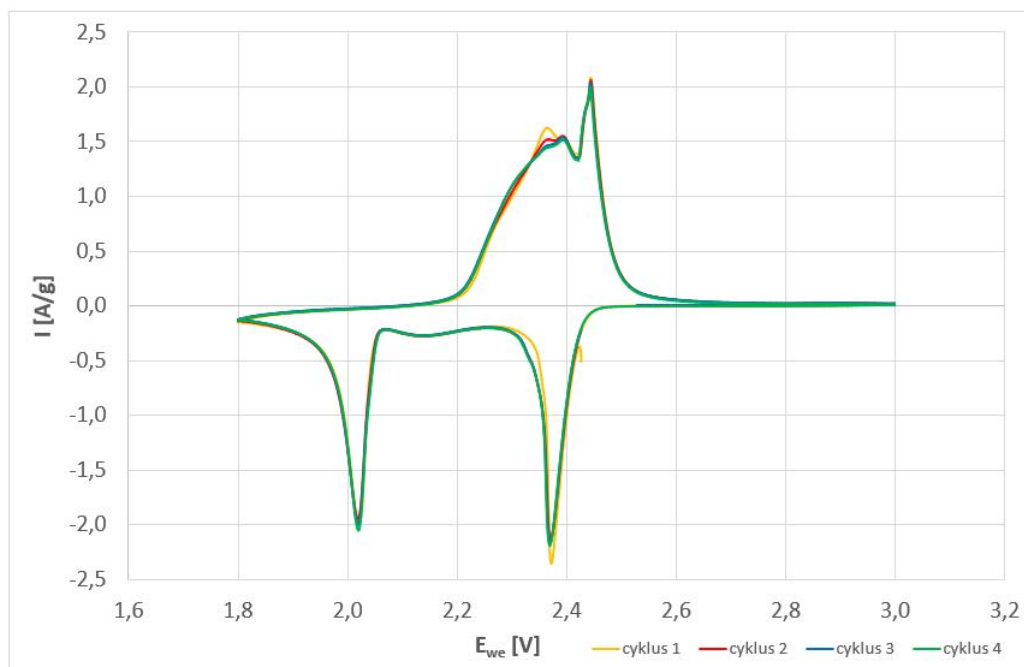
Obr. 4.1: Rozložení prvků: a) vzorek z mag. míchačky, b) vzorek z planetového mlýnu (zvětšení 308x, view field 673,7 μm)

4.5 Výsledky měření a diskuze

V následujících podkapitolách jsou uvedena naměřená a vyhodnocená data pro všechny stanovené poměry, jsou zde diskutovány výsledky měření cyklických voltametrií a zátěžových testů sestávajících z 50 cyklů galvanostatického cyklování s potenciálovým omezením s proměnným proudovým zatížením.

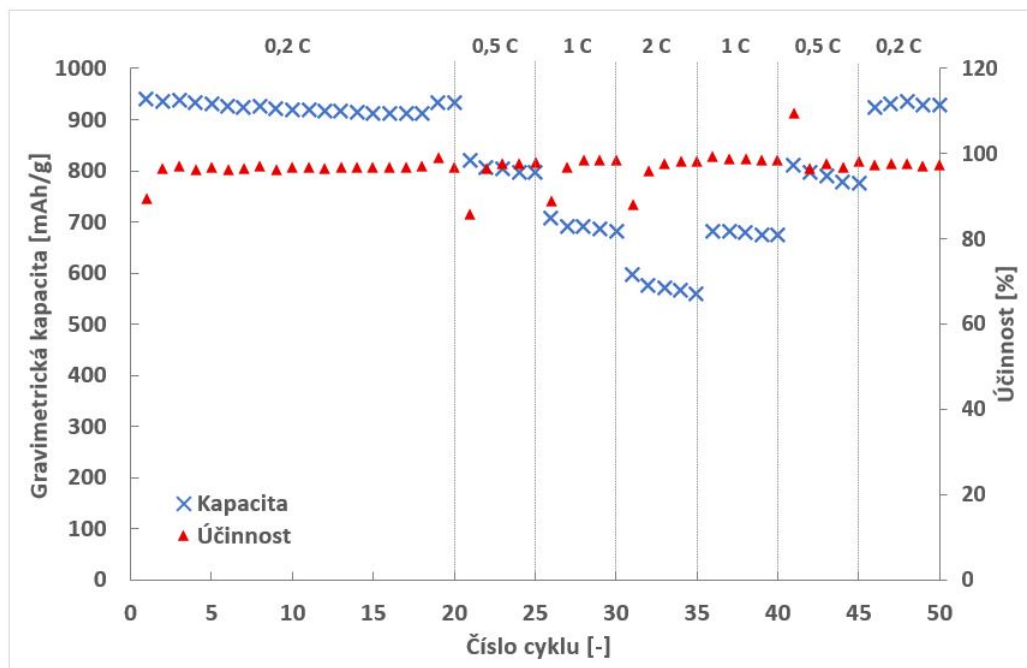
4.5.1 Poměr 64 % S, 32 % C, 4 % CMC

Prvním testovaným vzorkem byl materiál obsahující 64 % S, 32 % C a 4 % CMC. Obr. 4.2 zobrazuje výsledky cyklické voltametrie při skenovací rychlosti 0,1 mV/s. V katodické oblasti lze pozorovat dva vybíjecí vrcholy, první na potenciálu 2,37 V (spojen se vznikem vyšších polysulfidů) a druhý, výraznější na potenciálu 2,02 V (dle literatury [32] značí reakci, při které dochází ke vzniku nižších polysulfidů Li_2S_2 a Li_2S). V anodické oblasti lze pozorovat u prvního cyklu tři nabíjecí vrcholy, a to na potenciálech 2,36 V, 2,39 V a 2,44 V. U dalších cyklů došlo k postupnému zploštění prvního vrcholu (pokles proudové hustoty mezi prvním a posledním cyklem z hodnoty 1628 mA/g na 1446 mA/g, tedy o 11 %) a k nepatrnému snížení proudové hustoty v oblasti třetího nabíjecího vrcholu na potenciálu 2,44 V (pokles proudové hustoty mezi prvním a posledním cyklem činí 4,3 %).



Obr. 4.2: Voltamogram vzorku 64 % S při scan rate 0,1 mV/s

Na obrázku 4.3 jsou uvedeny výsledky 50 cyklů galvanostatického cyklování dle stanovených proudových zatížení. Gravimetrická kapacita po prvním cyklu dosahovala hodnoty 939,69 mAh/g, po 20. cyklu došlo ke snížení na 933,70 mAh/g neboli na 99,4 % počáteční kapacity. Při cyklování vyššími proudy došlo k očekávanému snížení kapacit, po cyklování nejvyšším proudovým zatížením 2 C (tedy po 35. cyklu) klesla kapacita na hodnotu 560,59 mAh/g. Při opětovném snižování nabíjecího/vybíjecího proudu vzorek vykazoval velmi dobrou návratnost kapacit a po posledním, 50. cyklu byla konečná kapacita 928,54 mAh/g neboli 98,8 % počáteční hodnoty.

