



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

INVERZNĚ VULKANIZOVANÁ SÍRA JAKO ELEKTROAKTIVNÍ MATERIÁL LITHNO-SÍROVÝCH A SODNO-SÍROVÝCH AKUMULÁTORŮ

INVERSE VULCANISED SULFUR AS AN ELECTROACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-SULFUR
AND SODIUM-SULFUR BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Trochta

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

BRNO 2023

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. David Trochta

ID: 199998

Ročník: 2

Akademický rok: 2022/23

NÁZEV TÉMATU:

Inverzně vulkanizovaná síra jako elektroaktivní materiál lithno-sírových a sodno-sírových akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Připravte vzorky inverzně vulkanizované síry s různými poměry prekurzorů a následně sestavte ze vzorků Li-S a Na-S články. Připravte také vzorky, ve kterých budou přidány různé formy uhlíku pro zvýšení vodivosti. Změřte elektrochemické charakteristiky vzorků. Stanovte krystalinitu vzorků pomocí XRD a použijte další dostupné techniky strukturální charakterizace k popisu připravených materiálů a elektrod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 6.2.2023

Termín odevzdání: 23.5.2023

Vedoucí práce: Ing. Ondřej Čech, Ph.D.

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

Tato diplomová práce se zabývá studiem lithno-sírových a sodno-sírových akumulátorů, které jsou určeny k použití za běžných pokojových teplot. Oba tyto systémy jsou zajímavé hlavně díky své vysoké teoretické kapacitě a nízkému ekologickému dopadu, čímž značně překonávají běžné lithno-iontové akumulátory. Slabým místem těchto nových technologií je jejich nízká životnost a s tím spojená rychlá ztráta kapacity akumulátoru. Pro zvýšení životnosti byla elementární síra v kladných elektrodách v této práci nahrazena sírou s amorfni strukturou, jejíž syntéza pomocí procesu inverzní vulkanizace byla během práce optimalizována. Kromě optimalizace technologického okna inverzní vulkanizace byl zkoumán i vliv přidávání uhlíkatých aditiv během syntézy. V práci byla připravena série vzorků inverzně vulkanizované síry s různým poměrem vstupních prekurzorů a s různými aditivy. K ověření amorfni povahy materiálu byla využita rentgenová difrakce, čímž byla zároveň zkoumána přítomnost krystalické síry. V práci jsou také prezentovány výsledky Ramanovy spektroskopie, pomocí které byla prokázána možnost použít tuto metodu pro určení semi-kvantitativních množství vstupních prekurzorů. Z vybraných vzorků byly vyrobeny elektrody pro elektrochemické články. Homogenita distribuce elektroaktivního materiálu na elektrodě byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a prvkové mapy technikou energiově disperzní spektroskopie. Elektrochemická charakterizace elektrod s inverzně vulkanizovanou sírou byla provedena pomocí metod cyklické voltametrie, elektrochemické impedanční spektroskopie a galvanostatického cyklování s potenciálovým limitem.

Klíčová slova

Lithno-sírové akumulátory, Li-S, Sodno-sírové akumulátory pracující při pokojových teplotách, RT Na-S, Inverzní vulkanizace, Inverzně vulkanizovaná síra

Abstract

This thesis deals with the study of lithium-sulfur and sodium-sulfur batteries, which are designed for use at room temperatures. Both of these systems are interesting mainly due to their high theoretical capacity and low environmental impact, thus greatly outperforming lithium-ion batteries. The weakness of these new technologies is their low lifespan and the associated rapid loss of battery capacity. To increase the lifespan, elemental sulfur in this work was replaced by sulfur with an amorphous structure, synthesized by an inverse vulcanization process that has been optimized in various ways. In addition to the optimization of the inverse vulcanization technology window, the effect of the addition of carbonaceous additives during the synthesis was also investigated. In this work, a series of samples of inverse vulcanized sulfur with different ratios of input precursors were prepared and also with different additives. X-ray diffraction was used to confirm the amorphous structure of the material, which also excludes the presence of crystalline sulphur. The results of Raman spectroscopy were also presented, demonstrating the possibility of using this method to determine semi-quantitative ratios of the input precursors. Electrodes for electrochemical cells were fabricated from selected samples. The homogeneity of the distribution of the electroactive material on the electrode was investigated using a scanning electron microscope and elemental mapping by energy dispersive spectroscopy technique. The electrochemical characterization of the inversely vulcanized sulfur electrodes was carried out by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic potential limited cycling.

Keywords

Lithium-sulfur batteries, Li-S, Room temperature sodium-sulfur batteries, RT Na-S, Inverse vulcanization, Inversely vulcanized sulfur

Bibliografická citace

TROCHTA, David. *Inverzně vulkanizovaná síra jako elektroaktivní materiál lithno-sírových a sodno-sírových akumulátorů*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/152427>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ondřej Čech.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat všem spolužákům a kamarádům, které jsem během studia poznal, za skvělých pět let a mnoho školních či mimoškolních zážitků, které jsme spolu zažili. Dále bych rád poděkoval všem zaměstnancům naší fakulty, zejména pak vyučujícím z UETE, nejen za předání jejich znalostí a zkušeností, ale také za trpělivost, ochotu a lidský přístup k nám, studentům.

Jmenovité poděkování bych chtěl věnovat všem, kteří mi pomohli při vypracování této diplomové práce. Děkuji Ing. Antonínu Šimkovi za měření Ramanových spekter a jeho ochotu. Děkuji Ing. Pavlu Čudkovi, PhD. za pomoc při pořizování snímků pomocí elektronového mikroskopu a při provádění prvkových analýz. Největší poděkování však patří vedoucímu diplomové práce Ing. Ondřeji Čechovi, PhD. nejen za výtečnou spolupráci a jeho rady při vypracovávání této práce, ale také za morální podporu a možnosti, které mi představil a otevřel.

Závěrem bych chtěl poděkovat své rodině. Děkuji, že jsem se díky vám mohl naplno věnovat vysokoškolskému studiu. Je to privilegium, které není samozřejmostí a velmi si ho vážím.

V Brně dne: 23. května 2023

podpis autora

Obsah

SEZNAM ZKRATEK	9
SEZNAM OBRÁZKŮ	11
SEZNAM TABULEK.....	13
ÚVOD	14
1. INVERZNÍ VULKANIZACE	15
1.1 POSTUP PŘÍPRAVY IVS	15
1.2 VLASTNOSTI IVS.....	16
2. LI-S BATERIE	17
2.1 PRINCIP ČINNOSTI LI-S BATERIE.....	18
2.2 PROBLÉMY LI-S BATERÍ	19
2.3 LI-S BATERIE S IVS	20
3. RT NA-S BATERIE	22
3.1 PRINCIP ČINNOSTI RT NA-S BATERIE	23
3.2 SOUČASNÝ VÝZKUM V OBLASTI RT NA-S BATERÍ.....	24
3.2.1 Výzkum materiálů pro katodu RT Na-S.....	25
3.2.2 Výzkum elektrolytů pro RT Na-S.....	25
4. POROVNÁNÍ LI-S A RT NA-S BATERÍ	27
5. POUŽITÉ STRUKTURNĚ ANALYTICKÉ METODY	30
5.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE (XRD)	30
5.2 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	32
5.3 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM).....	35
6. POUŽITÉ ELEKTROCHEMICKÉ METODY	37
6.1 CYKlická VOLTAMETRIE (CV).....	37
6.2 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVÁNÍ S POTENCIÁLOVÝM OMEZENÍM (GCPL)	38
6.3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EIS).....	39
7. PŘÍPRAVA VZORKŮ IVS	40
7.1 ČIŠTĚNÍ SÍTOVADLA DIB.....	41
7.2 ZNAČENÍ VZORKŮ IVS	42
7.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ IVS-LT-C	43
7.4 PŘÍPRAVA VZORKŮ IVS-HT-C	45
7.5 PŘÍPRAVA VZORKŮ IVS S UHLÍKEM SFG6 NEBO SUPER P.....	47
8. PŘÍPRAVA ELEKTROD	49
8.1 POSTUP DRCENÍ IVS.....	49
8.2 POSTUP PŘÍPRAVY ELEKTRODOVÉ PASTY	50
8.3 POSTUP VÝROBY ELEKTROD	51
9. SESTAVENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH CEL.....	52

10. POSLOUPNOST A PARAMETRY MĚŘENÍ	53
10.1 POSLOUPNOST MĚŘENÍ	53
10.2 PARAMETRY MĚŘENÍ	53
11. VYHODNOCENÍ STRUKTURNÍCH MĚŘENÍ	54
11.1 VYHODNOCENÍ RENTGENOVÉ DIFRAKCE	54
11.2 VYHODNOCENÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE	57
11.2.1 Ramanova spektroskopie DIBu	57
11.2.2 Ramanova spektroskopie vzorků IVS	59
11.3 SNÍMKY ZE SEM.....	63
12. VYHODNOCENÍ ČLÁNKŮ S LITHIEM.....	65
12.1 IVS-LT-C 80:20.....	65
12.2 IVS-LT-C 70:30.....	71
12.3 IVS-HT-C 70:30	77
12.4 IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5	83
12.5 POROVNÁNÍ DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ	88
12.6 ZÁVĚREČNÁ DISKUZE O NAMĚŘENÝCH VÝSLEDČÍCH LI-S	94
13. VYHODNOCENÍ ČLÁNKU SE SODÍKEM.....	95
13.1 IVS-HT-C 70:30	96
14. ZÁVĚR.....	99
15. POUŽITÉ ZDROJE.....	101

SEZNAM ZKRATEK

BSE	Zpětně odražené elektrony
-C	Curing
C65	C65 Super carbon black
CFE	Prvek konstantního fázového posunu
CMC	Karboxymethylcelulóza
CS ₂	Sírouhlík
CV	Cyklická voltametrie
DEC	Diethyl karbonát
DIB	1,3-diizopropenylbenzen
DME	1,2-dimetoxyethan
DOL	1,3-dioxolan
DVB	Divinylbenzen
EC	Etylen karbonát
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
ESEM	Enviromentální rastrovací elektronový mikroskop
FEC	Fluorethylen karbonát
GCPL	Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením
HT Na-S	Sodno-sírové baterie pracující mezi 300 a 350 °C
InI ₃	Jodid inditý
IPA	Isopropylalkohol
IVS	Inverzně vulkanizovaná síra
Li-ion	Lithno-iontová baterie
LiNO ₃	Dusičnan lithný
Li-S	Lithno-sírová baterie
LiTFSI	Bis(trifluoromethansulfonyl)imid lithium
NaCF ₃ SO ₃	Trifluormethansulfonátu sodný
NaClO ₄	Chloristan sodný
NaPF ₆	Sodík hexafluorofosfát
Na-S	Sodno-sírové baterie
NaTFSI	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imid sodík
OCV	Napětí na prázdno
PC	Propylen karbonát
PE	Svazek primárních elektronů
PEO	Polyethylen oxid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PXRD	Prášková rentgenová difrakce
ROP	Polymerace otevřením kruhu
RT Na-S	Sodno-sírové baterie pracující při běžných teplotách
SE	Sekundární elektrony

SED	Ethylenglykol dimethakrylát
SEI	Vrstva na rozhraní elektroda/elektrolyt (Solid Electrolyte Interphase)
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
SHE	Standardní vodíková elektroda
SP	Uhlík Super P
TBC	4-tert-Butylcatechol
TEGDME	Tetraethylglykoldimethylether
TGA	Termogravimetrická analýza
TREGDME	Triethylglykoldimethylether
W	Warburgova konstanta
XRD	Rentgenová difrakce

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Mikrostruktura při různých poměrech vstupních prekurzorů S a DIB [11].....	16
2.1	Princip nabíjení a vybíjení Li-S baterie [11]	18
2.2	Nabíjecí a vybíjecí křivka Li-S baterie + změny polysulfidů v jejich průběhu [11].....	19
3.1	Princip nabíjení a vybíjení RT Na-S baterie [31]	23
3.2	Vybíjecí křivka RT Na-S baterie [31]	24
4.1	Porovnání vybíjecích křivek RT Na-S a Li-S baterií, upraveno z [38].....	28
5.1	Difrakce rentgenového záření na dvojité vrstvě [41].....	30
5.2	Uspořádání stanoviště pro měření pomocí rentgenové difrakce [40]	31
5.3	Nalevo: Naznačení elektronových, vibračních a rotačních stavů [47] Napravo: Zjednodušená situace elastického a Ramanova jevu [45].....	32
5.4	Změna energie (vlnočtu) při elastickém a Ramanově jevu [46]	33
5.5	Vznik kompletního Ramanova spektra a umístění čar [46]	34
5.6	Zjednodušený pohled do rastrovacího elektronového mikroskopu [52]	35
5.7	Různé jevy vznikající během dopadu svazku PE na vzorek [52]	36
7.1	Aparatura pro přípravu IVS	40
7.2	Průběh čištění DIBu pomocí 4M NaOH.....	41
7.3	Průběh syntézy vzorků IVS-LT-C.....	43
7.4	Vzorky IVS-LT-C, zleva 80:20, 70:30 a 60:40 (S:DIB).....	44
7.5	Průběh syntézy vzorků IVS-HT-C.....	45
7.6	Vzorky IVS-HT-C, zleva 70:30, 60:40 a 50:50 (S:DIB)	46
7.7	Průběh syntézy vzorků IVS-SFG6-LT-C	47
7.8	Nalevo: Vzorek IVS-Super P-LT-C 70:30; 95:5 Napravo: Vzorek IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5	48
8.1	Nanesená a vysušená elektrodová pasta na hliníkovém kolektoru a vyrobené elektrody s průměrem 18 mm.....	51
9.1	Elektrochemická cela EL-Ref od firmy EC-CELL [41]	52
11.1	Difraktogramy vzorků IVS-LT-C a elementární síry	54
11.2	Difraktogramy vzorků IVS-HT-C a elementární síry	55
11.3	Difraktogram vzorku IVS-SP-LT-C 70:30; 95:5	56
11.4	Difraktogram vzorku IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5	56
11.5	Kapalně vzorky připravené na Ramanovu spektroskopii	57
11.6	Ramanova spektra originálního a čištěného síťovadla DIB společně se spektrami stabilizátoru TBC a spektry 4M vodného roztoku NaOH	58
11.7	Ramanova spektra jednotlivých vzorků IVS-LT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů společně se spektry DIBu a síry	59
11.8	Ramanova spektra jednotlivých vzorků IVS-HT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů společně se spektry DIBu a síry	60
11.9	Ramanova spektra vzorků IVS-SFG6-LT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů společně se spektry DIBu, síry a SFG6	61
11.10	Porovnání Ramanových spekter různých druhů IVS se stejným poměrem vstupních prekurzorů ..	62
11.11	Nalevo: Povrch elektrody s IVS-HT-C 70:30 (SE; 415 μm) Napravo: Povrch elektrody s IVS-LT-C 80:20 (SE; 415 μm)	63
11.12	Nalevo: Povrch elektrody s IVS-HT-C 70:30 (SE; 41,5 μm) Napravo: Povrch elektrody s IVS-LT-C 80:20 (SE; 41,5 μm)	64
11.13	Nalevo: Povrch elektrody s IVS-HT-C 70:30 (BSE) Napravo: Povrch elektrody s IVS-LT-C 80:20 (BSE).....	64

12.1	Zobrazení povrchu elektrody s IVS-LT-C 80:20 a rozložení prvků S, C a Na pomocí techniky mapování.....	65
12.2	Voltamogram elektrody s IVS-LT-C 80:20 (1 mV/s).....	66
12.3	Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-LT-C 80:20 při různých proudových zatíženích.....	67
12.4	Vybíjecích průběhy jednotlivých proudových sad elektrody s IVS-LT-C 80:20	68
12.5	Průběhy EIS měřené po 10 cyklech první sady 0,2C elektrody s IVS-LT-C 80:20	69
12.6	Průběhy EIS měřené po jednotlivých prvních proudových sadách elektrody s IVS-LT-C 80:20.....	70
12.7	Průběhy EIS před a po dlouhodobém cyklování elektrody s IVS-LT-C 80:20	70
12.8	Zobrazení povrchu elektrody s IVS-LT-C 70:30 a rozložení prvků S, C a Na pomocí techniky mapování.	71
12.9	Voltamogram elektrody s IVS-LT-C 70:30 (1 mV/s).....	72
12.10	Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-LT-C 70:30 při různých proudových zatíženích.....	73
12.11	Vybíjecích průběhy jednotlivých proudových sad elektrody s IVS-LT-C 70:30	74
12.12	Průběhy EIS měřené po 10 cyklech první sady 0,2C elektrody s IVS-LT-C 70:30.....	75
12.13	Průběhy EIS měřené po jednotlivých prvních proudových sadách elektrody s IVS-LT-C 70:30 ..	76
12.14	Průběhy EIS před a po dlouhodobém cyklování elektrody s IVS-LT-C 70:30	76
12.15	Zobrazení povrchu elektrody s IVS-HT-C 70:30 a rozložení prvků S, C a Na pomocí techniky mapování.....	77
12.16	Voltamogram elektrody s IVS-HT-C 70:30 (1 mV/s).....	78
12.17	Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-HT-C 70:30 při různých proudových zatíženích.....	79
12.18	Vybíjecích průběhy jednotlivých proudových sad elektrody s IVS-HT-C 60:40.....	80
12.19	Průběhy EIS měřené po 10 cyklech první sady 0,2C elektrody s IVS-HT-C 70:30	81
12.20	Průběhy EIS měřené po jednotlivých prvních proudových sadách elektrody s IVS-HT-C 70:30..	82
12.21	Průběhy EIS před a po dlouhodobém cyklování elektrody s IVS-HT-C 70:30.....	82
12.22	Voltamogram elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5 (1 mV/s).....	83
12.23	Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5 při různých proudových zatíženích.....	84
12.24	Vybíjecích průběhy jednotlivých proudových sad elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5.....	85
12.25	Průběhy EIS měřené po 10 cyklech první sady 0,2C elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5....	86
12.26	Průběhy EIS měřené po jednotlivých prvních proudových sadách elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5	87
12.27	Průběhy EIS před a po dlouhodobém cyklování elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5.....	87
12.28	Porovnání výsledků galvanostatického cyklování elektrod s různým typem IVS v Li-S.....	90
12.29	Porovnání vybíjecích křivek 2. a 70. cyklu elektrod s různým typem IVS v Li-S	91
12.30	Ekvivalentní obvod pro naměřené průběhy EIS [56]	92
12.31	Vnitřní odpory jednotlivých článků v průběhu měření.....	92
13.1	Voltamogram elektrody s IVS-HT-C 70:30 pro RT Na-S s elektrolytem 1M NaPF ₆ v EC:PC (1:1).....	95
13.2	Voltamogram elektrody s IVS-HT-C 70:30 pro RT Na-S.....	96
13.3	Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-HT-C 70:30 pro RT Na-S	97
13.4	Průběhy vybíjecích a nabíjecích křivek elektrody s IVS-HT-C 70:30 pro RT Na-S.....	98

SEZNAM TABULEK

4.1	Základní porovnání vlastností lithia a sodíku [27; 37; 36]	27
4.2	Porovnání vlastností Li-S a RT Na-S baterií [38].	28
11.1	Porovnání intenzity píku pro zkoumání množství DIBu (1000 cm^{-1}).....	61
12.1	Prvková kvantitativní analýza elektrody s IVS-LT-C 80:20	66
12.2	Hodnoty dosažených kapacit a jejich změny během jednotlivých sad měření pro elektrodu s IVS-LT-C 80:20.....	68
12.3	Prvková kvantitativní analýza elektrody s IVS-LT-C 70:30	72
12.4	Hodnoty dosažených kapacit a jejich změny během jednotlivých sad měření pro elektrodu s IVS-LT-C 70:30.....	74
12.5	Prvková kvantitativní analýza elektrody s IVS-HT-C 70:30.....	78
12.6	Hodnoty dosažených kapacit a jejich změny během jednotlivých sad měření pro elektrodu s IVS-HT-C 70:30	80
12.7	Hodnoty dosažených kapacit a jejich změny během jednotlivých sad měření pro elektrodu s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5	85
12.8	Porovnání hmotností vyrobených elektrod.....	88
12.9	Porovnání EDS prvkových analýz zkoumaných elektrod	89

ÚVOD

Dnešní svět si již nelze bez baterií představit. Ty v současné době najdou využití nejen v přenosných elektronických zařízeních, ale také stacionárních systémech pro ukládání elektrické energie. Ať už se jedná o nové modely mobilních telefonů, různou nositelnou elektroniku nebo elektromobily, mají jedno společné – ve většině případů v nich nalezneme lithno-iontové baterie (Li-ion). Ty mají v současné době dominantní postavení na trhu díky jejich kapacitě a životnosti. Se zvyšujícími se nároky, především v oblasti elektromobility, je však nutné začít hledat nové druhy baterií, které by mohly Li-ion baterie doplnit a částečně nahradit [1; 2].

Výzkum nových typů baterií je v dnešní době intenzivně podporován z několika různých důvodů. Jedním z nich je skutečnost, že se v praxi pomalu přibližujeme maximálním teoretickým kapacitám Li-ion baterií a narážíme tedy na jejich fyzikální a chemické limity. Nároky na kapacitu ale stále rostou. Se stoupajícím počtem zařízení taktéž roste poptávka po bateriích, což zákonitě zvyšuje i poptávku po materiálech a jejich cenu. Právě nahrazení drahých a potencionálně nedostatkových materiálů (např. kobaltu) je další důvod k hledání nových alternativ [1; 2].

Mezi zkoumané alternativy Li-ion akumulátorů patří také lithno-sírové baterie (Li-S) a sodno-sírové baterie pracující při pokojových teplotách (RT Na-S), kterým se věnuje tato diplomová práce. Elektroaktivním materiálem kladné elektrody obou těchto typů baterií síra, jejíž hlavní výhoda spočívá ve vysoké teoretické kapacitě, která dosahuje hodnot 1675 mAh/g. Mezi další výhody se řadí zejména nízká cena síry, jelikož je v přírodě hojně rozšířená a taktéž vzniká jako vedlejší produkt při rafinaci ropy [2; 3].

Přítomnost síry však neznamená jen zvýšení kapacity a snížení ceny akumulátoru, ale také nové problémy a výzvy, zejména v životnosti těchto akumulátorů, které je nutné před masivním a komerčním nasazením vyřešit. Tato technologická úskalí budou v této práci popsána detailněji.

V průběhu posledních let vzniklo velké množství odborných vědeckých publikací, které se řešením těchto problémů věnovaly z mnoha různých pohledů. Jednou z publikovaných metod bylo nahrazení elementární krystalické síry v kladné elektrodě sírou inverzně vulkanizovanou (IVS), která má amorfni strukturu [3].

Cílem této diplomové práce je shromáždit publikované výsledky z oblasti přípravy inverzně vulkanizované síry pro použití jako elektroaktivního materiálu pro baterie. Následně připravit sérii vzorků IVS, provést na nich řadu strukturně analytických měření a následně pomocí elektrochemických metod ověřit vhodnost IVS nejen v člancích Li-S, ale také v člancích RT Na-S.

1. INVERZNÍ VULKANIZACE

Inverzní vulkanizaci představil v roce 2013 vědecký tým pod vedením Chunga a Griebela. Jak již název metody syntézy napovídá, jedná se o obdobu klasické vulkanizace s tím rozdílem, že právě při klasické vulkanizaci, která se využívá například k výrobě kaučuku, vytváří síra můstky mezi sekcemi polymerních řetězců a přispívá tak ke zvýšení stability struktury a změně některých vlastností kaučuku (např. tvrdosti, nebo pružnosti). Při inverzní vulkanizaci je myšlenka i princip podobný, avšak role prekurzorů jsou obrácené – síra je zde hlavní materiál konečné struktury, který je zesíťován pomocí přidávaného monomeru. Stejně jako u kaučuku má výsledný kopolymer nazvaný inverzně vulkanizovaná síra (IVS), odlišné vlastnosti v závislosti na poměru vstupních prekurzorů a typu použitého monomeru. Obecně však platí, že IVS je stabilní kopolymerní produkt s amorfni strukturou, který je dlouhodobě odolný proti depolymerizaci (zpětné rekrystalizaci síry) [4].

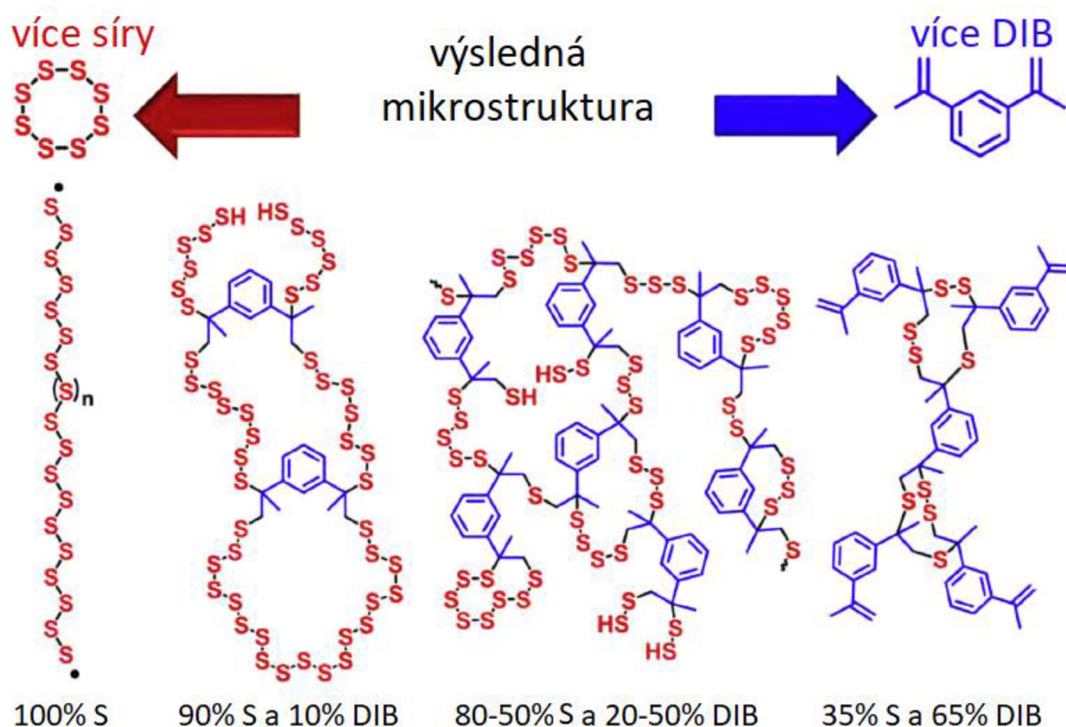
1.1 Postup přípravy IVS

Původní postup přípravy z roku 2013 začíná ohřevem elementární síry nad její teplotu tavení, tedy nad teplotu 115 °C. Síra během ohřevu na tuto teplotu změní svoje krystalické uspořádání a postupně se změní na žlutou taveninu. Při dalším ohřívání nad teplotu 159 °C, dojde k otevření vazeb a síra začne postupně polymerizovat (klasická polymerace otevřením kruhu, tzv. ROP). Směs se dále zahřívá na teplotu 185 °C, při které se přidá požadované množství síťovadla a začíná proces inverzní vulkanizace. Směs se nad teplotou 185 °C udržuje po určitou dobu (v řádech minut). Během této doby dojde k vitrifikaci, která je následována chlazením směsi při pokojové teplotě. Jako síťovadlo se autoři rozhodli použít 1,3 – diisopropenylbenzen (DIB). Důvodem ke zvolení tohoto monomeru byla především vysoká teplota procesu, která značně omezila jejich výběr. Autorům se tímto způsobem podařilo vytvořit stabilní kopolymery s vysokým obsahem síry (až 80 hm. %) [4].

S postupem času byl proces přípravy IVS různě modifikován a optimalizován. Někteří autoři chtěli využít jiné druhy síťovadel, které neměly tak vysokou teplotní odolnost [5]. Změnou síťovadla chtěli měnit výsledné vlastnosti IVS [6], jiní chtěli nahradit neekologický DIB k přírodě šetrnějším síťovadlem např. slunečnicovým, či olivovým olejem [7]. Ekologie byla námět i pro tým autorů pod vedením Zhanga, kteří prezentovali možnost inverzní vulkanizaci při teplotách nižších, než je teplota tavení síry. Z jejich výsledků však vyplynulo, že nejsou schopni připravit IVS s tak vysokým obsahem síry, jako ostatní metody [8]. Dá se tedy říci, že do dnešní doby, je základní postup stále stejný – ohřát elementární síru nad teplotu potřebnou pro otevření vazeb (ROP), přidat požadované množství síťovadla, nechat proběhnout inverzní vulkanizaci doprovázenou vitrifikací a ochladit vzniklou IVS na pokojovou teplotu [9; 7; 10; 6].

1.2 Vlastnosti IVS

Na výsledné vlastnosti inverzně vulkanizované síry má vliv zejména typ síťovadla a poměr vstupních prekurzorů. Obecně však platí, že výsledná podoba odpovídá struktuře na obrázku 1.1. V prvním případě je pouze čistá elementární síra, která tvoří lineární polymerní řetězec. V případě struktury s 90 % S a 10 % DIB můžeme pozorovat tvorbu makromolekulárních smyček. Při dalším přidávání DIBu získáme tzv. hyper-rozvětvenou strukturu. V poslední situaci se řetězce síry zakončují vinylovou skupinou [11; 12].



Obrázek 1.1 Mikrostruktura při různých poměrech vstupních prekurzorů S a DIB [11]

Při použití různých druhů síťovadel můžeme pozorovat rozdíl zejména ve velikosti a počtu nenasycených vazeb, což vede k ovlivnění několika vlastností, zejména teploty skelného přechodu [6]. Další problém může nastat při řízení chemické reakce většího množství některých síťovadel. V tomhle ohledu se např. divinylbenzen (DVB) ukázal jako naprosto nevhodný [13; 12].

Inverzně vulkanizovaná síra je také schopna změnit své fyzikální vlastnosti vlivem použití jiného síťovadla, jako jsou např. Youngův modul, pevnost v tahu a index lomu (až 1,8). IVS tak může najít uplatnění i v jiných než elektrochemických aplikacích. V současné době se diskutuje o IR optických prvcích [9], tepelných izolacích [9], hnojivech [10], absorbentech rtuti [14] a antibakteriálních materiálech [15].

2. LI-S BATERIE

První zmínky o Li-S bateriích se datují do roku 1962, ale díky nedostatečnému technologickým znalostem a pokroku v té době bylo od jejich výzkumu a vývoje upuštěno. Do hledáček a oblasti zájmů vědců se znovu dostaly v roce 2003. Významnější průlom však nastal až v roce 2009, který zapříčinily především nové technologické možnosti a vhodnější materiály. Jednalo se např. o objev vysoce uspořádaného, nanostrukturovaného a mezoporézního uhlíku (CMK-3). Od roku 2009 do roku 2020 bylo napsáno 5260 vědeckých prací, které se věnovaly různým oblastem Li-S baterií [3; 12].

Li-S baterie je nadějný kandidát pro další generaci systémů pro ukládání elektrické energie. Do popředí se dostala zejména díky její teoretické vysoké hustotě energie, která dosahuje hodnot až 2600 W/kg. Tato teoretická vysoká hustota energie pramení z kombinace lithia a síry. Katoda, která je vyrobena ze síry má nábojovou hustotu 1675 Ah/kg. Pro anodu z kovového lithia se udávají hodnoty 3860 Ah/kg [16]. V praxi se zatím podařilo dosáhnout hodnot až 600 Wh/kg. Jedná se tzv. sekundární článek, tedy o baterii s možností opakovaného vybíjení a nabíjení. [17; 12].

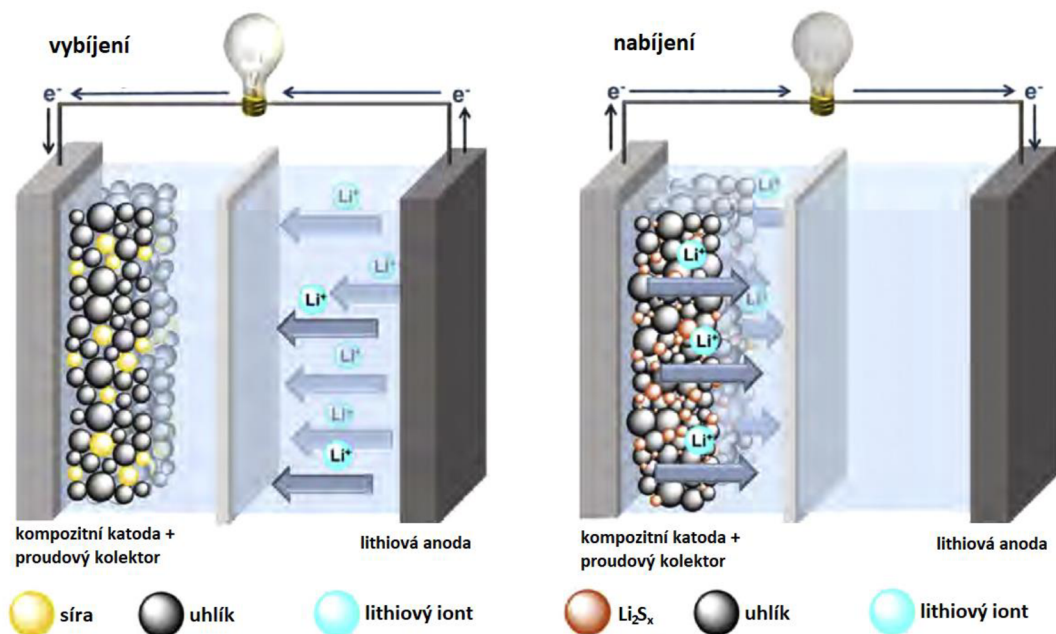
Mezi další výhody Li-S baterie se řadí např. nízká cena a hmotnost. Nízká cena je zapříčiněna především tím, že síra je hojně zastoupená v zemské kůře a také vzniká jako vedlejší produkt při rafinaci ropy. I přes veškeré pozitivní vlastnosti síry se stále nepodařilo vyrobit článek, který by byl optimální z hlediska technických parametrů a dokázal tak nahradit současné Li-ion baterie. Problémy Li-S baterií budou detailněji popsány v následujících kapitolách [11; 12].

Některé firmy již využily šance a pokoušejí se o komerční prodej a zviditelnění Li-S technologie. Nejvýznamnější je pravděpodobně firma Oxis Energy. Jejich baterie dosahují nominálního napětí 2,1 V, hustoty energie přes 400 Wh/kg a životnost až 100 cyklů. Jako typické aplikace firma uvádí letecký průmysl, a to z důvodu nízké hmotnosti Li-S baterií. V roce 2019 dokonce firma uzavřela dohodu s investiční skupinou Safran a dalšími investory. Celkově tak získala finanční prostředky v hodnotě přibližně 27,5 milionů € (cca 690 milionů českých korun) [18]. Tyto prostředky měly být využity zejména na zviditelnění firmy a automatizaci výrobního procesu. Bohužel se však firma v květnu 2021 dostala do finančních potíží a v současnosti již Li-S baterie nevyrábí [19]. Další firma, která se zabývala výzkumem a komercializací je Sion Power. Na jejich webových stránkách se však nyní nachází informace, že firma ukončila vývoj Li-S baterií a nyní se zaměřuje na jiné technologie [20]. Jedním z posledních významných „železek v ohni“ je tak firma PolyPlus. Ti na své webové stránce uvádějí, že se výzkumem Li-S baterií stále zabývají a že jejich baterie dosahují kapacity 400 Wh/kg, či 600 Wh/l s životností kolem 100 cyklů, což je tedy stejně, jako dosahovala firma Oxis Energy [21].

2.1 Princip činnosti Li-S baterie

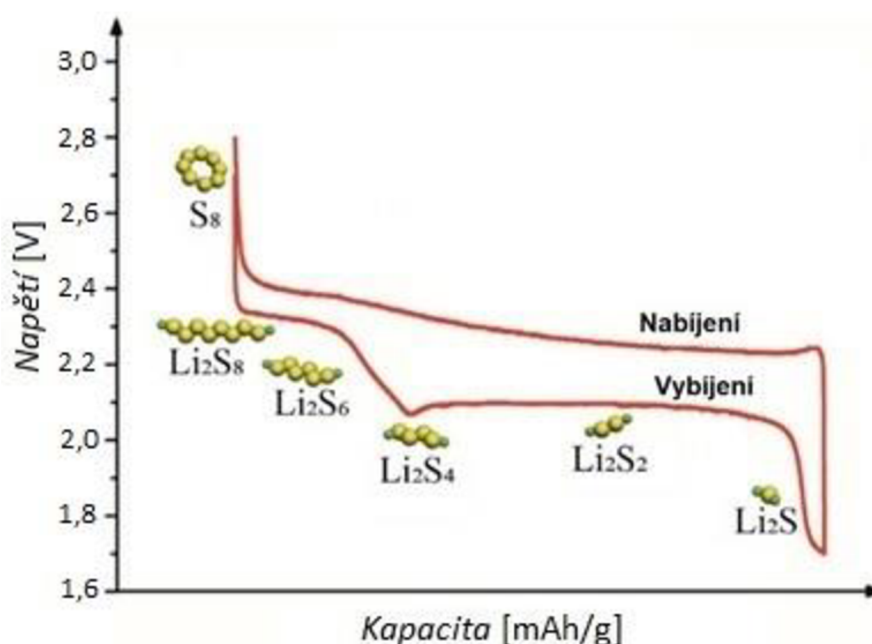
Klasický Li-S článek má stejné vnitřní uspořádání, jako Li-ion článek. V pouzdru, které chrání vnitřní komponenty před mechanickým poškozením a oxidací způsobenou zemskou atmosférou, se nachází katoda (z kompozitu síry, uhlíku a pojiva), anoda (z kovového lithia) a separátor, který je odděluje a zamezuje jejich zkratu. Separátor je napuštěn elektrolytem (obvykle lithiovou solí rozpustnou v organických rozpouštědlech). Právě díky vhodně zvolenému elektrolytu se mohou lithné ionty pohybovat mezi anodou a katodou. V budoucích komerčně vyráběných bateriích bychom se mohli setkat i s ochrannými prvky. Taktéž se předpokládá, že Li-S baterie bude možné konstruovat ve všech běžných tvarech – cylindrickém, prizmatickém i sáčkovitém (pouch) [11; 12].

Vnitřní mechanismus nabíjení a vybíjení se však již od interkalačního mechanismu Li-ion baterií liší, jelikož Li-S baterie jsou tzv. konverzní typ akumulátoru. Samotný mechanismus nabíjení a vybíjení Li-S baterie je naznačen na obrázku 2.1. Z obrázku je patrné, že jakmile při vybíjení začnou elektrony protékat vnějším obvodem, tak se zároveň začnou uvolňovat lithiové ionty. Tyto lithiové ionty se pohybují skrz separátor pomocí elektrolytu směrem ke katodě. Na katodě poté dochází k reakci síry, lithiových iontů a elektronů. Z původní elementární síry se postupně stávají lithiové polysulfidy Li_2S_x (detailnější popisu změn se věnuje následující odstavec). Při nabíjení je celý proces opačný – Li_2S_x polysulfidy se postupně mění zpět na síru a lithiové ionty s elektrony se vrací zpět k anodě [11; 12].



Obrázek 2.1 Princip nabíjení a vybíjení Li-S baterie [11]

Na obrázku 2.2 je zobrazen typický průběh nabíjecí a vybíjecí křivky Li-S baterie společně s konverzí polysulfidů v jejich jednotlivých částech. Baterie se považuje za nabitou při napětí 2,40 V. Při vybíjení lze poté v průběhu pozorovat dvě plata. První z nich se nachází přibližně kolem 2,30 V a dochází zde k redukci síry na polysulfidy Li_2S_8 . Při pokračujícím vybíjení dochází k další redukci polysulfidů na Li_2S_6 a Li_2S_4 , čímž baterie postupně přechází do druhého plata s napětím 2,10 V, během kterého dochází k další redukci na Li_2S_2 a Li_2S , což jsou konečné produkty konverze a začíná docházet k nárůstu vnitřního odporu. Baterie se poté považuje za vybitou, když její napětí klesne na hodnotu mezi 1,80 V až 1,60 V. Při nabíjení poté dochází ke zpětné konverzi polysulfidů zpět na síru [11].



Obrázek 2.2 Nabíjecí a vybíjecí křivka Li-S baterie + změny polysulfidů v jejich průběhu [11]

2.2 Problémy Li-S baterií

Problémy Li-S baterií by se obecně daly rozdělit do čtyř kategorií. Za jeden z klíčových problémů, který je potřeba vyřešit se dá označit shuttle efekt. Pro jeho popsání není potřeba přesný popis polysulfidů během jednotlivých fází, jelikož se problém týká pouze dlouhých polysulfidů (Li_2S_n , $6 < n \leq 8$). Ty jsou totiž dobře rozpustné v elektrolytech na bázi etheru, což jim umožňuje volně difundovat skrz separátor. Polysulfidy poté mohou reagovat s lithiovou anodou, což vede k její pasivaci a ztrátě její efektivní plochy. Síra, která takto difunduje a zachytí se na anodě samozřejmě také způsobí permanentní ztrátu elektroaktivního materiálu [11].

Druhý z vážnějších důvodů je praskání a rozměňování elektrody způsobené tepelnou roztažností během cyklování a rozdílnou hustotou polysulfidů. Při vzájemné konverzi S_8 na Li_2S a zpět se objem elektrody změní až o 79 %. Nejde přitom pouze o narušení integrity elektrody (vzniku různých trhlin a prasklin), což může vést nejen k úplné nebo částečné delaminaci katodového materiálu z proudového kolektoru, ale také k poškození vnitřní sktruktury a snížení její schopnosti uzavřít v sobě síru. Předposlední důvod je poté fakt, že elementární síra a její polysulfidy mají nejen velmi nízkou tepelnou, ale zejména pak elektrickou vodivost. Posledním problémem spočívá v nerovnoměrné distribuci lithiových iontů během jejich pohybu v baterii, což může vést k růstu tzv. dendritů, které nakonec mohou vést až ke vnitřnímu zkratu [11].

2.3 Li-S baterie s IVS

Jelikož se má praktická část práce věnovat přípravě elektrochemických článků, kde bude jako elektroaktivní materiál použita IVS, je vhodné si představit některé práce, které se věnují stejnému tématu. Ve všech představených pracích bylo použité kovové lithium jako anoda. Použitý elektrolyt byl bis(trifluoromethansulfonyl)imid lithium ($LiTFSI$) a dusičnan lithný ($LiNO_3$) v roztoku 1,3-dioxolanu (DOL) a 1,2-dimetoxyethanu (DME). Jednotlivé práce se pak liší zejména druhem použitého síťovadla, složením elektrodového materiálu a způsobem přípravy elektrod.

Již v původní práci o syntéze IVS z roku 2013 byla zároveň představena možnost jejího využití pro Li-S baterie. Jako elektroaktivní materiál použili autoři IVS s 90 hm. % síry a 10 hm. % DIBu. Složení katodové pasty bylo 75 hm. % IVS, 20 hm. % uhlík a posledních 5 hm. % bylo pojivo polyethylen oxid (PEO). Při mísení byl jako rozpouštědlo použitý chloroform. Pasta byla následně nanášena na hliníkovou fólii pokrytou uhlíkovou vrstvou a nechala se vysušit při pokojové teplotě. Následně autoři sestavili elektrochemické články a provedli cyklování. Při nastaveném proudu 0,1C byla kapacita během prvního cyklu téměř 1 100 mAh/g, ale během další 40 cyklů klesla na hodnotu přibližně 850 mAh/g. Autoři poté provedli dalších 60 cyklů po kterých kapacita klesla na hodnotu 823 mAh/g [4].

V další práci z roku 2016 se tým pod vedením Gomeze rozhodl nahradit DIB síťovadlem divinylbenzen (DVB) a pro výrobu katody se rozhodli použít IVS s 80 hm. % síry a 20 hm. % DVB i když se jim taktéž podařilo syntetizovat IVS s vyšším obsahem síry. Toto rozhodnutí odůvodnili tím, že se tým autorů obával zpětné rekrystalizace, která by mohla snížit životnost článku. Výsledné složení katodové pasty bylo poté 60 hm. % IVS, 30 hm. % Super C65 carbon black (C65) a 10 hm. % PEO. Jako rozpouštědlo při mísení byl použit N-methylpyrrolidon (NMP). Následně byla pasta nanášena na hliníkovou fólii pokrytou uhlíkovou vrstvou a nechala se vysušit při teplotě 60 °C ve vakuu. Po sestavení elektrochemického článku byla provedena řada elektrochemických měření včetně dlouhodobého cyklování při proudovém zatížení 0,25C. Počáteční kapacita byla 950 mAh/g a po 500 cyklech klesla na hodnotu 700 mAh/g [22].

Jak již bylo zmíněno, pro syntézu IVS lze jako síťovadlo použít také přírodní látky. V roce 2017 se tedy tým pod vedením Hoefliga rozhodl otestovat elektrochemické vlastnosti IVS, k jejíž syntéze byl využitý olivový olej a oleje ze lněných nebo slunečnicových semínek. S pomocí všech zmíněných síťovadel byly připraveny vzorky IVS s 80 hm. % síry. Katodová pasta byla poté tvořena ze 70 hm. % IVS, 20 hm. % C65 a 10 hm. % polyvinylidenfluoridu (PVDF). Jako rozpouštědlo bylo použito bezvodé NMP. Katodová pasta byla poté nanášena na hliníkovou fólii a vysušena. Během cyklování vykazovaly všechny tři vzorky (vzorky s různým síťovadlem) velmi podobné elektrochemické vlastnosti. Počáteční kapacita se pohybovala kolem 800 mAh/g při 0,1C. Po 100 cyklech kapacita klesla na hodnotu 500 mAh/g [7].

O aktuálnosti tématu a výzkumu využití IVS v Li-S bateriích vypovídají také práce z posledních několika let. V roce 2022 vydal tým autorů pod vedením Yesilota práci ve které se věnují přípravě IVS a jejímu otestování v Li-S článcích. Samotnou inverzní vulkanizaci provedli klasickým způsobem a to tak, že smíchali elementární síru se síťovadlem a směs ohráli na teplotu 170 °C. Při této teplotě byla směs hodinu míchána a poté ochlazená při pokojové teplotě. Následně autoři odstranili zbytky elementární síry tak, že vzorky IVS promyli a propláchli pomocí sirouhlíku (CS₂), ve které se volná nezreagovaná síra dobře rozpouští. Autoři poté konečný poměr síry a síťovadla ověřili pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). Tato práce se také odlišuje tím, že nebylo použito klasické síťovadlo. Autoři si totiž síťovadlo vytvořili pomocí polymerace sami tak, aby mělo požadované vlastnosti pro jejich experimenty. Následně z připravených vzorků IVS vytvořili elektrody, ve kterých se však nenacházelo pojivo, ale pouze 80 hm. % IVS a 20 hm. % uhlíku Ketjenblack. Tímto postupem se autorům povedlo vyrobit elektrodu a sestavit Li-S článek s počáteční kapacitou přes 1200 mAh/g při 0,2C. kapacita však velmi rychle klesala a po 25 cyklech s různým proudovým zatížením (max 10C) se kapacita pohybovala kolem 500 mAh/g při 0,2C a během dalších 25 cyklů klesla na 400 mAh/g [23].

V roce 2022 byla vydána také další práce. Tým pod vedení Wanga připravil vzorky IVS se síťovadlem SED (ethylenglykol dimethakrylát). Tentokrát však ke klasickému postupu přípravy – tedy ohřátí směsi se síťovadlem na teplotu 180 °C bylo zařazené také následné přemístění do pece vyhřáté na 140 °C na 24 hodin. Autorům se jejich způsobem podařilo získat stabilní vzorky IVS až s 73 hm. % síry. Pro výrobu elektrodové pasty využily IVS, uhlík Super C65 a pojivo PVDF v hm. poměru 6:3:1. Jako rozpouštědlo bylo použito NMP. Jejich nejlepší Li-S článek dosáhl kapacity 870 mAh/g při 0,2C a po 200 cyklech klesla kapacita na hodnotu přibližně 750 mAh/g [24].

Výše zmínění výčet prací se může zdát zbytečný, avšak z každé zmíněné si lze odnést nějaký poznatek, inspiraci, či nápad pro výrobu vzorků IVS, nebo elektrod do praktické části. V roce 2023 byla také vydána práce, které různé poznatky o Li-S bateriích s IVS shrnuje a prezentuje i více atypické možnosti přípravy IVS, nebo elektrod [25]. Tyto metody však v této práci nebudou dále rozebírány, jelikož je neplánujeme využít.

3. RT Na-S BATERIE

Vzhledem k potřebě udržet cenu baterií co nejnižší při zachování, či vylepšení jejich parametrů (zejména kapacity a životnosti), se začaly hledat alternativy za systémy s lithiem, které není na Zemi příliš rozšířené, což vede k jeho vysoké ceně. Růst ceny lithia se navíc předpokládá i dále s rostoucím významem Li-ion baterií. Jednou ze zkoumaných alternativ pro náhradu lithia v souvislosti s novou generací akumulátoru je právě sodík.

Jeden ze zásadních okamžiků pro Na-S baterie nastal v roce 1967, kdy Joseph Kummer a Neill Weber zkonstruovali a zprovoznili první Na-S baterii, která pracovala při teplotách 300 až 350 °C. Jejich koncept byl poté dále zdokonalován, aby podpořil stacionární systémy pro ukládání elektrické energie. Tyto vysokoteplotní Na-S baterie, přesněji „HT Na-S“ z anglického high temperature, využívají sodík a síru v kapalné formě oddělené pevnofázovým keramickým elektrolytem (β -alumina). Výhodou tohoto konceptu je šetrnost k životnímu prostředí, produkce méně emisí během svého provozu a vysoká míra recyklovatelnosti [26].

Avšak teplota, která je nutná pro zachování sodíku a síry v kapalné formě a zároveň pro zlepšení vodivosti elektrolytu, který vede sodíkové ionty, snižuje celkovou účinnost celého systému, jelikož část nahromaděné energie je spotřebována pro zachování pracovních podmínek. Dále jsou zde problémy s bezpečností, zajištění materiálů k dosažení těsnosti při vysokých teplotách a s údržbou, jelikož roztavené polysulfidy působí korozivně a elektrolyt má tendenci křehnout [27]. Zásadní nevýhodou pro mnohé aplikace je však vysoká provozní teplota a stacionární povaha uložení. Z toho důvodu započal výzkum Na-S baterií, jejichž provozní teplota se pohybuje kolem běžných, pokojových teplot. Jedná se o tzv. „RT Na-S“ z anglického room temperature [26].

Výzkum RT Na-S baterií započal přibližně v roce 2006 s očekáváním, že bude sestaven nový typ baterie s vysokou hustotou energie, kterou bude možno využít, jako stacionární uložení, ale také jako přenosný zdroj elektrické energie. Velkou výhodou tohoto výzkumu bylo, že velké množství konceptů a nápadů bylo možné převzít z výzkumu Li-S baterií a již využívaných HT Na-S systémů. Zásadní změnou oproti HT Na-S bateriím je, že sodík, ani síra se již nenachází v kapalné formě, ale pevně. Výhodou RT Na-S baterie je vysoká teoretická hustota energie 1230 Wh/kg, nízká cena a využití netoxických materiálů. Na druhou stranu i zde síra způsobuje, stejně jako u Li-S baterií, podobné problémy, které brání masovému komerčnímu nasazení [26].

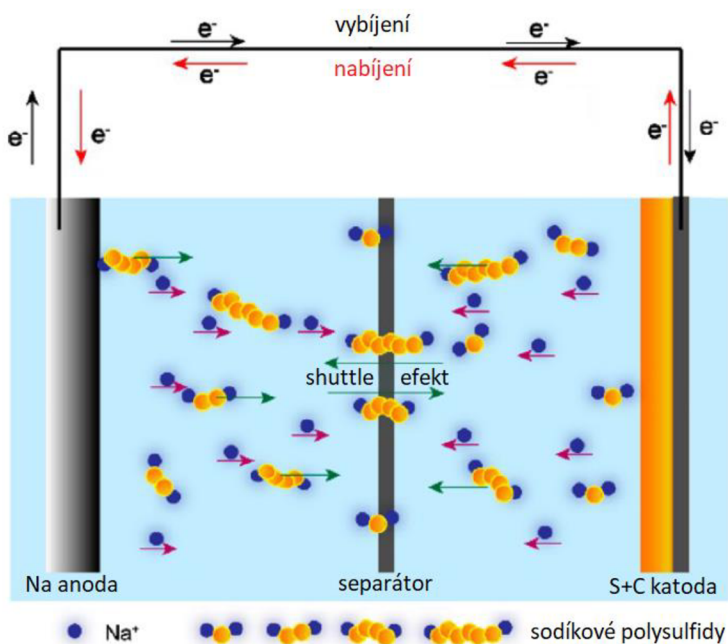
I když jsou problémy téměř totožné, jako u Li-S baterií, pro úplnost budou znovu zkráceně popsány a rozděleny stejně do čtyřech kategorií. První problém spočívá v nízké hodnotě vodivosti elementární síry a sodíkových polysulfidů. Další potíž mají na starosti velké objemové změny, které jsou způsobeny rozdílnou hustotou síry a sodíkových polysulfidů, objem se během cyklování mění až o 160 %. V předposlední kategorii se nachází problémy spojené s tzv. sulfur shuttle efektem, který je způsoben polysulfidy

a jejich migrováním. Shuttle efekt nemá za následek pouze snižování aktivní plochy anody způsobené nízkou vodivostí polysulfidů a snižování celkové kapacity v důsledku ztráty aktivního materiálu, ale také zvyšování míry samovybití. Poslední závažný problém spočívá v růstu sodíkových dendritů, což je způsobeno nerovnoměrnou distribucí sodíkových iontů. Všechny popsané problémy mají za následek postupné snížení kapacity baterie nebo zkrácení jeho životnosti a snížení spolehlivosti [28; 29].

3.1 Princip činnosti RT Na-S baterie

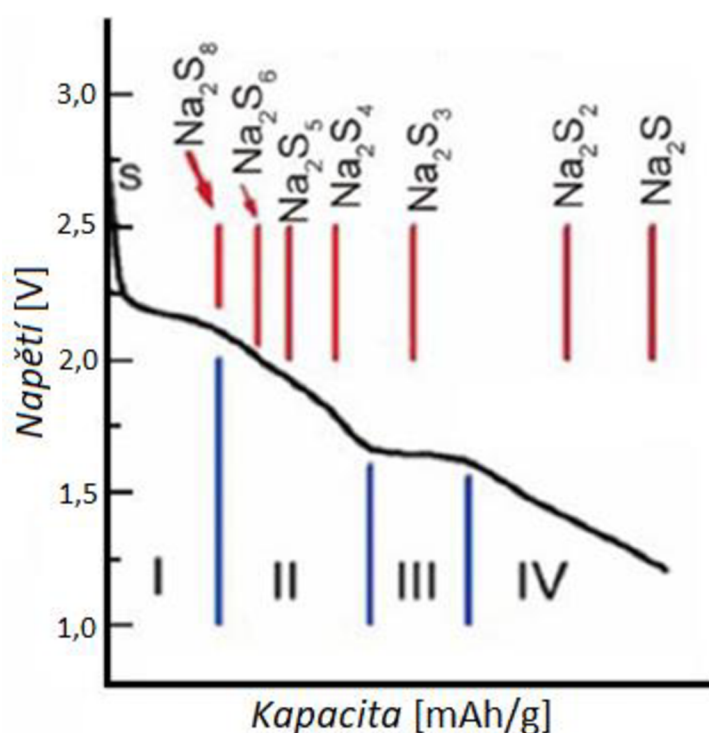
Stejně jako u Li-S článků, se RT Na-S články skládají z anody, katody a separátoru. Jako anoda slouží kovový sodík, katoda se poté skládá ze společného kompozitu síry, uhlíku a pojiva. Separátor, který obě elektrody odděluje je napuštěn elektrolytem. Jako elektrolyt obvykle slouží sodíková sůl s odpovídajícím rozpouštědlem. Detailnějšímu popisu používaných (či spíše zkoumaných) elektrolytů se věnuje další kapitola [29; 30].

Mechanismus nabíjení a vybití je naznačen na obrázku 3.1. Při vybití dochází k oxidaci kovového sodíku (anody), čímž vznikají volné elektrony a sodíkové ionty. Zatímco elektrony proudí vnějším obvodem a tvoří tak elektrický proud, sodíkové ionty se pohybují pomocí elektrolytu skrz separátor směrem ke katodě. Na katodě poté dochází k redukci sodíkových iontů a elektronů. Zároveň postupně vzniká série polysulfidů, které se během vybití nakonec přemění na konečný produkt Na_2S . Při nabíjení je pak situace opačná – elektrony se vrací k anodě (vnějším obvodem), sodíkové ionty se vrací skrz separátor a taktéž dochází ke zpětné konverzi polysulfidů na elementární síru [29; 30].



Obrázek 3.1 Princip nabíjení a vybití RT Na-S baterie [31]

Na obrázku 3.2 je poté naznačen průběh vybíjecí křivky RT Na-S baterie. Společně s křivkou se na obrázku taktéž nachází detailnější popis konverze sodíkových polysulfidů v jednotlivých částech vybíjecí charakteristiky. Ta je rozdělena na čtyři části označené římskými číslicemi. Během první fáze dochází k přeměně S_8 na Na_2S_8 , čemuž odpovídá první plato při 2,2 V. Následuje druhá fáze, která se odehrává mezi 2,2 V a 1,65 V. V této fázi se Na_2S_8 přemění na Na_2S_4 . Třetí fázi pak odpovídá druhé platu při 1,65 V a odehrává se zde změna Na_2S_4 na Na_2S_2 . Poslední fáze mezi 1,65 V a 1,20 V odpovídá přeměně Na_2S_2 na Na_2S , tedy konečný produkt konverze. Dále je taky nutné podotknout, že proces konverze ještě nebyl dokonale prozkoumán a sjednocen. V odborné literatuře se tedy lze setkat s popisem reakcí, které obsahují také Na_2S_6 , Na_2S_5 a Na_2S_3 [30].



Obrázek 3.2 Vybíjecí křivka RT Na-S baterie [31]

3.2 Současný výzkum v oblasti RT Na-S baterií

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, hlavní nevýhodou RT Na-S baterií je zejména jejich nízká životnost způsobená především shuttle efektem. Z toho důvodu se současný výzkum zaměřuje především na to, jak jejich životnost zvýšit. Snahy vědeckých týmů se nezaměřují pouze na výzkum nových katodových materiálů a způsobů, jak síru lépe uzavřít do její struktury, ale také elektrolytů a jejich vhodné optimalizace [29].

3.2.1 Výzkum materiálů pro katodu RT Na-S

Výzkum nových katodových materiálů je podpořen především tím, že při počáteční fázi vybíjení se začínají tvořit dlouhé polysulfidy ($\text{Na}_2\text{S}_{4-8}$), které se rozpouští v elektrolytu a poté migrují skrz separátor k anodě. Z toho důvodu se tento směr výzkumu pokládá za klíčový z pohledu omezení shuttle efektu a to tím, že se zamezí, nebo významně omezí vznik zmíněných dlouhých polysulfidů. Existuje celá řada vědeckých prací, které se věnují výzkumu katodových materiálů pro RT Na-S baterie z pohledu jejich morfologie, nebo pórovitosti a schopnosti fixace síry ve své struktuře. Bohužel se však nepodařilo nalézt žádné práce, které by pro výrobu katody RT Na-S baterie využily inverzně vulkanizovanou síru. Z toho důvodu budou v krátkosti představeny i jiné materiály, které jsou potencionálně vhodné pro RT Na-S baterie [29].

Vědeckému týmu pod vedením Gua se podařilo změnit základní alotropickou modifikaci síry tzv. cyklo-oktasíry (S_8) s osmi atomy tak, aby obsahovala pouze dva až čtyři atomy síry (S_{2-4}). Mimo to, že se jim tímto krokem podařilo zamezit vzniku dlouhých polysulfidů se jim také podařilo prokázat dobré elektrochemické vlastnosti jejich nového materiálu. Další vhodný materiál navrhl vědecký tým pod vedením Yu. Jedná se o materiál MoS_3 , který má podobné vlastnosti, jako elementární síra. Autoři zároveň věří, že MoS_3 vykazuje podobné elektrochemické vlastnosti a zároveň netvoří během cyklování rozpustné polysulfidy, což znamená dlouhodobou stabilitu během cyklování. V závěru práce autoři taktéž uvádí, že MoS_3 je vhodnější než ostatní zkoumané materiály, jako jsou TiS_3 , TiS_4 a NbS_3 . K omezení shuttle efektu a zároveň objemových změn lze využít např. materiál Na_2S (sulfid sodný). Jeho další výhodou je také fakt, že jako anoda nemusí sloužit sodík, ale lze použít například materiály na bázi cínu, nebo uhlíku [29].

3.2.2 Výzkum elektrolytů pro RT Na-S

Zásadním problémem není pouze vznik sodíkových polysulfidů, ale také jejich snadná rozpustnost v organických rozpouštědlech, která je způsobena podobnou polaritou polysulfidů. Proto se v současné době pro RT Na-S baterie využívají i jiné druhy elektrolytů a tím pádem probíhá zároveň i jejich výzkum a optimalizace. Jedná o elektrolyty na bázi etheru, karbonátu, gelové, iontové kapaliny a pevnofázové elektrolyty. [29].

Přestože byla v předchozím odstavci zmíněna negativní vlastnost elektrolytů s organickými rozpouštědly, jejich výzkumu se stále věnuje několik vědeckých týmů. V jejich pracích se pak využívá zejména chloristan sodný (NaClO_4), nebo hexafluorofosforečnan sodný (NaPF_6). V případě NaPF_6 je jedná především o 1 M, nebo 1,2 M roztoky v DOL + DME v poměru 1:1, nebo etylen karbonátu (EC) + propylen karbonát (PC) + diethyl karbonátu (DEC) v poměru 5:3:2. V některých případech je navíc přidáno 2-3 hm. % fluorethylen karbonátu (FEC) [32; 33].

Dále se můžeme setkat s elektrolyty na bázi etheru. Jejich výhodou je, že výrazně urychlují přenos iontů mezi katodou a anodou. Jejich nevýhodou je naopak to, že ve většině případů obsahují tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME) a aditiva, které rozpouští polysulfidy, čímž nelze dosáhnout dokonalého omezení shuttle efektu [29]. Naději v této oblasti elektrolytů představil tým pod vedením Hassouma, který prezentoval využití trifluormethansulfonátu sodného (NaCF_3SO_3) rozpuštěného v triethylenglykoldimethyletheru (TREGDME). Tento elektrolyt se v úvodní části experimentu prokázal, jako potenciálně vhodný z důvodu stabilního potenciálového okna společně s dobrým transportem sodíkových iontů a v současné době pokračuje další část jeho výzkum [34].

Další skupinu tvoří elektrolyty na bázi karbonátu, které mají výhodu v tom, že mohou vytvořit stabilní SEI vrstvu na povrchu anody a tím značně omezí její degradaci vlivem shuttle efektu. Bohužel není chemická reakce dokonale vratná, což vede k rychlé ztrátě kapacity článku. Tým autorů pod vedením Wanga vytvořil elektrolyt, ve kterém se nachází sodík-bis(trifluoromethanesulfonyl)imid (NaTFSI) a jodid inditý (InI_3). Jako rozpouštědlo slouží směs PC a FEC. Prvotní experimenty prokázaly, že FEC a NaTFSI ve vysoké koncentraci nejen výrazně zpomalují rozpouštění polysulfidů, ale taktéž vytvoří SEI vrstvu. InI_3 poté zlepšuje dynamiku konverze sodíkových polysulfidů na kladné elektrodě a na záporné elektrodě vytvoří vrstvu In, čímž jí před polysulfidy lépe a efektivněji chrání [35; 29].

Poslední prezentovaný typ elektrolytů, které lze v souvislosti s RT Na-S akumulátory najít a použít jsou polymerní (gelové) elektrolyty. Ty se vyznačují především vysokou bezpečností, avšak zároveň mají nízkou vodivost a vysokou impedanci na rozhraní elektrolyt a elektroda. Výzkum se v této oblasti zaměřil na elektrolyty s polyethylen oxidem (PEO), které ale zatím nedosahují požadovaných výsledků a nacházejí se tak stále v ranném stádiu výzkumu [29].

4. POROVNÁNÍ LI-S A RT Na-S BATERIÍ

Tato kapitola se zaměří především na zodpovězení otázky, jestli má cenu se zabývat výzkumem RT Na-S baterií, a to především v kontrastu s Li-S bateriemi. Oba zmíněné typy baterií patří do nové generace systémů pro ukládání elektrické energie a kladou si za úkol alespoň částečně nahradit Li-ion baterie na trhu především díky své vyšší teoretické kapacitě. Obě zkoumané baterie taktéž na rozdíl od Li-ion akumulátorů pracují na konverzním principu

Na začátek budou porovnány vlastnosti samotného kovového lithia a kovového sodíku, které jsou shrnuty v tabulce 4.1. Z té je například patrné, že sodík má vyšší hustotu, a tedy i vyšší hmotnost ve stejném objemu než lithium. Za zmínku stojí také podotknout, že teplota tavení sodíku je nižší než teplota tavení lithia. Daleko zajímavější informace z ekonomického pohledu je rozšířenost obou prvků na Zemi. Zatímco lithium je až 27. nejrozšířenější prvek (20 mg/kg), sodíku přísluší 6. místo (28 400 mg/kg) v zemské kůře. Z toho důvodu se cena sodíku bude dlouhodobě držet pravděpodobně níže než cena lithia. Průměrná cena lithia v roce 2020 byla 83 000 USD/t. Ve stejném roce byla průměrná cena sodíku 3 000 USD/t. je však potřeba si uvědomit, že lithium je v současnosti na rozdíl od sodíku velmi žádaná a strategická surovina pro výrobu Li-ion akumulátorů, a proto je jeho cena tak vysoká a velmi rychle dále poroste [27; 36].

Další kategorie vlastností je zajímavá z pohledu elektrochemie. Pro začátek např. potenciál vztažený k standardní vodíkové elektrodě (SHE). Tato informace získaná z Beketovovy řady kovů udává hodnotu -3,04 V pro lithium a -2,71 V pro sodík. Na základě těchto hodnot lze získat představu o redoxních dějích kovů a jejich reaktivitách. Dále se v tabulce nachází informace týkající se gravimetrické kapacity, jejíž hodnota pro lithium je 3 860 mAh/g a pro sodík 1 170 mA/g. Taktéž je uvedena kapacita volumetrická, jejíž hodnota pro lithium je 2 060 mAh/cm³ a pro sodík 1 130 mAh/cm³. Posledním zajímavým údajem je poloměr kationtů. Tento údaj se uplatní především u baterií s interkalačním mechanismem (Li-ion a Na-ion), ale pro úplnost je uveden i v této tabulce a vyplývá z něj, že kationty sodíku s poloměrem 102 pm jsou větší, než kationty lithia s poloměrem 76 pm [27; 37].

Tabulka 4.1 Základní porovnání vlastností lithia a sodíku [27; 37; 36]

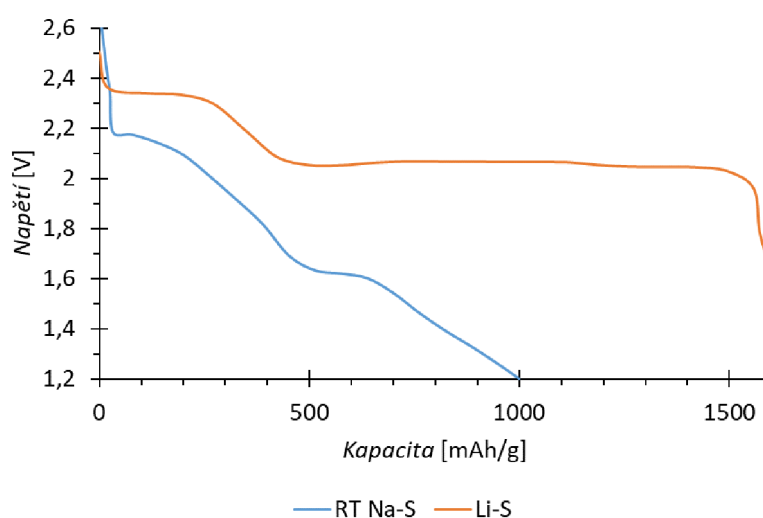
	lithium	sodík
Hustota [kg/m ³]	534	970
Teplota tavení [°C]	180,5	97,7
Rozšířenost na Zemi [-]	27. nejrozšířenější	6. nejrozšířenější
Množství v zemské kůře [mg/kg]	20	28 400
Cena v roce 2020 [USD/t]	83 000	3 000

Relativní atomová hmotnost [-]	6,974	22,99
Poloměr kationtu [pm]	76	102
Elektronegativita [-]	0,98	0,93
Potenciál proti SHE [V]	-3,04	-2,71
Gravimetrická kapacita [mAh/g]	3 860	1 170
Volumetrická kapacita [mAh/cm ³]	2 060	1 130

V tabulce 4.2 jsou shrnuty významné technické parametry Li-S a RT Na-S baterií. Nejzajímavější vlastností je teoretická hustota energie, která je v případě Li-S baterií dvakrát větší a její hodnota je 2 600 Wh/kg. Pro RT Na-S se udává hodnota 1 230 Wh/kg. Další údaje se týkají napětí při nabitém a vybitém stavu. Li-S baterie se považují za nabité přibližně při 2,40 V, a naopak za vybité při 1,60 V (někdy 1,80 V). Pro RT Na-S baterie se poté uvádí hodnota napětí v nabitém stavu přibližně 2,20 V a 1,20 V při vybití. Dále jsou v tabulce uvedeny údaje z vybíjecích křivek, které jsou na obrázku 4.1. Mimo porovnání obou tvarů z nich také vyplývá, že obě vybíjecí křivky mají dvě plata a že napětí obou plat je vyšší v případě Li-S baterií.

Tabulka 4.2 Porovnání vlastností Li-S a RT Na-S baterií [38].

	Li-S	RT Na-S
Teoretická hustota energie [Wh/kg]	2 600	1 230
Napětí v nabitém stavu [V]	~ 2,40	~ 2,20
Napětí prvního plata [V]	~ 2,30	~ 2,20
Napětí druhého plata [V]	~ 2,10	~ 1,65
Napětí při vybití [V]	~ 1,60	~ 1,20



Obrázek 4.1 Porovnání vybíjecích křivek RT Na-S a Li-S baterií, upraveno z [38]

Posledním významným technickým parametrem, který rozhoduje o tom, zda se baterie nakonec komerčně prosadí je jejich životnost. Ta se ovšem velmi složitě porovnává vzhledem k faktu, že různé vědecké týmy volí odlišné přístupy a metody k dosažení vyšší životnosti. Nejedná se tedy čistě o porovnání lithia se sodíkem.

Detailnímu porovnání se věnuje celá řada prací, ve kterých jsou podrobně uvedené informace o složení katodového materiálu, použitých elektrolytech, zvláštních modifikacích konstrukce článku, vybíjecích proudcích, kapacitách v průběhu cyklování atd. Jedna taková práce pochází z roku 2018 a tým autorů pod vedením Chunga v ní shrnul dosažené výsledky Li-S baterií od roku 2003 a RT Na-S baterií od roku 2006. Z práce lze usoudit, že Li-S baterie jsou z pohledu životnosti lepší – vydrží více cyklů a vyšší proudová zatížení. Kromě toho, že jejich výzkum probíhá déle a intenzivněji k tomu pravděpodobně také přispěl fakt, že byl do jisté míry sjednocen druh používaných lithiových solí v elektrolytu a pozornost tak může být věnována jiným záležitostem [27].

Z předchozích odstavců by bylo možné usoudit, že téměř jedinou významnou výhodou sodíku oproti lithiu je pouze jeho vysoký výskyt v přírodě a s tím související nízká cena, avšak sodík má i jiné výhody. Jedna z nich např. je, že jeho sloučeniny jsou více termodynamicky stabilní. Větší stabilita sloučenin sodíku je považována za výhodnou vlastnost zejména při navrhování nebo přizpůsobování konstrukce baterií a výrobě iontově vodivých pevnofázových elektrolytů, nebo separátorů. Systémy na bázi lithia jsou také méně vhodné pro stacionární uložení. Pro stacionární uložení navíc vyšší hmotnost sodíku není takový problém [26].

Závěrem lze tedy prohlásit, že Li-S baterie jsou z pohledu technických parametrů lepší, především díky jejich dvojnásobné teoretické hustotě energie. I když obě porovnávané baterie trpí typově stejnými problémy, u RT Na-S baterií se některé problémy projevují markantněji (především objemové změny během cyklování). To však neznamená, že by se mělo na RT Na-S baterie zapomenout a jejich výzkum ukončit. Jejich největší výhodou je především nízká cena sodíku v porovnání s lithiem. Taktéž dalším pozitivem je fakt, že na ně lze aplikovat většinu metod pro zvýšení životnosti vytvořených pro Li-S baterie [39].

5. POUŽITÉ STRUKTURNĚ ANALYTICKÉ METODY

V následujících podkapitolách budou popsány strukturně analytické metody, které budou použité v praktické části práce pro zkoumání IVS nebo vyrobených elektrod.

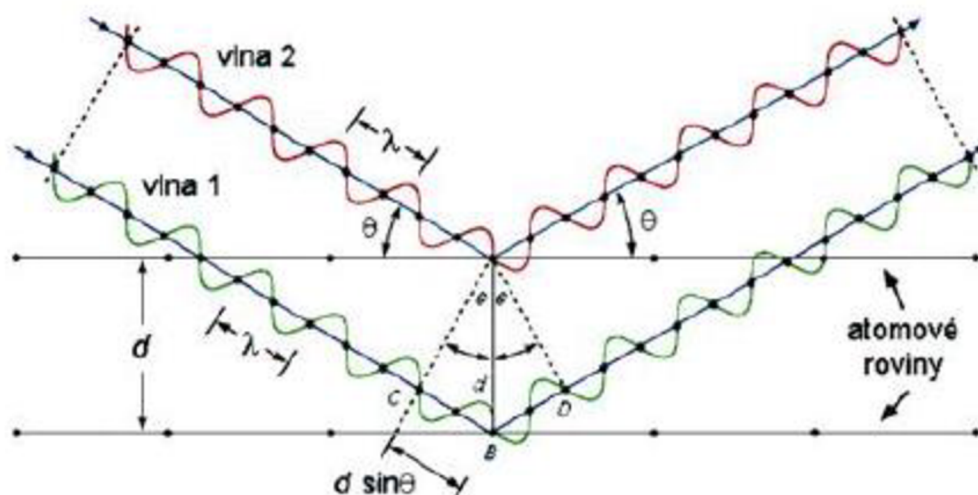
5.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Jedná se o nedestruktivní metodu pro určení struktury krystalických látek. Metoda se zakládá na tom, že rozměry krystalické mřížky jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření. Při ozařování koherentním světlem vhodné vlnové délky pak může docházet k difrakci rentgenového záření a následně lze měřit odražené paprsky. Tyto odražené paprsky budou v určitých směrech zesíleny a zachyceny na tzv. difrakčním obrazci. Výhoda této metody spočívá v porovnání difrakčních obrazců různých látek. V našem případě tak můžeme odhalit přítomnost krystalické síry ve vzorcích IVS, nebo vyrobených elektrodách pomocí jejího charakteristického spektra [40; 41; 12].

Na obrázku 5.1 je znázorněna dráha paprsků. Jakmile paprsek narazí na atomy, dojde k pružnému rozptylu, který způsobují elektrony jednotlivých atomů. Z toho důvodu se elektrony často označují jako tzv. rozptylovače. Paprsky odražené od rozptylovačů se navzájem ruší ve většině směrů a dochází tak k destruktivnímu rušení. V konkrétních směrech se však vlny skládají konstruktivně. Tyto vlny jsou stanoveny Braggovým zákonem, který je popsán jako:

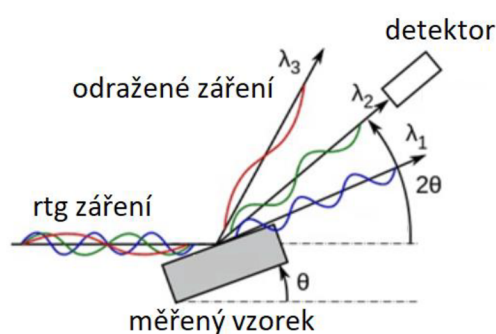
$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (5.1)$$

kde je d vzdálenost mezi difrakčními rovinami, θ je úhel dopadu, n je celé číslo, které určuje řád difrakce a λ je vlnová délka rentgenového záření [40; 41; 12].



Obrázek 5.1 Difrakce rentgenového záření na dvojité vrstvě [41]

Uspořádání měření je naznačené na obrázku 5.2. Všechny jeho části, tedy zdroj rentgenového záření, držák vzorku a detektor jsou propojeny na společné konstrukci tzv. goniometru. Goniometr poté zajišťuje synchronizovaný pohyb všech částí v průběhu měření, čímž umožňuje změnu úhlu dopadu rentgenového záření na vzorek a zajišťuje proměření celého spektra. V případě zařízení, na kterém budu vzorky v rámci této práce analyzovány je použité tzv. Bragg-Brentanovo uspořádání v konfiguraci Theta:2Theta, častěji označované pouze jako $\theta:2\theta$. To znamená, že rentgenka je po celou dobu měření stacionární a nemění svoji polohu. Naopak vzorek mění svůj úhel (θ) společně s detektorem, který svůj úhel mění dvojnásobně (2θ) z čehož vyplývá i označení této konfigurace $\theta:2\theta$ [42; 43].



Obrázek 5.2 Uspořádání stanoviště pro měření pomocí rentgenové difrakce [40]

Jako vzorek slouží většinou prášek zkoumaného materiálu. Z toho důvodu je metoda také někdy nazýváva „prášková rentgenová difrakce“ se zkratkou PXRD (z anglického powder XRD). Vzorek pro XRD musí být dostatečně velký, aby se v něm nacházely krystalické mřížky ve všech možných orientacích. V praxi to znamená, že se v držáku vzorku musí nacházet dostatečný počet různě (náhodně) orientovaných zrn prášku. Navíc jejich velikost musí být pro účely XRD optimální, aby nedocházelo k interferencím. Ideální velikost zrna by se měla pohybovat kolem 30 μm , čehož lze dosáhnout např. pomocí běžné třecí misky s tloučkem, nebo vibračního mlýnu [44].

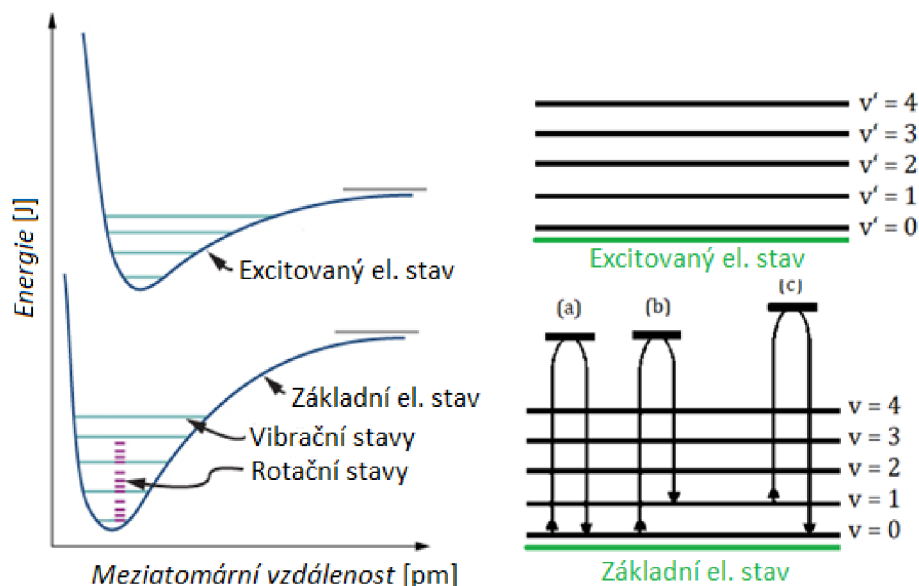
Kromě špatné velikosti zrn může být měření negativně ovlivněno celou řadou dalších faktorů. Z toho důvodu se v zařízení nachází i další důležité části, které se tyto vlivy snaží eliminovat, či výrazně omezit. Mezi ně patří např. clonky s různě orientovanými a velkými otvory, které se umisťují přímo za zdroj rentgenového záření a slouží k omezení rozbíhavosti paprsků, a tedy jejich usměrnění na plochu vzorku. Nad vzorkem se poté nachází tzv. „Knife edge“ filtr, jehož úkol je snížit vliv okolního záření (šumu) zejména při měření na nízkých úhlech. Tento filtr se v průběhu měření poté mechanicky zvedá. Před detektorem je poté tzv. „hranový“ filtr. Tento filtr ze značné části absorbuje některé nechtěné emisní čáry ze zdroje rentgenového záření, které není schopen vyselektovat detektor [43].

5.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je založena na vibrační molekulové spektroskopii (tedy na neelastickém rozptylu monochromatického záření) – Ramanově jevu a je vhodná pro zkoumání velmi široké škály různorodých materiálů [45].

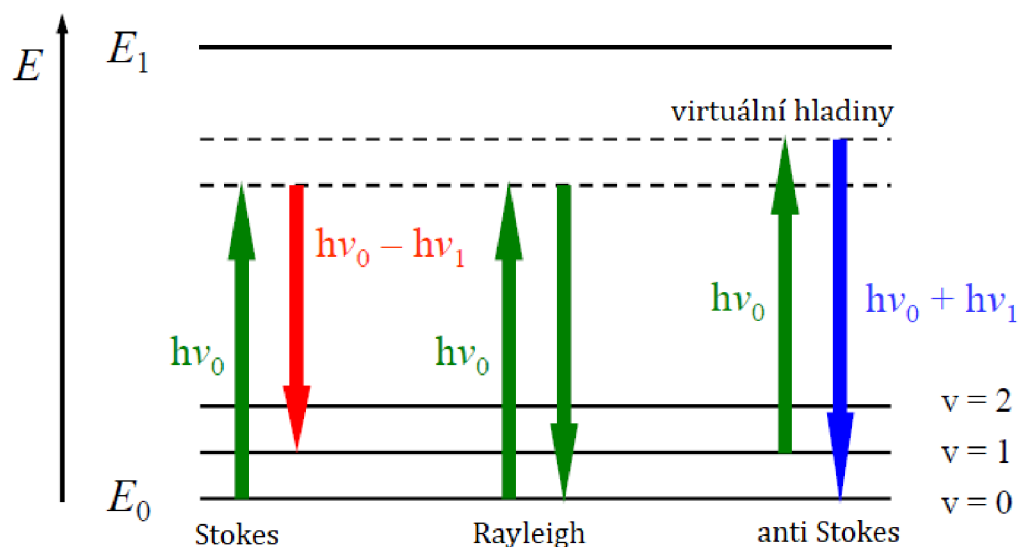
Na obrázku 5.3 nalevo je naznačen tzv. Morseův potenciál, na kterém lze lépe demonstrovat přítomnost vibračních a rotačních stavů. Právě tyto stavy jsou pro metodu klíčové, a to z toho důvodu, že Ramanova spektroskopie není založena na zkoumání přechodů mezi elektronovými stavy, ale studují se vibrační, rotační a jiné nízkofrekvenční přechody. Celá situace se pak zjednodušuje tak, jak je naznačena na obrázku 5.3 napravo, kde jsou zároveň naznačeny také situace, které mohou nastat po dopadu fotonu, jehož energie není dostatečná pro přechod do excitovaného elektronového stavu [45; 46].