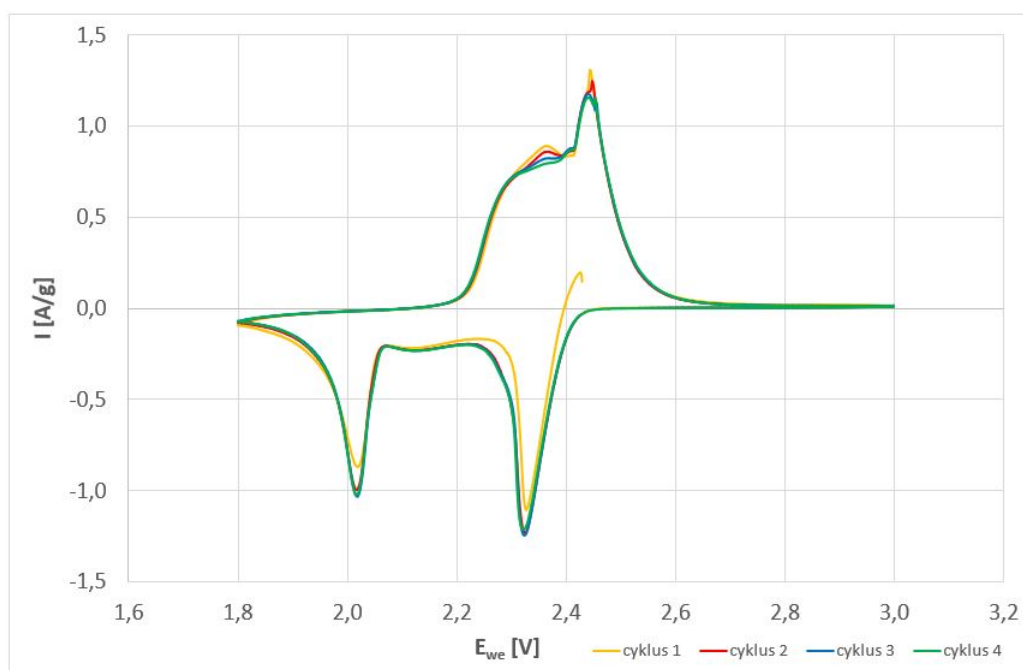


Obr. 4.3: Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 64 % S

4.5.2 Poměr 70 % S, 26 % C, 4 % CMC

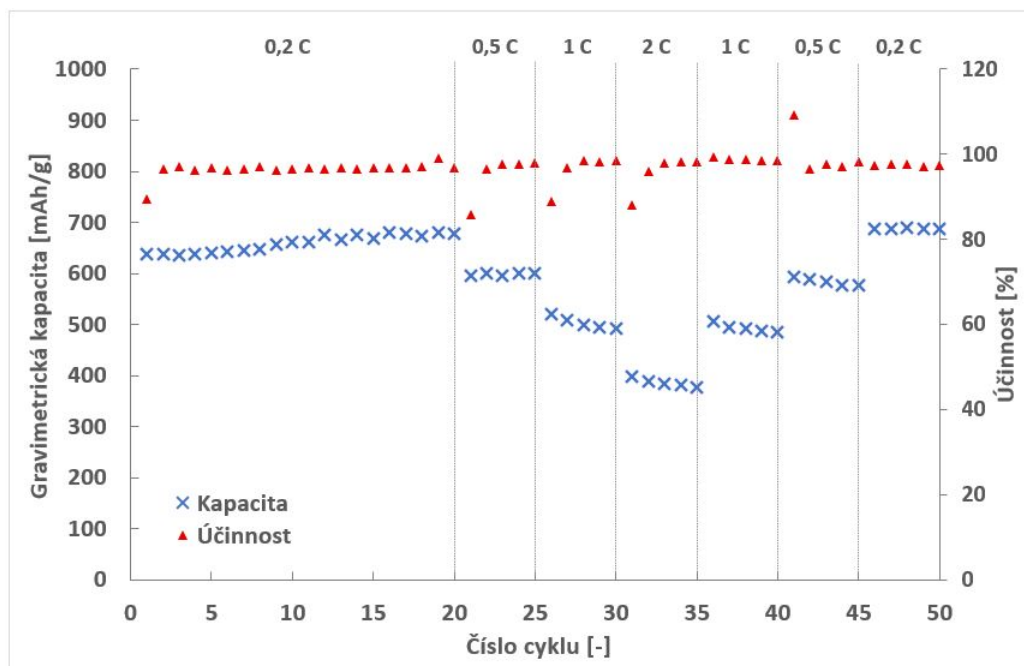
Druhým testovaným vzorkem byla kladná elektroda obsahující složky v poměru 70 % S, 26 % C a 4 % CMC. Na obr. 4.4 jsou prezentovány výsledky cyklické voltametrie s rychlostí skenování 0,1 mV/s. Obdobně jako u přechodícího vzorku lze v katodické oblasti sledovat dva vybíjecí vrcholy. První vrchol se nachází na potenciálu 2,33 V pro první cyklus, v následujících cyklech se vrchol mírně posunul na potenciál 2,32 V. Druhý vybíjecí vrchol se pak nachází na potenciálu 2,02 V. U obou vrcholů dochází k pozorovatelnému poklesu proudové hustoty mezi prvním a posledním cyklem, pro vrchol na 2,32-2,33 V došlo k poklesu o 8,8 %, v případě vrcholu

na 2,02 V pak až o 15 %. Oproti přechozímu měřenému vzorku je proudová odezva v oblasti obou vrcholů nižší, zatímco pro vzorek obsahující 64 % S byla velikost proudové hustoty obou vybíjecích vrcholů v posledním cyklu vyšší než 2 A/g, v případě vzorku 70 % S činí proudové hustoty v posledním cyklu -1,21 A/g pro vrchol na 2,32 V a -1,02 A/g pro vrchol na potenciálu 2,02 V. Také v anodické oblasti lze sledovat obdobný charakter proudové odezvy jako u vzorku 64 % S, nabíjecí vrcholy se nacházejí na potenciálech 2,36 V, 2,41 V a 2,44 V. U prvního vrcholu došlo mezi prvním a posledním cyklem k poklesu proudové hustoty o 11,8 %, u druhého vrcholu naopak k nárůstu o 4,5 % a u třetího vrcholu na potenciálu 2,44 V k poklesu o 11,3 %.



Obr. 4.4: Voltamogram vzorku 70 % S při scan rate 0,1 mV/s

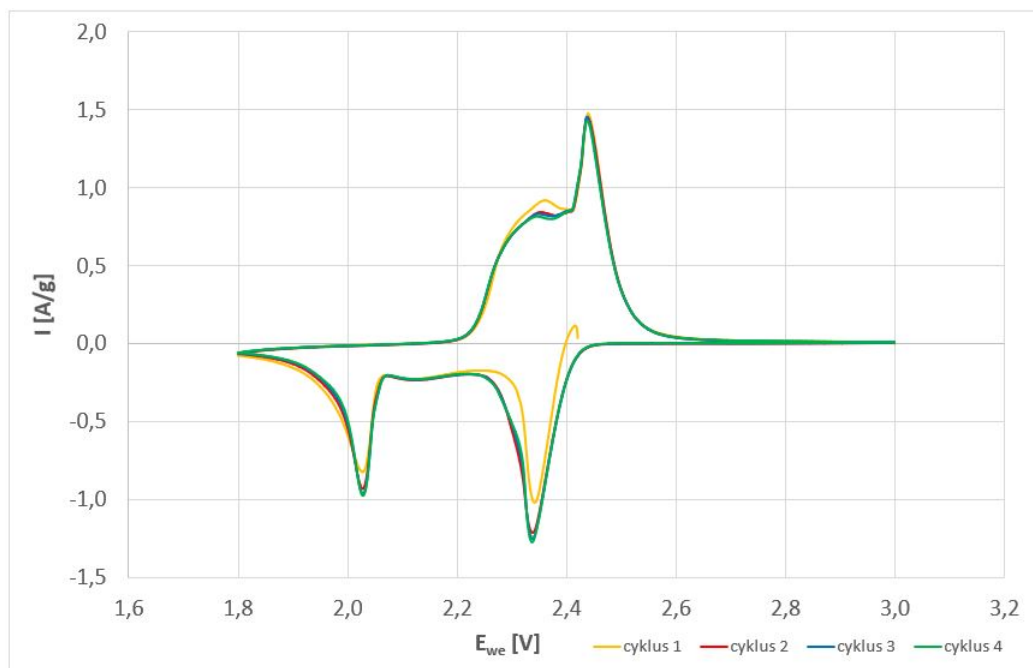
Obrázek 4.5 ukazuje výsledky měření 50 cyklů GCPL, resp. naměřené vybíjecí kapacity a nábojové účinnosti. Gravimetrická kapacita v prvním cyklu byla 637,05 mAh/g, během první série cyklování proudem 0,2 C po 20 cyklech mírně vzrostla na hodnotu 676,77 mAh/g, tj. o 6,2 %. Při vyšších proudových zatíženích došlo ke snižování kapacit, nejvýrazněji při cyklování nejvyšším proudem 2 C - kapacita po 35. cyklu dosahovala hodnoty 376,48 mAh. I v tomto případě však měl článek dobrou návratnost a při následném snižování nabíjecího/vybíjecího proudu došlo k opětovnému nárůstu kapacit. Po posledním provedeném cyklu byla výsledná kapacita 687,08 mAh/g, tedy o 7,9 % vyšší než na počátku.