Nejčastější případ, který nastane je označen (a) a jedná se o Rayleighův elastický rozptyl při kterém molekula přijme energii a excituje do virtuální hladiny. Po nějaké době se vrátí zpátky do původní hladiny a odevzdá veškerou přijatou energii. V případě, který je označený (b) je však situace odlišná. Molekula přijme energii z vnějšího zdroje a excituje do virtuální hladiny. Při návratu však neztrácí veškerou přijatou energii a nevrací se tak do základního vibračního stavu – jedná se o neelastický rozptyl a mluvíme o tzv. Stokesově rozptylu. V posledním naznačeném případě (c) je situace podobná, avšak molekula se ze začátku nenachází v základní vibrační hladině. Při excitaci se tedy molekula opět dostane do virtuální hladiny, ale při návratu se nevrací do vyšší vibrační hladiny (kde se původně nacházela), ale do základní vibrační hladiny. V tomto případě mluvíme o tzv. anti Stokesově rozptylu [45; 46].



Obrázek 5.3 Nalevo: Naznačení elektronových, vibračních a rotačních stavů [47]
Napravo: Zjednodušená situace elastického a Ramanova jevu [45]

Na obrázku 5.4 jsou tyto jevy doplněny o popis energií a změny vlnočtu, kde h je Planckova konstanta a ν vlnočet. V případě Rayleighova rozptylu se vyzářená energie zpět při přechodu nijak nemění. U Stokesova rozptylu se však vyzářená energie zmenšuje (vlnočet se také zmenšuje), protože molekula část energie absorbuje, aby mohla zůstat ve vyšším vibračním stavu. V případě anti Stokesova rozptylu je pak situace opačná, tedy vyzářená energie při zpětném přechodu je vyšší (vlnočet se také zvyšuje), jelikož molekule odevzdá část energie, která jí původně držela ve vyšším vibračním stavu [46].

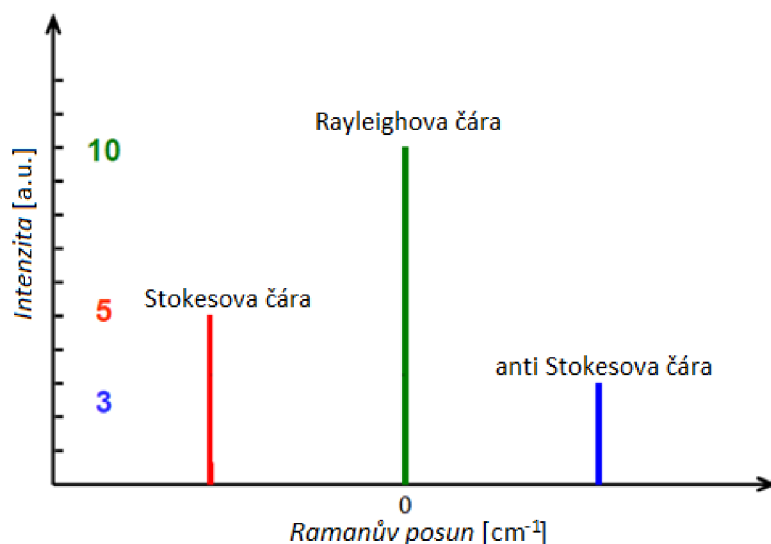


Obrázek 5.4 Změna energie (vlnočtu) při elastickém a Ramanově jevu [46]

Právě pomocí změny energií potažmo vlnočtu je možné zkonstruovat Ramanovo spektrum, jehož základní podobu lze vidět na obrázku 5.5. Na ose X se nachází tzv. Ramanův posun, což je vlnočet měřeného signálu, od kterého je odečten vlnočet excitačního signálu (laseru). Na ose Y se poté nachází intenzita, která závisí na počtu daných molekul (vazeb) ve vzorku a jejich polarizovatelnosti [46; 45].

S největší intenzitou se při stejném vlnočtu, jako má excitační zdroj nachází Rayleighova čára. Může za to fakt, že k elastickému rozptylu dochází mnohonásobě častěji než k rozptylu neelastickému. Na levé straně od této Rayleighovy čáry se nachází Stokesova čára, která má nižší vlnočet i intenzitu. Nejmenší intenzitu má anti Stokesova čára, které se nachází nalevo od Rayleighovy čáry, a to z důvodu, že ve většině případů se za běžných podmínek nachází většina molekul v základním vibračním stavu. Vzhledem k tomu, že rozdíl vlnočtu mezi Rayleighovou čarou ke Stokesové, nebo anti Stokesové čáře je stejný, tak v podstatě získáváme stejnou informaci dvakrát. Z tohoto důvodu a z důvodu vyšší intenzity Stokesova rozptylu se poté prakticky setkáváme pouze s levou (nalevo od Rayleighovy čáry) stranou spektra [45; 46].

Poloha jednotlivých čar (nebo píků) ve spektru na ose X je určena hmotností vibrujících atomů, silovými konstantami a geometrií molekuly. Jejich počet poté závisí na počtu různých vazeb v látce. Pro kovy s pravidelnou krystalickou strukturou se tak v Ramanově spektru nachází jen jedna Stokesova čára. V případě komplexních sloučenin, které obsahují více různých vazeb, se pak ve spektru nachází i více čar [45; 46].



Obrázek 5.5 Vznik kompletního Ramanova spektra a umístění čar [46]

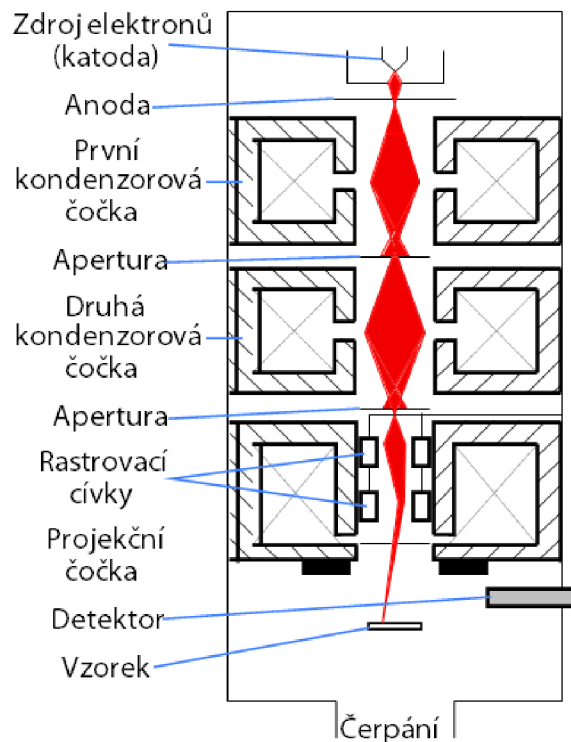
Uvedené parametry toho, jak Ramanovo spektrum vzniká jsou pro každou látku i prvek unikátní, tedy každá látka i prvek má unikátní Ramanovo spektrum. Této vlastnosti se dá využít např. při kvalitativní analýze kdy jsou v databázi známé a uložené Ramanovy spektra čistých prvků s jejich charakteristickými čarami [46].

Stejně jako u jiných měření, může být výsledné Ramanovo spektrum negativně ovlivněno celou řadou vnějších, ale i vnitřních faktorů. Ten nejzásadnější je však fluorescence. Po celou dobu popisu v této kapitole bylo uvažováno, že laser není schopen dodat takové množství energie, aby došlo k elektronové excitaci, ale pouze takové množství, aby došlo pouze k vibračním a rotačním přechodům. V opačném případě (kdyby došlo k elektronové excitaci), musí také po nějaké době života dojít k odevzdání přijaté energie a vrácení se do základního elektronového stavu. Při přechodu z vyšších vibračních hladin do nižších (vibrační relaxaci) se z hlediska interferencí neděje nic zásadního. Avšak při přechodu z vyššího elektronového stavu do základního je přebytečná energie vyzářena pomocí fotonu, tedy fluorescence. Dále je potřeba si uvědomit, že k fluorescenci bude docházet mnohonásobně častěji než k Ramanově jevu a tím pádem bude naměřené Ramanovo spektrum „ztraceno“ ve fluorescenci. Tomuto problému se však dá ve většině případů předcházet zvolením laseru s vhodnou vlnovou délkou. Dalším zdrojem interferencí může být např. nevhodně nastavené osvětlení vzorku, nebo postupné poškozování vzorku laserem při delších měřeních [48; 49].

5.3 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

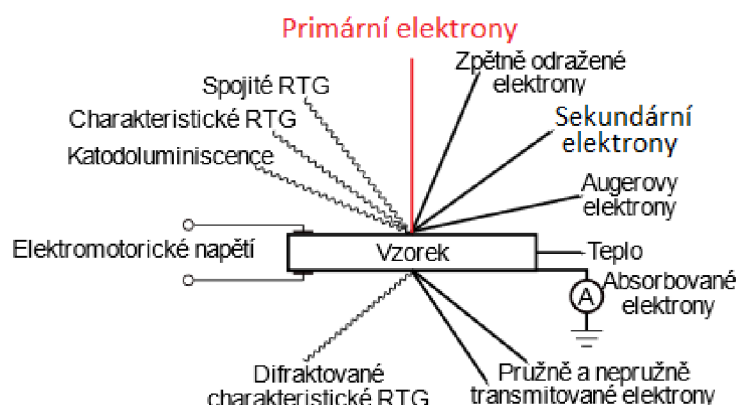
Rastrovací elektronový mikroskop (někdy také řádkovací) je zařízení, které pro zobrazování, na rozdíl od klasického optického mikroskopu, nepoužívá viditelné světlo, ale svazek elektronů. Využití elektronů – jejich menší vlnové délky přináší zejména možnosti většího rozlišení, zvětšení a hloubky ostrosti. Navíc elektrony interagují s materiálem i jinak než pouhým odrazem, nebo transmisí a přináší tak celou řadu dalších signálů, které lze využít k zobrazování a zkoumání vzorku. Tyto interakce a signály budou detailněji popsány v pozdějších částech kapitoly [50].

Uspořádání tubusu elektronového mikroskopu lze vidět na obrázku 5.6. V horní části tubusu se nachází zdroj elektronů, kde vzniká elektronový svazek primárních elektronů (PE). Tento svazek je poté urychlován, usměrňován a fokusován sérií kondenzorových čoček a clon (apertur). V další části tubusu se poté nachází rastrovací (vychylovací) cívky, pomocí kterých je možné svazek přesně nasměrovat na požadovanou část zkoumaného vzorku a umožnit tak rastrování vzorku bod po bodu. V komoře, se kromě vzorku nachází také různé druhy detektorů a otvor pro čerpání vzduchu z mikroskopu. Vakuum je totiž pro správnou a přesnou funkci SEM klíčové, jelikož poté nedochází ke srážkám elektronů s molekulami vzduchu v tubusu mikroskopu [50; 51].



Obrázek 5.6 Zjednodušený pohled do rastrovacího elektronového mikroskopu [52]

Elektronový svazek (svazek PE) po dopadu na vzorek pronikne do určité hloubky a interaguje celou řadou způsobů, jak lze vidět na obrázku 5.7. Téměř všechny lze v nějakých případech použít pro zkoumání vzorku, avšak pro účely této práce jsou potřebné jen některé signály. Jeden z nich je signál ze sekundárních elektronů (SE). Pomocí SE je možné zkoumat topografii vzorku, jelikož mohou uniknout pouze z velmi tenké oblasti na povrchu vzorku. Dále bude využíván signál ze zpětně obražených elektronů (BSE). Tyto elektrony pochází z větší hloubky a nesou spíše informace o materiálovém složení a dokážou zobrazit materiálový kontrast. Pro přesné určení a identifikování materiálu je však potřeba charakteristické rentgenové záření [50; 51].



Obrázek 5.7 Různé jevy vznikající během dopadu svazku PE na vzorek [52]

Pomocí charakteristického rentgenového záření je možné zkoumat celkové chemické složení vzorku a získat tak kvalitativní i kvantitativní data. Pro tento účel bude využita energiově disperzní spektroskopie (EDS). Pomocí EDS jsme schopni analyzovat celé vyzařené spektrum a přiřadit k jednotlivým píkům příslušné prvky, jelikož jsou pro každý prvek unikátní. Pomocí EDS lze také v kombinaci s BSE využít tzv. metodu mapování prvků. Pomocí této metody je možné vytvořit překrytí, kde se pomocí barev odlišují jednotlivé prvky přímo na vyfocenému obraze vzorku [51].

Z praktického hlediska bude SEM využitý pro zkoumání povrchu elektrod a jejich chemického složení. Jelikož je však síra elektricky nevodivá, vznikalo by při focení mnoho artefaktů a obecně rušení v důsledku akumulování primárních elektronů na vzorku. Tento problém platí pouze pro při využívání SE a BSE detektorů, na EDS nemá nevodivost vzorku vliv. Řešení tohoto problému spočívá ve využití tzv. enviromentálního elektronového mikroskopu (ESEM), který pro svoji činnost nevyžaduje tak vysoké vakuum. ESEM nevyčerpá z komory veškerou atmosféru (nebo dusík/vodní páry), ale část jí tam nechá právě za účelem odvodu elektrického náboje ze vzorku.

6. POUŽITÉ ELEKTROCHEMICKÉ METODY

V následujících podkapitolách budou popsány elektrochemické metody, které budou použité v praktické části práce pro zkoumání sestavných elektrochemických článků.

6.1 Cyklická voltametrie (CV)

Metoda, která vychází z polarografie, která se využívá pro elektrochemickou charakterizaci materiálů. Díky této metodě je možné získat kvalitativní informace o elektrodových dějích. Princip metody spočívá v nastavování potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou. Tento potenciál se cyklicky a lineárně pohybuje v určitých nastavených mezích, stanovovanou rychlostí. Zároveň se však zaznamenává proudová odezva obvykle mezi pracovní a pomocnou elektrodou (pokud je přítomna). Tato proudová odezva charakterizuje přenos náboje mezi elektrodami. Mezi základní parametry metody se řadí dolní a horní mez potenciálu, počet cyklů a skenovací rychlost (rychlost přeběhu potenciálu). Právě rychlost přeběhu má významný vliv na výsledky měření a platí, že

$$\frac{\partial E}{\partial t} = v = konst, \quad (6.1)$$

kde E je elektrický potenciál, t je čas a v je skenovací rychlost. Dále můžeme popsat vratnou elektrodovou reakci pomocí vztahu



kde O je oxidace, R je redukce a n je počet vyměněných elektronů [53; 12].

Také platí, že výsledná křivka musí v každém bodě splňovat Nernstovu rovnici a tím pádem povrchová koncentrace aktivních látek musí odpovídat vztahu

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} * \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right), \quad (6.3)$$

kde E je elektrodový potenciál, $E_{1/2}$ je standardní redukční potenciál (půl-vlnný potenciál), R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota, n je počet nábojů, F je Faradayův náboj a c_{ox} a c_{red} jsou koncentrace jednotlivých látek [53; 12].

Z výsledné závislosti protékajícího proudu (vyneseného na osu Y) na napětí (vyneseného na osu X), tzv. voltamogramu lze získat několik informací. V této práci bude využito především porovnávání více cyklů jdoucích hned po sobě za účel zkoumání stability materiálu. Dále budou odečítány maximální anodické (nad osou X) a katodické (pod osou X) proudy a při jakých napětích k nim dochází. V případě zkoumání RT Na-S akumulátorů lze také pomocí CV ihned odhalit, jestli je reakce reverzibilní, tedy jestli se akumulátor může po vybití zase nabít, či nikoliv.

6.2 Galvanostatické cyklování s potenciálovým omezením (GCPL)

Jedná se o metodu, při které se článek nabíjí a vybíjí konstantním proudem. Při této metodě se také nastavuje potenciálové omezení, aby se zamezilo absolutnímu vybití, nebo přebíjení článku. Metodu lze využít pro stanovení ampérhodinové kapacity elektrody a tím taky měrné ampérhodinové kapacity aktivního materiálu. Samotná nábojová kapacita se vypočítá pomocí vztahu

$$FQ = \int_0^t I(t)dt, \quad (6.4)$$

nebo

$$Q = I * \Delta t. \quad (6.5)$$

Pro porovnávání kapacit elektrod s různým množstvím materiálu se využívá tzv. měrná kapacita (Q_m), která reprezentuje poměr kapacity samotné elektrody a hmotnosti aktivního materiálu. Je tedy dána vztahem

$$Q_m = \frac{Q}{m_a}, \quad (6.6)$$

kde Q představuje kapacitu a m_a hmotnost aktivního materiálu [53; 12].

Samotná měřicí metoda se může řídit a omezovat několika parametry. V našem případě se zaměříme především na potenciálová omezení, které zamezí článku klesnout pod určitou hranici napětí během vybíjení, a naopak také překročit nastavenou mez během nabíjení. Mezi další ovlivnitelné parametry patří nabíjecí a vybíjecí proud, nebo maximální nabíjecí či vybíjecí čas. [53; 12].

V případě nabíjecích a vybíjecích proudů se místo klasické jednotky ampérů může často objevit jednotka vztažená ke kapacitě zkoumané elektrody. Tato jednotka se značí C (C-rate) a je definována tak, že $1C$ odpovídá takový proud v ampérech, který nabije/vybije plnou kapacitu článku (v nastavených potenciálových mezích) za jednu hodinu. Díky tomuto parametru lze pak snadněji a účelněji porovnávat kapacity různých elektrochemických článků mezi sebou [53; 12].

Interpretace výsledků může být promítnutá do časové roviny a zobrazovat tak závislost napětí samotného článku na čase. Této způsob však není příliš vhodný a spíše se lze setkat se závislostí napětí na kapacitě, která je doplněná o hodnotu proudové zátížení C , při kterém bylo měření provedeno. Díky tomuto zobrazení se dají např. zobrazit průběhy vybíjecích či nabíjecích křivek a jejich tvary se poté dají navzájem porovnávat. Další využívaný způsob zobrazení v této práci bude vynášení závislosti vybíjecí kapacity na počtu provedených cyklů při různých proudových zatíženích C .

6.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Jedná se o techniku pro výzkum objemových a mezifázových elektrických vlastností různých druhů materiálů spojených s vhodným elektrochemickým převodníkem. Zkoumaný vzorek může být buď pevný, nebo kapalný. Z toho důvodu najde metoda uplatnění v kontrole baterií, polovodičů, monitorování koroze a technologii tenkých vrstev [54; 12].

Základní varianta procesu měření na tříelektrodevém systému (lze měřit také dvouelektrodevě) je přikládání střídavého napětí na pracovní elektrodu. Toto napětí se zpravidla pohybuje v rozmezí 5-15 mV a v případě akumulátorů je superponované na stejnosměrné složce napětí, která odpovídá napětí akumulátoru. Frekvenční rozsah se pak obvykle volí od řádu mHz až do řádů MHz. Díky takto široce zvolenému intervalu lze zachytit jak pomalé, tak rychlé děje. Během měření se zároveň měří střídavá proudová odezva. Existuje také opačná metoda, kdy se pro měření impedanční charakteristiky soustavy využívá opačný postup. Na pracovní elektrodu se přikládá střídavý proud, měřenou veličinou je tedy střídavé napětí. Tato metoda je sice méně častá a používá se např. pro charakterizaci vodivých polymerů [54; 12].

Z naměřených dat (proudu a napětí) se poté dá vypočítat samotná výsledná odezva signálu, kterou je komplexní impedance. Ta se skládá z reálné a imaginární části impedance. Z těchto údajů lze následně získat také fázový posun. Pro zobrazení tří veličin zároveň se používá tzv. Nyquistův graf. Ten na ose X nese reálnou část impedance a na ose Y je záporná hodnota imaginární části impedance. Explicitně zde tedy nevystupuje frekvence. Další možnost je tzv. Bodeho graf, který popisuje závislost absolutní hodnoty impedance, nebo fázového posunu vůči frekvenci [54; 12].

Pro interpretaci naměřených hodnot se využívá tzv. ekvivalentní obvod, který popisuje a simuluje chování systému. Tento obvod se skládá ze základních elektrotechnických pasivních prvků (rezistor, ideální kondenzátor – kapacitor a ideální cívka – induktor), které svým chováním popisují reálný děj. Pro správné popsání chování systému jsou zde také prvky, které se využívají pouze pro elektrochemickou praxi. Jedná se např. o Warburgovu konstantu (W), Gerisherovu impedanci, prvek konstantního fázového posunu (CFE) a tangenciální člen. Každý prvek je popsán matematickou rovnicí a z jejich sériových a paralelní kombinací lze získat výslednou rovnici a ekvivalentní obvod. Tímto způsobem tak nakonec lze získat popis chování celého zkoumaného systému [54; 12].

Pro účely této práce bude využito pouze Nyquistovo zobrazení a z naměřených elektrochemických impedančních spekter bude odečítán zejména průsečík s osou reálné impedance, který reprezentuje celkový vnitřní odpor zkoumaného elektrochemického článku.

7. PŘÍPRAVA VZORKŮ IVS

Během práce bylo využito několik různých postupů a doplňujících činností k přípravě odlišných vzorků IVS v několika různých poměrech vstupních prekurzorů (elementární síry a sířovadla DIB). Následující kapitola je tedy zaměřená na popis aparatury pro syntézu, popsání postupu přípravy jednotlivých vzorků IVS, určení elementárních rozdílů a vysvětlení systému jejich značení.

Aparatura pro syntézu, která je na obrázku 7.1. není nijak složitá a neliší se pro různé postupy přípravy. Jedná se o laboratorní vyhřívanou magnetickou míchačku s možností regulací teploty, na které se nachází krystalizační miska naplněná klasickým kuchyňským slunečnicovým olejem, ve které se nachází magnetické míchátko. V podstatě se tedy jedná o olejovou lázeň. K této aparatuře je poté pomocí držáku připevněna zkumavka, či jiná nádoba ponořená do oleje ve které probíhá samotná syntéza.

Pro přípravu vzorků byla využita síra od firmy Sigma-Aldrich s čistotou >99,5% ve formě prášku a sířovadlo DIB od firmy TCI s čistotou 97%. Zbylé 3% jsou vyhrazena pro stabilizátor (inhibitor polymerace) 4-tert-Butylcatechol (TBC).



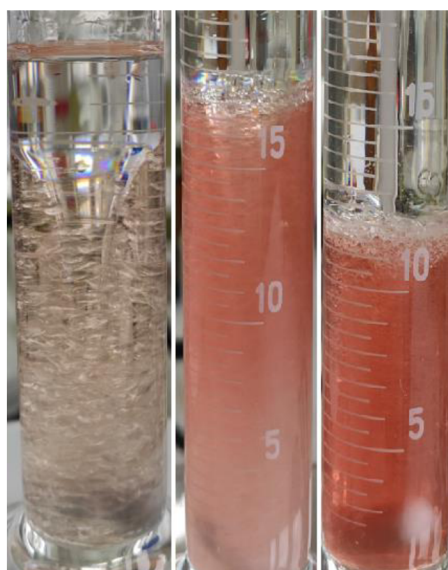
Obrázek 7.1 Aparatura pro přípravu IVS

7.1 Čištění síťovadla DIB

V teoretické části práce bylo představeno několik prací, které k syntéze IVS používají různá síťovadla a zabývají se zkoumáním jejich vlivu na výsledné vlastnosti IVS. V této práci bylo ve všech případech použito síťovadlo DIB, a to z několika důvodů. Nejzásadnějším důvodem je, že síťovadlo DIB bylo použito již v bakalářské práci, během které byl postup syntézy značně optimalizován právě pro použití tohoto síťovadla. K ostatním důvodům patří např. jeho vysoká teplotní odolnost.

Bohužel se v komerčně dostupném síťovadle DIB nachází i stabilizátor, nebo taktéž inhibitor polymerizace TBC, který má za úkol zabránit polymerizaci samotného síťovadla během transportu, nebo skladování a pro účel syntézy IVS je tedy vhodné ho odstranit. Naštěstí se jedná o relativně běžný problém, který se v laboratorní praxi běžně vyskytuje.

K odstranění TBC byla využita metoda míchání síťovadla DIB s 4M vodným roztokem hydroxidu sodného (NaOH) pomocí magnetického míchátka. Pro čištění byl využit odměrný válec, do kterého byly obě látky přemístěny v objemovém poměru 1:1. Díky odlišné hustotě a nemísitelnosti se sice vytvoří dvě vrstvy (NaOH spodní a DIB horní) a k čištění dochází jen na jejich rozhraní, ale při 500 ot/min se ve válci vytvoří vír a dochází tak k čištění v celém objemu. Během míchání se barva roztoku NaOH postupně mění na růžovou až červenou, jak je patrné z obrázku 7.2 – právě tato změna odpovídá reakci NaOH a TBC. Přibližně po 10 až 15 minutách míchání se již barva NaOH nemění, a to ani v případě, že takto čištěný DIB byl znovu míchán s novým a čistým roztokem NaOH. Nutno podotknout, že po míchání se opět vytvoří dvě separované vrstvy a DIB je tak možné snadno a pohodlně odebrat např. pomocí pipety. DIB během filtrování také změní svoji barvu a lehce zažloutne.



Obrázek 7.2 Průběh čištění DIBu pomocí 4M NaOH

7.2 Značení vzorků IVS

Jak již bylo naznačeno v úvodu kapitoly, tak se v práci nachází větší množství různých vzorků. Pro přehlednost a orientaci v dalších částech práce je tedy nutné se orientovat ve značení, které bylo použito. Z toho důvodu byla právě této problematice dedikovaná vlastní podkapitola.

Základem značení je zkratka IVS, která označuje inverzně vulkanizovanou síru. Další jednotlivé identifikační znaky jsou vždy oddělené pomlčkou, a i když nezáleží na jejich pořadí, je ve většině případů dodržováno tak jak bude popsáno následovně. Nutno podotknout, že v celé práci bylo využíváno síťovadlo DIB, a tak v označení nemusí být explicitně zmíněno.

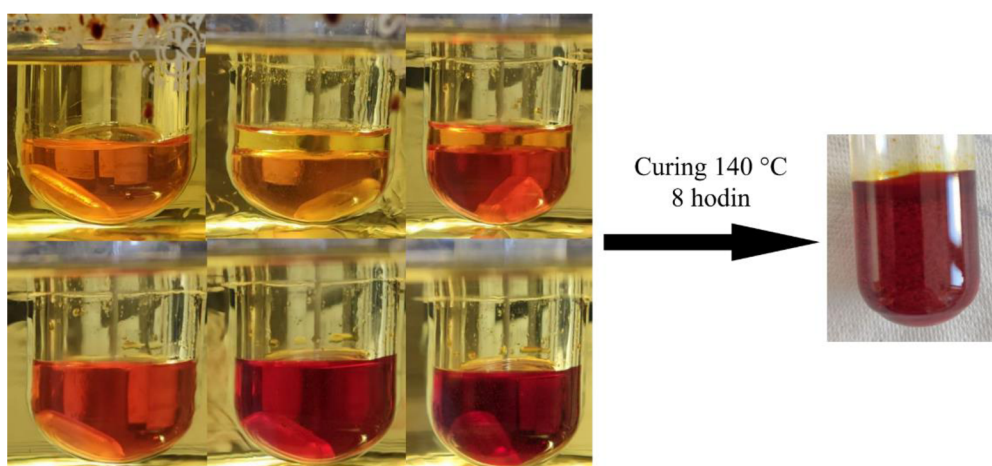
Za první pomlčkou se většinou nachází základní identifikace procesu syntézy. Ten může být buď LT (z anglického Low Temperature), tedy nízkoteplotního postupu a vychází z toho, že maximální teplota při syntéze je 165 °C. Druhá možnost značená HT (z anglického High Temperature) označuje proces při kterém jsou používány vyšší teploty a to až 185 °C. Za druhou pomlčkou se poté může nacházet písmeno C, které značí, že IVS byla po vyndání z olejové lázně přemístěna do pece na curing. Tento identifikační znak byl přidán zejména kvůli tomu, že v průběhu bakalářské práce, na kterou tato práce navazuje nebyl curing ve výrobním procesu vůbec zařazen a je proto nutné odlišovat vzorky, které jim prošly a které ne. Posledním možným příznakem je SFG6/SP a z pravidla je zařazen hned za zkratku IVS. V tomto případě se jedná o vzorek, během jehož syntézy byl přímo do zkumavky přidán nějaký uhlík a celý proces inverzní vulkanizace tak neprobíhal pouze mezi sírou a síťovadlem DIB, ale také za přítomnosti zmíněného uhlíku. Za tímto kompletním označením se pak nachází informace o poměru vstupních prekurzorů ve tvaru S:DIB v hmotnostních procentech. Další případné odlišnosti ve výrobním postupu, nebo zacházení se vzorkem jsou poté doplněny v poznámce za celkovým označením.

V práci se pak může vyskytovat označení např. IVS-LT-C 80:20, které značí inverzně vulkanizovanou síru syntetizovanou pomocí postupu s nízkou teplotou a následným curingem, kde poměr vstupních prekurzorů elementární síry a DIBu byl v hmotnostním poměru 80:20. O něco složitější situace nastává v případě, že do procesu syntézy jako prekurzor vstoupí síra smíchaná s uhlíkem SFG6. V takovém případě bude označení vypadat např. IVS-SFG6-HT-C 70:30, 95:5 a znamená inverzně vulkanizovanou síru syntetizovanou pomocí postupu s vyšší teplotou a následným curingem, kde hmotností poměr elementární síry a DIBu byl 70:30 a hmotností poměr elementární síry a uhlíku SFG6 byl 95:5.

7.3 Příprava vzorků IVS-LT-C

První představenou metodou přípravy IVS bude ta pro jejíž syntézu stačí nižší teplota. Tento postup je v kontextu předchozí bakalářské práce a této práce zcela nový, avšak velmi rychle se podařilo ho optimalizovat pro naše účely.

Celý proces začal ohřevem elementární síry, která byla umístěna ve zkumavce s magnetickým míchátkem a ponořena do olejové lázně. Postupným ohřevem se z práškové síry stala žlutá tavenina a se zvyšující teplotou měnila svoji barvu na oranžovou. Při teplotě 155 °C, tedy před teplotou ROP bylo do zkumavky přidáno celé množství potřebného DIBu, který měl pokojovou teplotu. Po přidání síťovadla bylo možné pozorovat dva jevy. První z nich je vytvoření dvou nemísitelných vrstev, což lze vysvětlit tím, že síra ještě nedosáhla potřebné teploty pro polymerizaci, která je 159 °C. Dále bylo možné pozorovat změnu barvy taveniny zpět na žlutou (méně výrazně oranžovou), což bylo zapříčiněné tím, že přidané síťovadlo taveninu částečně ochladilo. S postupným ohřevem se však tavenina síry dostala na teplotou potřebnou k polymerizaci, což bylo možné pozorovat změnou barvy do červené a přesně v ten moment se do taveniny taktéž postupně vmíchalo síťovadlo a prekurzory tak vytvořily společnou směs oranžovo-červené barvy, která byla průhledná. S dalším ohřevem se barva směsi postupně měnila na červenou až sytě červenou. Teplota ohřevu byla nastavena a udržována na teplotě 165 °C. Po dosažení této teploty bylo během 5 minut možné začít pozorovat zvyšující se viskozitu a postupné zastavení míchátko, které se nebylo schopné točit ani při vyšších otáčkách. Následovalo okamžité přemístění do pece vyhřáté na 140 °C a curing po dobu 8 hodin během kterých se IVS stala neprůhlednou a objevily se v ní drobné bublinky. Po této době byla zkumavka z pece vyndána a ochlazena na pokojovou teplotu. Celý popsany postup byl taktéž zaznamenáván formou fotografií a jeho souhrn je možné vidět na obrázku 7.3.



Obrázek 7.3 Průběh syntézy vzorků IVS-LT-C

Již před curingem, ale i po něm je viskozita syntetizovaného materiálu natolik vysoká, že již nejde ze zkumavky vylít, což značně komplikuje způsob, kterým lze materiál ze zkumavky vyjmout. Nejjednodušším způsobem se nakonec ukázalo využití hrubé síly a kladiva. Ostatně tuto metodu lze nalézt i v jiných publikacích. Před samotným rozbíjením zkumavky je však vhodné ji umístit do mrazáku a dosáhnout tak vyšší křehkosti IVS a tím pádem jejího snadnějšího vyjmutí ze zkumavky.

Na obrázku 7.4 lze poté pozorovat kousky (slovo krystaly by bylo nejspíše lepší, avšak mohlo by vzbuzovat dojem krystalické struktury) IVS-LT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů, zleva 80:20, 70:30 a 60:40 (S:DIB). Na první pohled je patrné, že se od sebe jednotlivé vzorky nijak zejména barevně neliší a že žádný z nich nejeví známky zpětné rekrystalizace síry. Co už tak zjevné není jsou jejich další vlastnosti, jedná se především o pevnost a tepelnou stálost. Další významnou vlastností je, že se k sobě kousky vzájemně nelepí a nelepí se ani na nástroje, či ostatní laboratorní sklo.



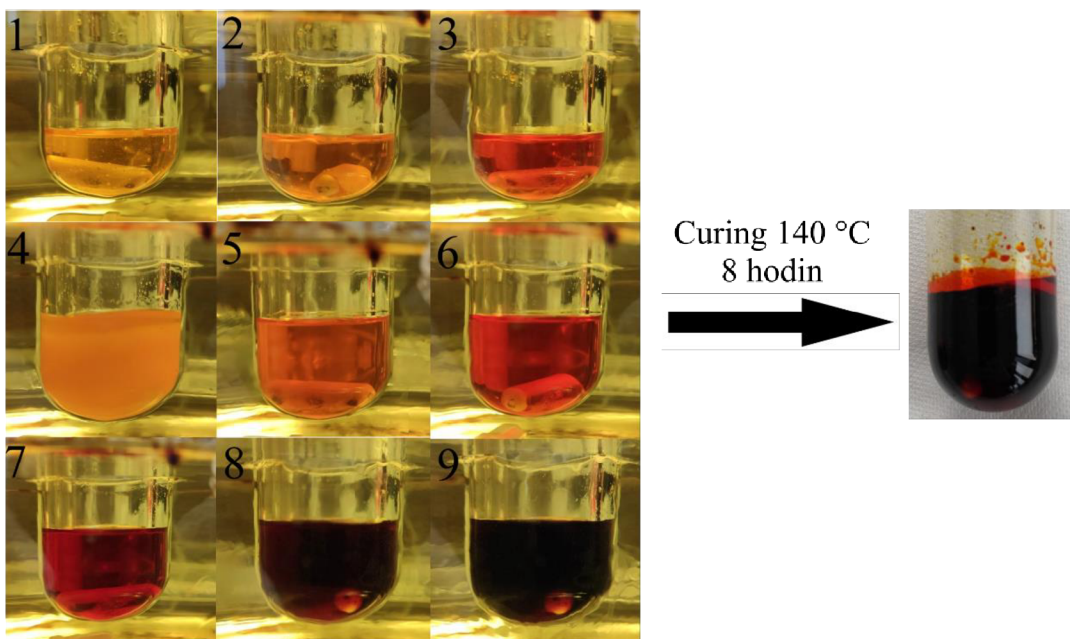
Obrázek 7.4 Vzorky IVS-LT-C, zleva 80:20, 70:30 a 60:40 (S:DIB)

Z výše zmíněných vlastností a postupu přípravy lze tedy o tomto typu IVS prohlásit, že její příprava je snadná (skládá se z mála kroků) a energeticky méně náročná, jelikož není potřeba dosahovat tak vysokých teplot, jako u jiných postupů. Další výhodou je, že díky tomuto postupu lze spolehlivě připravit také vzorky s vysokým obsahem síry, a to konkrétně s poměrem prekurzorů 80:20 (S:DIB), což se u jiných metod nemusí vždy povést, a když se povede tak pak většinou dojde ke zpětné rekrystalizaci v řádu několika dnů. Díky dobré pevnosti a faktu, že jednotlivé kousky IVS k sobě nelepí také není potřeba skladovat tyto vzorky v mrazáku, ale lze je nechat uskladněné při pokojové teplotě. Díky všem těmto atributům lze také prohlásit, že se s tímto typem IVS i mnohem lépe pracuje v kontextu výroby elektrod. Jedná se především o snazší drcení na prášek. O těchto aspektech však bude detailněji pojednáváno v dalších částech práce.

7.4 Příprava vzorků IVS-HT-C

Další postup přípravy IVS navazuje na postup využitý během bakalářské práce, avšak byl mírně pozměněn vzhledem k novým informacím a využívaným postupům. Nejzásadnější změnou bylo přidání curingu a změna doby, kdy bylo přidáváno síťovadlo DIB.

Pro lepší orientaci v průběhu syntézy má tentokrát fotografický záznam, který lze vidět na obrázku 7.5, očíslované jednotlivé fáze. Stejně jako v předchozím případě vše začíná roztavením elementární síry, jak lze vidět v políčku 1. Postupně se ze žluté, čiré kapaliny stala oranžová, jak lze vidět na políčku 2. Následně bylo při teplotě 155 °C přidáno malé množství DIBu, které má za úkol zajistit jeho lepší mísitelnost v pozdějších částech procesu. Z oranžové a čiré kapaliny se postupně stala čirá a červená kapalina, což lze vidět v políčku 3. Při teplotě 170 °C bylo následně přidáno zbylé množství DIBu, který se sice hned nesmísil s roztavenou elementární sírou, ale společně vytvořily disperzi, čímž se celá směs zakalila, jak lze vidět v políčku 4. Po krátké době však došlo ke smísení a směs opět změnila svoji barvu a stala se znovu čirou a průhlednou. Následoval ohřev na teplotu 185 °C, při které směs postupně měnila svoji barvu z oranžové přes světle červenou do tmavě červené s postupně snižující se průhledností. Na políčku 8 došlo poté došlo ke zvýšení viskozity do takové míry, že se míchátko zastavilo. Proces ohřevu v olejové lázni však nebyl okamžitě ukončen. K tomu došlo až po ztmavnutí celé směsi, které lze vidět v políčku 9. Následoval curing při teplotě 140 °C po dobu 8 hodin během kterého se ve směsi nestala žádná pozorovatelná změna. Směs byla poté ochlazena při pokojové teplotě.



Obrázek 7.5 Průběh syntézy vzorků IVS-HT-C

Stejně jako v předchozím případě byla směs ze zkumavky vyjmuta hrubou silou a pro tento účel byla taktéž předtím zmrazena, aby se zvýšila její křehkost. Vyjmuté kousky IVS-HT-C s poměrem až 50:50 lze vidět na obrázku 7.6. Stejně jako v předchozím případě se od sebe vzorky nijak barevně neliší a bez precizního popisování jsou od sebe v podstatě okem nerozeznatelné. Lze však pozorovat změny oproti již představenému postupu IVS-LT-C. Tyto vzorky mají mnohem tmavší červenou barvu, ale to není jejich jediná odlišnost. Zásadní rozdíl je totiž ve struktuře a chování při pokojové teplotě, protože vzorky IVS-HT-C nejsou pevné a při pokojové teplotě jsou elastické a lepkavé. Na obrázku 7.6 je tato elasticita a postupné tečení patrné zejména díky „nataveným“ hranám kousků IVS-HT-C, které nejsou ostré, ale spíše zaoblené.



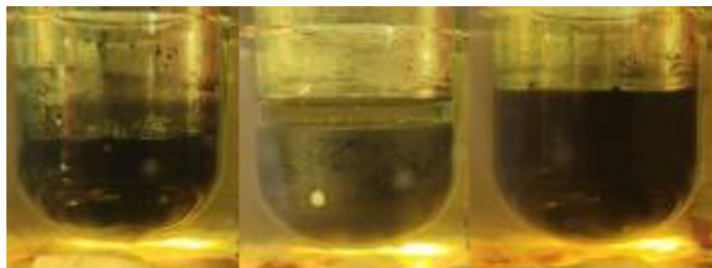
Obrázek 7.6 Vzorky IVS-HT-C, zleva 70:30, 60:40 a 50:50 (S:DIB)

Z výše uvedeného postupu a vlastností lze o tomto typu IVS tvrdit, že její syntéza je více energeticky náročná, jelikož je potřeba lázeň i směs ohřát na vyšší teplotu. To ovšem není jediná nevýhoda tohoto postupu. Právě díky vyšším teplotám dochází taktéž k výraznějšímu odpařování DIBu během procesu syntézy, což mění skutečný poměr elementární síry a síťovadla. Možná právě proto není pomocí tohoto postupu připravit dlouhodobě stabilní vzorky s poměrem 80:20 (S:DIB). Tyto vzorky totiž zpravidla do jednoho týdne od syntézy začnou zpětně rekrystalizovat, což se projevuje postupným zežloutnutím celého vzorku způsobeného právě přítomností elementární síry. Jestli je však odpařování skutečná příčina nelze s jistotou tvrdit bez dalších analýz. Další nevýhodou tohoto postupu je fakt, že výsledný materiál není pevný, ale elastický a lepkavý, což značně komplikuje jeho další zpracování, které se bez vymražených nástrojů téměř neobejde. Tato vlastnost taktéž určuje, že vzorky IVS připravené tímto postupem musí být skladovány při nižších teplotách, jinak se z kousků, či připraveného prášku stane slepenec, které je pro další zpracování nevhodný a musí být znovu nadrcen.