Obr. 4.5: Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 70 % S

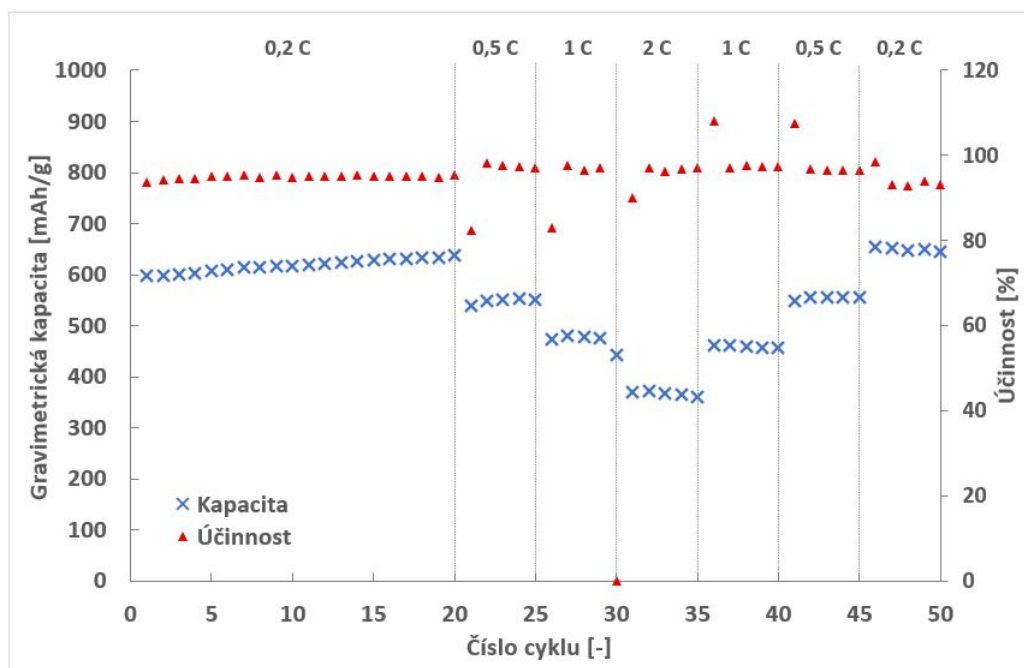
4.5.3 Poměr 76 % S, 20 % C, 4 % CMC

Výsledky cyklické voltametrie pro vzorek se složením 76 % S, 20 % C a 4 % CMC jsou znázorněny na obr. 4.6. Ve vybíjecí části lze pozorovat dva vybíjecí vrcholy, první z nichž se nachází na potenciálu 2,34 V. U tohoto vrcholu došlo v průběhu měření ke zvýšení proudové odezvy, proudová hustota mezi prvním a posledním cyklem vzrostla o 24,6 %. Druhý vybíjecí vrchol se nachází na potenciálu 2,03 V a taktéž došlo k nárůstu odezvy, procentuální nárůst proudové hustoty mezi prvním a čtvrtým cyklem činil 18,2 %. V nabíjecí části pak lze sledovat tři nabíjecí vrcholy, první na potenciálu 2,36 V (v průběhu měření došlo k posunu na hodnotu 2,35 V), druhý, splývající s předchozím vrcholem a hůře rozlišitelný na potenciálu 2,4 V a poslední, nejvýraznější na potenciálu 2,44 V. U prvního nabíjecího vrcholu došlo k poklesu proudové hustoty o 13 %, u druhého vrcholu došlo pouze k nepatrnému poklesu o 1,3 % a v případě posledního vrcholu na potenciálu 2,44 V proudová hustota mezi prvním a čtvrtým cyklem poklesla o 3,5 %.



Obr. 4.6: Voltamogram vzorku 76 % S při scan rate 0,1 mV/s

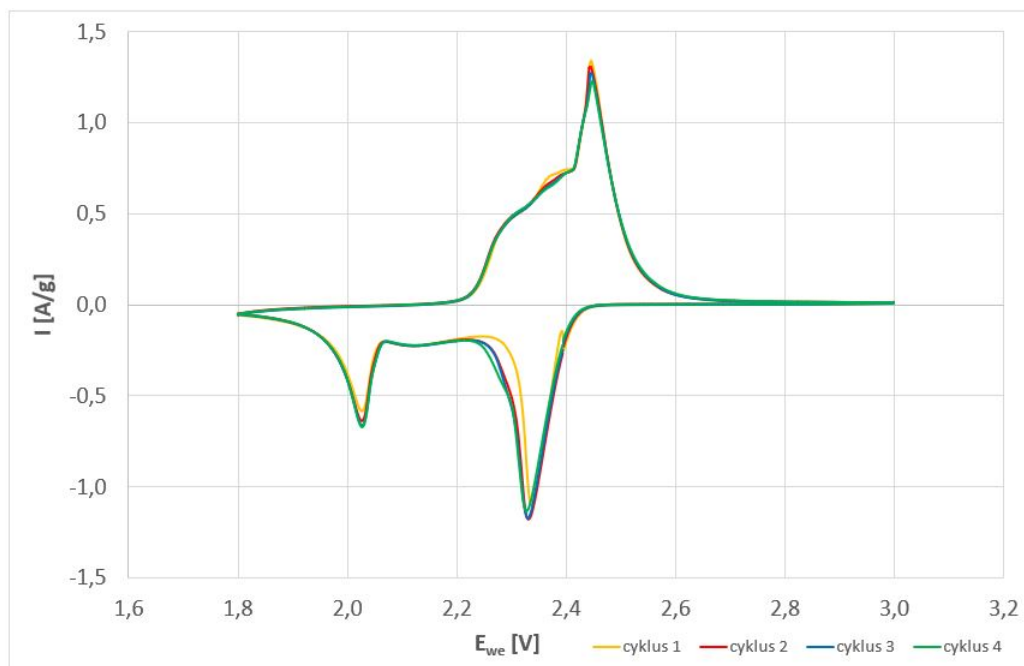
Na obrázku 4.7 jsou graficky znázorněny výsledky cyklování pro vzorek s obsahem 76 % S. Počáteční kapacita vzorku činila 597,85 mAh/g a v průběhu prvních dvaceti cyklů proudem 0,2 C došlo k jejímu vzrůstu, kapacita po 20. cyklu byla 636,85 mAh/g, což je o 6,5 % více. Při vyšším proudovém zatížení i u tohoto vzorku došlo k poklesu vybíjecích kapacit, kapacita po 35. cyklu (tedy po sérii měření nejvyšším proudovým zatížením 2 C) činila 361,22 mAh/g. Při následném snížení proudového zatížení se naměřené vybíjecí kapacity navrátily zpět k vyšším hodnotám a výsledná kapacita po 50. cyklu činila 645,74 mAh/g, což značí mírný nárůst oproti počátku cyklování (procentuální vzrůst o 8 %).



Obr. 4.7: Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 76 % S

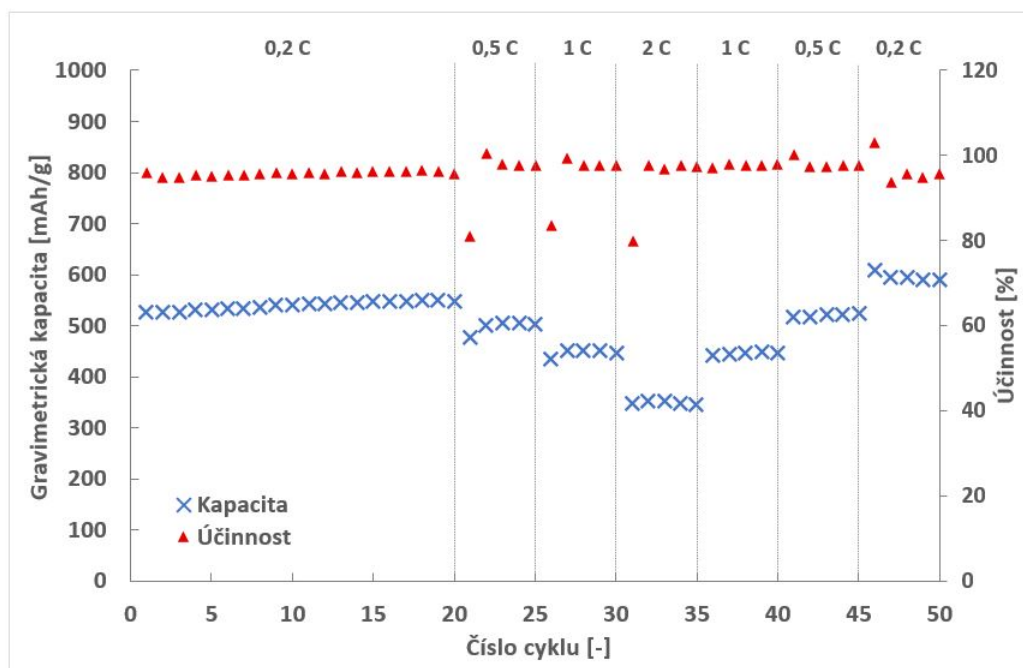
4.5.4 Poměr 82 % S, 14 % C, 4 % CMC

Dalším měřeným vzorkem byl poměr 82 % S, 14 % C a 4 % CMC, jehož výsledky cyklické voltametrie jsou uvedeny na obr. 4.8. V katodické části lze opět sledovat dva vybíjecí vrcholy - první, související s redukcí síry na vyšší polysulfidy se nachází na potenciálu 2,33 V, a druhý, charakterizující vznik nižších polysulfidů se nachází na potenciálu 2,03 V. V případě tohoto vzorku došlo u obou vybíjecích vrcholů mezi prvním a posledním cyklem k nárůstu proudové hustoty, a to o 3,3 % v případě vrcholu na 2,33 V a o 15,3 % v případě vrcholu na potenciálu 2,03 V. V anodické oblasti dochází k částečnému splynutí prvních dvou nabíjecích vrcholů, nicméně stále je možné rozlišit dva oddělené vrcholy na potenciálech 2,37 V a 2,4 V. Nejvýraznější vrchol se pak nachází na potenciálu 2,45 V. U prvního vrcholu (2,37 V) došlo v průběhu měření k postupnému poklesu o 7,6 %, u druhého vrcholu o 2,3 % a v případě nejvyššího vrcholu na 2,45 V byl pozorován pokles o 7,6 %.



Obr. 4.8: Voltamogram vzorku 82 % S při scan rate 0,1 mV/s

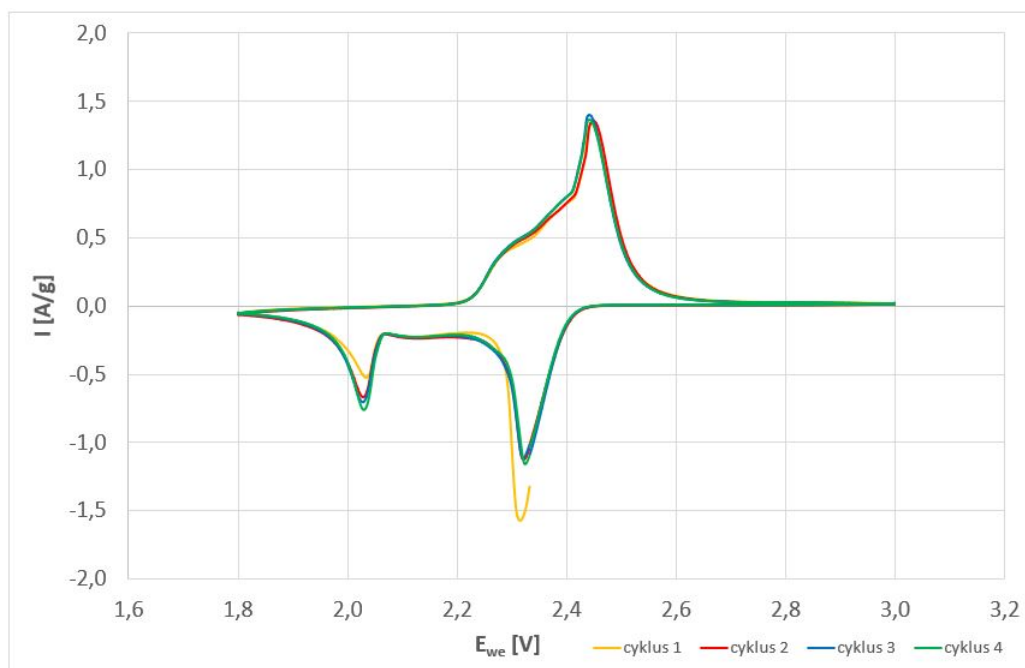
Obrázek 4.9 ukazuje gravimetrické kapacity a nábojové účinnosti vzorku 82 % S naměřené během 50 cyklů galvanostatického cyklování. Vybíjecí kapacita po prvním cyklu činila 527,00 mAh/g, po prvních dvaceti cyklech proudem 0,2 C mírně vzrostla na hodnotu 546,54 mAh/g (nárůst o 3,7 %). Stejně jako u předchozích vzorků při zvyšování cyklovacího proudu došlo vždy ke skokovému snížení kapacit, kapacita pro pěti provedených cyklech nejvyšším proudem 2 C činila 346,11 mAh/g. Vybíjecí kapacita po 50. cyklu činila 589,79 mAh/g, opět tedy nabyla hodnoty vyšší než kapacita počáteční. Procentuální nárůst finální kapacity oproti počáteční kapacitě o 11,9 %.