7.5 Příprava vzorků IVS s uhlíkem SFG6 nebo Super P

Posledním prezentovaným postupem přípravy není přímo nový postup, ale jedná se spíše o popis postupu při syntéze vzorků IVS s uhlíkem SFG6 nebo Super P. Zásadní změnou tedy je, že elementární síra a uhlík musí být před syntézou velmi pečlivě homogenizovány v práškové formě. K tomuto účelu byl původně využitý vibrační mlýn, avšak konečné výsledky nebyly uspokojivé. Z toho důvodu bylo nakonec využito míchání pomocí magnetické míchačky a to tak, že v kádince se nacházela síra, vybraný uhlík a isopropylalkohol (IPA). Tato směs byla míchána při 500 ot/min po dobu jednoho dne. Poté byl přebytečný IPA z kádinky vylitý a zbytek co nešel vylit bez ztráty práškové směsi byl odpařen v sušičce, jejíž teplota byla nastavená na 60 °C. Po důkladném vysušení byla směs využita již klasickým způsobem.

Pro syntézu vzorků IVS s uhlíkem byl zvolen nízkoteplotní proces, jelikož je jednodušší a méně náchylný na chyby nebo nepřesnosti. Fotografický záznam syntézy konkrétně s uhlíkem SFG6 lze vidět na obrázku 7.7 avšak tentokrát značně méně podrobný. Vysvětlení k tomuto kroku je jednoduché. Po přidání uhlíku byla celá směs černá a nešlo pozorovat postupnou změnou barvy a celkově tak nebylo možné pozorovat příliš mnoho změn. Na obrázku 7.7 lze tedy pozorovat roztavení síry kolem teploty 140 °C. Od této teploty probíhá další míchání uhlíku SFG6, který se nachází v pevném skupenství se sírou, která se již nachází v kapalném skupenství. Proces dále pokračoval ohřevem směsi na teplotu 155 °C, kdy bylo před dosažením této teploty přidáno požadované množství DIBu. Následoval ohřev a držení teploty na hodnotě 165 °C. Stejně jako v případě IVS-LT-C se DIB postupně vmíchal do směsi uhlíku a síry a po cca 5 až 10 minutách začalo docházet ke zvyšování viskozity až nakonec došlo k zastavení míchátka. Nakonec byla zkumavka přemístěna do pece s teplotou 140 °C na dobu 8 hodin na curing. Poté byla zkumavka ochlazená při pokojové teplotě a výsledný produkt, označený jako IVS-SFG6-LT-C, byl vyndán rozbitím zkumavky. Pro uhlík Super P byl celý postup naprosto totožný. Pro pozdější účely je také dobré si na obrázku 7.7 všimnout stopy, kterou směs při míchání zanechává na stěnách zkumavky.



Obrázek 7.7 Průběh syntézy vzorků IVS-SFG6-LT-C

Výsledné syntetizované vzorky lze poté pozorovat na obrázku 7.8. Uhlík přidáný do směsi nejen, že mění barvu na černou, která v podstatě zabraňuje skoro jakémukoliv vizuálnímu popisu, ale také zvyšuje hustotu směsi síry a uhlíku před přidáním DIBu. Z toho důvodu byly syntetizovány jen vzorky s hmotnostním poměrem S:DIB 70:30 a více. Vyšší objem DIBu totiž po smísení snížil celkovou hustotu směsi a umožnil tak kvalitnější promíchání a rovnoměrnější rozprostření DIBu ve směsi, což v případě hmotnostního poměru S:DIB 80:20 nelze prohlásit. Hmotnostní poměr síry a uhlíku SFG6 nebo Super P byl pro všechny vzorky a experimenty v této práci stejný, konkrétně 95:5.



Obrázek 7.8 Nalevo: Vzorek IVS-Super P-LT-C 70:30; 95:5
Napravo: Vzorek IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5

Mechanické vlastnosti těchto vzorků jsou velmi podobné, jako v případě vzorků IVS-LT-C. Jsou pevné, při pokojové teplotě stabilní, nejeví okem rozpoznatelné známky zpětné rekrystalizace a dobře, ne-li lépe se dále zpracovávají. Na první pohled se tak skutečně zdá, že proces inverzní vulkanizace s aditivou je možné provést, což otevírá cestu další velmi bohaté škále možných experimentů a modifikací základní IVS.

8. PŘÍPRAVA ELEKTROD

Následující kapitola pojednává o třech klíčových částech procesu, který vede k finální podobě elektrod. Konkrétně se jedná o drcení vzorků IVS do formy prášku, přípravu elektrodové pasty a samotnou výrobu elektrod. Tyto vyrobené elektrody byly následně použity pro sestavení elektrochemických cel a následná elektrochemická měření. Pro přípravu elektrodové pasty byly použity vybrané vzorky IVS, uhlík s označením Super P carbon black od firmy Sigma Aldrich, pojivo CMC (karboxymethylcelulóza) od firmy CP Kelco a ethanol od firmy PENTA chemicals.

8.1 Postup drcení IVS

Ještě před samotnou výrobou elektrodové pasty bylo potřeba z kousků IVS získaných během rozbíjení zkumavky kladivem, vytvořit jemný prášek, a to hned z několika důvodů. Mezi ty nejzásadnější se řadí snaha o dosažení co nejmenší velikosti elektroaktivního materiálu v elektrodě a jeho lepší a rovnoměrnější homogenizaci v jejím celém objemu. Dále je IVS ve formě prášku potřebná pro charakterizaci pomocí rentgenové difrakce. V laboratoři se nachází celá řada nástrojů, pomocí kterých lze tento výrobní krok provést – jedná se např. o třecí misku s tloučkem, vibrační mlýn či planetární mlýn s mlecími kuličkami.

Po důkladném zvážení byl nakonec vybrán vibrační mlýn od firmy FRITSCH. Výhodou této volby je fakt, že i když není typ mlýnu v laboratoři přímo konstruovaný pro mletí při snížených teplotách a neumožňuje např. mletí s přiléváním tekutého dusíku, lze ho účinně vymrazit díky ocelové misce a ocelové mlecí kuličce.

Jak lze tedy předpokládat z předchozího odstavce – před samotným mletím je IVS i ocelová nádoba s mlecí kuličkou umístěna do mrazáku. Tímto krokem se zvýší křehkost IVS, čímž lze dosáhnout kvalitnějšího mletí. Zároveň se zamezení lepení IVS na stěny vibračního mlýnu i samotnou mlecí kouli. Kromě toho navíc dochází k pomalejšímu ohřevu IVS během mletí, které tak může probíhat déle bez rizika vniku slepenců. Vymražením však zároveň zanikla možnost mletí IVS zároveň s uhlíkem Super P, a to z jednoduchého důvodu. Po vymražení mlecí nádoby s kuličkou a jejím vyndáním z mrazáku dochází ke kondenzaci vody. Ta je sice před mletím IVS z vibračního mlýnu i mlecí koule otřena, avšak během mletí vzniká dál. Zatímco IVS není ve vodě rozpustná a ani jinak její kontakt s vodou nevádí, tak uhlík Super P by začal navlhat a postupně se smáčet, čímž by byl celý proces, či spíše výsledný produkt znehodnocen zejména v kontextu dalšího skladování, manipulace, nebo přesného vážení pro navazující experimenty.

8.2 Postup přípravy elektrodové pasty

Po rozdrčení IVS do požadované formy mohl následovat další krok – výroba elektrodové pasty. Hlavním cílem toho kroku bylo vytvořit homogenní tekutou hmotu, která nebude obsahovat velké slepence elektroaktivního materiálu, které by mohly významně ovlivnit konečné vlastnosti elektrody. Mezi další požadované a pozorované vlastnosti patřila tekutost pasty, či její hustota, která ovlivňuje možnost nanesení a vytvoření přesně definované tloušťky nanesené pasty, počet vzduchových bublinek a rychlost vysušení.

Pro smíchání a homogenizaci elektrodové pasty byly uvažovány dva možné přístupy (dvě různá zařízení) a rozhodovalo se mezi planetárním mlýnem a mlecím zařízením Ultra-Turrax Tube od firmy IKA. Nakonec byl zvolen planetární mlýn, a to hned z několika důvodů. Mezi ně patří možnost lépe nastavit celý proces míchání – přesné otáčky, dobu míchání, dobu pauzy a celkový počet cyklů. Hlavní důvod však spočíval v lepším mletí a zejména pak rovnoměrnější homogenizaci. Tvar mlecí misky planetárního mlýnu totiž zamezuje jakémukoli ztrátě materiálu, či jeho „zapadnutí“ v slepém místě, kde by se usadil a neúčastnil se dalšího míchání. Naopak zařízení Ultra-Turrax přesně tyto problémy neřeší a celková konstrukce zařízení tak není vhodná. IVS se často zachytávala na stěnách, které jsou žebrovány, nebo ve spodní části nádoby, kde nedochází k dostatečnému míchání. V konečném důsledku tak na teoretický poměr složek v elektrodové pastě nemohlo být spolehnouti, což mělo také vliv na přepočítání kapacity sestaveného článku vztažené k teoretické hmotnosti síry obsažené v elektrodě.

Konečný postup pro výrobu všech elektrodových past v této práci byl poté následující. Všechny požadované sypké složky (IVS, Super P a CMC) byly pečlivě a přesně naváženy a přesypány do nádoby planetárního mlýnu v pořadí Super P, IVS a CMC. Následovalo ruční promísení pomocí lžičky. Důvodem k tomuto kroku je zejména snaha o zamezení přilepení IVS na stěny nádoby (pokud má IVS tuto vlastnost). Dalším důvodem je rozmístění CMC i uhlíku Super P do celého objemu práškové směsi, což zajistí celkovou lepší nasákavost rozpouštědla a nedojde k vytvoření vrstvy pouze z polo rozpouštěného pojiva CMC a k dalšímu potenciálnímu problému.

K takto připravené práškové hmotě bylo přidáno požadované množství rozpouštědla, tedy směsi demineralizované vody (DEMI) a ethanolu v objemovém poměru 2:1 a následovalo další ruční míchání pasty. Ethanol byl jako součást rozpouštědla zařazen zejména kvůli přetrvávajícím obavám ze špatné rozpustnosti pojiva CMC, které je sice samo o sobě rozpustné v DEMI, ale prakticky je nejlepší ho přidávat postupně po malých dávkách. Během této doby došlo také ke kontrole hustoty pasty a její případné úpravě přidáním dalšího množství rozpouštědla. Po přidání pěti 10 mm mlecích kuliček mohlo konečně nastat míchání v planetárním mlýnu. Ten měl jeden cyklus nastavený na 20 minut míchání při 300 ot/min následovaných 10 minut dlouhou pauzou. Celkový počet cyklů byl poté nastavený na 15. Celková doba míchání tedy byla 5 hodin. Po této době byla pasta ihned dále využita, nebo uskladněna ve skleněné lahvičce bez dalšího dodatečného míchání např. na magnetické míchače.

8.3 Postup výroby elektrod

Poslední krok spočíval v nanesení elektrodové pasty na proudový kolektor, tedy hliníkovou fólii o tloušťce 0,025 mm. K tomuto účelu byly použity tzv. nanášecí tyče (angl. coating bar), které se od sebe liší velikostí nanesené vrstvy (její tloušťky), pro účely této práce byla zvolena maximální možná tloušťka, která je 200 μm . Po nanesení elektrodové pasty na hliníkovou fólii následovalo její vysušení. K vysušení byla využita sušící pec s teplotou 60 °C a běžným atmosférickým tlakem do které byla fólie s pastou přemístěna ihned po nanesení. Sušení trvalo vždy minimálně 8 hodin.

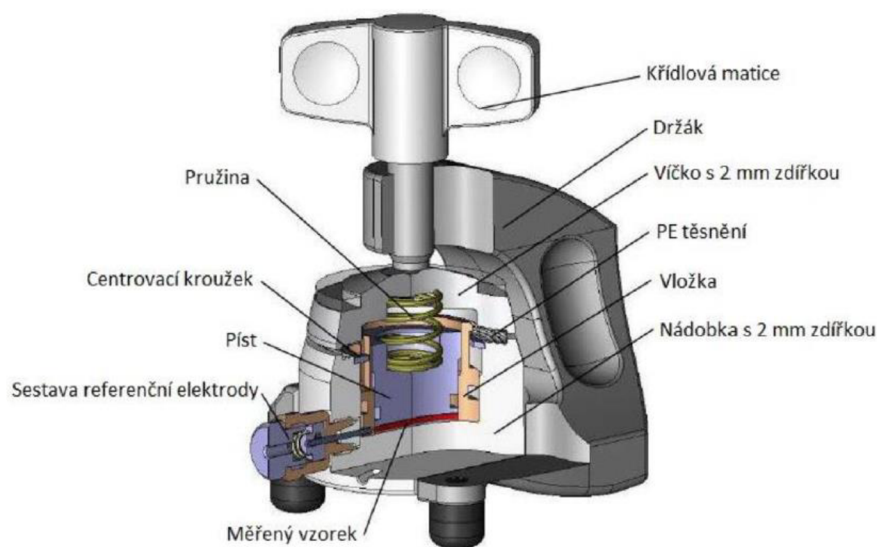
Po vysušení byla hliníková fólie s nanesenou pastou vyndána a ochlazená na pokojovou teplotu. Poté byly pomocí výsečnicku vyseknuty kruhové (diskové) elektrody o průměru 18 mm, které byly následně zalisovány tlakem 1600 kg/cm² a které je možné vidět na obrázku 8.1. Takto připravené elektrody byly poté přemístěny do přechodové vakuové komory rukavicového boxu k dosušení, která z pravidla probíhala přes noc, tedy přibližně 12 hodin. Elektrody poté byly před sestavením v boxu minimálně další 2 dny.



Obrázek 8.1 Nanesená a vysušená elektrodová pasta na hliníkovém kolektoru a vyrobené elektrody s průměrem 18 mm

9. SESTAVENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH CEL

Pro jednoduchou manipulaci a připojení k měřicím přístrojům jsou elektrochemické články umístěny a sestavovány do tzv. cel. Tyto cely nejen, že zajišťují hermetičnost celého článku mimo box s ochranou atmosférou, ale také standardizují jednotlivé měření (např. přítlak elektrod). K sestavení článků byly využity cely ECC-Ref (na obrázku 9.1), ECC-Std nebo ECC-Combi od firmy EL-CELL, které disponují možností dvouelektrodového měření a v případě ECC-Ref i ECC-Combi také tříelektrodového.



Obrázek 9.1 Elektrochemická cely EL-Ref od firmy EC-CELL [41]

V případě Li-S článků bylo využito kovové lithium, separátor ze skelného vlákna a elektrolyt se složením 0,7 M LiTFSI + 0,3 M LiNO₃ v roztoku DOL a DME v objemovém poměru DOL:DME 1:2. Pro sestavení RT Na-S článků byl využitý kovový sodík, separátor ze skelného vlákna a elektrolyt se složením 1 M NaPF₆ v roztoku DOL a DME v objemovém poměru 1:1.

Sestavení cel probíhalo v rukavicovém boxu Jacomex s ochranou argonovou atmosférou a je velmi podobné pro oba typy článků. Nejprve bylo potřeba připravit anodu z kovového lithia, nebo sodíku – jedná se především o očištění a odstranění vrstvičky oxidu nebo jiných nečistot pomocí skalpelu a následné vyseknutí požadovaného tvaru pomocí 18 mm výsečnicku. Poté bylo již možné uložit jednotlivé části do elektrochemické cely. Během ukládání separátoru proběhlo jeho napuštění elektrolytem jednotným objemem pro všechna měření 130 μl. Sestavený a hermeticky uzavřený článek bylo následně možné vyndat z boxu s ochranou atmosférou a po připojení k potenciostatu provádět potřebná měření.

10. POSLOUPNOST A PARAMETRY MĚŘENÍ

V následujících podkapitolách je popsána posloupnost měření a jejich parametry.

10.1 Posloupnost měření

Syntetizované vzorky IVS byly 14 dnů pozorovány. Pokud se neprojevíly okem rozpoznatelné známky rekrystalizace, byly vzorky zkoumány pomocí rentgenové difrakce (XRD) a Ramanovy spektroskopie. Z vybraných vzorků byly poté vyrobeny elektrody. Jejich struktura byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a prvkové analýzy (EDS). Z elektrod byly poté sestaveny elektrochemické články. Po 6 hodinovém měření napětí na prázdno (OCV) byla provedena cyklická voltametrie (CV). Následovalo galvanostatické cyklování s potenciálovým limitem (GCLP). Během jednotlivých proudových sad byla vždy na konci provedena elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).

10.2 Parametry měření

XRD byla provedena na zařízení Rigaku MiniFlex 600 s detektorem D/teX Ultra. Pro základní měření byl nastavený rozsah 10° až 60° se skenovací rychlostí $10^\circ/\text{min}$ pomocí kterého bylo možné určit amorfni povahu materiálu. Pokud však během měření vzniklo podezření na rekrystalizaci materiálu bylo provedeno přesnější měření s nastavenou skenovací rychlostí $1^\circ/\text{min}$ v rozsahu od 10° do 40° .

Ramanova spektroskopie byla měřena na přístroji Witec Alpha 300R s objektivem Zeiss EC Epiplan-Neofluar Dic 10x/0.25, obsluhovaného pomocí programu Witec project FIVE. Laser s vlnovou délkou 532 nm byl nastavený na výkon 2 až 4 mW.

Snímky z SEM byly vyfoceny na elektronovém mikroskopu VEGA3 od firmy Tescan. Informace a specifikace jsou vždy uvedeny v hlavičce jednotlivých snímků.

Měření CV, EIS a GCLP probíhalo dvouelektrodově na multikanálovém potenciostatu VSP od firmy Bio-Logic, které bylo obsluhováno programem EC-Lab. Konkrétní nastavení měření pro Li-S články bylo, že během CV bylo měřeno 5 cyklů v potenciálovém okně 1,8 V až 2,8 V se skenovací rychlostí 1 mV/s. EIS byly měřeny vždy po nabití a následném 5 minut dlouhém OCV. Nastavené frekvenční rozmezí bylo 10 mHz až 1 MHz s velikostí sinusové amplitudy 10 mV. Nastavené limity pro GCLP byly 2,8 V a 1,8 V. Velikosti nastavovaných proudových zatíženích jsou vždy uvedeny u příslušného měření. Obvyklé nastavení však bylo 0,2C (3x10 cyklů), 0,5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 2C (5 cyklů), 5C (5 cyklů), 1C (5 cyklů), 0,5C (5 cyklů) a na závěr 0,2C (10 cyklů). Pro RT Na-S články bylo provedeno 5 cyklů CV s nastaveným potenciálovým oknem od 1,4 V do 2,8 V a skenovací rychlost byla 1 mV/s. Měření EIS bylo stejné, jako v případě Li-S článků, tedy frekvenční rozsah byl 10 mHz až 1 MHz a velikost sinusové amplitudy byla 10 mV. Limity GCLP byly nastaveny na 2,8 V a 1,4 V.

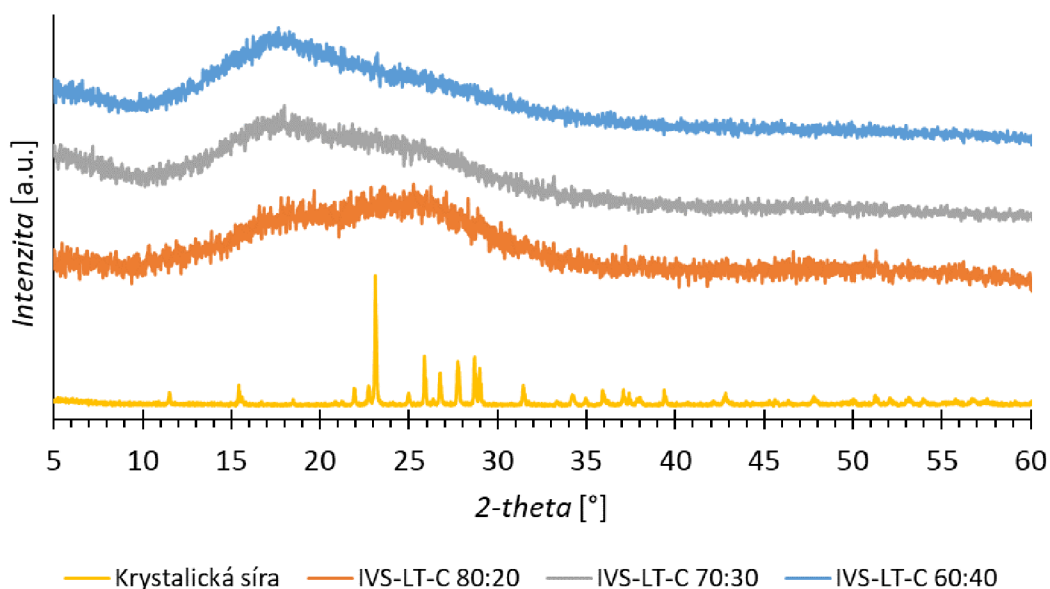
11. VYHODNOCENÍ STRUKTURNÍCH MĚŘENÍ

V následujících podkapitolách budou prezentovány výsledky strukturně analytických metod, které byly použity pro ověření amorfni povahy vzorků pomocí rentgenové difrakce, semi-kvantitativní analýze poměru elementární síry a síťovadla DIB společně s vyhodnocením účinnosti čištění síťovadla od inhibitoru polymerace pomocí Ramanovy spektroskopie a elementárnímu vyhodnocení snímků z elektronového mikroskopu.

11.1 Vyhodnocení rentgenové difrakce

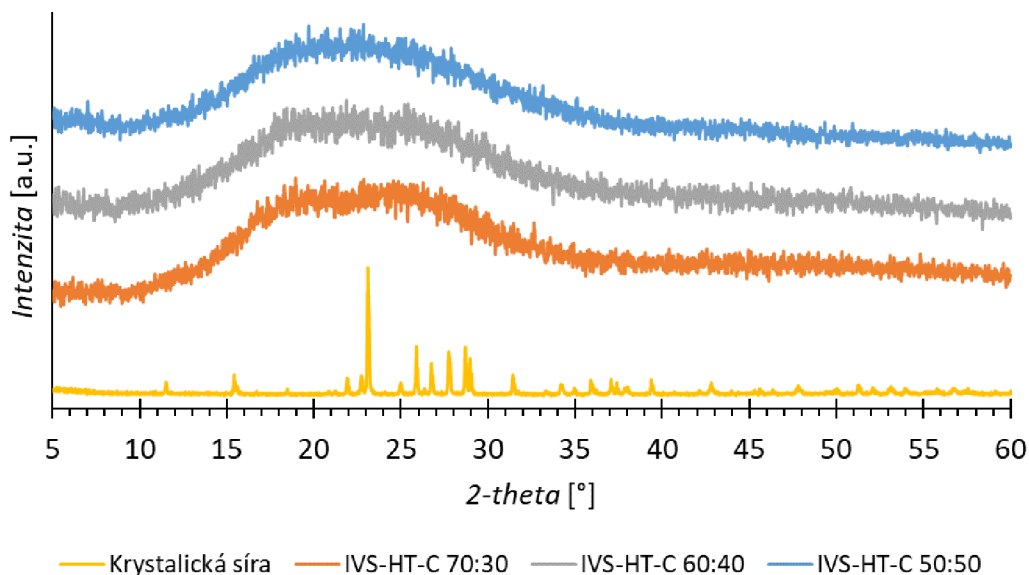
Jeden z hlavních cílů práce bylo vytvořit stabilní vzorky IVS s amorfni strukturou. K potvrzení amorfni struktury byla využita právě XRD, která je schopna odhalit krystalické struktury ve vzorku, které se při následném zpracování dají zejména díky poloze jednotlivých charakteristických píků popsat a přiřadit k nim materiál z databáze. Vzorky IVS tedy bylo možné prohlásit za amorfni, když se v nich nenacházely žádné píky elementární síry. Všechny naměřené difraktogramy byly pro účely porovnávání znormalizovány mezi hodnoty 0 a 1. V rámci této práce byla provedena celá řada měření různých vzorků IVS, které budou dále po jednotlivých typech IVS prezentovány.

Na obrázku 11.1 se nachází měření vzorků IVS-LT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů společně s difraktogramem elementární síry pro porovnání. V naměřených difraktogramech vzorků IVS-LT-C nebyly patrné žádné charakteristické píky elementární síry a bylo tak bezpečné prohlásit vzorky za amorfni a vhodné pro další zkoumání.



Obrázek 11.1 Difraktogramy vzorků IVS-LT-C a elementární síry

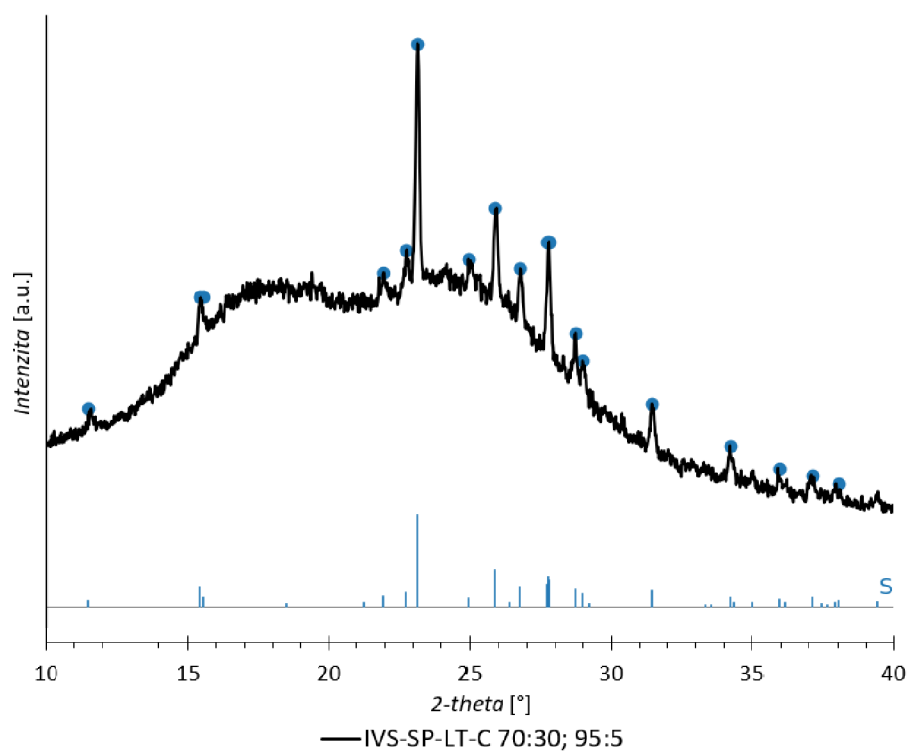
Obdobná situace poté platí pro difraktogramy vzorků IVS-HT-C, které se nachází na obrázku 11.2. Opět nebylo možné pozorovat žádné charakteristické píky elementární síry v naměřených difraktogramech a vzorky byly tedy amorfní a vhodné pro další zkoumání.



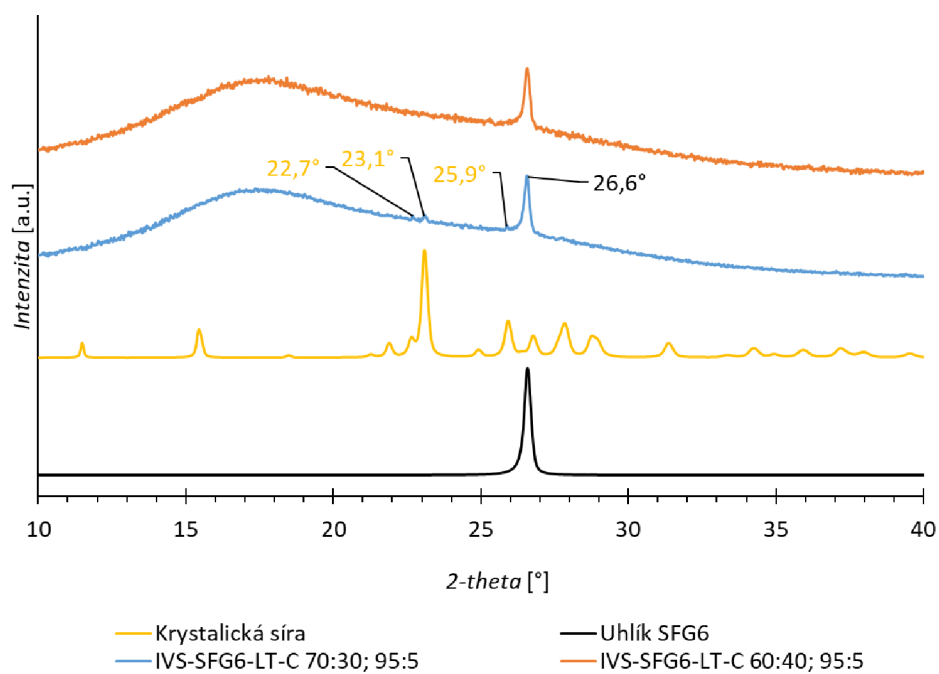
Obrázek 11.2 Difraktogramy vzorků IVS-HT-C a elementární síry

O něco zajímavější situace pak nastává pro vzorky IVS s uhlíky. Na obrázku 11.3 se nachází difraktogram vzorku IVS-SP-LT-C 70:30; 95:5 a jasně je z něj patrné, že se ve vzorku nacházelo značné množství elementární síry, jelikož lze v naměřeném difraktogramu identifikovat téměř všechny píky elementární síry. Tento vzorek byl tedy pro další zkoumání naprosto nevhodný a z dalších experimentů byl vyřazen.

Na obrázku 11.4 se poté nachází difraktogramy IVS-SFG6-LT-C. Z nich je patrné, že vzorek s poměrem S:DIB 60:40 byl skutečně amorfní a obsahoval jen pík uhlíku SFG6. Ve spektru vzorku s poměrem S:DIB 70:30 se bohužel kromě píku uhlíku SFG6 nacházely také tři malé píky, které lze přiřadit elementární síře. Tyto tři malé píky se však nachází relativně blízko sebe v rozmezí od 22,7° do 25,9° a v ostatních částech difraktogramu nelze zbylé píky elementární síry nalézt. Jelikož byly oba tyto difraktogramy měřeny nižší rychlostí, konkrétně 1°/min, lze je oba považovat za přesné a absence ostatních píků elementární síry v difraktogramu s poměrem S:DIB 70:30 lze vysvětlit tím, že se v objemu zkoumaného vzorku nacházelo jen nepatrné množství elementární síry, a tedy nebyla splněna jedna z podmínek pro XRD, tedy že se ve vzorku nenacházela síra (její krystaly) ve všech geometrických orientacích. Z toho důvodu nebyl tento vzorek z dalších experimentů vyřazen, jelikož se domníváme, že tyto rezidua síry nevznikla neúspěšnou inverzní vulkanizací, ale že se jedná spíše o technologické znečištění ze stěn zkumavky, kde se síra po roztavení zachytává a při rozbíjení zkumavky bohužel kontaminovala vzorek.



Obrázek 11.3 Difraktogram vzorku IVS-SP-LT-C 70:30; 95:5



Obrázek 11.4 Difraktogram vzorku IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5

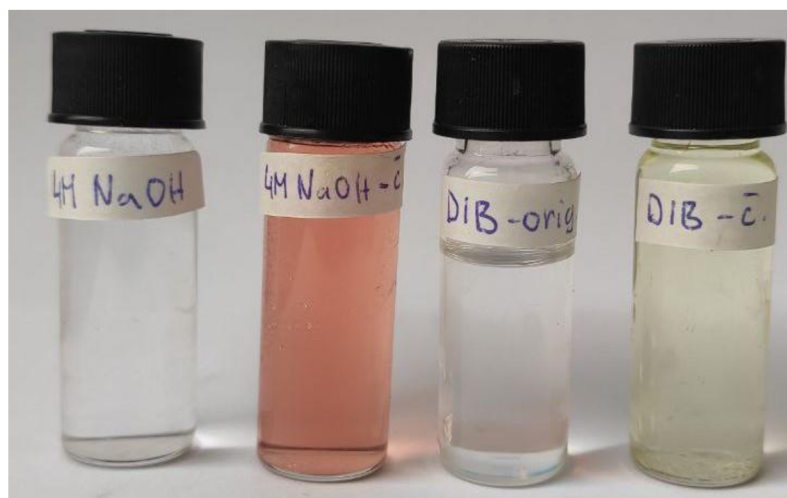
11.2 Vyhodnocení Ramanovy spektroskopie

V rámci předchozí bakalářské práce bylo zjištěno, že poměr vstupních prekurzorů IVS a jejich změnu lze pozorovat díky výšce některých píků DIBu ve výsledném naměřeném Ramanově spektru [12]. V následujících podkapitolách je myšlenka detailněji rozvinuta pro jednotlivé typy IVS. Dále byla také Ramanova spektroskopie využita ke zkoumání účinnosti čištění DIBu od inhibitoru polymerace TBC. Pro účely zpracování a možnosti určit semi-kvantitativní poměry byla všechna prezentovaná spektra znormalizována mezi hodnoty 0 až 1.

11.2.1 Ramanova spektroskopie DIBu

V kapitole o přípravě vzorků IVS byla zmínka o tom, že síťovadlo DIB obsahuje stabilizátor TBC, který je před samotnou syntézou IVS odstraněn pomocí vodného roztoku 4M NaOH. Jestli je však TBC skutečně odstraněno tušíme pouze na základě změny barvy roztoku NaOH, který odpovídá právě jejich reakci. Proto jsme se rozhodli porovnat Ramanova spektra originálního i čištěného DIBu a vyhodnotit tak účinnost čištění. Vzhledem k důvodům, které budou objasněny dále jsme se také rozhodli provést Ramanovu spektroskopii 4M vodného roztoku NaOH před čištění a po čištění.

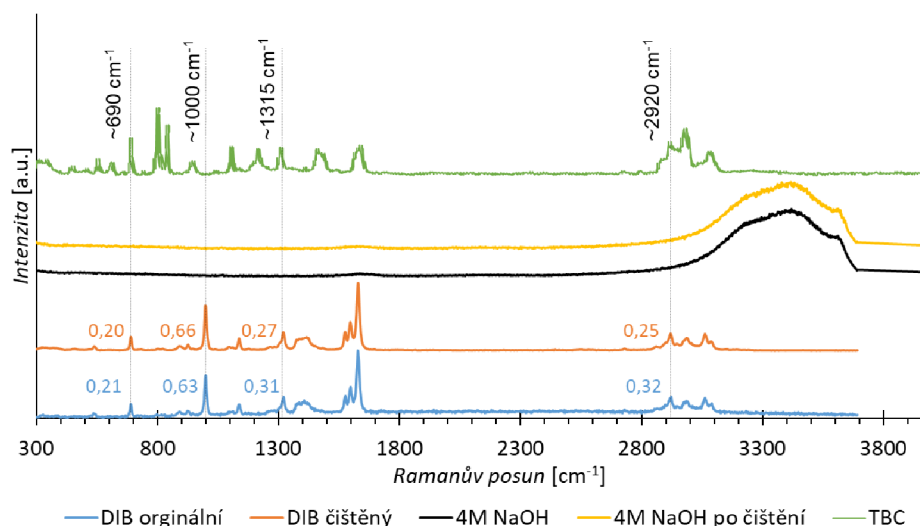
Jelikož je DIB i vodný roztok NaOH kapalný, tak nemohl být využitý klasický přístup k přípravě vzorků pro Ramanovu spektroskopii. S ohledem na praktičnost a možnosti uchycení vzorků v Ramanově spektroskopu byly pro měření nakonec využity kulaté lahvičky s tenkou skleněnou stěnou a šroubovatelným uzávěrem. Tyto lahvičky byly poté naplněny zkoumanou kapalinou až k hrdlu, aby se po zašroubování víčka nacházelo v lahvičce co nejméně vzduchu, který by mohl způsobit nejen degradaci DIBu a změnu jeho chemické struktury, ale také chybu během samotného měření. Připravené vzorky lze vidět na obrázku 11.5.



Obrázek 11.5 Kapalné vzorky připravené na Ramanovu spektroskopii

Naměřené výsledky společně s Ramanovým spektrem TBC staženého z online databáze [55] lze vidět na obrázku 11.6. TBC se projevuje mnoha píky v různých oblastech spektra, avšak pro nyní zaměříme ty kolem 690 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} a 2920 cm^{-1} . Zvláštní roli poté hraje pík kolem 1000 cm^{-1} . Tento pík totiž patří pouze DIBu a ve spektru TBC má nulovou intenzitu. Z tohoto důvodu bude tento pík využíván i v další části práce, jakožto hlavní pík pro určení množství DIBu v IVS, jelikož na něj nemá vliv TBC a jak bude později ukázáno, tak ani elementární síra. Nyní se však vraťme k ostatním zmíněným a v grafu vyznačeným píkům ve spektrech DIBu, které patří TBC. Z těch totiž vyplývá, že ve spektru čištěného DIBu jsou jejich intenzity menší než ve spektru originálního DIBu. Pro potvrzení, že se nejedná jen o posun spektra byla také zjištěna intenzita píku DIBu na 1000 cm^{-1} . Tento pík nesledoval popsany trend, a naopak ve spektru čištěného DIBu vykazoval vyšší intenzitu a lze tak tedy skutečně tvrdit, že část TBC byla odstraněna.

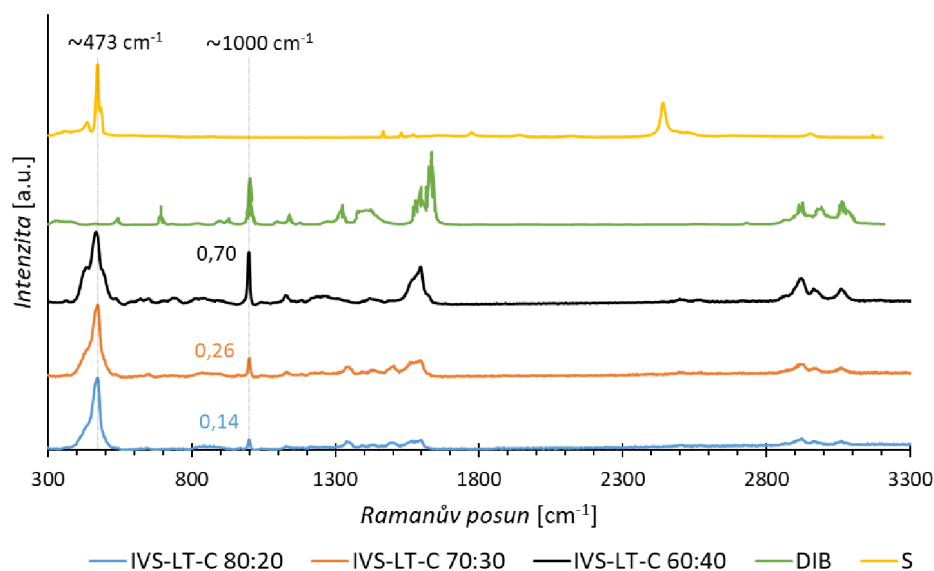
Jelikož jsou výše popsané změny velmi nepatrné, tak jsme se rozhodli pro ověření provést také Ramanovu spektroskopii vodného roztoku NaOH před a po čištění s předpokladem, že TBC vyčištěné z DIBu by se mělo poté nacházet v NaOH roztoku. Naměřená spektra jsou stejně jako v předchozím případě na obrázku 11.6 a bohužel se v nich nepodařilo nalézt změnu ve stavu před a po, která by se nedala vysvětlit okolním šumem. Závěrem lze tedy prohlásit, že čištění je skutečně schopné odstranit část TBC, ale pouze nepatrné množství, které pravděpodobně nemá na výsledný proces inverzní vulkanizace téměř žádný vliv. Pro další zkoumání vlivu inhibitoru polymerace je tak potřeba najít lepší a efektivnější způsob čištění DIBu anebo se smířit s jeho přítomností, která v současném množství inverzní vulkanizaci pravděpodobně nebrání.



Obrázek 11.6 Ramanova spektra originálního a čištěného sířovadla DIB společně se spektrem stabilizátoru TBC a spektry 4M vodného roztoku NaOH

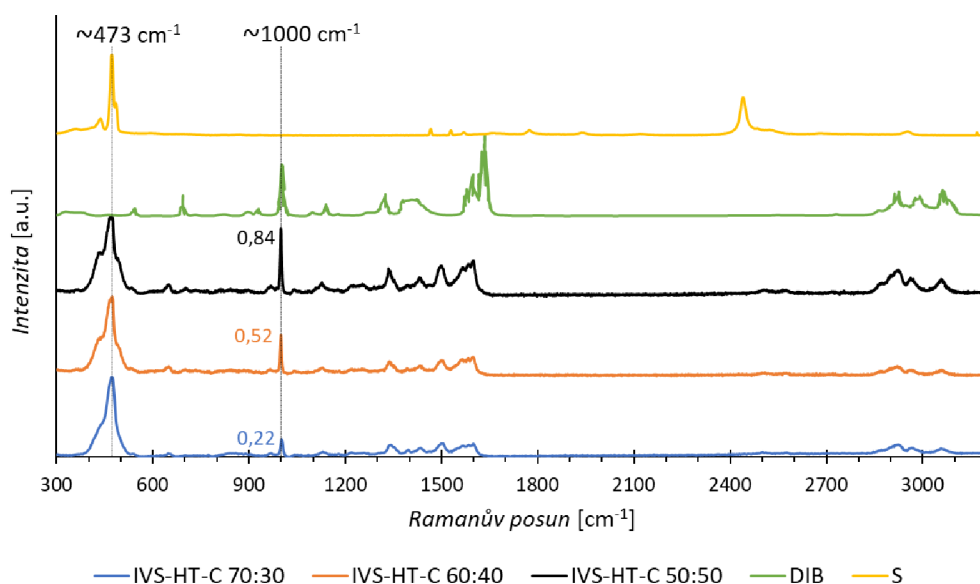
11.2.2 Ramanova spektroskopie vzorků IVS

Měření jednotlivých vzorků IVS-LT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů společně s průběhy samotného DIBu a elementární síry lze vidět na obrázku 11.7. V jednotlivých naměřených spektrech lze pozorovat různé odchylky. Nejmarkantnější pík, který se nachází ve všech spektrech IVS leží na Ramanově posunu 473 cm^{-1} a patří síře. Z tohoto píku není možné získat nějaké zvláštní informace o struktuře materiálu, které bychom již neměli. Mnohem zajímavější jsou pak ostatní píky, které jsou sdílené s DIBem. Nejvyšší pík DIBu se nachází kolem Ramanova posunu 1500 cm^{-1} , avšak pro účely analýzy se příliš nehodí kvůli jeho nejednoznačnosti a také z důvodu, který byl vysvětlen v předchozí kapitole (je sdílený se stabilizátorem TBC, který nebyl úplně odstraněn). Z toho důvodu jsou využívány píky na Ramanově posunu 1000 cm^{-1} , jejichž výška je jednoznačná, patří pouze síťovadlu DIB a mnohem lépe se měří a odečítají. Ze získaných hodnot intenzit píků vyplývá, že skutečně dochází k dobře měřitelným změnám v závislosti na vstupním poměru prekurzorů. Postupně se tak hodnota intenzity z 0,14 (80:20), přes 0,26 (70:30) dostala až na 0,70 (60:40). Zajímavá je také výrazná změna píků, které se nacházejí od 2800 cm^{-1} do 3100 cm^{-1} . Tyto píky však náleží inhibitoru polymerace TBC a není tak potřeba jejich průběhy a změny detailně rozebírat. Poslední zajímavostí je, že pík na Ramanově posunu přibližně 2400 cm^{-1} v Ramanově spektru elementární síry zaniká v Ramanových spektrech IVS. Bohužel však nevíme, jaké vazbě v elementární síře tento pík náleží a nelze s touto informací dále efektivně pracovat.



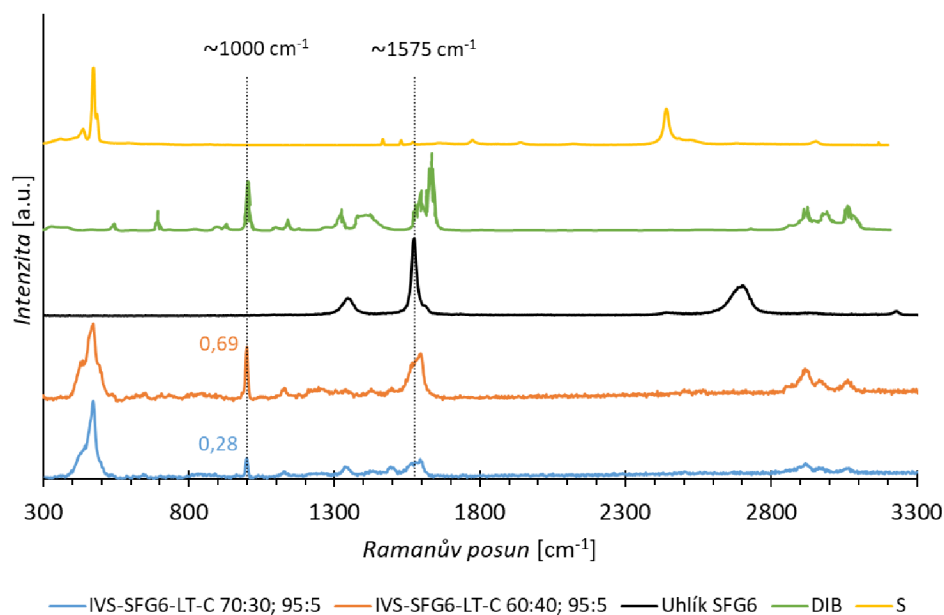
Obrázek 11.7 Ramanova spektra jednotlivých vzorků IVS-LT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů společně se spektry DIBu a síry

Podobná situace poté platí pro vzorky IVS-HT-C, jejichž Ramanova spektra jsou na obrázku 11.8. Jelikož je situace v podstatě stejná, jako u vzorků IVS-LT-C, přesuneme se hned k intenzitám píků na 1000 cm^{-1} . Z nich vyplývá stejný trend, avšak s jinou intenzitou. Konkrétně 0,22 (70:30), 0,52 (60:40) a 0,84 (50:50).



Obrázek 11.8 Ramanova spektra jednotlivých vzorků IVS-HT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů společně se spektry DIBu a síry

Poslední prezentovaná Ramanova spektra na obrázku 11.9 jsou vzorky IVS s uhlíkem SFG6. Vzorky s uhlíkem Super P byly na základě provedených XRD měření z dalších experimentů vyloučeny, a proto nebyla zkoumána ani jejich Ramanova spektra. Pro lepší pochopení vlivu uhlíku SFG6 na Ramanově spektru vzorků IVS bylo naměřené i jeho Ramanovo spektrum a bylo zjištěno, že se jeho píky nachází na Ramanově posunu 1345 cm^{-1} , 1575 cm^{-1} a 2700 cm^{-1} . První a poslední pik se však v naměřených spektrech IVS vzorků nenachází a pro zkoumání nám tedy zbyl pouze pik SFG6 na Ramanově posunu 1575 cm^{-1} . Tento pik je však částečně sdílený se síťovadlem DIB a bohužel se tak v Ramanových spektrech IVS-SFG6-LT-C nenachází žádný pik, který by patřil pouze uhlíku SFG6. Obecně lze poté prohlásit, že vliv uhlíku SFG6 ve výsledných Ramanových spektrech je při současném množství velmi slabý a pro přesnější popis či vyslovení nějakých teorií by bylo potřeba mít naměřených více vzorků i s různým poměrem S:SFG6 a poté se pokusit najít změny, které vyvolává tato změna poměru S:SFG6. Na druhou stranu lze v naměřených Ramanových spektrech pozorovat již známý pik síťovadla DIB na Ramanově posunu 1000 cm^{-1} a z něj určit intenzity. Pro vzorek s poměrem S:DIB 70:30 byla intenzita tohoto píku 0,28 a pro vzorek s poměrem 60:40 byla intenzita 0,69.



Obrázek 11.9 Ramanova spektra vzorků IVS-SFG6-LT-C s různým poměrem vstupních prekurzorů společně se spektry DIBu, síry a SFG6

Získané informace o intenzitách zkoumaného píku (1000 cm^{-1}) pro všechny typy IVS jsou pro přehlednost a porovnání sepsány v tabulce 11.1. Pro porovnání se musíme omezit na údaje ze vzorků s poměrem S:DIB 70:30 a 60:40. Na jejich základě lze prohlásit, že i když mají teoreticky vzorky stejný poměr S:DIB, není tomu skutečně tak. Trend také odpovídá předpokladu, že při vysokoteplotním procesu se DIBu odpaří více, a tedy intenzita píků bude menší. Další dobrou zprávou je fakt, že intenzity píku pro vzorky IVS-LT-C a IVS-SFG-LT-C jsou velmi podobné a lze tedy prohlásit, že poměr S:DIB v těchto vzorcích bude ve skutečnosti velmi podobný.

Tabulka 11.1 Porovnání intenzity píku pro zkoumání množství DIBu (1000 cm^{-1})

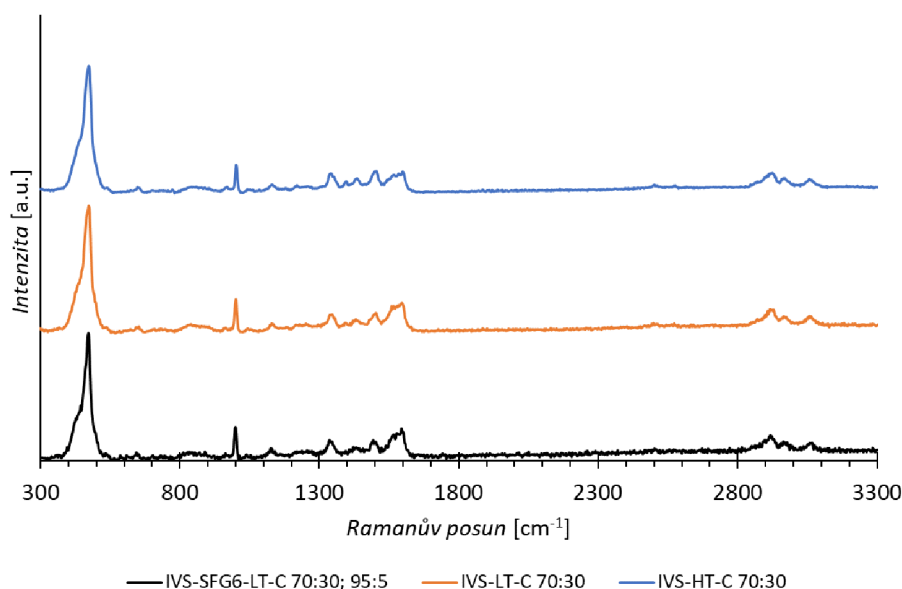
S:DIB [hm. %]	Intenzita signálu píku na 1000 cm^{-1} [a.u.]		
	IVS-HT-C	IVS-LT-C	IVS-SFG6-LT-C (S:SFG6 95:5)
80:20	-	0,14	-
70:30	0,22	0,26	0,28
60:40	0,52	0,70	0,69
50:50	0,84	-	-

Otázkou však zůstává, jak z těchto naměřených údajů získat přesný konečný poměr vstupních prekurzorů ve vzorcích IVS, jelikož z naměřených dat také vyplývá, že i když je nárůst množství DIBu lineární o jednotný krok (10 hm. %), tak intenzita signálu se lineárně nemění a v současné době tak tuto otázku nejsme schopni odpovědět.

Případné řešení se však nabízí. Pro jeho praktické provedení však bude potřeba sestavit vlastní křivku závislosti intenzity píku na množství DIBu v IVS z referenčních vzorků. Tyto vzorky budou muset mít mnohem jemnější krok poměru S:DIB, aby bylo vyššího počtu bodů, ze kterého bude křivka konstruována a tím i vyšší přesnosti. Také bude potřeba zajistit, aby byl poměr S:DIB v referenčních vzorcích naprosto přesný a z toho důvodu je vyloučena jakákoliv homogenizace na způsob inverzní vulkanizace, nebo jiných metod při kterých může dojít k významnému ohřevu. Pro případné měření Ramanových spekter referenčních vzorků bude také vhodné použít funkci plošné analýzy, nebo čárové (místo klasické bodové), aby bylo dosaženo vyšší přesnosti.

Na základě získaných dat lze také identifikovat nevýhodu této navrhované metody. Ta spočívá v tom, že naměřené křivka bude mít svůj bod zlomu, kdy přestane mít síra nejvyšší pík a pík na 473 cm^{-1} se začne zmenšovat. V tu samou chvíli se bude již pravděpodobně pík na 1000 cm^{-1} zvyšovat jen nepatrně a bude obtížný na přesné změření. Jakmile tato situace nastane, stane se pík na 473 cm^{-1} pravděpodobně novým hlavním píkem pro určování intenzity a bude potřeba sestavit oddělenou křivku. Na druhou stranu je také potřeba si uvědomit, že v kontextu IVS a baterií se na tak vysoké obsahy DIBu a nízké obsahy síry jen tak nedostaneme, a naopak převládá snaha zvyšovat obsah síry na maximální možnou mez při zachování stabilní amorfnní struktury.

Na posledním obrázku 11.10 se nachází porovnání Ramanových spekter různých druhů IVS, které měly stejný poměr S:DIB 70:30. Z těch je patrné, že se od sebe jednotlivá spektra nijak neliší kromě velikosti píků sírovadla DIB.

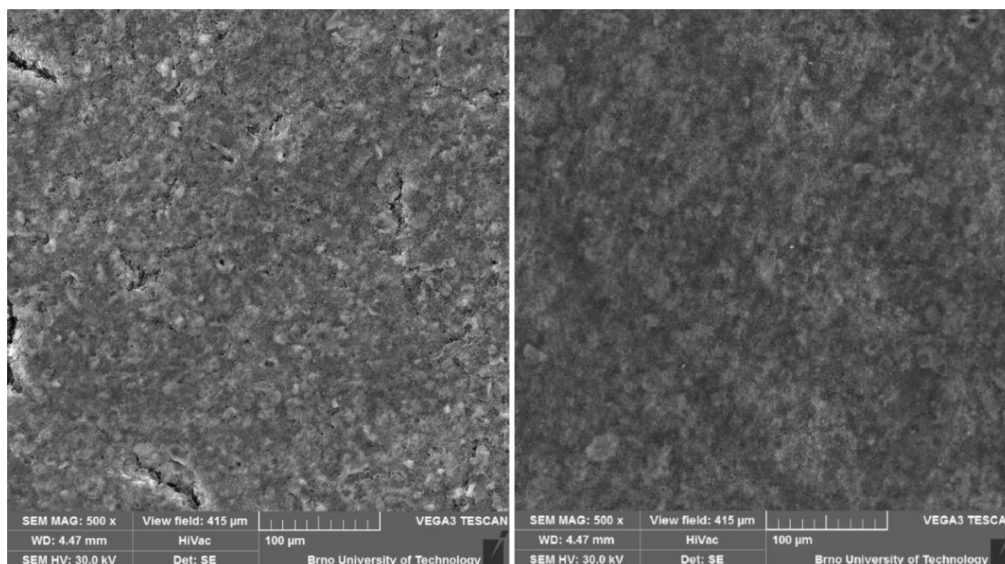


Obrázek 11.10 Porovnání Ramanových spekter různých druhů IVS se stejným poměrem vstupních prekurzorů

11.3 Snímky ze SEM

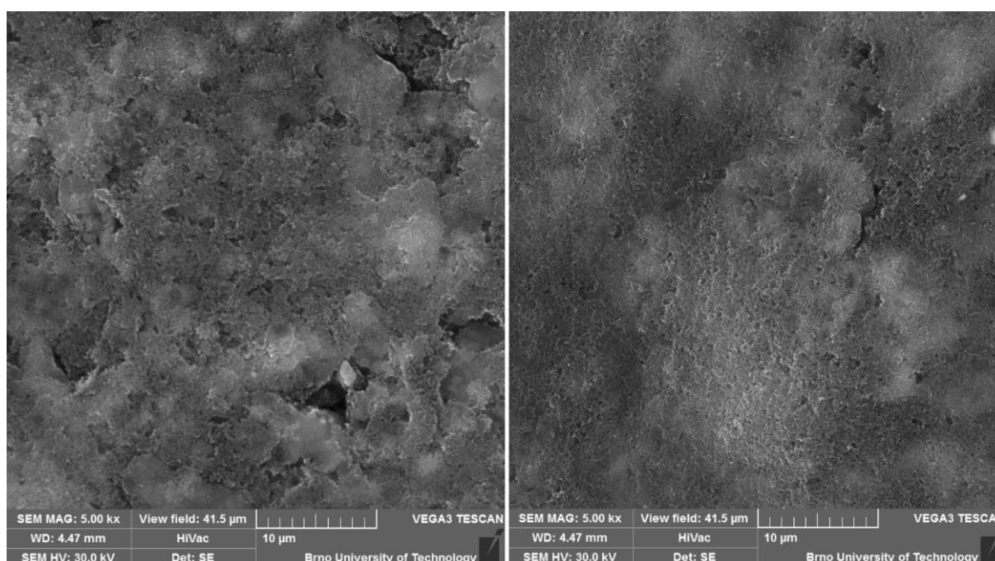
Rastrovací elektronový mikroskop byl pro účely této práce využitý především pro EDS prvkovou a kvantitativní analýzu. Kvůli přehlednosti budou však jednotlivé výsledky elektrod a jejich EDS analýz prezentovány přímo v rámci jejich elektrochemického vyhodnocení. V této kapitole se tak zaměříme především na zkoumání povrchu elektrod, velikosti zrn elektroaktivního materiálu a jejich rozdílů pro různé typy IVS.

Na obrázku 11.11 jsou snímky dvou elektrod v zorném poli 415 μm . Elektroda na levé straně obrázku obsahuje IVS syntetizovanou vysokoteplotním postupem (IVS-HT-C) a na pravé straně je pak IVS syntetizovaná nízkoteplotním postupem (IVS-LT-C). Na první pohled si lze všimnout různých prasklin a trhlin u elektrody s IVS-HT-C, avšak tyto vady mohou být snadno způsobeny nevhodnou manipulací se vzorkem a nelze je tak přímo připisovat tomuto typu IVS. Lze však předpokládat, že vzhledem k počtu trhlin můžou mít vliv na výsledné vlastnosti článku.



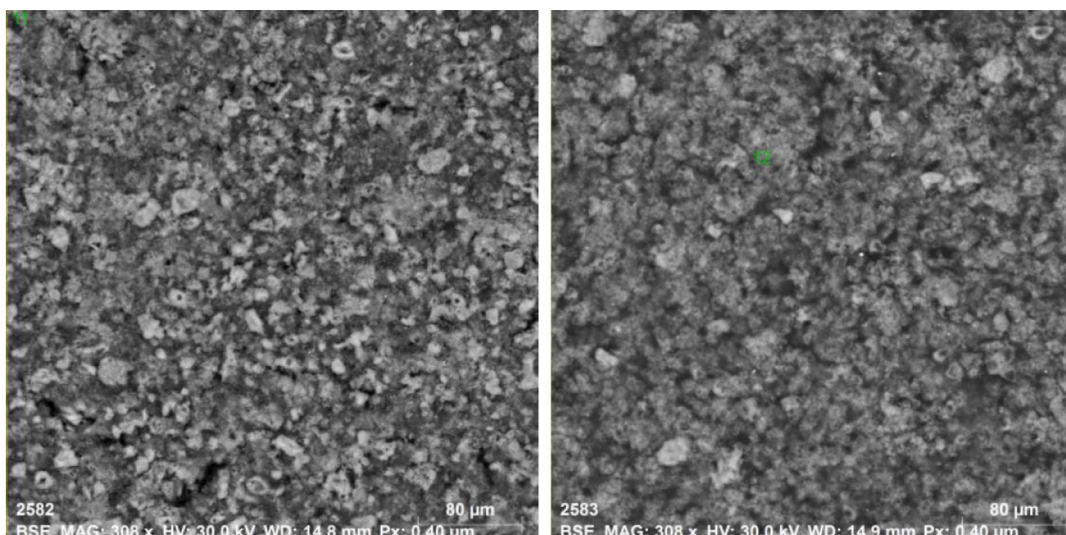
Obrázek 11.11 Nalevo: Povrch elektrody s IVS-HT-C 70:30 (SE; 415 μm)
Napravo: Povrch elektrody s IVS-LT-C 80:20 (SE; 415 μm)

Relativně velké zorné pole, které bylo nastaveno u předchozích snímků je lepší spíše pro obecnou kontrolu povrchu elektrody na různých místech a hledání různých trhlin, aglomerátů nebo jiných defektů, které by mohly mít významný vliv na konečné vlastnosti akumulátoru. Na obrázku 11.12 jsou poté snímky těch stejných elektrod se zorným polem 41,5 μm . Z těch je patrné, že povrch elektrody s IVS-HT-C je více členitý, naopak u druhé elektrody s IVS-LT-C relativně hladký. Navíc se postupně začaly objevovat menší prasklinky na povrchu elektrody.



Obrázek 11.12 Nalevo: Povrch elektrody s IVS-HT-C 70:30 (SE; 41,5 µm)
 Napravo: Povrch elektrody s IVS-LT-C 80:20 (SE; 41,5 µm)

Elektronový mikroskop lze také využít k odhadnutí průměrné velikosti zrn (částic) elektroaktivního materiálu IVS. K tomuto účelu se však snímky získané pomocí SE, které byly prezentovány příliš nehodí a z toho důvodu se na obrázku 11.13 nachází snímky stále stejných elektrod, ale získané pomocí zpětně odražených elektronů a BSE detektoru. Ze snímků vyplývá, že velikost částic a obou elektrodách je přibližně stejná a dosahuje maximální velikosti 26 µm. Průměrná velikost se však pohybovala kolem 10 µm.



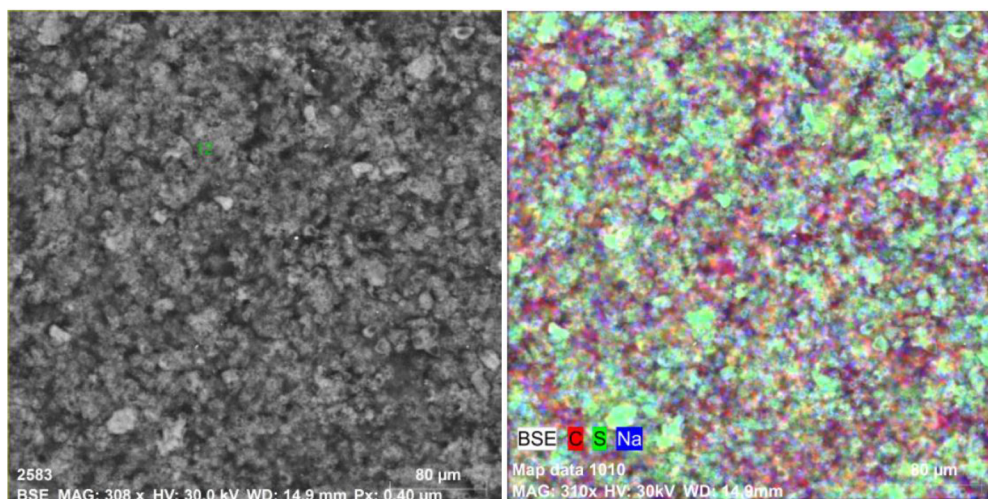
Obrázek 11.13 Nalevo: Povrchu elektrody s IVS-HT-C 70:30 (BSE)
 Napravo: Povrchu elektrody s IVS-LT-C 80:20 (BSE)

12. VYHODNOCENÍ ČLÁNKŮ S LITHIEM

V následujících kapitolách jsou prezentovány výsledky jednotlivých elektrochemických článků Li-S a na závěr je provedeno jejich porovnání.

12.1 IVS-LT-C 80:20

První zkoumaný elektrochemický článek obsahoval elektrodu s IVS-LT-C 80:20 jejíž celková hmotnost byla 0,0214 g, hmotnost hliníkového proudové kolektoru byla 0,0136 g a tudíž hmotnost elektroaktivního materiálu (síry) při poměru IVS:Super P:CMC 60:30:10 hm. % byla 3,744 mg. Na obrázku 12.1 jsou snímky povrchu elektrody s provedenou EDS analýzou společně s metodou mapování. Ze snímku elektrody je patrné, že homogenizace elektrodové pasty proběhla bez problému a žádná ze složek pasty netvoří shluky a lze tak prohlásit, že míchání pasty proběhlo poměrně úspěšně. Ze snímku také nejsou patrné žádné jiné výrazné vady jako jsou např. praskliny.



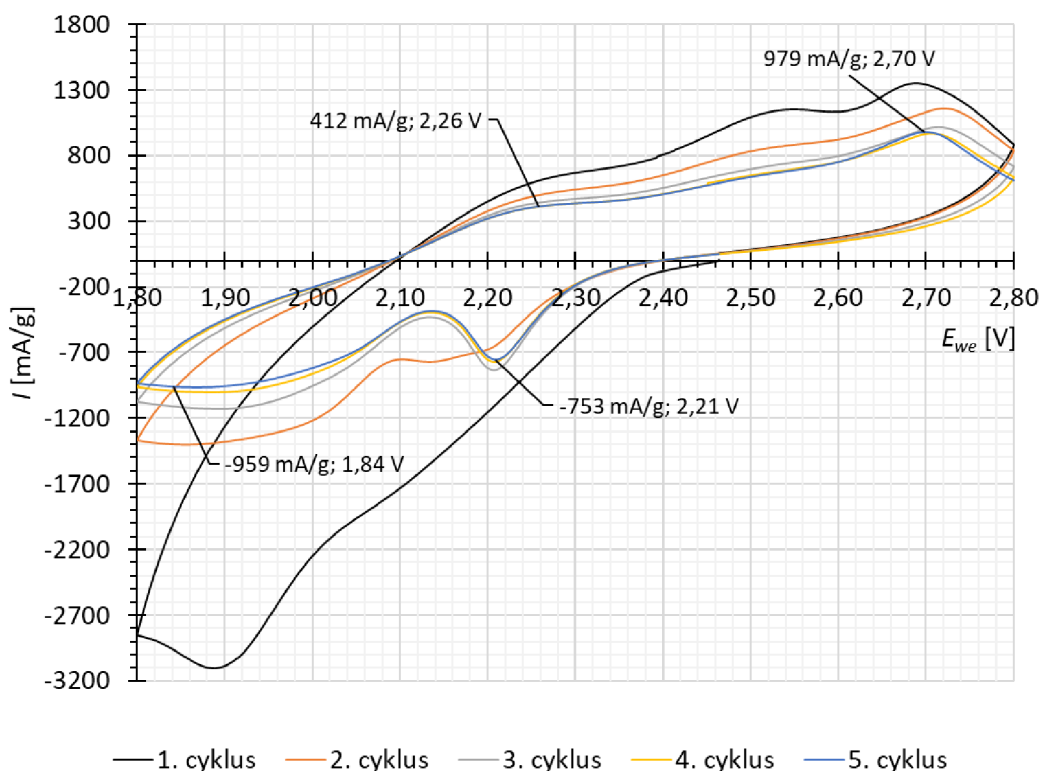
Obrázek 12.1 Zobrazení povrchu elektrody s IVS-LT-C 80:20 a rozložení prvků S, C a Na pomocí techniky mapování.

V tabulce 12.1 jsou poté výsledky kvantitativní prvkové analýzy zkoumané elektrody. Bohužel byla elektroda před zkoumáním na vzduchu, a tak se v ní nachází i kyslík. Další nevýhodou je obsah DIBu, který se skládá z atomů uhlíku a vodíku (který však EDS analýza není schopna detekovat). Celkový poměr uhlíku, síry a sodíku (pojivo CMC) tak neodpovídá teoretickému poměru 60:30:10 hm. % a lze vidět jasná převaha uhlíku. To může být zapříčiněno buď právě obsahem DIBu, nebo tím, že uhlík obecně dělá EDS analýze problém při potřebě přesných výsledků, což se poté projevilo velkou chybou měření, která v tomto případě byla 30,9 hm. %. Obsah síry byl 23,2 hm. % s chybou 3,2 hm. % a obsah sodíku (pojiva CMC) byl 0,6 hm. % s chybou 0,2 hm. %.

Tabulka 12.1 Prvková kvantitativní analýza elektrody s IVS-LT-C 80:20

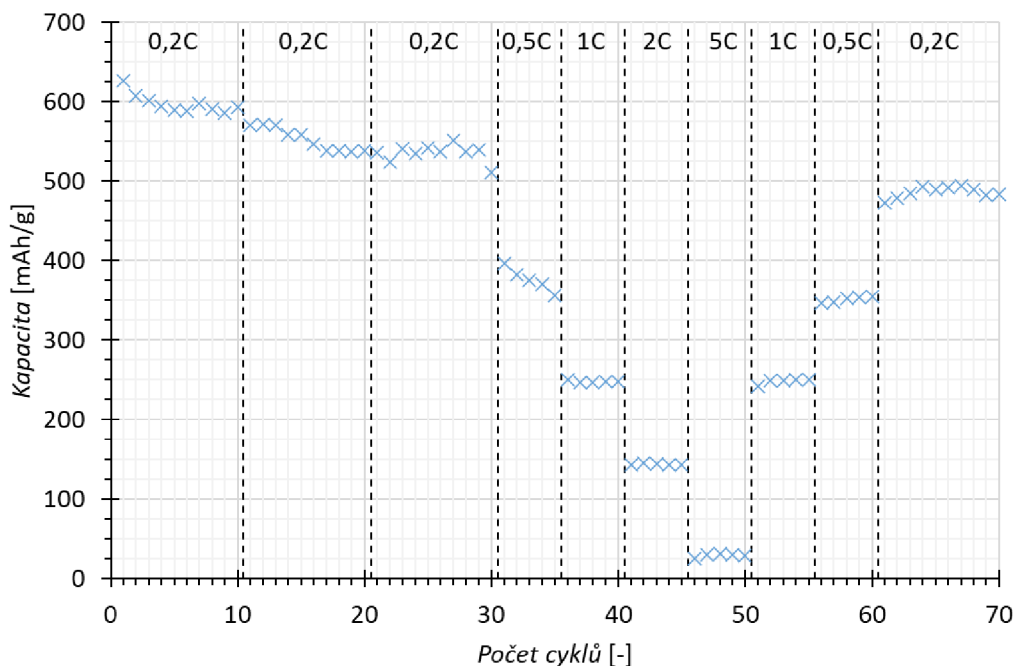
Prvek	Hmotnostní zastoupení [hm. %]	Chyba Sigma 3 [hm. %]
Uhlík	70,2	30,9
Síra	23,2	3,2
Sodík	0,6	0,2
Kyslík	6,0	3,6

Na obrázku 12.2 jsou poté zobrazeny jednotlivé průběhy z měření cyklické voltametrie. Z průběhů lze říci, že k dosažení alespoň částečné stability došlo až během třetího cyklu, jelikož první a druhý cyklus se tvarově naprosto liší. Z posledního cyklu jsou poté zřejmé dva významné vybíjecí píky, a to konkrétně na potenciálu 2,21 V, který dosahuje hodnot -753 mA/g a na potenciálu 1,84 V s hodnotou -959 mA/g . V nabíjecí části se poté nachází jeden významný pik na potenciálu 2,70 V s hodnotou 979 mA/g a jeden menší s hodnotou 412 mA/g při 2,26 V. Na průběhu posledních tří cyklů lze také pozorovat postupné zmenšování tvaru křivky, což znamená postupnou ztrátu kapacity.



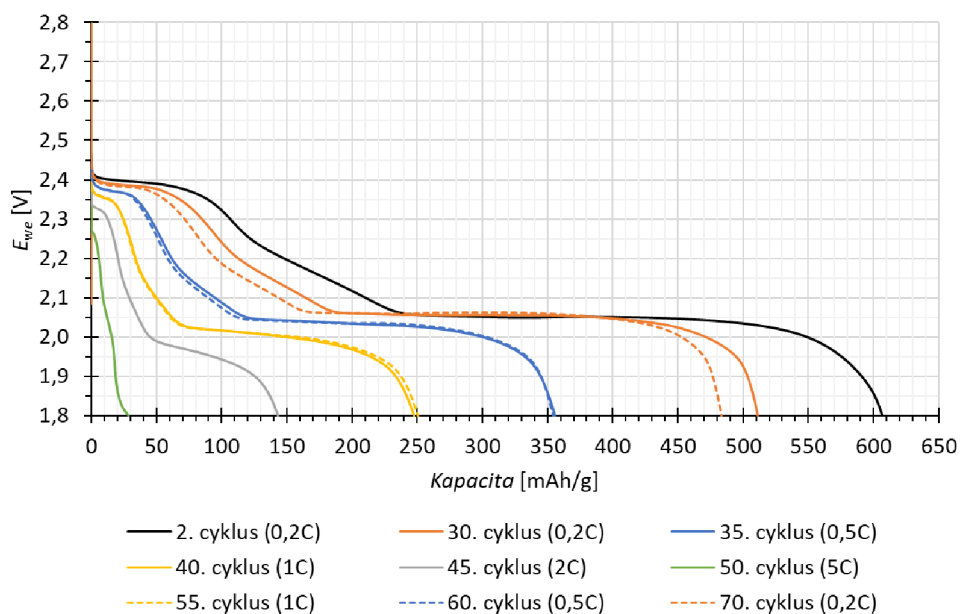
Obrázek 12.2 Voltamogram elektrody s IVS-LT-C 80:20 (1 mV/s)

Výsledky dlouhodobého cyklování s různým proudovým zatížením lze vidět na obrázku 12.3. Pro všechna vyhodnocení a porovnávání je první cyklus každé proudové sady vynechám a je vyhodnocovaný až druhý. Je to z toho důvodu že při současném nastavení měření je první cyklus vždy ovlivněn předchozím cyklem, samovybíjením a možná také provedou elektrochemickou impedanční spektroskopii. Z naměřených výsledků je patrné, že kapacita z původních 607 mAh/g klesla během 29 cyklů 0,2C na hodnotu 511 mA/g, což představuje ztrátu 15,75 % původní kapacity. Konečná hodnota kapacity po provedených 70 cyklech při různých proudových zatíženích byla 483 mAh/g, což představuje ztrátu 20 % původní kapacity.



Obrázek 12.3 Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-LT-C 80:20 při různých proudových zatíženích

Z obrázku 12.4 jsou poté lépe viditelné změny kapacit v průběhu cyklování a také změny tvaru vybíjecí křivky při různých proudových zatíženích. Také lze pozorovat změny způsobené ztrátou kapacity. Jak bývá v elektrochemii běžné, tak kapacita klesá při vyšších proudových zatíženích a projevuje se zkracováním obou plat. Zároveň lze pozorovat změny napětí obou plat, které se taktéž při vyšších proudových zátěžích snižují (z původních 2,06 V při 0,2C na 1,96 V při 2C). Další zajímavé zjištění je patrné zejména z průběhu 2., 30. a 70. cyklu. Na těchto cyklech lze totiž dobře pozorovat zkracování prvního plata, které není způsobené změnou proudového zatížení. Toto plato totiž náleží vyšším polysulfidům, které stojí za shuttle efektem a snižováním kapacity. Další zajímavostí je např. také fakt, že obě plata v podstatě okamžitě zanikají při proudovém zatížení 5C. Detailnější popis kapacit a jejich ztrát je uvedený v tabulce 12.2.

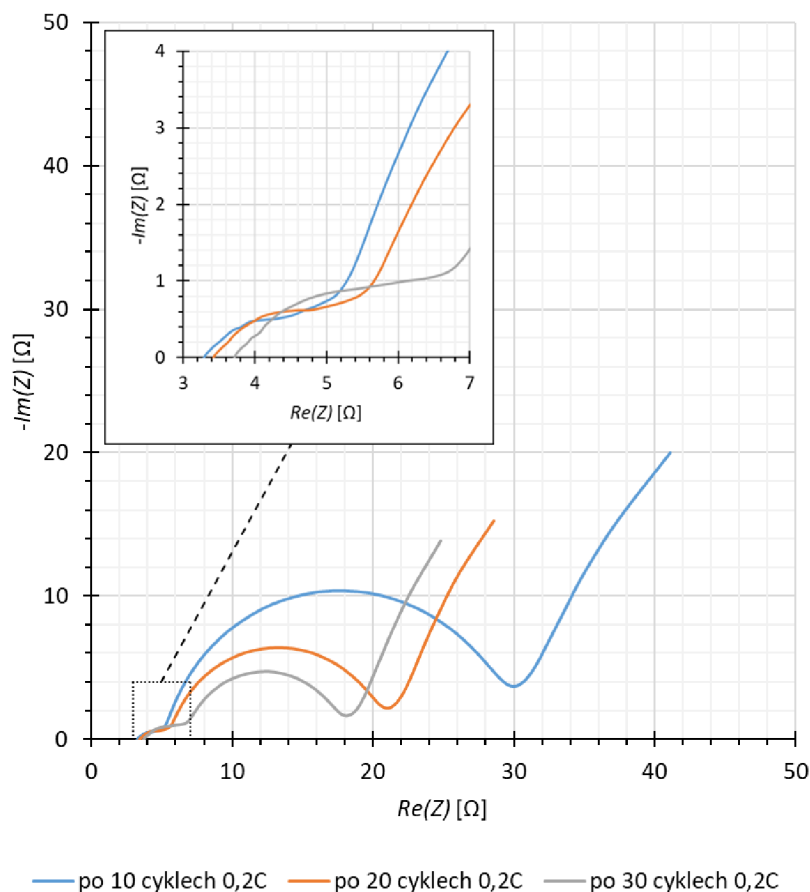


Obrázek 12.4 Vybíjecích průběhy jednotlivých proudových sad elektrody s IVS-LT-C 80:20

Tabulka 12.2 Hodnoty dosažených kapacit a jejich změny během jednotlivých sad měření pro elektrodu s IVS-LT-C 80:20

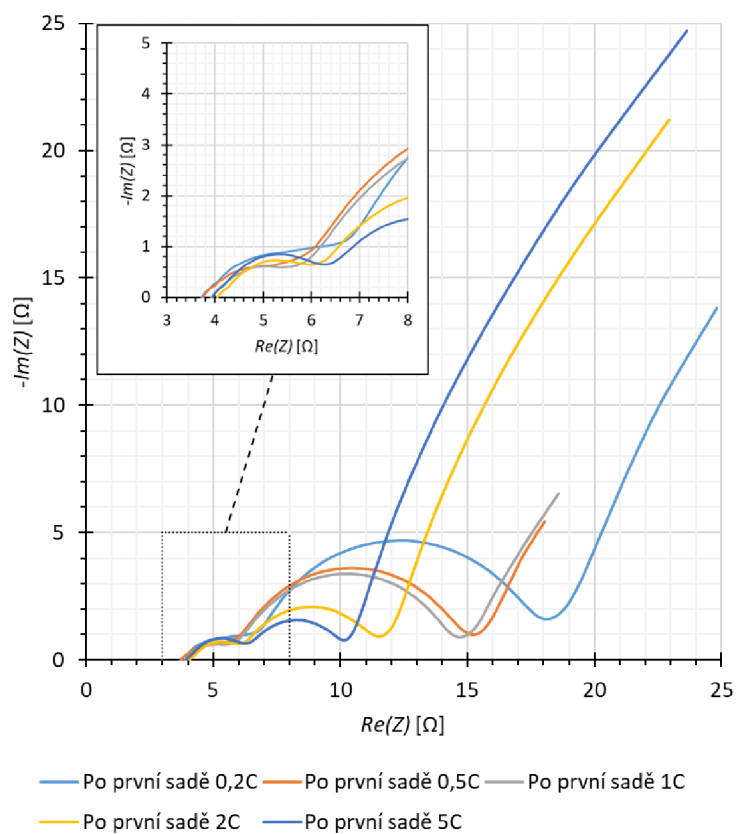
Sada [-]	Cyklus [-]	Kapacita [mAh/g]	Δ Kapacity [mAh/g]	Δ Kapacity [%]
první 0,2C	2.	606,84	vztažný cyklus	
	30.	511,25	-95,59	-15,75
první 0,5C	32.	382,14	-224,70	-37,03
	35.	355,71	-251,13	-41,38
první 1C	37.	246,74	-360,10	-59,34
	40.	247,57	-359,27	-59,20
první 2C	42.	145,57	-461,27	-76,01
	45.	143,26	-463,58	-76,39
první 5C	47.	29,68	-577,16	-95,11
	50.	28,52	-578,32	-95,30
druhá 1C	52.	248,79	-358,05	-59,00
	55.	250,47	-356,38	-58,73
druhá 0,5C	57.	347,13	-259,71	-42,80
	60.	354,25	-252,59	-41,62
druhá 0,2C	62.	478,06	-128,78	-21,22
	70.	483,42	-123,42	-20,34

Během dlouhodobého cyklování bylo mezi jednotlivé proudové sady vloženo také měření EIS. Na obrázku 12.5 jsou vidět elektroimpedanční spektra po 10, 20 a 30 cyklech 0,2C. Z naměřených výsledků je patrné zejména to, že vnitřní odpor baterie se postupně zvyšoval z hodnoty $3,28 \Omega$ až na hodnotu $3,72 \Omega$ po 20 cyklech 0,2C. Poloměr první půlkružnice (časová konstanta) se také postupně zvyšovala, a naopak poloměr druhé půlkružnice se postupně zmenšoval společně s jejím maximálním vrcholem.