Obr. 4.9: Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 82 % S

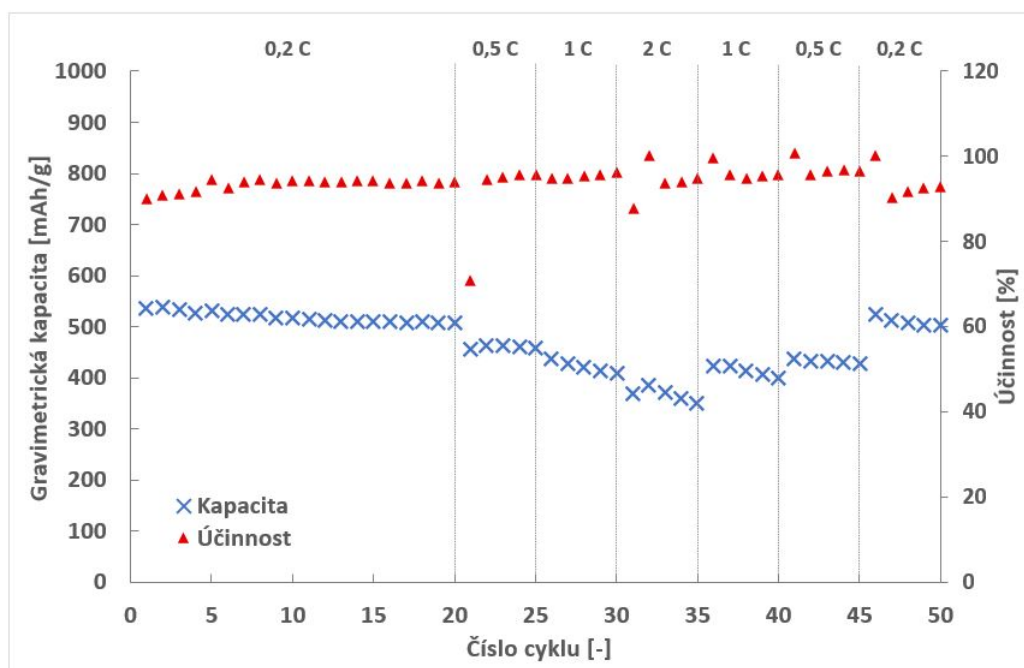
4.5.5 Poměr 88 % S, 8 % C, 4 % CMC

Posledním měřeným vzorkem a současně vzorkem s nejvyšším procentuálním obsahem síry byl poměr 88 % S, 8 % C a 4 % CMC. Cyklický voltamogram pro tento vzorek je uveden na obr. 4.10. V grafu jsou viditelné dva vybíjecí vrcholy na potenciálech 2,32 V (v průběhu dalších cyklů došlo k mírnému posunu tohoto vrcholu na potenciál 2,33 V) a 2,03 V. V případě vrcholu na 2,32 V je znatelný pokles proudových hustot mezi prvním cyklem a těmi následujícími, procentuální pokles mezi prvním a posledním cyklem činí až 26,2 %. V případě druhého vrcholu, tj. na potenciálu 2,04 V, došlo naopak v průběhu měření k postupnému nárůstu proudové odezvy, proudová hustota v posledním cyklu je o 44,6 % vyšší než proudová hustota prvního cyklu. V anodické oblasti je jasně rozeznatelný vrchol na potenciálu 2,45 V. U předchozích vzorků byly rozlišitelné další nabíjecí vrcholy v oblasti 2,37-2,40 V, pojící se s oxidací nižších polysulfidů Li_2S_2 a Li_2S na vyšší polysulfidy s delšími řetězci, zde je pouze patrný pozvolný nárůst proudové hustoty bez jasně rozeznatelných peaků. Proudová odezva vrcholu na 2,45 V byla poměrně stabilní, procentuální nárůst proudové hustoty mezi prvním a posledním cyklem činil 2,4 %.



Obr. 4.10: Voltamogram vzorku 88 % S při scan rate 0,1 mV/s

Na obrázku 4.11 jsou znázorněny vybíjecí kapacity a nábojové účinnosti z 50 naměřených cyklů GCPL. Počáteční kapacita vzorku činila 535,50 mAh/g, po dvaceti cyklech proudem 0,2 C došlo k mírnému snížení na hodnotu 506,85 mAh/g, procentuálně se jednalo o 5,4% pokles. V grafu lze opět sledovat, že při vyšších použitých proudech byly dosažené vybíjecí kapacity nižší, kapacita po 35. cyklu činila 349,59 mAh/g. I přes velmi vysoký procentuální obsah síry nedochází u tohoto vzorku k žádným zásadním kolísáním kapacit, významné ztrátě kapacity či porušení funkčnosti článku během měření, průběh cyklování je stabilitou srovnatelný se vzorky předchozími. Konečná gravimetrická kapacita po 50. provedeném cyklu činila 503,66 mAh/g, oproti počáteční kapacitě došlo k poklesu o 5,9 %.



Obr. 4.11: Výsledky 50 cyklů GCPL a nábojová účinnost pro vzorek 88 % S

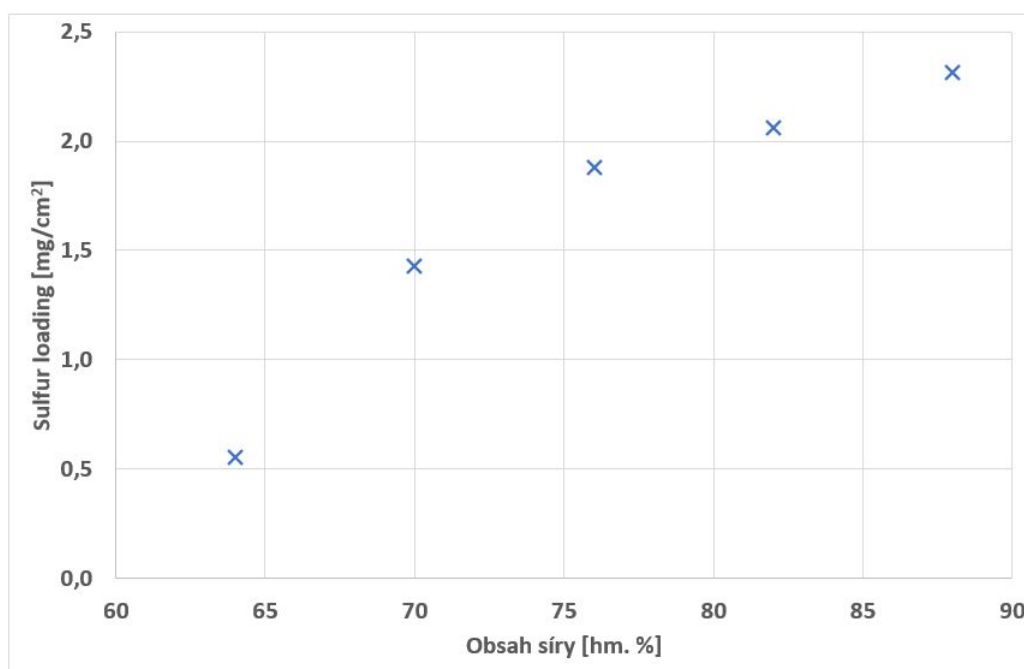
4.5.6 Srovnání naměřených výsledků

Hlavním cílem diplomové práce bylo porovnání a vyhodnocení vlivu poměru složek katodového materiálu na elektrochemické vlastnosti článků Li-S. Jelikož je práce zaměřena na přípravu kladných elektrod, klíčovými parametry (viz kap. 2.2 - Kritické parametry akumulátorů Li-S) byly v tomto případě sulfur loading a obsah uhlíku v katodovém materiálu. Obsah uhlíku se podařilo v posledním měřeném poměru 88-8-4 snížit až na 8 hm. % za současného zachování funkčnosti elektrody během celého procesu cyklování. Hodnoty hmotností síry a sulfur loadingů kladných elektrod, jež byly použity pro měření, jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tab. 4.1: Hmotnosti síry a sulfur loadingy pro jednotlivé poměry

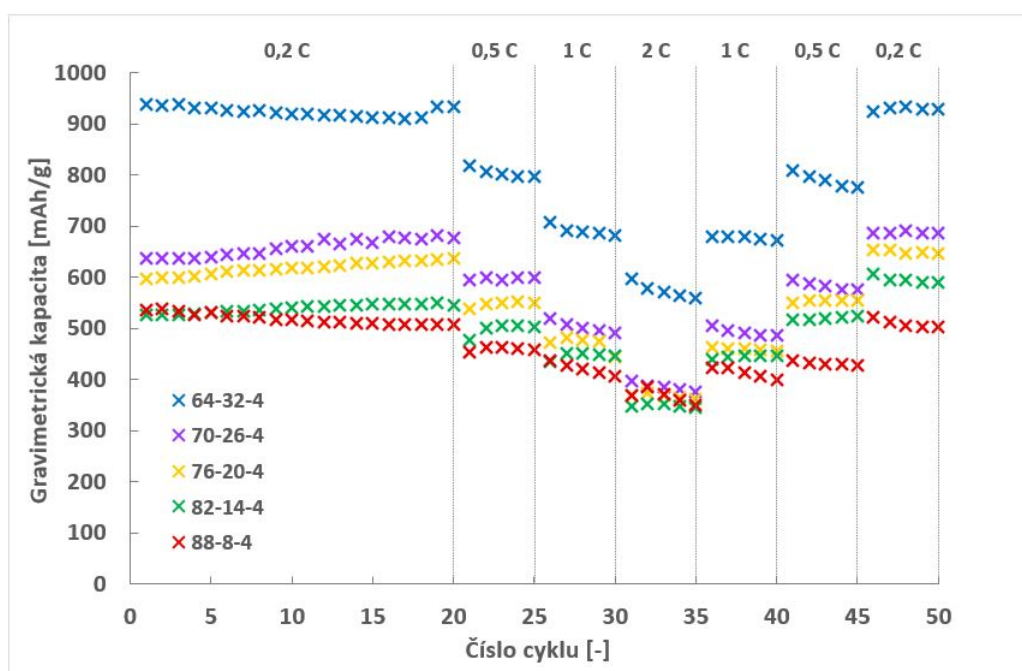
poměr (S-C-CMC) [%]	hmotnost elektrody [mg]	hmotnost síry [mg]	sulfur loading [mg/cm ²]
64-32-4	2,2	1,408	0,55
70-26-4	5,2	3,640	1,43
76-20-4	6,3	4,788	1,88
82-14-4	6,4	5,248	2,06
88-8-4	6,7	5,896	2,31

Z hodnot uvedených v tab. 4.1 je zřejmé, že sulfur loadingu nad 5 mg/cm^2 se nepodařilo dosáhnout u žádného z poměrů, nejbližší je poměr 88-8-4 se sulfur loadingem $2,31 \text{ mg/cm}^2$. Další zvyšování sulfur loadingu by však bylo možné pouze nanesením většího množství pasty na proudový kolektor, resp. nanesením vrstvy o vyšší tloušťce, což by ovšem nemuselo nutně vést ke zvýšení energetické hustoty, jelikož u tak silné vrstvy by pravděpodobně nedošlo k dostatečnému kontaktu veškeré aktivní hmoty s elektrolytem a výsledná energetická hustota by tím naopak utrpěla ztráty. Obr. 4.12 ukazuje závislost sulfur loadingu na procentuálním množství síry v kladné elektrodě. Předpokladem bylo, že se velikost sulfur loadingu bude s rostoucím obsahem síry lineárně zvyšovat - vždy by měl být nanesen totožný objem pasty, pouze procentuální složení jednotlivých poměrů bylo odlišné. Z grafu ovšem lze vyčíst, že zejména výchozí poměr 64-32-4 této lineární závislosti nevyhovuje. Je to způsobeno výrazně nižší hmotností nanesené pasty na proudový kolektor v porovnání s ostatními poměry, viz. 4.1. Možným důvodem je použití vyššího množství rozpouštědla při přípravě této elektrodové pasty, které mohlo zapříčinit, že při nanášení pasty na hliníkovou folii nedošlo k nanesení dostatečného množství a výsledná vrstva tak byla tenčí než při nanášení hustších past, použitých pro výrobu elektrod s jinými poměry složek.



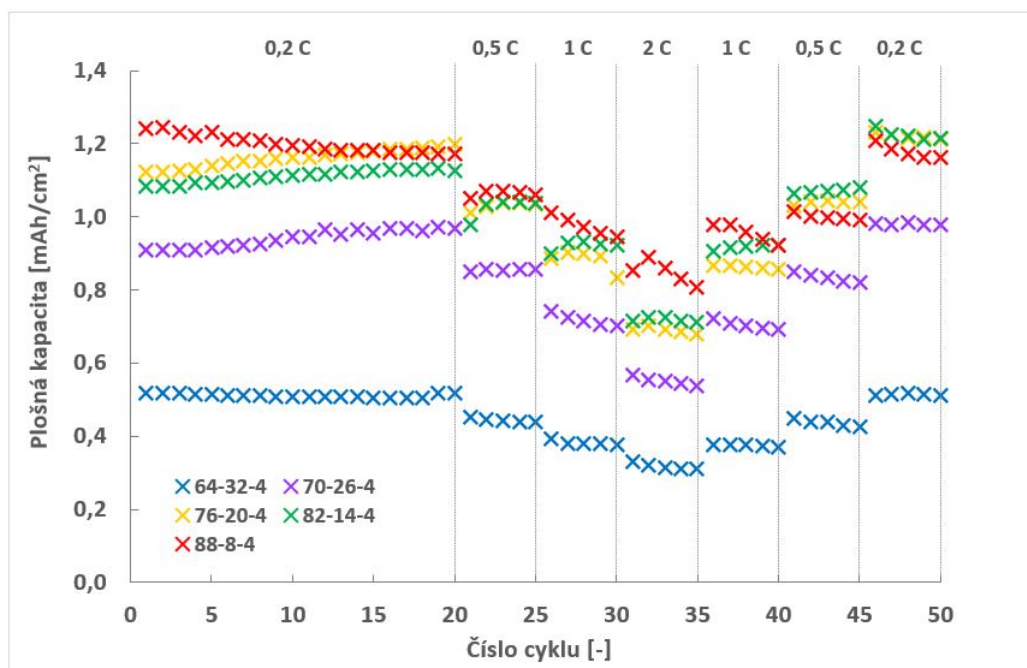
Obr. 4.12: Závislost velikosti sulfur loadingu na procentuálním obsahu síry v elektrodě

Na obrázku 4.13 je uvedeno srovnání gravimetrických vybíjecích kapacit pro všechny měřené poměry. Nejlepších výsledků zde dosahoval vzorek 64-32-4 s gravimetrickou kapacitou 928,54 mAh/g po 50. cyklu GCPL, a vzorek 88-8-4 s nejvyšším obsahem síry naopak vykazoval nejnižší gravimetrické kapacity, finální kapacita vzorku po 50. cyklu byla 503,66 mAh/g, tj. 54,2 % kapacity vzorku s obsahem 64 % síry. Z obrázku je zřejmé, že se zvyšujícím se procentuálním obsahem síry klesaly gravimetrické kapacity navzdory vyššímu obsahu aktivní složky v elektrodovém materiálu. Vzorek 64-32-4 měl v tomto případě výrazně vyšší kapacity než všechny ostatní měřené poměry, což bylo zřejmě způsobeno již zmíněnou nízkou hmotností nanesené pasty a tím pádem lepším kontaktem elektrolytu s veškerou aktivní hmotou a snadnějším přenosem náboje než v případě ostatních vzorků, kde množství nanesené pasty bylo vyšší. Větší množství obsažené síry pravděpodobně z důvodu její nízké vodivosti zapříčinilo zvýšení vnitřního odporu článku, což mělo za následek snížení dosažených kapacit, faktorem ovšem také mohla být nízká využitelnost aktivní hmoty ve vnitřním objemu elektrody z důvodu nedostatečného kontaktu s elektrolytem.



Obr. 4.13: Porovnání gravimetrických kapacit získaných během 50 cyklů GCPL pro všechny připravené poměry

Obrázek 4.14 znázorňuje výsledky téhož cyklování jako obr. 4.13, avšak kapacity jsou zde přepočítány na jednotku plochy (pozn. všechny vyrobené elektrody disponovaly plochou 2,55 cm²). V tomto zobrazení dosahoval nejlepší výsledků vzorek obsahující 88 % síry, jehož výsledná kapacita po 50 cyklech činila 1,16 mAh/cm², s klesajícím obsahem síry v dalších vzorcích pak klesaly i hodnoty plošných kapacit. Nejnižších plošných kapacit dosahoval vzorek 64-32-4, jehož výsledná kapacita po 50 cyklech činila 0,51 mAh/cm², tedy o 56 % méně než kapacita vzorku 88-8-4. Během úvodních 20 cyklů vykazoval vzorek 88-8-4 jako jediný výrazněji klesající tendenci, kapacity ostatních vzorků byly buď stabilní (64-32-4), popř. naopak docházelo k nárůstu kapacity v průběhu cyklování. Tento počáteční růst mohl být způsoben rozpouštěním síry na povrchu elektrody do elektrolytu a postupným odhalováním síry uvnitř elektrody. Během úvodních 20 cyklů taktéž lze pozorovat, že kapacita vzorku 76-20-4 byla vyšší než kapacita vzorku 82-14-4, což odporuje trendu klesající kapacity současně s klesajícím procentuálním obsahem síry. Z obr. 4.12 ovšem vyplývá, že sulfur loading vzorku 76-20-4 taktéž zcela neodpovídal očekávanému lineárnímu trendu a jeho sulfur loading byl mírně vyšší, zřejmě z důvodu vyššího množství nanesené pasty na proudový kolektor. Všechny vzorky vykazovaly velmi dobrou návratnost kapacit po cyklování nejvyšším proudem 2 C a následném snižování proudového zatížení.