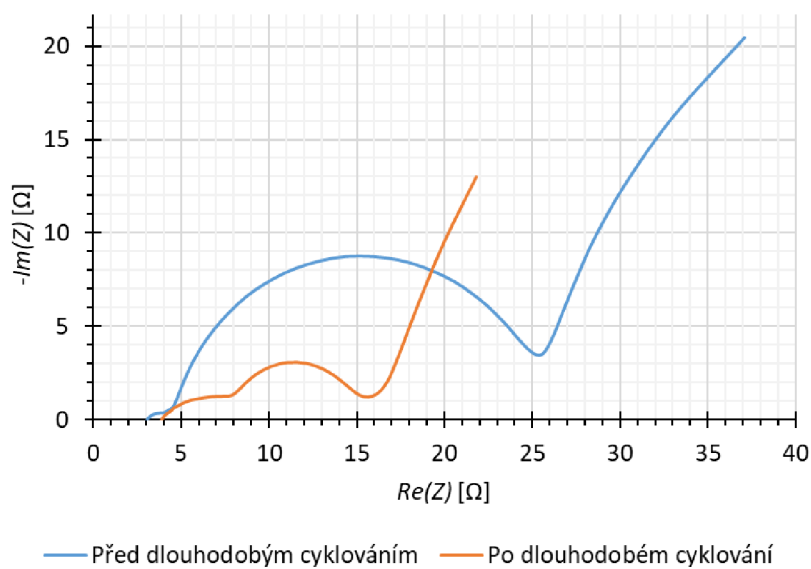


Obrázek 12.5 Průběhy EIS měřené po 10 cyklech první sady 0,2C elektrody s IVS-LT-C 80:20

Na obrázku 12.6 jsou poté zobrazeny EIS průběhy prvních proudových sad. Až na pár výjimek pro ně platí stejný trend, jaký byl popsán v minulém odstavci. Při vyšších proudových sadách se poloměr první půlkružnice zvětšuje, a naopak poloměr druhé půlkružnice zmenšuje. Maximální naměřený vnitřní odpor byl $4,05 \Omega$ při 2C. Porovnání EIS průběhů před dlouhodobým cyklováním a po něm (po 70 cyklech při různých proudových zatíženích) se nachází na obrázku 12.7. Opět je patrný nárůst hodnoty vnitřního odporu, zvětšení poloměru první půlkružnice a zmenšení poloměru druhé půlkružnice.



Obrázek 12.6 Průběhy EIS měřené po jednotlivých prvních proudových sadách elektrody s IVS-LT-C 80:20

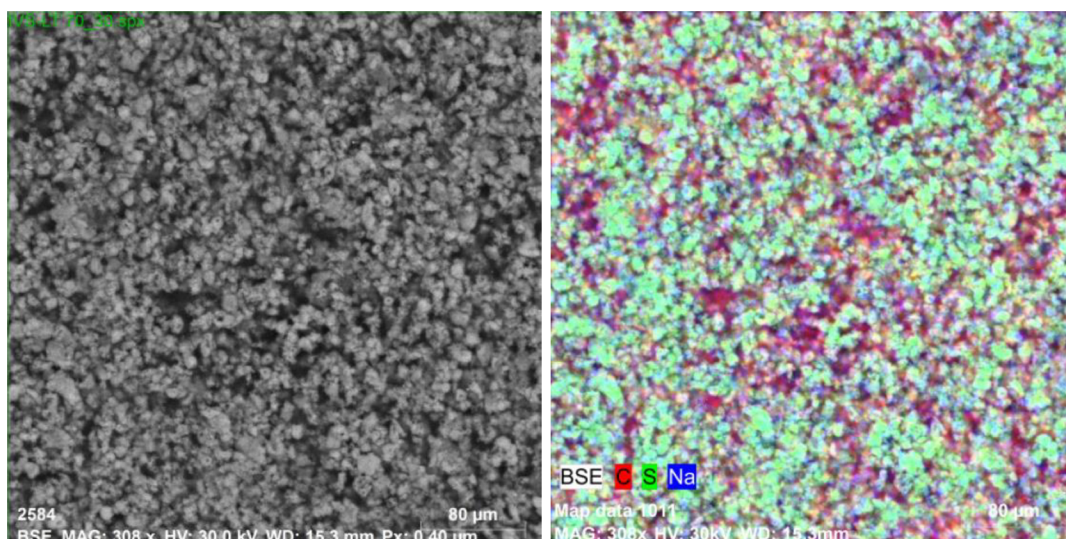


Obrázek 12.7 Průběhy EIS před a po dlouhodobém cyklování elektrody s IVS-LT-C 80:20

12.2 IVS-LT-C 70:30

Další zkoumaný elektrochemický článek obsahoval elektrodu s IVS-LT-C 70:30. Celková hmotnost elektrody byla v tomto případě 0,0227 g a při hmotnosti hliníkového proudového kolektoru 0,0136 g a poměru hmotnostním poměru složek elektrodové pasty 60:30:10 (IVS:Super P:CMC) byla hmotnost elektroaktivního materiálu (síry) 3,822 mg.

Na obrázku 12.8 jsou poté snímky povrchu elektrody s EDS analýzou a metodou mapování jsou na ní zobrazené prvky C, S a Na. Ze snímků je patrné, že homogenizace elektrodové pasty proběhla poměrně úspěšně a síra netvoří výraznější shluky. Zároveň lze ale celkem snadno pozorovat některé oblasti s větším obsahem síry, nebo oblasti s převahou uhlíku. Tyto mírné odlišnosti jsou však pro naše účely zanedbatelné, avšak do budoucna vyvolávají otázku o další optimalizaci výrobního postupu elektrodové pasty. Na povrchu elektrody dále nejsou patrné žádné praskliny nebo jiná poškození povrchu, které by mohly mít vliv na výsledné vlastnosti článku.



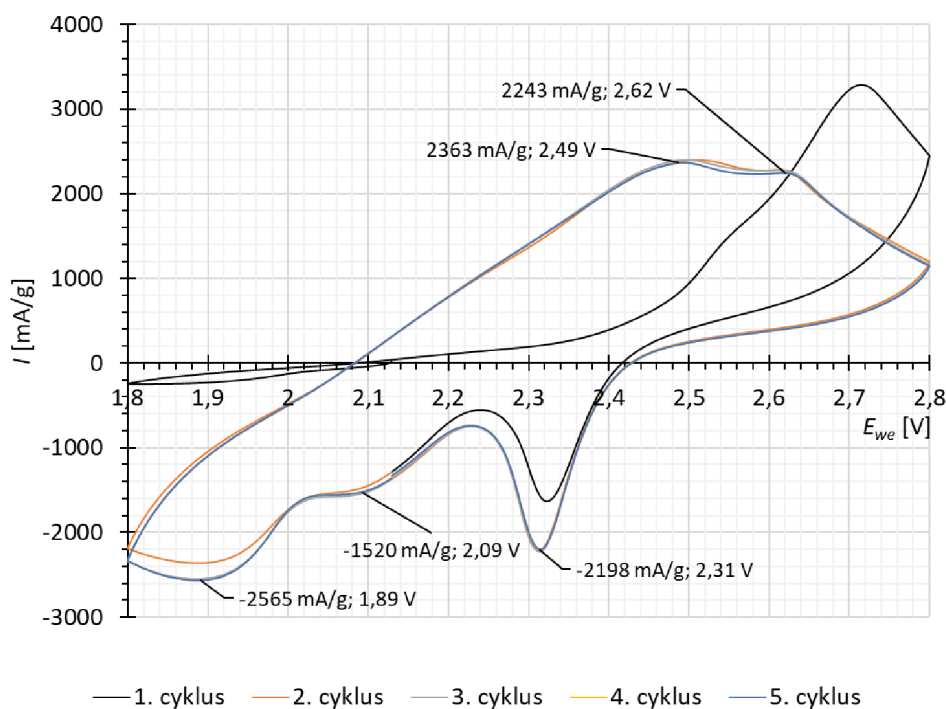
Obrázek 12.8 Zobrazení povrchu elektrody s IVS-LT-C 70:30 a rozložení prvků S, C a Na pomocí techniky mapování.

V tabulce 12.3 jsou poté výsledky kvantitativní prvkové analýzy zkoumané elektrody. Stejně jako v předchozím případě a případech, které budou následovat se bohužel elektroda před zkoumáním nacházela na vzduchu, a tak se v ní nachází i kyslík. Stejně tak je analýza opět ovlivněna obsahem DIBu, a tedy vodíku a zejména pak uhlíku. Celkový poměr uhlíku, síry a sodíku (pojivo CMC) tak neodpovídá teoretickému poměru 60:30:10 hm. % a lze vidět jasná převaha uhlíku s hmotnostním zastoupením 70,8 hm. % s chybou 24,8 hm. %. Obsah síry EDS analýza stanovila na 21,9 hm. % s chybou 2,5 hm. % a obsah sodíku, tedy pojiva CMC na 0,6 hm. % s chybou 0,2 hm. %.

Tabulka 12.3 Prvková kvantitativní analýza elektrody s IVS-LT-C 70:30

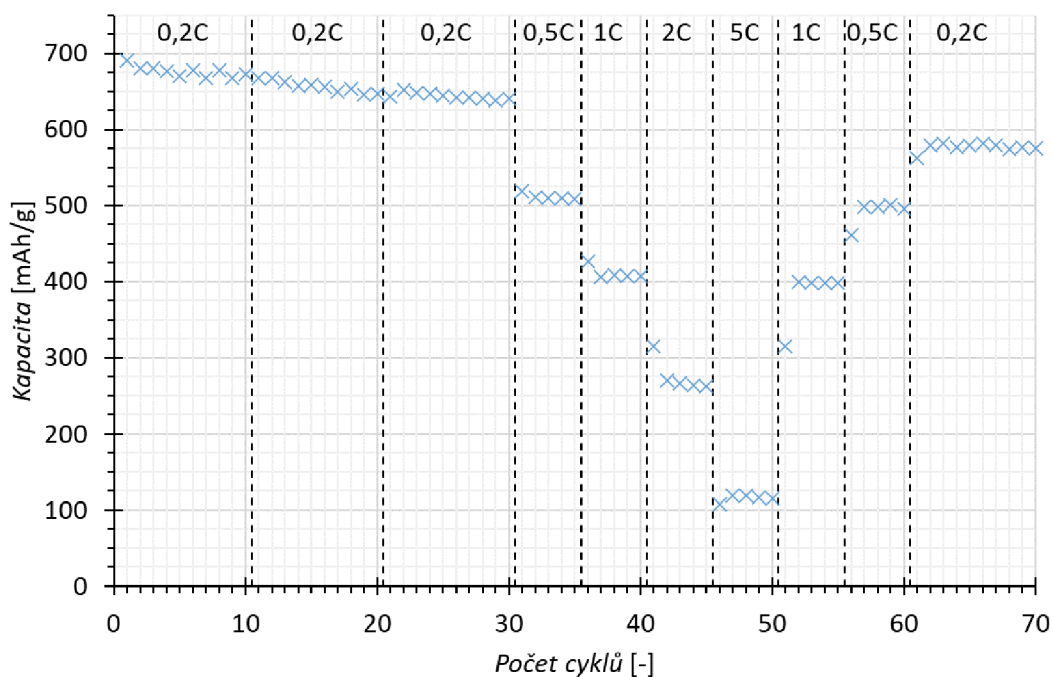
Prvek [-]	Hmotnostní zastoupení [hm. %]	Chyba Sigma 3 [hm. %]
Uhlík	70,8	24,8
Síra	21,9	2,5
Sodík	0,6	0,2
Kyslík	6,7	3,2

Na obrázku 12.9 jsou poté zobrazeny výsledky pěti cyklů z měření cyklické voltametrie. První cyklus se od ostatních viditelně liší. Je to z toho důvodu že při stavění elektrochemického článku došlo k mikro zkratu. Druhý cyklus se poté od zbytku liší už jen mírně, a to především v oblasti vybíjení kolem 1,8 až 1,95 V. Ostatní cykly (3. až 5.) se poté téměř dokonale překrývají, což značí dobrou stabilitu. Z těchto cyklů jsou poté patrné tři vybíjecí píky a dva nabíjecí. Během posledního (pátého) cyklu byla hodnota prvního vybíjecího píku -2 919 mA/g při 2,31 V. Druhý, téměř neznamatelný pík s hodnotou -1 520 mA/h se nachází na potenciálu 2,09 V. Poslední vybíjecí pík s hodnotou -2 565 mA/h lze pozorovat při potenciálu 1,89 V. Poslední tři cykly se ve zmíněných oblastech dokonale překrývají. Mírné ztráty lze poté pozorovat mezi dvěma nabíjecími píky s hodnotou 2 363 mA/g při 2,49 V a 2 243 mA/g při 2,62 V



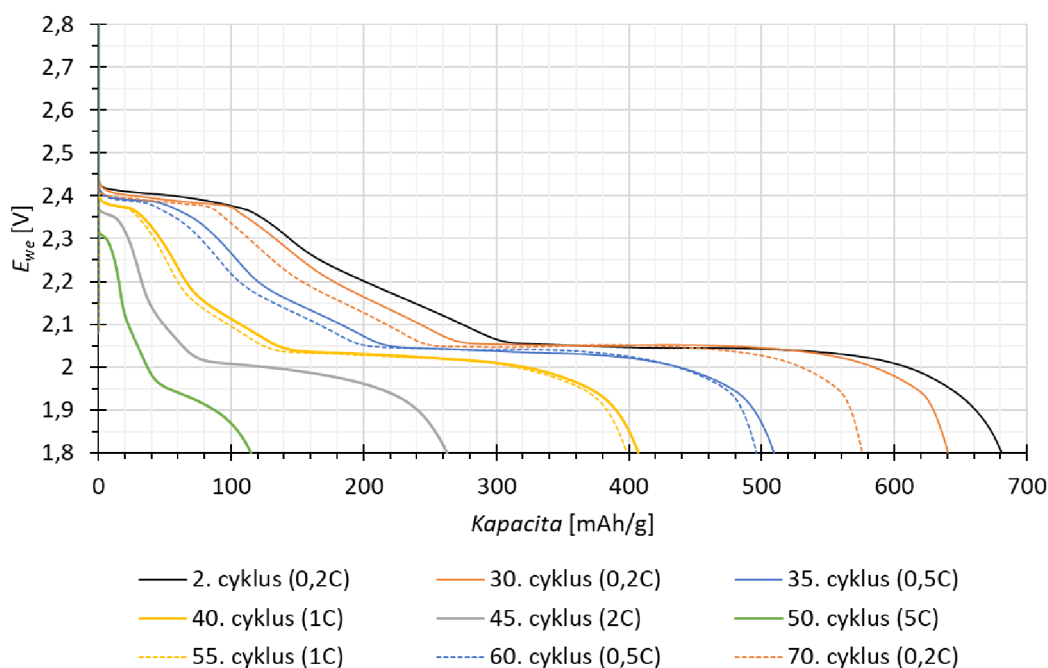
Obrázek 12.9 Voltamogram elektrody s IVS-LT-C 70:30 (1 mV/s)

Na obrázku 12.10 lze poté vidět průběhy a změny kapacit během cyklování při různých proudových zatíženích. Z vyhodnocování je opět vynechán vždy první cyklus z důvodů, který již byly vysvětleny. Z naměřených dat poté vyplývá, že počáteční kapacita článku byla 681 mA/g a během 29 cyklů klesla na 640 mAh/g při 0,2C, což znamená 6 % ztrátu původní kapacity. Konečná hodnota kapacity po provedeném cyklování byla 575 mAh/g při 0,2C, což znamená ztrátu 15 % původní kapacity.



Obrázek 12.10 Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-LT-C 70:30 při různých proudových zatíženích

Vybíjecí průběhy a změny jejich tvaru pro jednotlivá proudová zatížení jsou zobrazena na obrázku 12.11. Stejně jako v případě předchozí elektrody je možné pozorovat ty stejné vlastnosti, které jsou více či méně očekávané. Při zvyšujících se proudových zatížení klesá kapacita a naopak. Stejně tak při vyšších proudových zatíženích klesá napětí obou plat. Konkrétně z 2,40 V při 0,2C na 2,30 V při 5C v případě prvního plata. Napětí druhého plata se poté mění z 2,05 V při 0,2C na 1,93 V při 5C. V případě této elektrody lze již pozorovat mírně zvětšení druhého plata při 5C, které v případě předchozí elektrody ihned zanikalo. Dále lze pozorovat zkracování obou plat ať už v důsledku zvyšujícího se proudového zatížení, nebo poté zkracování především prvního plata v závislosti na počtu provedených cyklů. Detailnější popis kapacit a jejich ztrát je uvedený v tabulce 12.4.

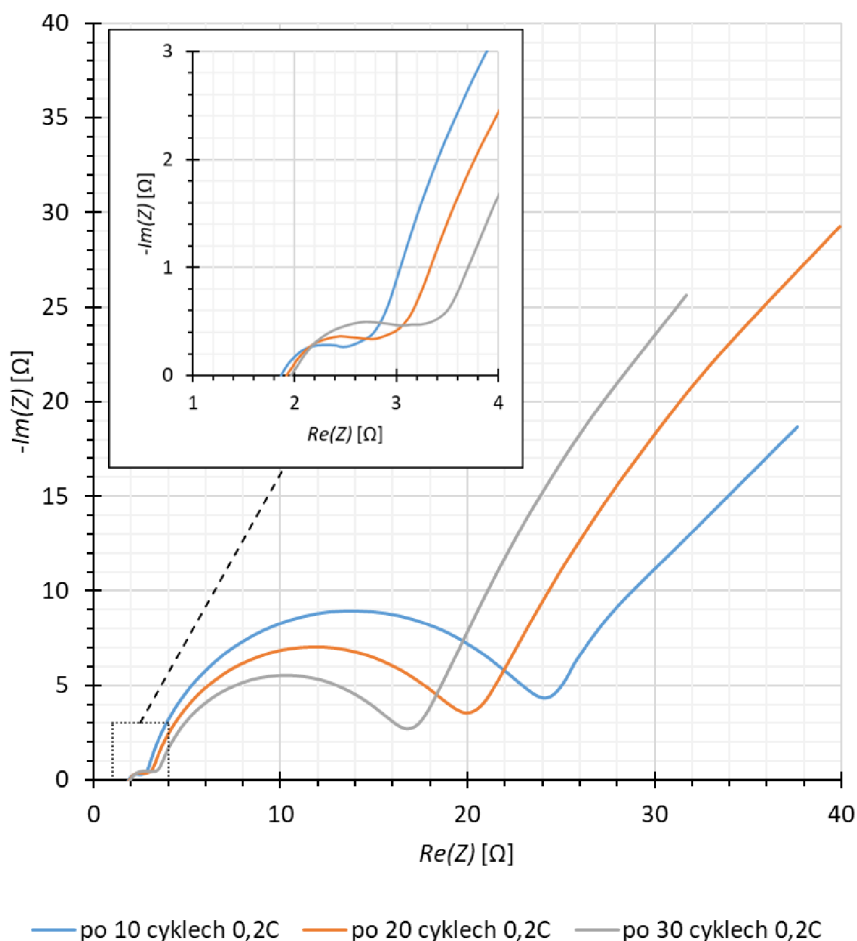


Obrázek 12.11 Vybíjecích průběhy jednotlivých proudových sad elektrody s IVS-LT-C 70:30

Tabulka 12.4 Hodnoty dosažených kapacit a jejich změny během jednotlivých sad měření pro elektrodu s IVS-LT-C 70:30

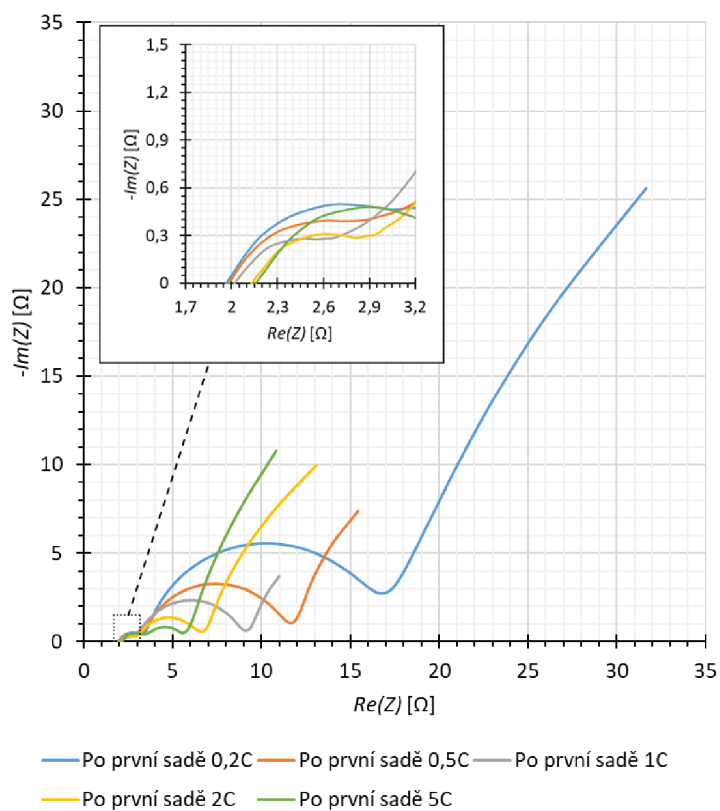
Sada [-]	Cyklus [-]	Kapacita [mAh/g]	Δ Kapacity [mAh/g]	Δ Kapacity [%]
první 0,2C	2.	680,74	vztažný cyklus	
	30.	640,31	-40,42	-5,94
první 0,5C	32.	510,95	-169,79	-24,94
	35.	509,22	-171,51	-25,20
první 1C	37.	405,74	-275,00	-40,40
	40.	407,00	-273,74	-40,21
první 2C	42.	270,45	-410,29	-60,27
	45.	262,87	-417,86	-61,38
první 5C	47.	119,73	-561,01	-82,41
	50.	115,02	-565,72	-83,10
druhá 1C	52.	399,21	-281,53	-41,36
	55.	398,23	-282,51	-41,50
druhá 0,5C	57.	498,56	-182,18	-26,76
	60.	495,99	-184,74	-27,14
druhá 0,2C	62.	579,17	-101,57	-14,92
	70.	575,46	-105,28	-15,47

Průběhy EIS měřené ze začátku mezi 30 cykly 0,2C vždy po 10 cyklech jsou na obrázku 12.12. z těch je patrné, že se vnitřní odpor článku postupně zvyšoval z hodnoty 1,87 Ω po 10 cyklech, 1,94 Ω po 20 cyklech a 1,99 Ω po 30 cyklech. Dále lze pozorovat zvětšující se poloměr první půlkružnice, a naopak zmenšující se poloměr druhé půlkružnice.

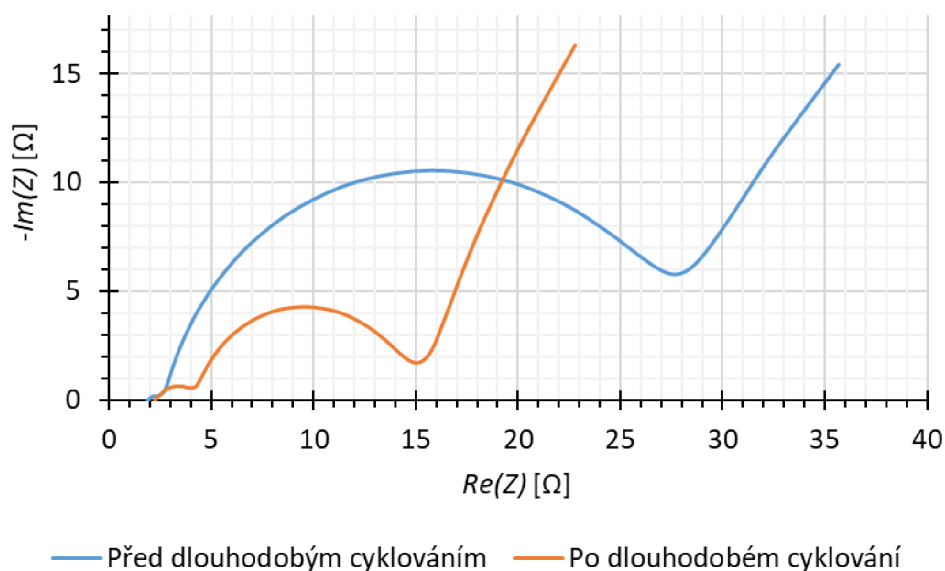


Obrázek 12.12 Průběhy EIS měřené po 10 cyklech první sady 0,2C elektrody s IVS-LT-C 70:30

Na obrázku 12.13 jsou poté průběhy EIS po jednotlivých prvních proudových sadách. Z naměřených dat je opět patrný vzrůstající vnitřní odpor společně s provedenými cykly a vyšším proudovým zatížením. Jeho maximální hodnota při 5C byla 2,16 Ω . Obecně lze znovu prohlásit, že poloměr druhé půlkružnice se vždy zmenšoval, avšak v chování poloměru první půlkružnice lze těžko najít nějaké pravidlo. Při omezení popisu na křivky EIS od 1C a výše lze ale opět prohlásit, že se poloměr první kružnice postupně zvětšuje. Na obrázku 12.14 je poté porovnání EIS průběhů před a po dlouhodobém cyklování. Mimo patrný nárůst vnitřního odporu lze pozorovat zvětšení poloměru první půlkružnice, a naopak zmenšení druhé půlkružnice.



Obrázek 12.13 Průběhy EIS měřené po jednotlivých prvních proudových sadách elektrody s IVS-LT-C 70:30

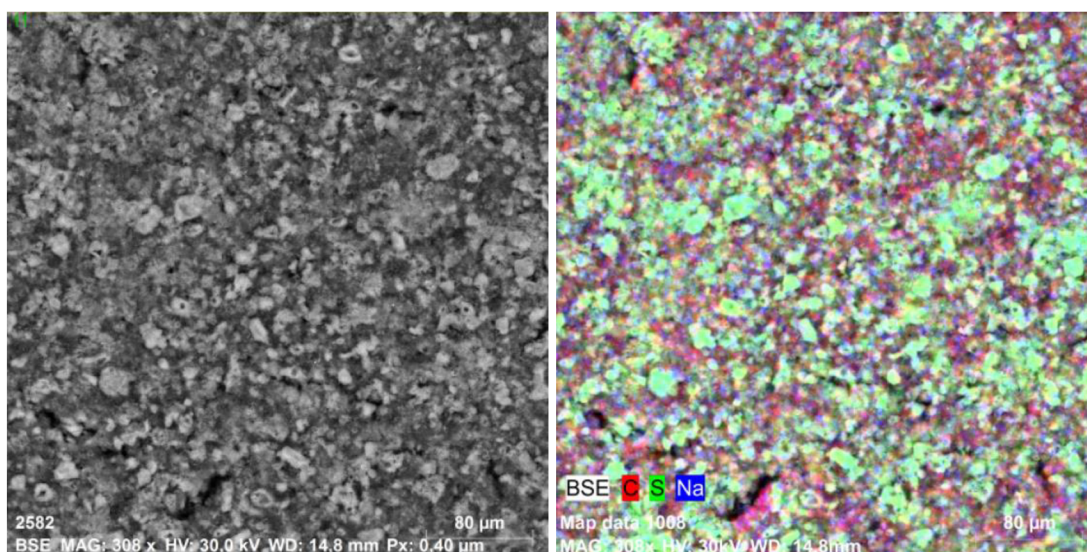


Obrázek 12.14 Průběhy EIS před a po dlouhodobém cyklování elektrody s IVS-LT-C 70:30

12.3 IVS-HT-C 70:30

Další zkoumaná elektroda obsahovala již jiný typ IVS, než byl prezentován v předchozích kapitolách. Jednalo se IVS-HT-C 70:30, která byla vybrána jakožto zástupce své kategorie s nejvyšším obsahem síry. Elektrody s vyšším obsahem DIBu již zkoumány nebyly, jelikož z předchozích prací víme, že tyto elektrody trpí poměrně rychlou ztrátou kapacity pravděpodobně z důvodu, že při vyšším obsahu DIBu v IVS roste také její rozpustnost. Detailnější informace o rozpustnosti IVS v závislosti na poměru vstupních prekurzorů se lze dozvědět z předchozí bakalářské práce [12]. Celková hmotnost zkoumané elektrody byla 0,0253 g a hmotnost elektroaktivního materiálu (síry) v ní byla 4,176 mg za předpokladu teoretických poměrů složek v pastě, který byl stejný jako v předchozích experimentech, tedy 60:30:10 hm. % IVS:SuperP:CMC.

Na obrázku 12.15 jsou poté snímky povrchu elektrody s EDS analýzou a metodou mapování jsou na ní zobrazené prvky C, S a Na. Oproti ostatním prezentovaným elektrodám lze pozorovat vyšší množství větších kousků IVS, ale celkově lze prohlásit, že homogenizace proběhla poměrně úspěšně. Dále lze pozorovat různé trhliny na povrchu elektrody. Největší trhлина na prezentovaném snímku má délku přibližně 35 μm .



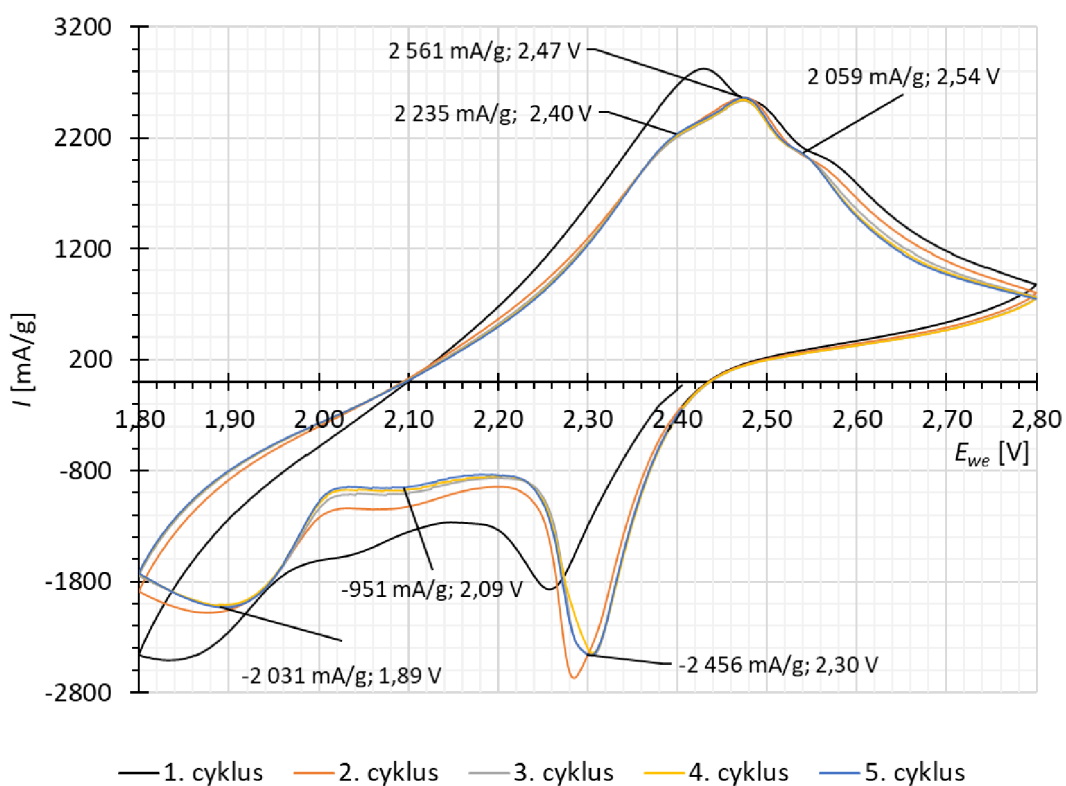
Obrázek 12.15 Zobrazení povrchu elektrody s IVS-HT-C 70:30 a rozložení prvků S, C a Na pomocí techniky mapování.

V tabulce 12.5 jsou poté výsledky kvantitativní prvkové analýzy. Hmotnostní zastoupení uhlíku bylo tentokrát 66,5 hm. % s chybou 27,2 hm. %. Zastoupení síry bylo 26,7 hm. % s chybou 3,3 hm. % a nakonec sodík se zastoupením 0,6 hm. % a chybou 0,2 hm. %. Zbytek zastoupení patřil opět kyslíku pravděpodobně z důvodu nedosušení elektrod ve vakuu.

Tabulka 12.5 Prvková kvantitativní analýza elektrody s IVS-HT-C 70:30

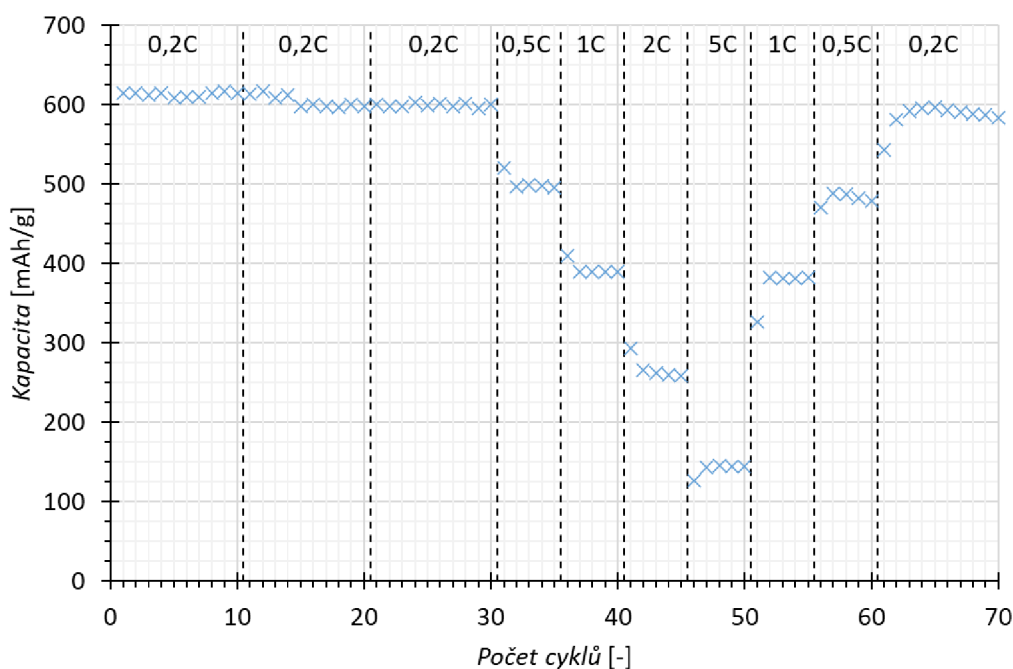
Prvek [-]	Hmotnostní zastoupení [hm. %]	Chyba Sigma 3 [hm. %]
Uhlík	66,5	27,2
Síra	26,7	3,3
Sodík	0,6	0,2
Kyslík	6,2	3,5

Na obrázku 12.16 se nachází průběhy z cyklické voltametrie. Z nich je opět patrný značný rozdíl tvaru prvního cyklu a postupné ustálení, které nastalo přibližně během třetího cyklu. Ve vybíjecí části pátého cyklu poté lze pozorovat tři píky. Nejvýraznější z nich má hodnotu $-2\,456\text{ mA/g}$ při $2,30\text{ V}$, druhý pík má poté hodnotu -951 mA/g při napětí $2,09\text{ V}$ a poslední pík má hodnotu $-2\,031\text{ mA/g}$ při $1,89\text{ V}$. V nabíjecí části se poté nachází jeden výrazný pík s hodnotou $2\,561\text{ mA/g}$ při $2,47\text{ V}$ a dva téměř nepatrné píky. První z nich s hodnotou $2\,235\text{ mA/g}$ při $2,40\text{ V}$ a druhá s hodnotou $2\,059\text{ mA/g}$ při napětí $2,54\text{ V}$. I přes relativní ustálení cyklů lze pozorovat mírné změny, které mohou značit nepatrnou, avšak postupnou ztrátu kapacity.



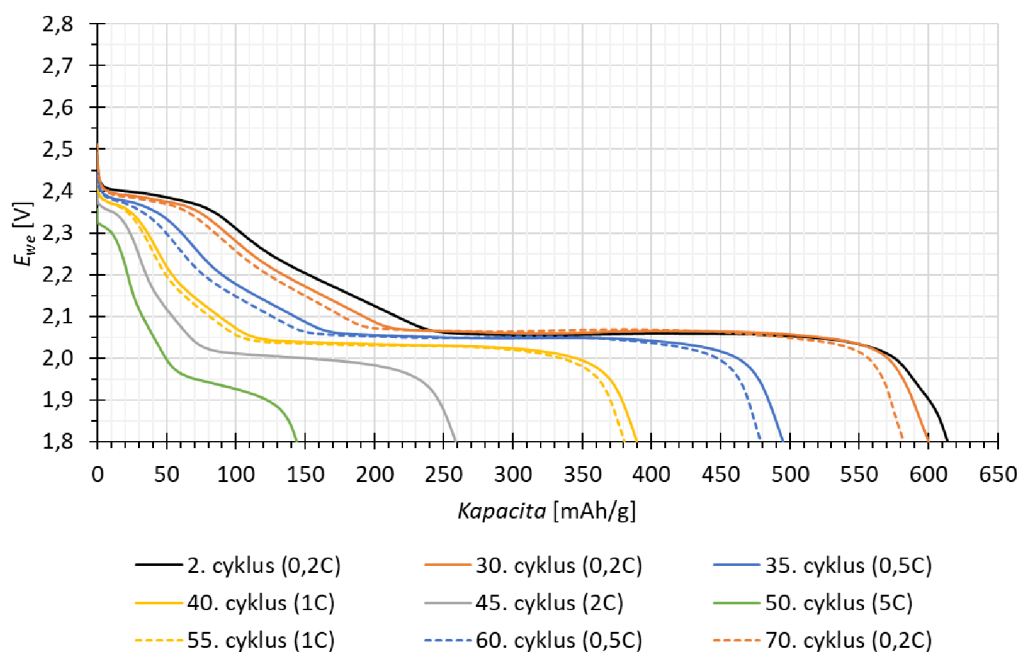
Obrázek 12.16 Voltamogram elektrody s IVS-HT-C 70:30 (1 mV/s)

Průběh dlouhodobého cyklování je na obrázku 12.17. Počáteční kapacita článku byla v případě tohoto článku 614 mAh/g při 0,2C. Po dalších 29 cyklech 0,2C klesla kapacita na hodnotu 600 mAh/g, což znamená 2 % ztrátu kapacity. Konečná kapacita po provedení obvyklého měření s různě nastaveným proudovým zatížením byla 583 mAh/g a celková ztráta kapacity byla tedy 5 %. Na základě výsledků lze také tvrdit, že během prvních 30 cyklů 0,2C byl článek velmi stabilní a kapacitu ztrácel velmi pomalu. Po provedení cyklování, zejména při vyšších proudových zatíženích lze v posledních 15 cyklech pozorovat postupné snižování kapacity s vyšší strmostí, než tomu bylo na začátku.



Obrázek 12.17 Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-HT-C 70:30 při různých proudových zatíženích

Jednotlivé průběhy vybíjecích křivek jsou poté zobrazeny na obrázku 12.18. Z křivek je opět patrná postupná ztráta kapacity. Na základě křivek z proudových sad 0,2C a 0,5C lze tuto ztrátu kapacity připsat prvnímu platu, které se v průběhu cyklování zkrátilo. Taktéž lze pozorovat mírné zkrácení druhého plata. Při zvyšujících proudcích se obě plata zkracují taky, ale tentokrát žádné téměř nezaniká, a i když při 5C je první plato velmi krátké a druhé nemá obvyklý průběh, ale je v čase stále klesající. Napětí prvního plata se pohybovalo v rozmezí od 2,38 V při 0,2C do 2,32 V při 5C. Napětí druhého plata se měnilo od 2,07 V při 0,2C do 1,93 V při 5C. Detailnější popis kapacit a jejich změn v průběhu cyklování je možné vidět v tabulce 12.6.