Obr. 4.14: Porovnání plošných kapacit získaných během 50 cyklů GCPL pro všechny připravené poměry

Závěr

Předložená diplomová práce představuje vhléd do problematiky akumulátorů lithium-síra a zkoumá vliv zvyšování poměru aktivní složky katodového materiálu (síry) na výsledné elektrochemické vlastnosti článků s těmito elektrodami. Úvodem byly v práci popsány základní informace o elektrochemických zdrojích energie a byly zde vysvětleny veličiny používané pro charakterizování jejich vlastností. V dalších kapitolách byl uveden přehled nejznámějších primárních a sekundárních elektrochemických systémů s jejich typickými vlastnostmi a využitím.

Bližší pozornost byla posléze věnována lithiovým bateriím, v práci byly popsány principy fungování lithno-iontových baterií, jejich výhody a nevýhody a nejrozšířenější aplikace. Pozornost byla věnována také jednotlivým komponentám s důrazem na nejčastěji používané materiály a jejich elektrochemické vlastnosti. Na tuto kapitolu navázal popis elektrochemického systému lithium-síra, aktuálně jednoho z velmi perspektivních kandidátů pro budoucí využití v oblasti elektromobility a spotřební elektroniky. Navzdory vysoké kapacitě použitých aktivních materiálů a rozsáhlých znalostí z oblasti lithno-iontových akumulátorů se systémy lithium-síra potýkají s řadou problémů, způsobených jednak nízkou vodivostí síry, ale také nežádoucími ději probíhajícími během nabíjení a vybíjení akumulátoru. Z toho důvodu je v současné době věnována velká pozornost oblasti vývoje vhodných katodových materiálů pro tyto akumulátory se snahou potlačit nežádoucí děje a plně využít potenciál, který systémy lithium-síra nabízí.

Cílem experimentální části bylo určit nejvhodnější poměr složek katodového materiálu sestávajícího z uhlíku, síry a pojiva CMC. Teoretický předpoklad byl takový, že zvyšováním obsahu síry a tedy současným snižováním obsahu uhlíku poroste teoretická kapacita elektrody, nicméně na úkor vodivosti. Z toho důvodu je nutné najít takový poměr složek, při kterém budou vlastnosti článku optimální. Před samotným započítím přípravy všech poměrů byl proveden počáteční experiment za účelem stanovení vhodného způsobu přípravy elektrodových past pro další experimenty. Byly připraveny vzorky past míchané na magnetické míchače a v planetovém mlýnu, z obou past byly vyrobeny elektrody a proběhla série měření. Z výsledků prvkové analýzy obou elektrod bylo vyvozeno, že vzorky připravené v planetovém mlýnu vykazovaly lepší rozložení prvků v objemu, další elektrodové pasty proto byly také připraveny v planetovém mlýnu.

Za účelem srovnání a vyhodnocení vlivu zvyšování obsahu aktivní složky (síry) v katodovém materiálu na elektrochemické vlastnosti bylo navrženo a otestováno pět různých poměrů s procentuálním obsahem síry v rozsahu 64-88 hm. %. Pro každý poměr byly připraveny elektrody a proběhla série měření, jehož stěžejní částí bylo zá-
těžové testování padesáti cykly GCPL s proměnným proudovým zatížením v rozsahu 0,2-2 C. Pro každý stanovený poměr se podařilo provést kompletní měření alespoň jednoho vzorku, v případě více úspěšně naměřených vzorků byl vybrán vzorek s nejvyšší kapacitou. Výsledky prezentované v kapitole 4.5.6 ukazují, že u žádného z připravených vzorků se nepodařilo dosáhnout požadovaného sulfur loadingu 5 mg/cm^2 , nicméně nejvíce se této hodnotě přiblížil vzorek s nejvyšším obsahem síry. Z hlediska volby nejvhodnějšího poměru nejsou výsledky zcela jednoznačné a je nutné stanovit kritérium, které je pro danou aplikaci zásadní. Z hlediska plošných kapacit dosahoval nejlepších výsledků s nejvyšším procentuálním zastoupením síry, naopak nejhůře z tohoto hlediska dopadl vzorek obsahující 64 % síry. Při přepočtu na gravimetrickou kapacitu naopak nejvyšších kapacit dosahoval vzorek s 64 % síry a nejnižší kapacity vykazoval vzorek s 88 % síry, ani u tohoto vzorku však během měření nedocházelo k výrazným ztrátám kapacity či ztrátě funkčnosti během cyklování. Za určitý kompromis lze považovat poměr 76-20-4, jehož gravimetrické kapacity se velmi blíží hodnotám předchozího poměru 70-26-4 a nejsou výrazně nižší, v oblasti plošných kapacit pak dokonce během počátečních 20 cyklů proudem 0,2 C vykazuje lepší výsledky než poměr 82-14-4, obsahující více síry. Pro ověření vlastností všech poměrů je ovšem nutné opakovaně provést další měření za účelem eliminovat nežádoucí a náhodné vlivy a potvrdit, či naopak vyvrátit, dosud pozorované trendy.

Ve srovnání jak plošných, tak gravimetrických kapacit byl znatelný velký rozdíl kapacit mezi poměrem 64-32-4 a ostatními zkoumanými poměry. Důvodem pravděpodobně bylo použití vyššího množství rozpouštědla při přípravě vzorku s 64 % síry, které zapříčinilo nanesení menšího množství aktivního materiálu na proudový kolektor a zajistilo lepší kontakt elektrolytu s veškerou aktivní hmotou v porovnání s dalšími vzorky. Za účelem ověření této skutečnosti by mohlo být další měření věnováno přípravě elektrod s rozdílnými tloušťkami vrstev elektrodové pasty a prověření vlivu tloušťky nanesené pasty na výslednou kapacitu, aby nedocházelo ke snižování energetické hustoty článku vlivem přítomnosti nevyužitého elektrodového materiálu, jenž by zvyšoval hmotnost článku. Taktéž by bylo vhodné prověřit vliv objemu použitého rozpouštědla na množství aktivní hmoty nanesené na proudový kolektor a nalézt vhodný objem rozpouštědla pro každý poměr tak, aby se viskozity připravených past příliš nelišily.

Literatura

- [1] LINDEN, D. a REDDY, T. B. *Handbook of batteries, Third Edition*. New York: McGraw-Hill, 2002. 1454 s. ISBN 0-07-135978-8.
- [2] BRODD, R. *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. New York: Springer Science+Business Media, 2013. 513 s. ISBN 978-1-4614-5791-6.
- [3] *A Guide to Understanding Battery Specifications* [online]. MIT Electric Vehicle Team, 2008 [cit. 23. 10. 2020]. Dostupné z: <http://web.mit.edu/evt/summary_battery_specifications.pdf>
- [4] JENSEN, W. B. The Leclanché Cell. *Notes from the Oesper Collections* [online]. University of Cincinnati: Department of Chemistry, 2014 [cit. 23. 10. 2020]. Dostupné z: <<http://www.che.uc.edu/jensen/W.%20B.%20Jensen/Museum%20Notes/24.%20The%20Leclanch%C3%A9%20Cell.pdf>>
- [5] *The Leclanche Cell* [online]. PhysicsMax.com [cit. 23. 10. 2020]. Dostupné z URL: <<https://physicsmax.com/leclanche-cell-7636>>
- [6] PAVLOV, D. *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*. Elsevier, 2011. 656 s. ISBN 978-0-444-52882-7. Olomouc: FIN PUBLISHING, 1998. 575 s. ISBN 80-86002-40-3.
- [7] NI-CD Pocket Plate Battery. *Qualmega Batteries* [online]. Amstech Power Products [cit. 20. 11. 2020]. Dostupné z URL: <<http://www.favoritevendor.com/page28.html>>
- [8] SCROSATI, V. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2011, 15(7): 1623-1630 [cit. 14. 11. 2020]. DOI 10.1007/s10008-011-1386-8. Dostupné z URL: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-011-1386-8>>
- [9] REDDY, M. V., MAUGER, A., JULIEN, C. M., PAOLELLA, A., ZAGHIB, K. Brief History of Early Lithium-Battery Development. *Materials* [online]. 2020, 13: 1884 (1-9) [cit. 14. 11. 2020]. DOI 10.3390/ma13081884. Dostupné z URL: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7215417/>>
- [10] LI, T., LIU, H., SHI, P., ZHANG, Q. Recent progress in carbon/lithium composite anode for safe lithium metal batteries. *Rare Metals* [online]. 2018, 37(6): 449-458 [cit. 15. 11. 2020]. DOI 10.1007/s12598-018-1049-3. Dostupné z URL: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12598-018-1049-3>>