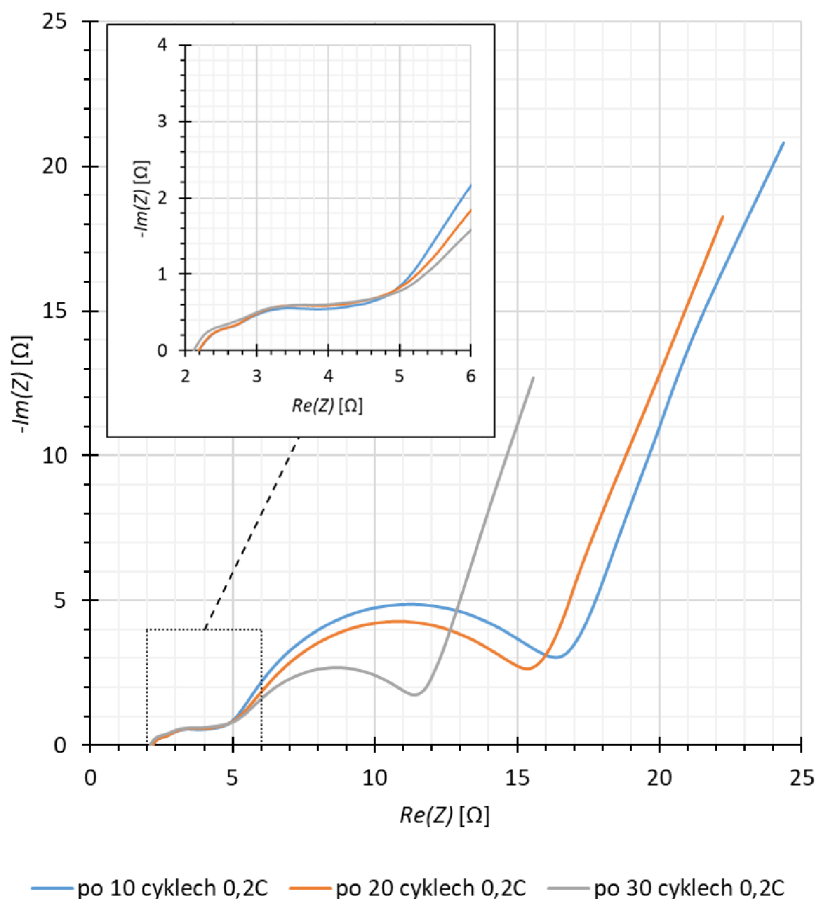


Obrázek 12.18 Vybíjecích průběhy jednotlivých proudových sad elektrody s IVS-HT-C 60:40

Tabulka 12.6 Hodnoty dosažených kapacit a jejich změny během jednotlivých sad měření pro elektrodu s IVS-HT-C 70:30

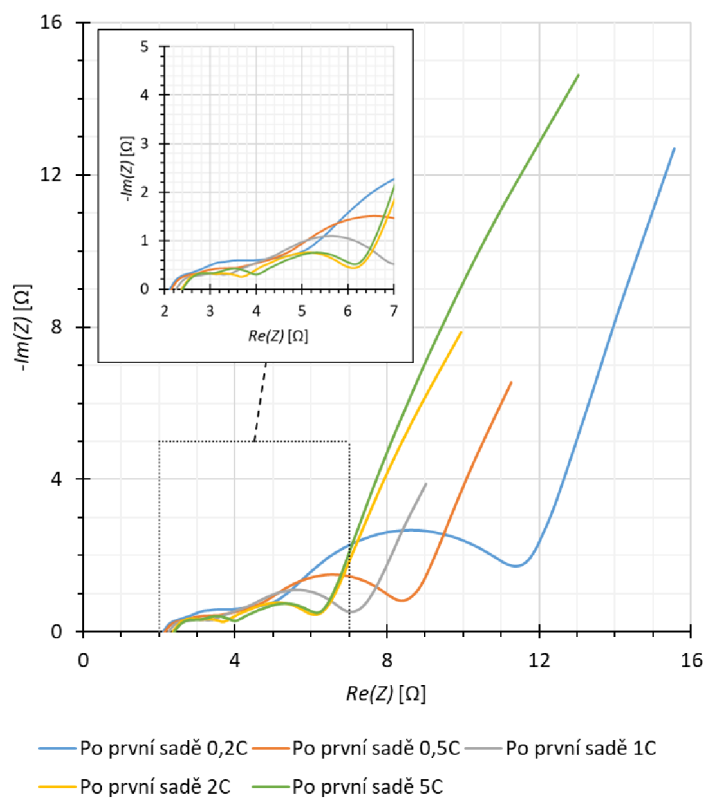
Sada [-]	Cyklus [-]	Kapacita [mAh/g]	Δ Kapacity [mAh/g]	Δ Kapacity [%]
první 0,2C	2.	613,84	vztažný cyklus	
	30.	600,15	-13,70	-2,23
první 0,5C	32.	496,85	-117,00	-19,06
	35.	495,04	-118,80	-19,35
první 1C	37.	389,29	-224,55	-36,58
	40.	389,43	-224,41	-36,56
první 2C	42.	265,27	-348,57	-56,79
	45.	258,68	-355,16	-57,86
první 5C	47.	142,74	-471,11	-76,75
	50.	143,82	-470,02	-76,57
druhá 1C	52.	381,81	-232,03	-37,80
	55.	382,15	-231,69	-37,74
druhá 0,5C	57.	488,28	-125,56	-20,46
	60.	478,94	-134,90	-21,98
druhá 0,2C	62.	580,39	-33,46	-5,45
	70.	583,41	-30,43	-4,96

Na obrázku 12.19 jsou poté zobrazeny EIS průběhy měřené během prvních 30 cyklů vždy po 10 cyklech. V detailu průběhů lze vidět, že první půlkružnice se ve skutečnosti skládá ze dvou menších již od začátku měření. Zatímco průběh těchto dvou kružnic je v průběhu 30 cyklů téměř neměnný, tak poloměr třetí kružnice se zmenšuje v zavislosti na zvyšujícím se počtu provedených cyklů. Vnitřní odpor akumulátoru byl po 10 cyklech byl 2,19 Ω a v průběhu dalších 20 cyklů klesl na hodnotu 2,12 Ω .

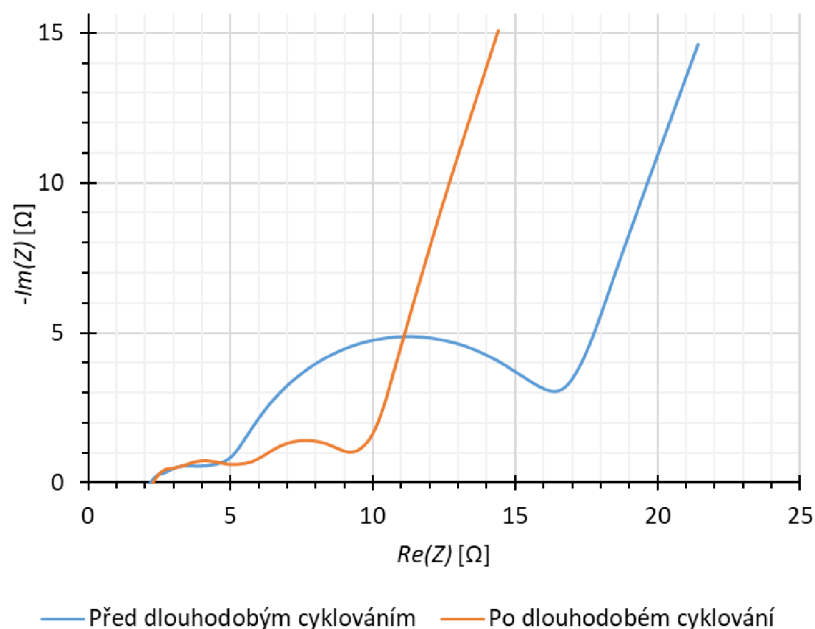


Obrázek 12.19 Průběhy EIS měřené po 10 cyklech první sady 0,2C elektrody s IVS-HT-C 70:30

Na obrázku 12.20 jsou poté průběhy EIS po jednotlivých prvních proudových sadách. Z naměřených dat je opět patrný vzrůstající vnitřní odpor společně s provedenými cykly a vyšším proudovým zatížením. Jeho maximální hodnota při 5C byla 2,41 Ω . Když budeme pro zpřehlednění popisu považovat první a druhou kružnici, jako jednu, tak se její poloměr se zvyšující proudovým zatížením a provedenými cykly zmenšoval od 0,2C do 1C, poté se zvětšoval. Poloměr největší půlkružnice se naopak v průběhu měření zmenšoval. Na obrázku 12.21 je poté porovnání EIS křivek před a po cyklování. Z nich je patrné, že poloměry prvních dvou půlkružnic se zvětšily, a naopak poloměr poslední půlkružnice se zmenšil. Vnitřní odpor poté mírně vzrostl z hodnoty 2,18 Ω na 2,29 Ω .



Obrázek 12.20 Průběhy EIS měřené po jednotlivých prvních proudových sadách elektrody s IVS-HT-C 70:30

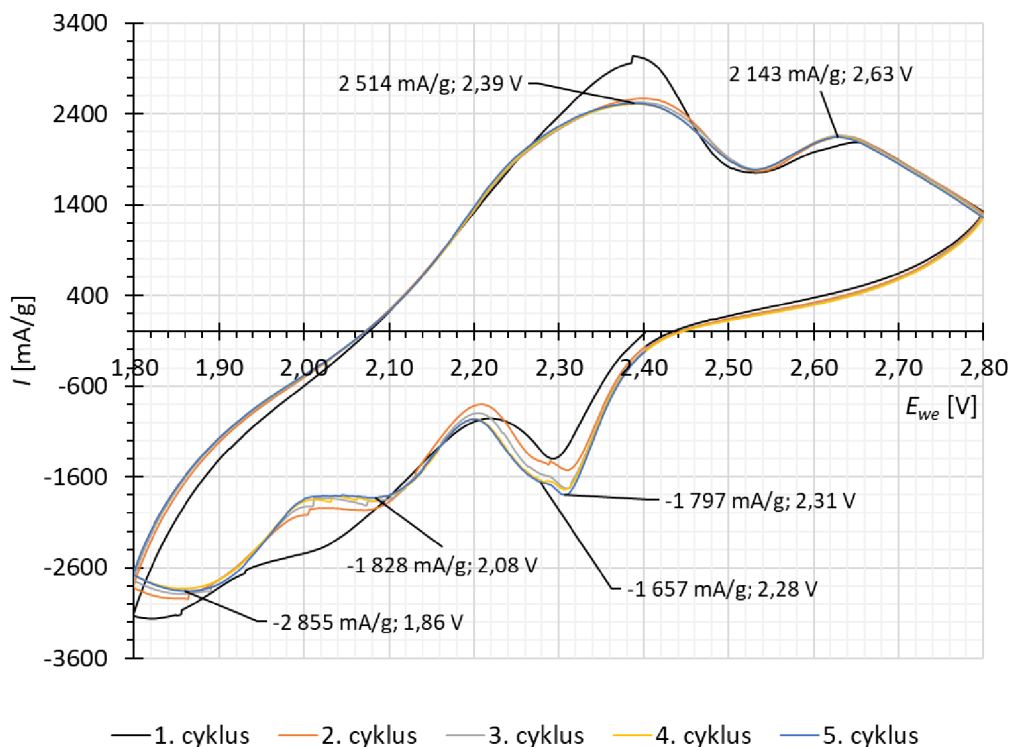


Obrázek 12.21 Průběhy EIS před a po dlouhodobém cyklování elektrody s IVS-HT-C 70:30

12.4 IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5

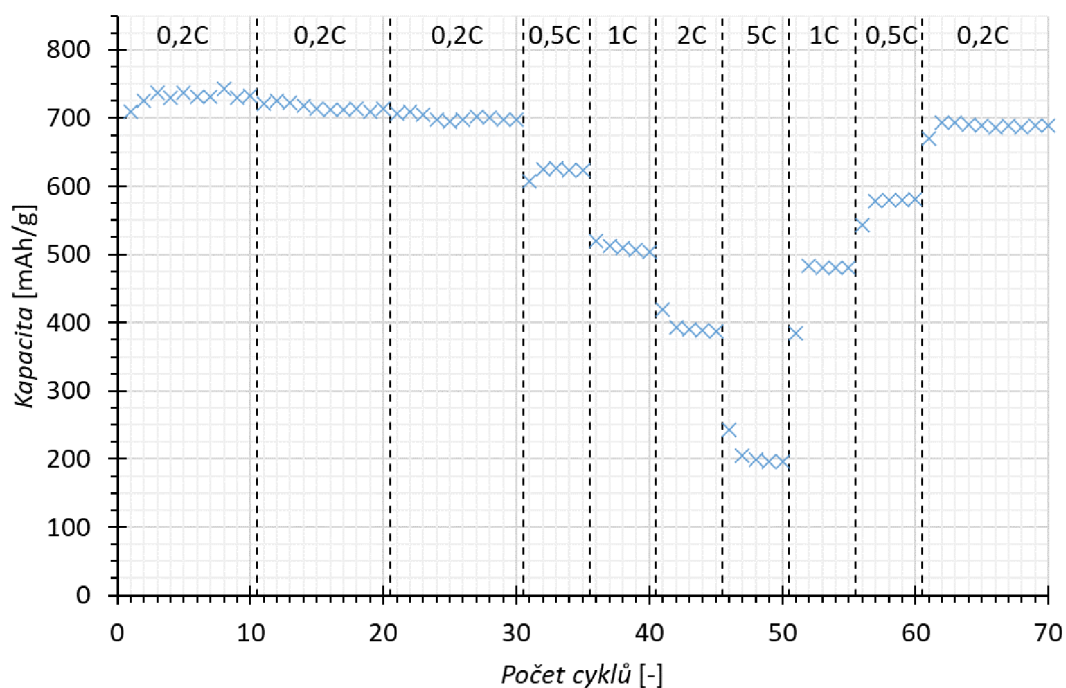
Poslední prezentovaný Li-S článek obsahoval elektrodu s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5. Ta byla nakonec vybrána a prezentována i přesto, že obsahovala malé množství elementární síry. K tomuto kroku nás opět vedl fakt, že IVS-SFG6-LT-C 60:40; 95:5 ztrácela při měření velmi rychle svoji kapacitu a článek s ní přestal fungovat během 20 cyklů 0,2C, což bývá u vzorků IVS s obsahem DIBu 40 hm. % a více pravidlem. Celková hmotnost elektrody byla 0,0225 g a obsah elektroaktivního materiálu (síry) byl 3,511 mg. Na této elektrodě bohužel nebyla provedena EDS analýza z důvodu opravy elektronového mikroskopu v době jejího měření.

Na obrázku 12.22 se tedy rovnou nachází výsledky z cyklické voltametrie. Tentokrát lze pozorovat relativně stabilní průběhy již od druhého cyklu. V posledním, pátém, cyklu je poté pozorovat čtyři vybíjecí píky. První výrazný z nich má hodnotu -1797 mA/g při 2,31 V a během měření se jeho hodnota zvyšovala, druhý téměř nezřetelný má hodnotu -1 657 mA/g při 2,28 V, třetí taktéž málo výrazný pík s hodnotou -1 828 mA/g při 2,08 V, poslední výrazný vybíjecí pík má hodnotu -2 855 mA/g při 1,86 V. Během nabíjení poté lze pozorovat dva výrazné píky, které byly od druhého cyklu stálé. Jedná je o pík s hodnotou 2 514 mA/g při 2,39 V a pík s hodnotou 2 143 mA/g při 2,63 V.



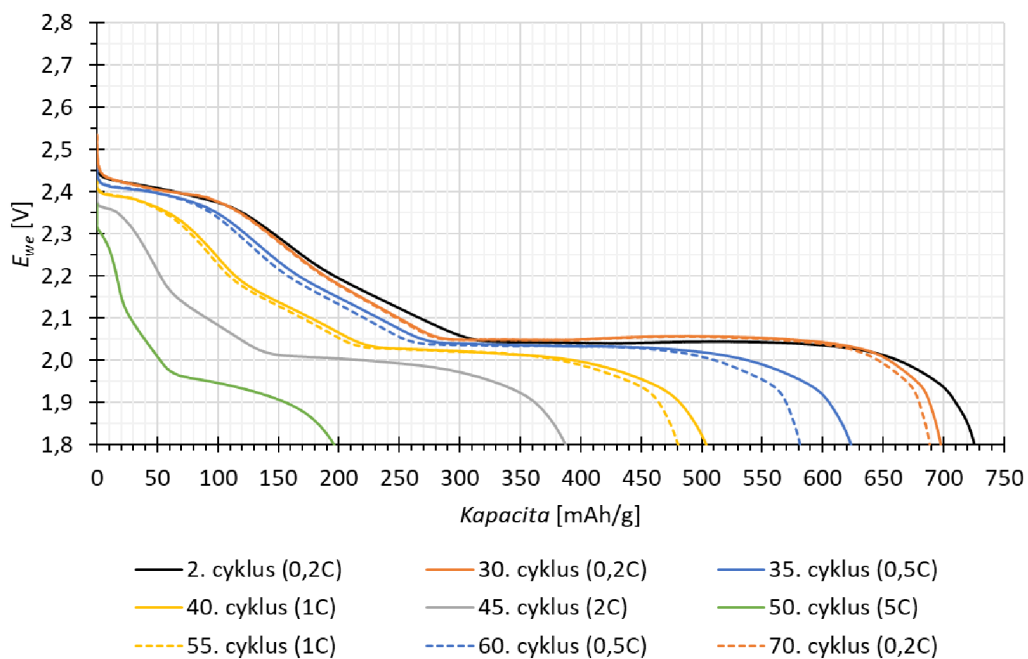
Obrázek 12.22 Voltamogram elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5 (1 mV/s)

Výsledky galvanostatického cyklování lze poté vidět na obrázku 12.23. V průběhu prvních přibližně pěti cyklů je možné pozorovat mírný nárůst kapacity, způsobený pravděpodobně formováním elektrodového materiálu. Poté však následoval postupný pokles kapacity. Počáteční kapacita (2. cyklu) byla 725 mAh/g při 0,2C a po provedeném cyklování při různých proudových zatíženích klesla na 689 mAh/g při 0,2C, což představuje ztrátu kapacity 5 %.



Obrázek 12.23 Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5 při různých proudových zatíženích

Na obrázku 12.24 jsou poté zobrazeny průběhy vybíjecích křivek při různých proudových zatíženích. Stejně jako v případě předchozích elektrod je možné sledovat ty stejné vlastnosti, které jsou více či méně očekávané. Při zvyšujících se proudových zatíženích klesá kapacita a naopak. Z křivek je opět patrná postupná ztráta kapacity v průběhu cyklování, tentokrát však především vlivem zkracování druhého plata, jelikož první první plato svoji velikost téměř neměnilo. Napětí prvního plata se pohybovalo od 2,40 V při 0,2C po 2,36 V při 2C (při 5C první plato téměř zaniklo). Napětí druhého plata poté kleslo z 2,05 V při 0,2C na 1,93 V při 5C. Detailnější popis kapacit a jejich změn v průběhu cyklování je možné vidět v tabulce 12.7.

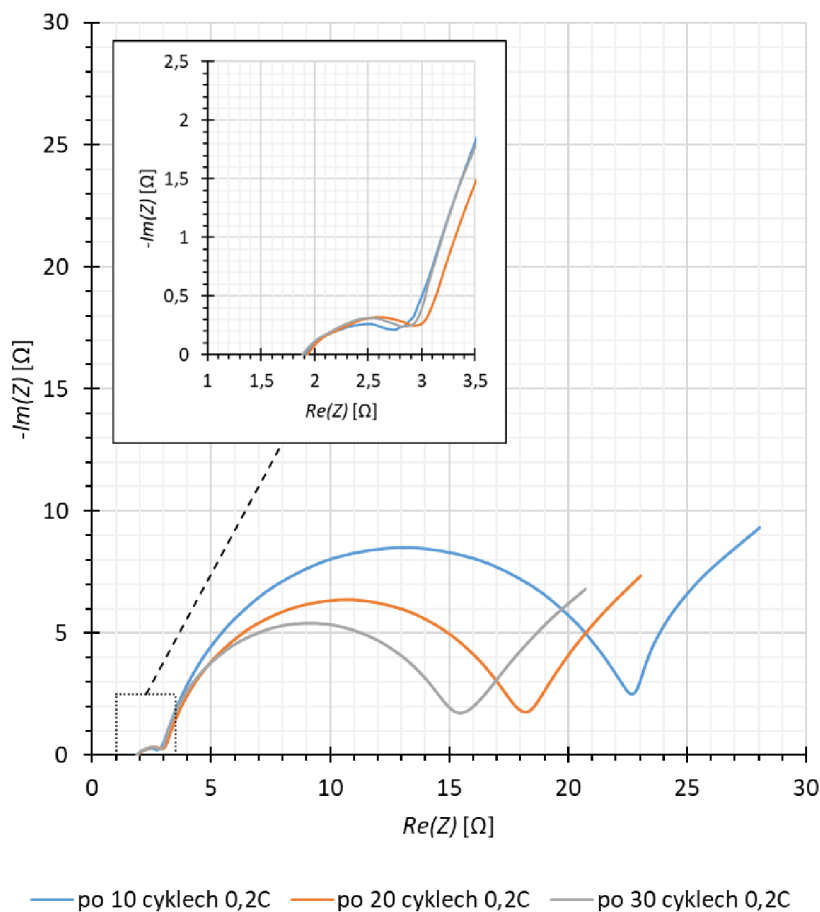


Obrázek 12.24 Vybíjecích průběhy jednotlivých proudových sad elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5

Tabulka 12.7 Hodnoty dosažených kapacit a jejich změny během jednotlivých sad měření pro elektrodu s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5

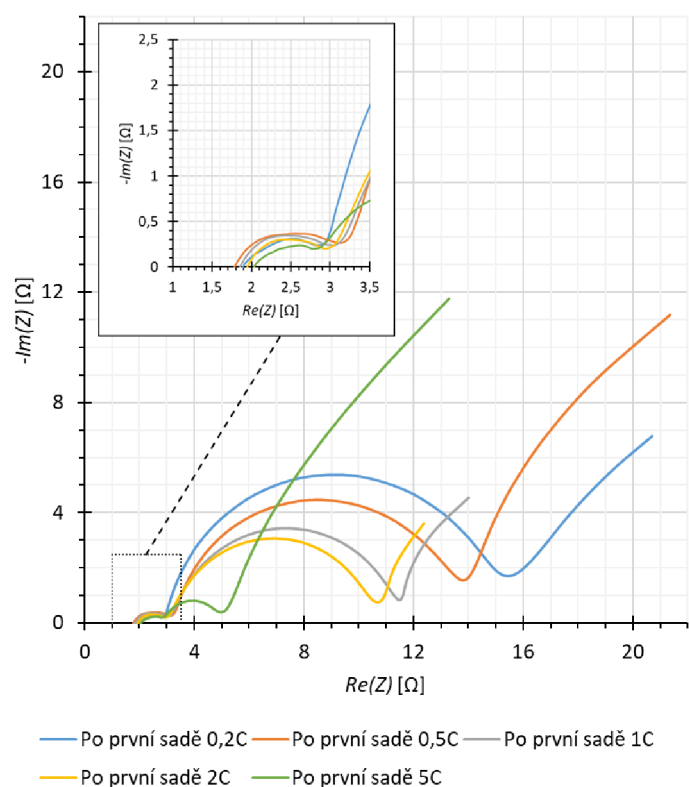
Sada [-]	Cyklus [-]	Kapacita [mAh/g]	Δ Kapacity [mAh/g]	Δ Kapacity [%]
první 0,2C	2.	725,43	vztažný cyklus	
	30.	697,12	-28,31	-3,90
první 0,5C	32.	624,43	-101,00	-13,92
	35.	623,52	-101,91	-14,05
první 1C	37.	512,27	-213,16	-29,38
	40.	503,79	-221,64	-30,55
první 2C	42.	392,46	-332,97	-45,90
	45.	387,49	-337,94	-46,58
první 5C	47.	204,27	-521,16	-71,84
	50.	196,19	-529,24	-72,96
druhá 1C	52.	483,38	-242,05	-33,37
	55.	480,50	-244,93	-33,76
druhá 0,5C	57.	577,60	-147,83	-20,38
	60.	581,42	-144,01	-19,85
druhá 0,2C	62.	693,73	-31,70	-4,37
	70.	688,64	-36,79	-5,07

Průběhy EIS během po prvních 10, 20 a 30 cyklech jsou na obrázku 12.25. Z nich je patrný stejný trend, jako u předchozích měření. Průměr první půlkružnice se pomalu zvětšuje, a naopak poloměr druhé se postupně zmenšuje. Při detailnějším pohledu lze také vidět, že první půlkružnice není úplně dokonalá a nejspíš se skládá z dvou menších půlkružnic, avšak pro zjednodušení jsme nadále tyto dvě půlkružnice považovali za jednu. Vnitřní odpor článku po 10 cyklech byl 1,91 Ω a po 30 cyklech mírně vzrostl na hodnotu 1,93 Ω .

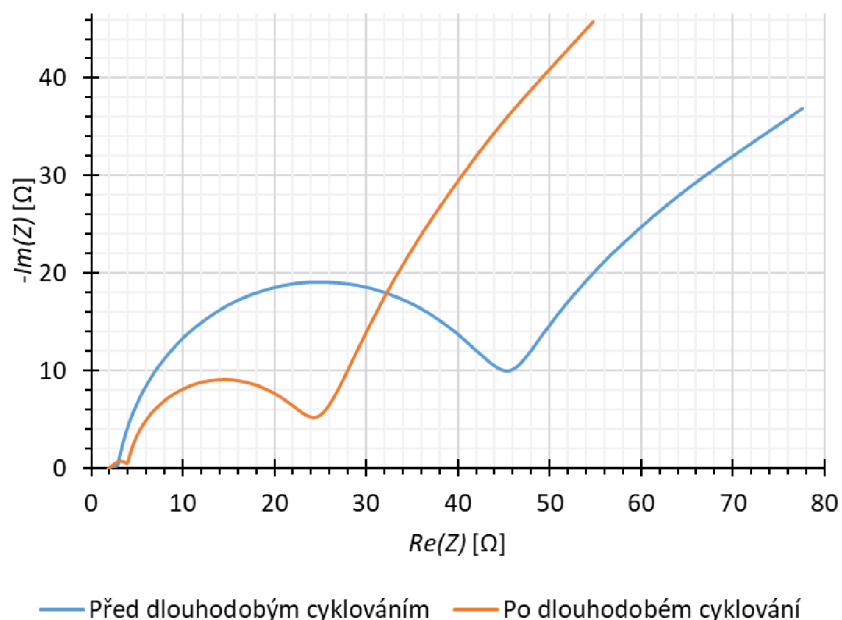


Obrázek 12.25 Průběhy EIS měřené po 10 cyklech první sady 0,2C elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5

Na obrázku 12.26 lze poté pozorovat průběhy EIS po jednotlivých prvních proudových sadách. Poloměr druhé půlkružnice sleduje stanovený trend a postupně se zmenšuje, avšak poloměr první kružnice se zvětšuje pouze do proudového zatížení 0,5C a poté se postupně snižuje. Průběh EIS při 5C má tak poloměr obou půlkružnic nejmenší. Vnitřní odpor článku se však postupně zvyšoval a jeho maximální hodnota 2,04 Ω nastala při 5C. Na obrázku 12.27 se nachází porovnání EIS průběhů před a po cyklování. Vnitřní odpor článku po cyklování tak nakonec dosáhl hodnoty 1,92 Ω . Poloměr první půlkružnice se zvětšil, a naopak poloměr druhé půlkružnice se zmenšil.



Obrázek 12.26 Průběhy EIS měřené po jednotlivých prvních proudových sadách elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5



Obrázek 12.27 Průběhy EIS před a po dlouhodobém cyklování elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5

12.5 Porovnání dosažených výsledků

V předchozích kapitolách byly prezentovány výsledky jednotlivých elektrod, které obsahovaly různé typy IVS s různým poměrem vstupních prekurzorů. V téhle kapitole se zaměříme na porovnání dosažených výsledků a pokud to bude možné tak objasnění některých jevů a jejich zavislosti na poměru vstupních prekurzorů.

Základní vlastností každé elektrody je její hmotnost, potažmo hmotnost elektroaktivního materiálu v ní. V tabulce 12.8 se nachází přehled hmotností jednotlivých elektrod společně s teoretickým množstvím elektroaktivního materiálu v nich, který byl vypočten na základě teoretických poměrů použitých při syntéze IVS a výrobě elektrodové pasty. Z celkových hmotností elektrod je patrné, že se podařilo držet v úzkém intervalu rozdílu hmotností, avšak společně s vlivem poměru vstupních prekurzorů nemá hmotnost elektroaktivního materiálu v elektrodě jasně daný trend klesání či stoupání v závislosti právě na poměru vstupních prekurzorů. Hmotnost elektroaktivního materiálu se tak pohybovala v rozmezí od 3,511 mg až do 4,176 mg.

Tabulka 12.8 Porovnání hmotností vyrobených elektrod

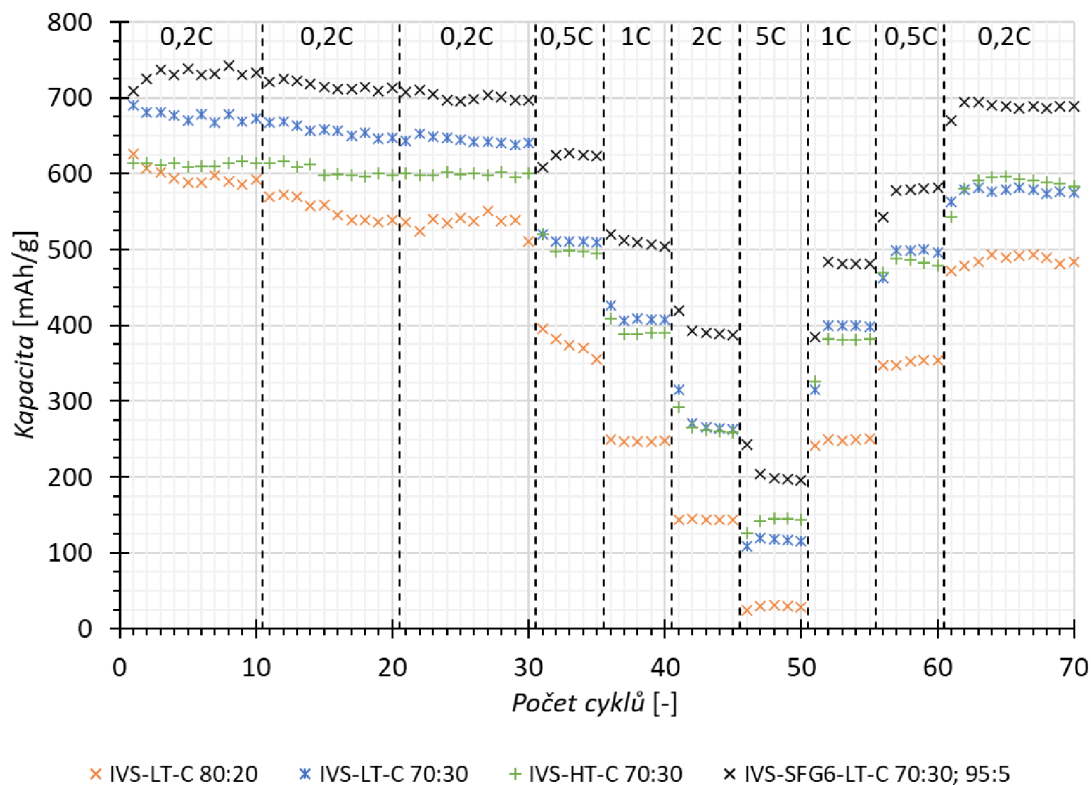
Elektroda [-]	Celková hmotnost [g]	Hmotnost Al disku [g]	Hmotnost síry [mg]
IVS-LT-C 80:20	0,0214	0,0136	3,744
IVS-LT-C 70:30	0,0227		3,822
IVS-HT-C 70:30	0,0253		4,176
IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5	0,0225		3,511

Odpověď na otázku, co je příčinou výše popsaných rozdílů je jednoduchá. Při výrobě elektrod došlo k chybě a nepřesnostem buď během vážení, nebo pasta nebyla dostatečně homogenizována, nebo se lišila konečná tloušťka nanosené elektrodové pasty na proudovém kolektoru a další. Homogenizaci, potažmo skutečný poměr jednotlivých složek pasty v elektrodě lze ověřit např. pomocí EDS prvkové analýzy a z toho důvodu se v tabulce 12.9 nachází porovnání EDS analýz jednotlivých elektrod. Velká chyba měření Sigma 3 velmi omezuje využití této metody pro vysvětlení relativně drobných hmotnostních nuancí. Lze však pozorovat zásadní rozdíl mezi poměry elektrod s IVS-LT-C, kdy hmotnostní zastoupení síry bylo 23,2 hm. % a 21,9 hm. % a mezi IVS-HT-C kdy bylo hmotnostní zastoupení síry 26,7 hm. %. Tento rozdíl by dokázal částečně vysvětlit, proč je celková hmotnost této elektrody větší, než u elektrody s IVS-LT-C se stejným poměrem vstupních prekurzorů. Tato chyba byla pravděpodobně zapříčiněna tím, že během mletí nedošlo díky elasticitě IVS-HT-C k rovnoměrnému rozmělnění a rovnoměrné homogenizaci v celém objemu elektrodové pasty. Toto zjištění podporuje naše domněnky, že práce s IVS-HT-C je mnohem složitější a potřebuje vlastní optimalizovaný postup pro výrobu elektrod s tímto typem IVS.

Tabulka 12.9 Porovnání EDS prvkových analýz zkoumaných elektrod

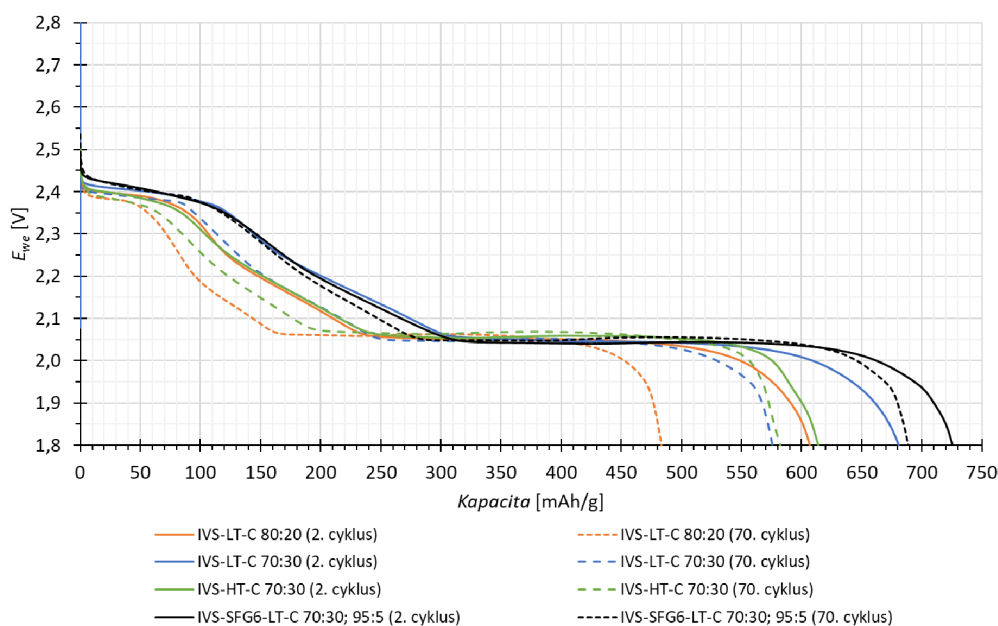
Elektroda [-]	Hmotnostní zastoupení [hm. %]			Chyba Sigma 3 [hm. %]		
	Uhlík	Síra	Sodík	Uhlík	Síra	Sodík
IVS-LT-C 80:20	70,2	23,2	0,6	30,9	3,2	0,2
IVS-LT-C 70:30	70,8	21,9	0,6	24,8	2,5	0,2
IVS-HT-C 70:30	66,5	26,7	0,6	27,2	3,3	0,2
IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5	-	-	-	-	-	-

Následuje však daleko mnohem zajímavější část porovnání za účelem zjištění, která elektroda, či spíše který typ IVS byl nejlepší z pohledu kapacity nebo životnosti. Na obrázku 12.28 se tak nachází porovnání galvanostatického cyklování zkoumaných elektrod. Nejhuře z měření vyšla elektroda s IVS-LT-C 80:20, jejíž počáteční kapacita byla téměř nejmenší (607 mAh/g), a navíc velmi strmě klesala během prvních 30 cyklů 0,2C a během následujících 5 cyklů 0,5C. Poté se hodnoty kapacity ustálily. Tato elektroda také měla nejhorší výsledky při cyklování proudovým zatížením 5C kdy její kapacita klesla na hodnotu 30 mAh/g. Konečná kapacita byla 483 mAh/g, což představuje největší ztrátu kapacity 20 %. Stejný typ IVS s jiným poměrem vstupních prekurzorů, konkrétně IVS-LT-C 70:30 měla naopak druhou nejvyšší počáteční kapacitu (680 mAh/g), její kapacita klesala podstatně pomaleji a ustálila se po prvních 30 cyklech 0,2C. Během 5C dosáhla druhého nejhoršího výsledku s hodnotou kapacity 115 mAh/g. Konečná kapacity byla 575 mAh/g, což představuje ztrátu kapacity 15 %. Lze tedy konstatovat, že tento typ IVS špatně zvládá vysoké proudové zatížení. Důležitější je však zjištění, že vyšší obsah síry v IVS neznamena nutně lepší elektrochemické vlastnosti a není tak potřeba dále věnovat značnou pozornost zvyšování obsahu síry v IVS. Toto tvrzení také podporuje měření elektrody s IVS-HT-C 70:30, která ze skutečně amorfních vzorků vyšla nejlépe. Její počáteční kapacita byla 614 mAh/g a byla relativně stabilní už během prvních 30 cyklů 0,2C. Při proudovém zatížení měla kapacitu 144 mAh/g, což je téměř 5x více než u elektrody s IVS-LT-C 80:20. Konečná kapacita byla 583 mAh/g, což znamená ztrátu kapacity pouhých 5 %. Na druhou stranu je ale vidět postupná ztráta kapacity v posledních 10 cyklech. Poslední elektroda s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5 dosáhla nejvyšší počáteční kapacity a to 725 mAh/g. Kapacita poté mírně vzrostla, ale poté kolem 10. cyklu zašla zase klesat a to strměji, než v případě elektrody s IVS-HT-C 70:30. Tato elektroda dosáhla také nejvyšší kapacity při proudovém zatížení 5C, konkrétně 196 mAh/g. Konečná kapacita byla poté 689 mAh/g, což celkově znamená ztrátu kapacity 5 %. Ztráta kapacity je tedy stejná při vyjádření v %, jako u elektrody s IVS-HT-C 70:30 u které ale nedošlo k počátečnímu růstu kapacity. Vzhledem k tomuto faktu a potvrzení amorfni struktury bez reziduí krystalické síry lze tedy prohlásit, že co se týče životnosti, je typ IVS-HT-C s poměrem vstupních prekurzorů 70:30 nejlepší.



Obrázek 12.28 Porovnání výsledků galvanostatického cyklování elektrod s různým typem IVS v Li-S

Na obrázku 12.29 jsou poté zobrazeny průběhy druhého a posledního vybíjecího cyklu každé elektrody. Na nich je možné znovu pozorovat ztrátu kapacity. V případě elektrody s IVS-LT-C 80:20 se ztráta kapacity projevila na délce prvního i druhého plata. Podobný trend platí i pro elektrodu s IVS-LT-C 70:30, ale její první plato se zkrátilo podstatně méně a ztrátu kapacity lze tentokrát připsat spíše zkrácení druhého plata. V případě IVS-HT-C 70:30 lze pozorovat zkrácení především prvního plata, avšak na druhém platu se projevila jen minimálně. U elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5 naopak zkracování prvního plata nelze téměř pozorovat a veškerá ztráta kapacity pak náleží zkracování druhého plata. Co lze s jistotou prohlásit je, že všechny zmíněné ztráty kapacity jsou způsobené ztrátou elektroaktivního materiálu, který se buď nalepí na lithiovou anodu, nebo který zůstane v elektrolytu díky neúplné zpětné konverzi polysulfidů. Za zmínku také stojí zmínit, že napětí druhého plata bylo pro všechny elektrody přibližně stejné a jeho hodnota 2,05 V se lišila jen minimálně. V případě prvního plata lze však pozorovat výraznější rozdíly. Nejvyšší napětí dosahovalo plato elektrody s IVS-SFG6-LT-C 70:30; 95:5 a to konkrétně hodnoty 2,40 V. Nejmenší napětí prvního plata měla naopak elektroda s IVS-LT-C 80:20, jeho hodnota byla 2,39 V.

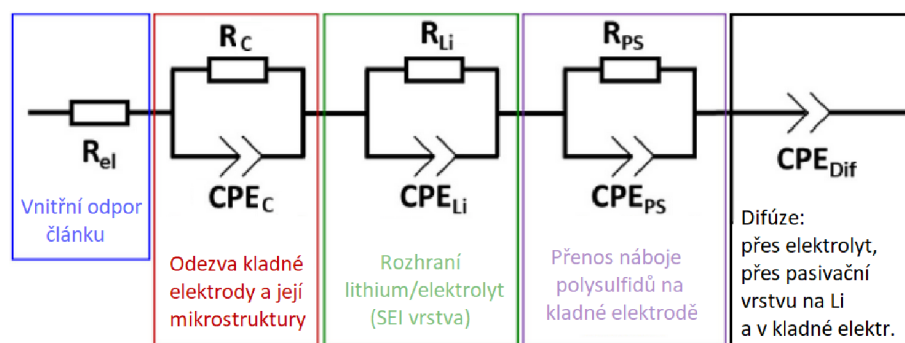


Obrázek 12.29 Porovnání vybíjecích křivek 2. a 70. cyklu elektrod s různým typem IVS v Li-S

V poslední části porovnávání se zaměříme na výsledky z elektrochemické impedanční spektroskopie. V předchozích popisech u jednotlivých elektrod byly popisovány různé změny poloměrů půlkružnic, ale nebyl nějak hlouběji diskutován jejich význam. Tato problematika je obecně u Li-S akumulátorů velmi složitá, zejména v případě, kdy je EIS měřená pouze dvouelektrodově, a navíc zobrazovaná v 2D prostoru, tedy bez explicitně zobrazené frekvence. Nevýhodou této práce je navíc fakt, že neexistuje žádná práce, která by se detailněji zaměřovala na vyhodnocení EIS pro elektrody, které obsahují IVS.