- [11] PLACKE, T., KLOEPSCH, R. DUHNEN, S., WINTER, M. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2017, 21: 1939-1964 [cit. 15. 11. 2020]. DOI 10.1007/s10008-017-3610-7. Dostupné z URL: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-017-3610-7>>
- [12] PICHLER, B. *Increasing Electric Vehicle Range with a Recommendation App providing ContextSpecific Trip Rankings*. Linz: Johannes Kepler University Linz, 2016. Diplomová práce. 110 s. Vedoucí diplomové práce Andreas Riener. Dostupné z URL: <https://www.researchgate.net/publication/312376975_Increasing_Electric_Vehicle_Range_with_a_Recommendation_App_providing_ContextSpecific_Trip_Rankings>
- [13] KAZDA, T. *Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 229 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, Dr.Sc. Dostupné z URL: <https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=109611>
- [14] WHITTINGHAM, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews* [online]. 2004, 104: 4271-4301 [cit. 24. 11. 2020]. DOI 10.1021/cr020731c. Dostupné z URL: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr020731c>>
- [15] DENG, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering* [online]. 2015, 3(5): 385-418 [cit. 29. 11. 2020]. DOI 10.1002/ese3.95. Dostupné z URL: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ese3.95>>
- [16] JULIEN, C. M., MAUGER, A., ZAGHIB, K., GROULT, H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries *Inorganics* [online]. 2014, 2: 132-154 [cit. 29. 11. 2020]. DOI 10.3390/inorganics2020132. Dostupné z URL: <<https://www.mdpi.com/2304-6740/2/1/132>>
- [17] GORIPARTI, S., MIELE, E., DE ANGELIS, F., DI FABRIZIO, E., ZACCARIA, R., CAPIGLIA, C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, 257: 421-443 [cit. 30. 11. 2020]. DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103. Dostupné z URL: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313019460?via%3Dihub>>

- [18] LI, T., BAI, X., GULZAR, U., BAI, Y., CAPIGLIA, C., DENG, W., ZHOU, X., LIU, Z., FENG, Z., ZACCARIA, R. A Comprehensive Understanding of Lithium-Sulfur Battery Technology. *Advanced Functional Materials* [online]. 2019, 29: 190130(1-56) [cit. 6. 12. 2020]. DOI 10.1002/adfm.201901730. Dostupné z URL: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201901730>>
- [19] ZHANG, X., XIE, H., KIM, C., ZAGHIB, K., MAUGER, A., JULIEN, C. Advances in lithium-sulfur batteries. *Materials Science and Engineering R* [online]. 2017, 121: 1-27 [cit. 6. 12. 2020]. DOI 10.1016/j.mser.2017.09.001. Dostupné z URL: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X1730075X?via%3Dihub>>
- [20] FANG, X., PENG, H. A Revolution in Electrodes: Recent Progress in Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Small* [online]. 2015, 11(13): 1488-1511 [cit. 6. 12. 2020]. DOI 10.1002/sml.201402354. Dostupné z URL: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/sml.201402354>>
- [21] YIN, Y., XIN, S., GUO, Y., WAN, L. Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2013, 52: 13186-13200 [cit. 6. 12. 2020]. DOI 10.1002/anie.201304762. Dostupné z URL: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201304762>>
- [22] ELGRISHI, N., ROUNTREE, K. J., MCCARTHY, B. D., ROUNTREE, E. S., EISENHART, T. T., DEMPSEY, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry *Journal of Chemical Education* [online]. 2018, 95: 197-206 [cit. 6. 12. 2020]. DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361. Dostupné z URL: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.7b00361>>
- [23] KŘÍŽOVÁ, H. *Cyklická voltametrie polyfenolů*. Hradec Králové: Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, 2014. Bakalářská práce. 60 s.
- [24] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Gamry Instruments* [online]. Warminster: gamry.com, © 2018 [cit. 6. 12. 2020]. Dostupné z URL: <<https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>>
- [25] Bode and Nyquist Plot. *PalmSens* [online]. © 2020 PalmSens Corrosion [cit. 7. 12. 2020]. Dostupné z URL: <<https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase/bode-and-nyquist-plot/>>

- [26] RANDVIIR, E., BANKS, C. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods* [online]. 2013, 5: 1098-1115 [cit. 7. 12. 2020]. DOI 10.1039/c3ay26476a. Dostupné z URL: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/ay/c3ay26476a>>
- [27] Common Equivalent Circuit Models. *Gamry Instruments* [online]. gamry.com [cit. 7. 12. 2020]. Dostupné z URL: <<https://www.gamry.com/assets/White-Papers/Gamry-Common-Equivalent-Circuit-Models.pdf>>
- [28] GUO, J., LIU, J. Binder-free electrode architecture design for lithium-sulfur batteries: A review *Nanoscale Advances* [online]. 2019, 1: 2104-2122 [cit. 8. 12. 2020]. DOI: 10.1039/C9NA00040B. Dostupné z URL: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/na/c9na00040b>>
- [29] EFTEKHARI, A., KIM, D. Cathode materials for lithium-sulfur batteries: a practical perspective *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, 5: 17734-17776 [cit. 16. 12. 2020]. DOI: 10.1039/c7ta00799j. Dostupné z URL: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2017/ta/c7ta00799j>>
- [30] GOMEZ, I., LEONET, O., BLAZQUEZ, A., MECERREYES, D. Inverse Vulcanization of Sulfur using Natural Dienes as Sustainable Materials for Lithium-Sulfur Batteries *ChemSusChem* [online]. 2016, 9: 3419-3425 [cit. 16. 12. 2020]. DOI: 10.1002/cssc.201601474. Dostupné z URL: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/cssc.201601474>>
- [31] BHARGAV, A., HE, J., GUPTA, A., MANTHIRAM, A. Lithium-Sulfur Batteries: Attaining the Critical Metrics *Joule* [online]. 2020, 4: 285-291 [cit. 19. 5. 2021]. DOI: 10.1016/j.joule.2020.01.001. Dostupné z URL: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435120300015>>
- [32] HUANG, X., WANG, Z., KNIBBE, R., LUO, B., AHAD, S., SUN, D., WANG, L. Cyclic Voltammetry in Lithium-Sulfur Batteries-Challenges and Opportunities *Energy Technology* [online]. 2019, 7: 1801001(1-13) [cit. 16. 5. 2021]. DOI: 10.1002/ente.201801001. Dostupné z URL: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ente.201801001>>

Seznam symbolů, veličin a zkratek

Ah	ampérhodina
Ah/g	ampérhodina/gram
CMC	karboxymethylcelulóza
CV	cyklická voltametrie
DEC	diethyl karbonát
DMC	dimethyl karbonát
DOD	Depth of Discharge
EC	ethylen karbonát
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
EMC	ethylmethyl karbonát
GCPL	galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením
HEV	Hybrid Electric Vehicle
Li-ion	lithno-iontový
Li-Pol	lithium-polymer
Li-S	lithium-síra
NiCd	nikl-kadmium
NiMH	nikl-metalhydrid
OCV	Open Circuit Voltage
PVDF	polyvinyliden fluorid
rpm	otáčky za minutu
SEI	Solid-Electrolyte Interface
SOC	State of Charge
Wh	watthodina