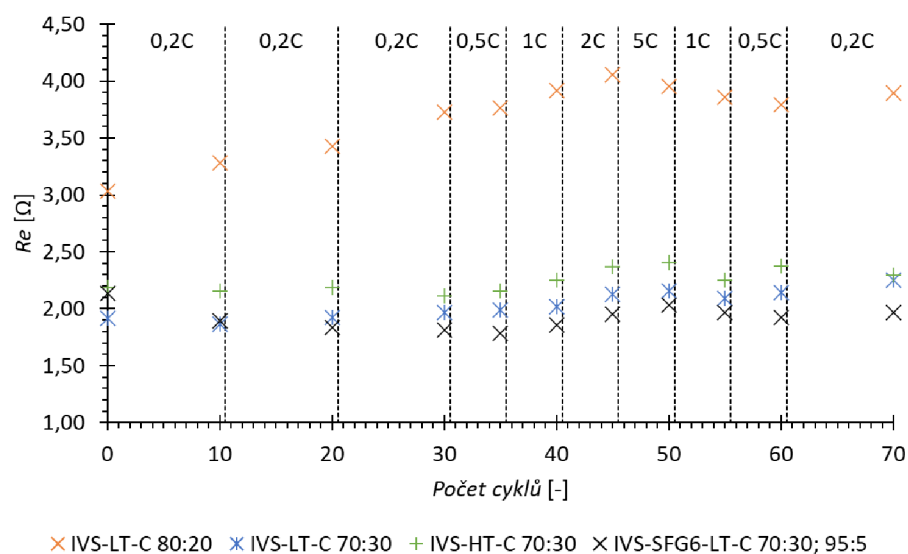
V průběhu prezentování výsledků jednotlivých elektrod byly někde zmíněné pouhé dvě půlkružnice, ale jindy byly jasně patrné tři až do takové míry, že bylo nutné začít je rozlišovat a nepovažovat je pouze za jednu nedokonalou půlkružnici. V této kapitole budeme předpokládat, že se ve spektru nachází vždy tři půlkružnice. Ekvivalentní obvod pro takové průběhy by mohl vypadat např. tak jak je na obrázku 12.30.

Ten se skládá z rezistoru, ke kterému jsou sériově zapojeny tři paralelní kombinace rezistoru a CPE prvku (konstantní fázový prvek). Každá z těchto paralelních kombinací reprezentuje jednu půlkružnici, která se nachází v EIS spektru. Na konci ekvivalentního obvodu se nachází poslední CPE prvek zapojený do série, místo kterého se lze někdy setkat taktéž s Warburgovou konstantou.



Obrázek 12.30 Ekvivalentní obvod pro naměřené průběhy EIS [56]

Nejjednodušší částí obvodu je první rezistor R_{el} , který reprezentuje celkový vnitřní odpor článku. Pro získání hodnoty tohoto prvku není potřeba naměřené průběhy EIS fitovat, jelikož se jedná o průsečík s osou X. Z toho důvodu jsou jeho hodnoty pro jednotlivá měření vyneseny na obrázku 12.31. Z výsledků je patrné, že nejvyšší vnitřní odpor měl článek s elektrodou, která obsahovala IVS-LT-C 80:20. Vysvětlení je v tomto případě snadné s přihlédnutím k rychlé ztrátě kapacity v úvodu jeho měření. Značná část elektroaktivního materiálu se buď rozpustila v elektrolytu a už tam zůstala, nebo se nalepila na lithiovou anodu. Ať už tak či onak, zvýšil se celkový odpor článku a pohyblivost lithiových iontů se snížila. Z naměřených průběhů lze také vidět, že nejmenší vnitřní odpor měla elektroda s IVS, do které byl přidán uhlík SFG6 právě za účelem zlepšení vodivosti. Z výsledků je také patrné, že vnitřní odpor pouze nerost, ale někdy také klesal. To může být způsobeno např. tím, že během cyklování a konverzí došlo ke zlepšení kontaktu jednotlivých částic na elektrodě nebo zmenšením proudu.



Obrázek 12.31 Vnitřní odpory jednotlivých článků v průběhu měření

Ostatní hodnoty ekvivalentního obvodu bez fitování již získat nelze. Fitování takového množství dat by zabralo mnoho času a s přihlédnutím k tomu, že byla spektra naměřena dvouelektrodově by to byla částečně zbytečná práce. Vystačíme si tedy s tím, co víme z předchozích kapitol, tedy že poloměr první a druhé půlkružnice se postupně zvětšuje, zatímco poloměr třetí kružnice se zmenšuje. Tento trend je stejný v podstatě pro všechny provedená měření a vyhodnocení všech elektrod lze tak provést zároveň.

Poloměr první půlkružnice a jeho závislost je často připisován katodě, konkrétně její mikrostruktuře a kontaktu elektrodového materiálu s proudovým kolektorem. Zvětšování této půlkružnice v průběhu cyklování lze tak pravděpodobně připsat změnám ve struktuře kladné elektrody, která se mění v důsledku konverze polysulfidů [57]. Konkrétněji se může jednat např. o změnu porozity této elektrody nebo snížení kontaktu elektroaktivního materiálu s uhlíkem Super P.

Poloměr druhé půlkružnice a jeho růst se pak vysvětluje o něco snadněji, jelikož je lépe probádaný a častěji diskutován v odborných kruzích [56; 58]. Jeho zvětšování je pravděpodobně způsobeno rostoucí pasivační vrstvou na lithiové anodě, což také odpovídá všeobecným předpokladům, že ztráta kapacity během cyklování je způsobena ztrátou aktivního materiálu, který díky shuttle efektu migruje na stranu lithiové anody, kde se zachytává a není možné ho získat zpět. Na poloměr této půlkružnice má obecně vliv celé rozhraní lithium/elektrolyt, a proto se také často diskutuje vliv SEI vrstvy a její tloušťky, které má také vliv na transport lithiových iontů.

Třetí půlkružnici se poté připisují jevy spojené s přenosem nábojem na katodě. Zde se situace opět lehce komplikuje a musíme připomenout, že všechny prezentované EIS průběhy byly měřené v nabitém stavu. Pomocí této půlkružnice, potažmo časové konstanty a umístění na frekvenční ose lze zkoumat kinetiku přenosu náboje právě na katodě. Zmenšování poloměru této půlkružnice lze tak pravděpodobně velmi zjednodušeně přisoudit zmenšujícímu se počtu Li_2S polysulfidů. Toto tvrzení je však vzhledem k našim naměřeným datům odvážné a z toho důvodu se opíráme o zjištění, které prezentoval tým pod vedením Waluše, který měřil EIS průběhy v různých částech nabíjecí křivky a tím mohl lépe popsat kinetiku zpětné konverze polysulfidů [56].

Poslední prvek ekvivalentního obvodu, samotný CFE člen poté popisuje různé difúzní chování. Během této práce nebyly konce spekter a jejich změny nějak zvlášť popisovány, avšak pro úplnost uvedeme, co tento člen reprezentuje. Obecně se jedná o souhrnný popis difúzního chování v různých částech elektrochemického článku a zahrnuje tak difúzi skrz pasivační vrstvu na lithiové anodě, difúzi skrz elektrolyt, difúzi na katodě, popřípadě různé difúzní dvojvrstvy.

12.6 Závěrečná diskuze o naměřených výsledcích Li-S

Jedním z hlavních cílů provedených měření bylo vyzkoušet nový typ IVS připravený nízkoteplotním postupem (IVS-LT-C) a porovnat ji se starým typem IVS, která byla připravena novým optimalizovaným postupem (IVS-HT-C). Na základě provedených měření a porovnávání musíme konstatovat, že nový nízkoteplotní postup syntézy IVS je pro využití v bateriovém průmyslu méně vhodný, jelikož ani jeden ze dvou zkoumaných článků s IVS-LT-C nebyl schopen dosáhnout stejné životnosti, jako článek s IVS-HT-C. Právě elektroda s IVS-HT-C 70:30 dosahovala nejlepších výsledků (životnosti) a v kontrastu s předchozí bakalářskou prací znamená značný pokrok. Úplný konec to však pro nízkoteplotní postup není, jelikož je stále vhodnější pro syntézu IVS s aditivu díky jeho jednoduchosti, nebo pro syntézu IVS pro jiné než elektrochemické účely.

Právě syntéza IVS s aditivu, především uhlíkem je podle nás směr, kterým se dá v dalším výzkumu pokračovat. V současné době není postup ještě dokonale optimalizovaný pro vzorky s nižším obsahem DIBu, avšak prokázali jsme, že lze připravit amorfní vzorky IVS s přidanými aditivu již během samotné syntézy. Pro potvrzení a podporu naší domněnky bylo provedeno elektrochemické měření, které prokázalo, že elektroda je schopná stabilně pracovat a že přidaný uhlík pravděpodobně podporuje vodivost do takové míry, že se zvýší kapacita jak při nízkých, tak při vyšších proudových zatíženích. Článek s touto elektrodou pak dosáhl během našich měření nejvyšší kapacity, a přitom byla jeho životnost srovnatelná s elektrodou, která obsahovala IVS-HT-C 70:30. Přidaný uhlík se také pravděpodobně projevil mírným snížením celkového vnitřního odporu akumulátoru. Je také potřeba mít na paměti, že elektroda obsahovala již od začátku malé množství elementární síry a všechny změny tak nelze plně připsat přítomnosti uhlíku SFG6.

Zjištění, že je možné do IVS přidávat aditiva již během syntézy otevírá bohatou škálu experimentů, které lze provádět dále. Kromě přidávání různých typů a forem uhlíku za účelem zvýšení vodivosti lze např. vyzkoušet také materiály se souhrnným označením polysulfidové pasty. Tyto aditiva bude poté možné kombinovat, nebo měnit jejich hmotností zastoupení ve vzorcích IVS. Kromě toho, lze také vyzkoušet přípravu IVS s aditivu pomocí vysokoteplotního postupu, k čemuž nás vede fakt, že IVS-HT-C 70:30 dosahovala lepších výsledků než vzorky IVS připravené nízkoteplotním postupem.

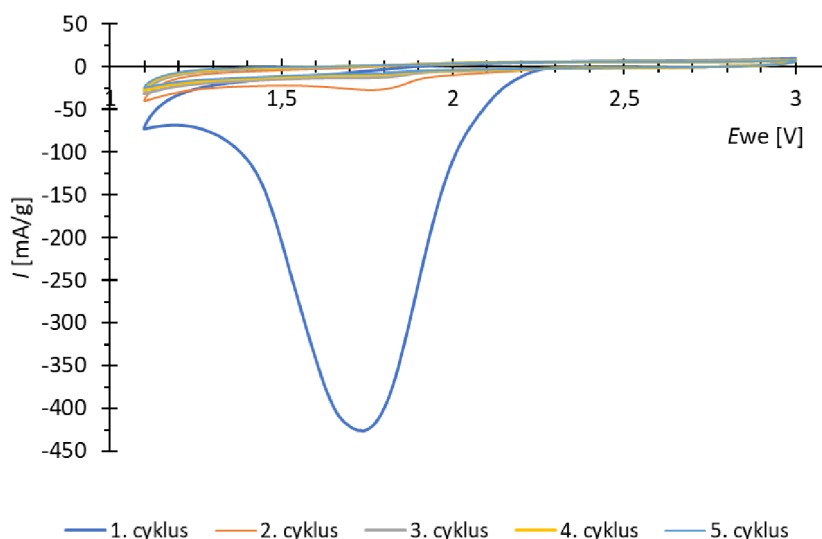
Na druhou stranu by bylo také vhodné provést měření a porovnání výsledků, kdy by se uhlík SFG6 (nebo jiná aditiva) přidal ve stejném množství až během přípravy elektrodové pasty, což je značně jednodušší než ho přidávat přímo při syntéze IVS. My se však domníváme, že zabudování aditiv přímo do sktruktury IVS a lepší homogenizace zapříčiněná nejen důkladnějším mícháním, ale také splynutím jednotlivých složek během syntézy by měla být pro výsledné vlastnosti elektrod vhodnější.

13. VYHODNOCENÍ ČLÁNKU SE SODÍKEM

Dalším úkolem této práce bylo sestavit Na-S článek s IVS, který je schopný pracovat při pokojových teplotách. Obecně je problematika RT Na-S článků relativně nová, což způsobovalo řadu zdržení kvůli dodatečným pokusům, které bylo potřeba provést. Jako největší problém se ukázalo, že elektrolyty, které jsou využívány v jiných publikacích nebyly v našem případě funkční. Konkrétně se jednalo o to, že RT Na-S články byly schopné se vybit, ale už se nemohly znovu nabít a lze říci, že polysulfidová konverze nebyla vratná. Jednalo se tedy o neúmyslně sestavené primární články.

Nakonec tak muselo být vyzkoušeno šest různých elektrolytů, než byl nalezen ten, který zpětnou konverzi podporoval a umožnil tak RT Na-S článek opakovaně nabíjet a vybíjet. Vyzkoušené elektrolyty byly všechny vybrány na základě provedené teoretické rešerše a konkrétně se jedná o soli NaPF_6 a NaClO_4 v různých organických rozpouštědlech. Kombinace rozpouštědel byly EC:PC v objemovém poměru 1:1, EC:PC:DEC v objemovém poměru 5:3:2 a DOL:DME v objemovém poměru 1:1. Kombinací solí a rozpouštědel tak vzniklo celkem šest různých 1M elektrolytů, které byly všechny postupně vyzkoušeny. Nakonec se osvědčil elektrolyt 1M NaPF_6 v DOL:DME (1:1), který byl využitý pro sestavení článku, který bude prezentován dále.

Na obrázku 13.1 se nachází ukázka cyklické voltametrie pro elektrolyt 1M NaPF_6 v EC:PC (1:1), který se projevil jako nevhodný. Během prvního cyklu je patrný vysoký vybíjecí pík, avšak jak lze vidět v oblasti nabíjení nedošlo k žádné odezvě, což je pravděpodobně způsobeno právě nevratnou konverzí polysulfidů. Tato situace nastala i u všech ostatních vyzkoušených elektrolytů kromě 1M NaPF_6 v DOL:DME (1:1).



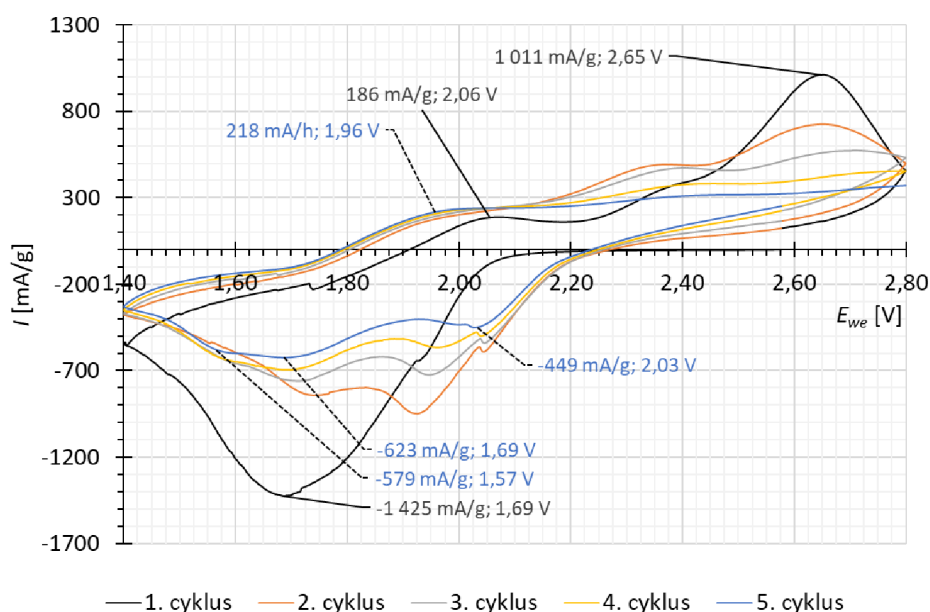
Obrázek 13.1 Voltamogram elektrody s IVS-HT-C 70:30 pro RT Na-S s elektrolytem 1M NaPF_6 v EC:PC (1:1)

13.1 IVS-HT-C 70:30

Pro sestavení RT Na-S článku byla vybrána elektroda s materiálem IVS-HT-C 70:30, jelikož během předběžných testů (s lithiem) vykazovala nejlepší vlastnosti. Z důvodu hledání vhodného elektrolytu už jsme také neměli dostatek času na provedení měření ve stejném rozsahu, jako v případě Li-S článků, a tak jsme se zaměřili především na získání co největšího množství dat ze základního měření. Navíc ani nebylo jisté, jestli by článek měření v takovém rozsahu zvládl.

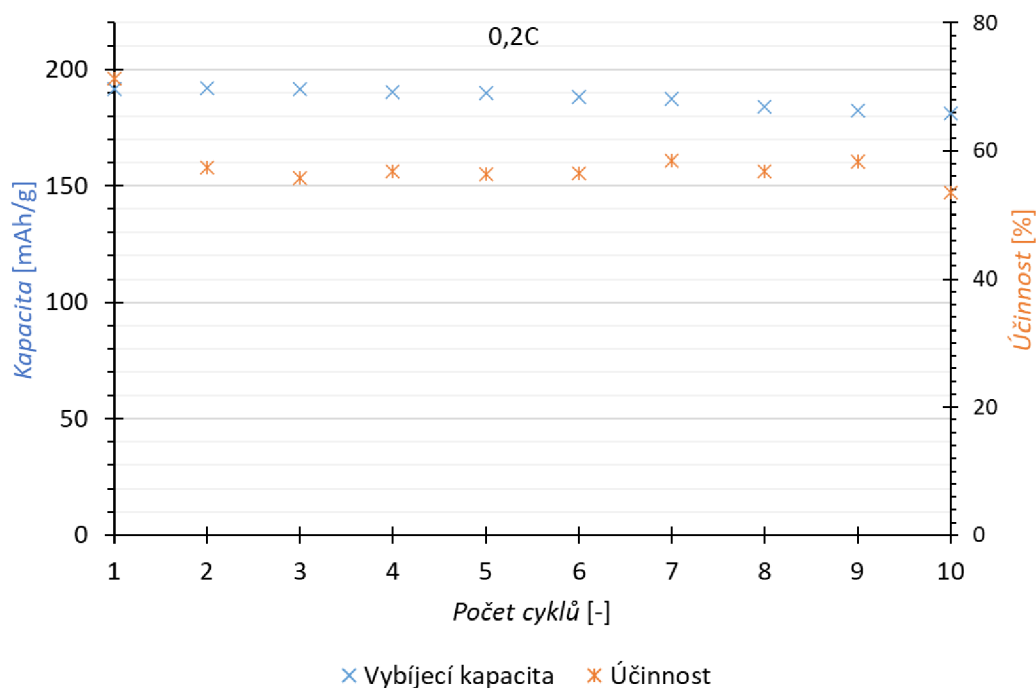
Jelikož se jedná o stejný typ elektrody, která byla využita a prezentována v sekci Li-S článků, a tak není potřeba znovu rozebírat prvkovou EDS analýzu. Hmotnost kompletní elektrody byla 0,0236 g a hmotnost elektroaktivního materiálu byla 4,212 mg.

Na obrázku 13.2 se poté nachází pět cyklů cyklické voltametrie se skenovací rychlostí 1 mV/s. Z měření je patrné, že během měřených pěti cyklů nedošlo ke stabilizování a naopak docházelo k významným změnám. Během prvního cyklu byly v nabíjecí části patrné dva významné píky. První s hodnotou 186 mA/g se nacházel při 2,06 V a druhý s hodnotou 1 011 mA/g se nacházel na 2,65 V. Druhý zmíněný pík v průběhu měření v podstatě kompletně zanikl. Ve vybíjecí části se během prvního cyklu dá hovořit o jednom významném píku s hodnotou -1 425 mA/g při potenciálu 1,69 V. Během pátého cyklu byla však situace již odlišná. V nabíjecí části se dalo hovořit o jednom píku s hodnotou 218 mA/h při 1,96 V. Nejvyšší hodnota 370 mA/g během nabíjení poté byla v horním limitu CV, tedy při 2,80 V. Ve vybíjecí části se poté nacházely tři menší píky. První s hodnotou -449 mA/g při 2,03 V, druhý s hodnotou -623 mA/g při 1,69 V a poslední s hodnotou -579 mA/g při 1,57 V.



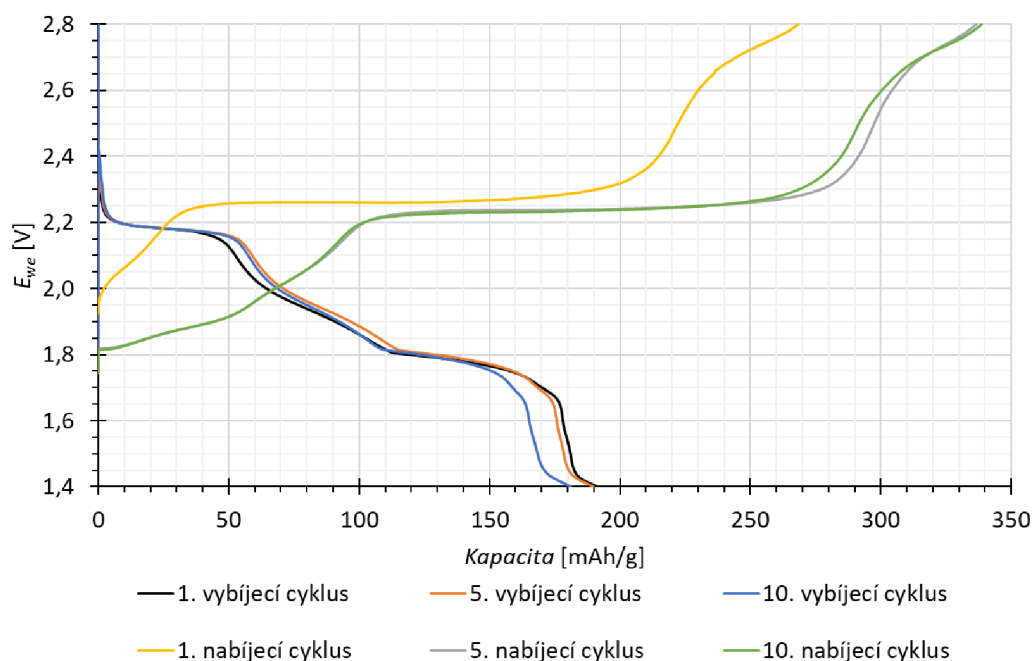
Obrázek 13.2 Voltamogram elektrody s IVS-HT-C 70:30 pro RT Na-S

Následovalo provedení 10 cyklů nabíjení a vybíjení při proudovém zatížení 0,2C v nastavených limitech 1,4 V až 2,8 V. Výsledky, v tomto případě vybíjecí kapacity a účinnosti jednotlivých cyklů, jsou na obrázku 13.3. Počáteční kapacita článku byla 191 mAh/g a po provedení 10 cyklů 0,2C klesla na hodnotu 181 mAh/g, což znamená ztrátu 5 % původní kapacity. Jelikož měření tentokrát začalo nabíjením, je k dispozici i první hodnota účinnosti, která dosáhla hodnot 71 % (protože byl částečně nabitý). Po zbytek měření se však pohybovala mezi 53 % až 58 %.



Obrázek 13.3 Průběh galvanostatického cyklování elektrody s IVS-HT-C 70:30 pro RT Na-S

Na obrázku 13.4 se poté nachází vybíjecí a nabíjecí křivky vybraných cyklů. Na vybíjecích křivkách lze kromě postupné ztráty kapacity vidět také dvě charakteristická plata. Napětí prvního plata se pohybuje kolem 2,18 V a napětí druhého kolem 1,78 V. Z křivek je také patrný vznik dalšího zlomu kolem napětí 1,45 V. Rozdíl v délce plat mezi prvním a posledním cyklem je ten, že první plato se během cyklování prodloužilo, a naopak druhé plato se zkrátilo. Co se týče nabíjecích křivek, lze pozorovat výrazný rozdíl mezi první křivkou a ostatními. Tento rozdíl taky objasňuje výkyv účinnosti, o které pojednával předchozí odstavec. Dále lze také vidět proč účinnost dosahuje hodnot pouze kolem 55 %. Nabíjecí kapacita pro 5. a poslední cyklus je téměř totožná a její hodnota je 337 mAh/g. Obecně lze tak prohlásit, že účinnost tohoto článku je zatím relativně nízká a tuto vlastnost tak lze zařadit na seznam nevýhod RT Na-S článků v porovnání s články Li-S.



Obrázek 13.4 Průběhy vybíjecích a nabíjecích křivek elektrody s IVS-HT-C 70:30 pro RT Na-S

Jelikož bohužel nemáme zatím s čím tento RT Na-S článek dále porovnávat, tak provedeme diskuzi o výsledcích a dalších možnostech přímo v této kapitole. Z CV je patrné, že stabilita elektrody není ideální a je ještě horší, než v případě prezentovaných Li-S článků. Domníváme se, že je to způsobeno zvoleným elektrolytem, který rozhodně není ideální a byl zvolen z čistě pragmatických důvodů, protože zatím jediný fungoval. Díky elektrolytu poté pravděpodobně došlo k významné ztrátě elektroaktivního materiálu vlivem rozpuštění materiálu a nevratných redoxních reakcí (konverzi polysulfidů). Tato teorie by také pomohla objasnit nízkou počáteční kapacitu článku (vlivem ztráty elektroaktivního materiálu), která sice už dále výrazně neklesala, ale její hodnota je v porovnání s prezentovanými Li-S články přibližně třetinová.

Na druhou stranu je potřeba toto měření skutečně chápat, jako první funkční experiment s IVS, ze kterého se dá dále vycházet. I když jsme našli funkční elektrolyt, tak jsme nevyčerpali zdaleka všechny možnosti. Následující experimenty se tedy mohou zaměřit právě na optimalizaci elektrolytu např. na změnu molarity NaPF_6 , nebo změnu objemových poměrů rozpouštědel DOL a DME, případně vyzkoušení jiné soli např. NaTFSI. Ať už se elektrolyt pro další měření změní nebo ne, bude také potřeba optimalizovat potenciálové okno GCPL. Současné limity jsou nastavené na základě provedené rešerše, avšak výzkum RT Na-S článků je v tak ranném stádiu, že současné limity nejsou dogma a liší se napříč pracemi, které využívají různé elektrolyty.

14. ZÁVĚR

V úvodu této práce byly popsány lithno-sírové (Li-S) a sodno-sírové akumulátory pracující při pokojových teplotách (RT Na-S) společně s principem jejich činnosti. Zároveň byly představeny jejich výhody, a tedy i důvody proč se vyplatí jejich výzkumu intenzivně věnovat. Nakonec byly oba typy akumulátorů také porovnány. Jelikož oba typy baterií využívají jako elektroaktivní materiál síru, projevují se u nich i stejné problémy, které vedou k rychlé ztrátě kapacity a snížení jejich životnosti. Pro zvýšení životnosti byla elementární síra v kladných elektrodách během této práce nahrazena sírou s amorfni strukturou, které byla syntetizována pomocí inverzní vulkanizace. V úvodu práce tak byly popsány i výsledky jiných autorů a vědeckých týmů, které byly dosaženy nejen v oblasti přípravy inverzně vulkanizované síry (IVS), ale také jejího využití především v Li-S akumulátorech. V závěru teoretické části práce byly představeny metody, které byly využívány pro strukturní analýzu a elektrochemická měření.

Praktická část poté začíná popisem různých způsobů přípravy vzorků IVS. Během práce byly optimalizovány a využívány dva různé postupy syntézy IVS, které se lišily především svým technologickým oknem. Na jeho základě byly vzorky označovány buď jako nízkoteplotní (LT), nebo vysokoteplotní (HT). V práci byla také prezentována možnost přidávat uhlíkatá aditiva (Super P a SFG6) do IVS již během samotné syntézy pomocí nízkoteplotního postupu. Výsledkem tak byla řada vzorků IVS získaných různým postupem syntézy s různými poměry vstupních prekurzorů, nebo různými aditivy.

Amorfni struktura připravených vzorků IVS byla zkoumána pomocí rentgenové difrakce (XRD). Pomocí ní bylo potvrzeno, že nízkoteplotním postupem lze získat stabilní vzorky IVS až s 80 hm. % zastoupením síry, zatímco vysokoteplotním postupem pouze vzorky s 70 hm. % zastoupením síry a méně. Amorfni struktura vzorků IVS, do kterých byl přidán uhlík SFG6 během syntézy, byla taktéž potvrzena. Naopak ve vzorku IVS, do kterého byl během syntézy přidán uhlík Super P, byla odhalena přítomnost krystalické síry, čímž byl tento vzorek z dalších experimentů vyloučen.

Pomocí Ramanovy spektroskopie byla poté prezentována možnost určení semi-kvantitativních poměrů vstupních prekurzorů v IVS. Tím bylo dokázáno, že je potřeba věnovat pozornost vypařování síťovadla DIB během syntézy, jelikož délka syntézy i její teplota, mají významný vliv na konečný poměr prekurzorů a tedy i výsledné vlastnosti IVS. Pomocí Ramanovy spektroskopie byla také ověřena možnost a efektivita čištění síťovadla DIB od inhibitoru polymerace pomocí 4M vodného roztoku NaOH. Z výsledků vyplynulo, že čištění pravděpodobně nemá na obsah stabilizátoru v síťovadle téměř žádný vliv, nebo že Ramanova spektroskopie nemá dostatečné rozlišení a přesnost pro tento typ měření při nízkých koncentracích stabilizátoru.

Z vybraných vzorků IVS byly poté vyrobeny elektrodové pasty a elektrody. Distribuce a homogenizace jednotlivých složek pasty na elektrodách byla zkoumána pomocí energiově disperzní analýzy (EDS) a technikou mapování prvků.

Po strukturních analýzách následovalo ověření elektrochemické povahy IVS v Li-S článcích pomocí metod cyklické voltametrie, elektrochemické impedanční spektroskopie a galvanostatického cyklování s potenciálovým limitem. Pro tato měření byly vybrány vzorky syntetizované nízkoteplotním postupem IVS-LT-C 80:20 a 70:30 za účelem ověření elektrochemických vlastností nového typu IVS. Dále IVS-HT-C 70:30 jakožto zástupce vzorků syntetizovaných vysokoteplotním postupem s nejvyšším obsahem síry. Na závěr byl také vybrán vzorek IVS-SFG6-HT 70:30; 95:5 s přidáním uhlíkem SFG6 již během syntézy pro posouzení vlivu přidaného uhlíku.

Z výsledků měření vyplývá, že IVS-LT-C 80:20 i přes svůj nejvyšší poměrový obsah síry, dosáhla nejhorších výsledků. Její počáteční kapacita byla sice 607 mAh/g při 0,2C, ale strmě klesala a po provedeném cyklování ztratila 20 % své původní kapacity. IVS-LT-C 70:30 už dosáhla lepších výsledků s počáteční kapacitou 681 mAh/g při 0,2C. Po provedeném cyklování však ztratila 15 % své původní kapacity, a tak i přes svou nejvyšší počáteční kapacitu mezi vzorky IVS bez SFG6 nelze prohlásit výsledky za dostatečné. Je to z toho důvodu, že elektroda s IVS-HT-C 70:30 měla sice o něco menší počáteční kapacitu 614 mAh/g při 0,2C, ale po provedeném cyklování ztratila pouze 5 % své původní kapacity. Zdaleka nejlepší výsledků však dosáhla elektroda s IVS-SFG6-HT 70:30; 95:5. Její počáteční kapacita byla mezi měřenými vzorky nejvyšší a to 725 mAh/g při 0,2C a po provedeném cyklování ztratila 5 % své původní kapacity. Jelikož ale tato elektroda obsahovala rezidua elementární síry nelze výsledky přímo porovnávat, nebo je všechny připsat uhlíku SFG6.

Z důvodu, že elektroda s IVS-HT-C 70:30 dosahovala nejlepších výsledků, byla vybrána pro sestavení RT Na-S článku. Sestavení toho článku se ale ukázalo jako větší problém, než se z provedené teoretické rešerše mohlo zdát a bylo potřeba vyzkoušet několik různých elektrolytů, než byla nalezena vhodná kombinace, které podporovala i zpětnou konverzi polysulfidů. Nakonec byl zvolen elektrolyt 1M NaPF₆ v DOL:DME (1:1). V této kombinaci měl nakonec RT Na-S článek počáteční kapacitu 191 mAh/g při 0,2C a po provedení 10 cyklů 0,2C kapacita klesla na hodnotu 181 mAh/g.

Závěrem lze prohlásit, že další výzkum IVS má v kontextu baterií rozhodně význam a lze se ubírat hned několika směry. Obecně se jedná o optimalizaci samotné syntézy a hledání nových a vhodnějších síťovadel. Dále se jedná o rozšiřování a zkoumání možností přidávání různých typů aditiv již během samotné syntézy IVS za účelem zvýšení vodivosti IVS, nebo její stability. Kromě toho je možné věnovat pozornost optimalizaci složení elektrodové pasty. Může se jednat např. o změnu poměrů stávající složek, nebo využití jiného druhu pojiva, či uhlíku. Velký prostor pro budoucí zkoumání je poté v oblasti RT Na-S akumulátorů, které jsou stále relativně nové a s IVS jako elektroaktivním materiálem naprosto neprobádané. V tomto směru se tak lze věnovat např. hledání vhodnějšího elektrolytu, nebo přesnějšímu definování potenciálového okna.

15. POUŽITÉ ZDROJE

- [1] MIAO, Youping, Lili LIU, Yuping ZHANG, Quanyin TAN a Jinhui LI. An overview of global power lithium-ion batteries and associated critical metal recycling. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2022, **425** [cit. 2022-05-02]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127900
- [2] AU, Heather, Maria CRESPO-RIBADENEYRA a Maria-Magdalena TITIRICI. Beyond Li-ion batteries: performance, materials diversification, and sustainability. *One Earth* [online]. 2022, **5**(3), 207-211 [cit. 2022-05-02]. ISSN 25903322. Dostupné z: doi:10.1016/j.oneear.2022.02.014
- [3] LIU, Tiefeng, Hualiang HU, Xufen DING et al. 12 years roadmap of the sulfur cathode for lithium sulfur batteries (2009–2020). *Energy Storage Materials* [online]. 2020, **30**, 346-366 [cit. 2020-10-27]. ISSN 24058297. Dostupné z: doi:10.1016/j.ensm.2020.05.023
- [4] CHUNG, Woo, Jared GRIEBEL, Eui KIM et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. *Nature Chemistry* [online]. 2013, **5**(6), 518-524 [cit. 2021-03-12]. ISSN 1755-4330. Dostupné z: doi:10.1038/nchem.1624
- [5] BERK, Hasan, Burcu BALCI, Salih ERTAN, Murat KAYA a Atilla CIHANER. Functionalized polysulfide copolymers with 4-vinylpyridine via inverse vulcanization. *Materials Today Communications* [online]. 2019, **19**, 336-341 [cit. 2020-10-27]. ISSN 23524928. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtcomm.2019.02.014
- [6] OMEIR, Meera, Vijay WADI a Saeed ALHASSAN. Inverse vulcanized sulfur–cycloalkene copolymers: Effect of ring size and unsaturation on thermal properties. *Materials Letters* [online]. 2020, **259** [cit. 2022-04-27]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2019.126887
- [7] HOEFLING, Alexander, Young LEE a Patrick THEATO. Sulfur-Based Polymer Composites from Vegetable Oils and Elemental Sulfur: A Sustainable Active Material for Li-S Batteries. *Macromolecular Chemistry and Physics* [online]. 2017, **218**(1) [cit. 2022-04-27]. ISSN 10221352. Dostupné z: doi:10.1002/macp.201600303
- [8] ZHANG, Bowen, Hui GAO, Peiyao YAN, Samuel PETCHER a Tom HASELL. Inverse vulcanization below the melting point of sulfur. *Materials Chemistry Frontiers* [online]. 2020, **4**(2), 669-675 [cit. 2020-11-09]. ISSN 2052-1537. Dostupné z: doi:10.1039/C9QM00606K

- [9] KHAWAJA, Shahrukh, S. VIJAY KUMAR, Kishore JENA a Saeed ALHASSAN. Flexible sulfur film from inverse vulcanization technique. *Materials Letters* [online]. 2017, **203**, 58-61 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2017.05.133
- [10] VALLE, Stella, Amanda GIROTO, Rodrigo KLAIC, Gelton GUIMARÃES a Caue RIBEIRO. Sulfur fertilizer based on inverse vulcanization process with soybean oil. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2019, **162**, 102-105 [cit. 2022-04-25]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.02.011
- [11] GRIEBEL, Jared, Richard GLASS, Kookheon CHAR a Jeffrey PYUN. Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense. *Progress in Polymer Science* [online]. 2016, **58**, 90-125 [cit. 2020-10-27]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003
- [12] TROCHTA, David. *Příprava elektrod Li-S baterií s použitím inverzně vulkanizované síry* [online]. Brno, 2021 [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/134696>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ondřej Čech.
- [13] GOMEZ, Iñaki, David MECERREYES, J. BLAZQUEZ et al. Inverse vulcanization of sulfur with divinylbenzene: Stable and easy processable cathode material for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **329**, 72-78 [cit. 2020-10-27]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.046
- [14] CHALKER, Justin, Maximilian MANN, Max WORTHINGTON a Louisa ESDAILE. Polymers Made by Inverse Vulcanization for Use as Mercury Sorbents. *Organic Materials* [online]. 2021, **03**(02), 362-373 [cit. 2022-04-25]. ISSN 2625-1825. Dostupné z: doi:10.1055/a-1502-2611
- [15] SMITH, Jessica, Ross MULHALL, Sean GOODMAN, George FLEMING, Heather ALLISON, Rasmita RAVAL a Tom HASELL. Investigating the Antibacterial Properties of Inverse Vulcanized Sulfur Polymers. *ACS Omega* [online]. 2020, **5**(10), 5229-5234 [cit. 2022-04-25]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.9b04267
- [16] LIU, Tiefeng, Hualiang HU, Xufen DING et al. 12 years roadmap of the sulfur cathode for lithium sulfur batteries (2009–2020). *Energy Storage Materials* [online]. 2020, **30**, 346-366 [cit. 2020-10-27]. ISSN 24058297. Dostupné z: doi:10.1016/j.ensm.2020.05.023

- [17] GOMEZ, Iñaki, David MECERREYES, J. BLAZQUEZ et al. Inverse vulcanization of sulfur with divinylbenzene: Stable and easy processable cathode material for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **329**, 72-78 [cit. 2020-10-27]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.046
- [18] RANDALL, Chris. Li-S battery specialist Oxis finds new investors. In: *Electrive: industry service for electric mobility* [online]. [cit. 2023-04-10]. Dostupné z: <https://www.electrive.com/2019/02/03/li-s-battery-specialist-oxis-finds-new-investors/>
- [19] RANDALL, Chris. Oxis Energy is facing bankruptcy. In: *Electrive: industry service for electric mobility* [online]. [cit. 2023-04-10]. Dostupné z: <https://www.electrive.com/2021/05/21/oxis-energy-is-facing-bankruptcy/>
- [20] Information Brief: Transition from Lithium-Sulfur to Lithium-Metal. In: *Sion Power* [online]. [cit. 2023-04-10]. Dostupné z: https://sionpower.com/files/IB_Li-S2Licerion.pdf
- [21] Product pipeline: Lithium Sulfur. In: *PolyPlus* [online]. [cit. 2023-04-10]. Dostupné z: <https://polyplus.com/product-pipeline/>
- [22] GOMEZ, Iñaki, David MECERREYES, J. BLAZQUEZ et al. Inverse vulcanization of sulfur with divinylbenzene: Stable and easy processable cathode material for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **329**, 72-78 [cit. 2022-04-26]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.046
- [23] YEŞİLOT, Serkan, Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ, Tutku MUTLU, Emrah DEMİR a Rezan DEMİR-CAKAN. Highly sulfur-rich polymeric cathode materials via inverse vulcanization of sulfur for lithium-sulfur batteries. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2022, **285** [cit. 2023-04-10]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2022.126168
- [24] WANG, Haoran, Bowen ZHANG, Romy DOP, Peiyao YAN, Alex NEALE, Laurence HARDWICK a Tom HASELL. Oxygen heteroatom enhanced sulfur-rich polymers synthesized by inverse vulcanization for high-performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2022, **545** [cit. 2023-04-10]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2022.231921
- [25] ALEX, Aby, Nikhil SINGHA a Soumyadip CHOUDHURY. Exploring inverse vulcanization in lithium-sulfur batteries. *Current Opinion in Electrochemistry* [online]. 2023 [cit. 2023-04-10]. ISSN 24519103. Dostupné z: doi:10.1016/j.coelec.2023.101271

- [26] KUMAR, Deepak, D.K. KANCHAN, Shravn KUMAR a Kuldeep MISHRA. Recent trends on tailoring cathodes for room-temperature Na-S batteries. *Materials Science for Energy Technologies* [online]. 2019, **2**(1), 117-129 [cit. 2022-04-23]. ISSN 25892991. Dostupné z: doi:10.1016/j.mset.2018.11.007
- [27] CHUNG, Sheng-Heng a Arumugam MANTHIRAM. Current Status and Future Prospects of Metal–Sulfur Batteries. *Advanced Materials* [online]. 2019, **31**(27) [cit. 2022-04-23]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201901125
- [28] WANG, Yun-Xiao, Binwei ZHANG, Weihong LAI, Yanfei XU, Shu-Lei CHOU, Hua-Kun LIU a Shi-Xue DOU. Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review on Research Progress and Cell Chemistry. *Advanced Energy Materials* [online]. 2017, **7**(24) [cit. 2022-04-23]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201602829
- [29] TANG, Wenwen, Muhammad ASLAM a Maowen XU. Towards high performance room temperature sodium-sulfur batteries: Strategies to avoid shuttle effect. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2022, **606**, 22-37 [cit. 2022-04-23]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2021.07.114
- [30] YANG, Jia-ying, Hao-jie HAN, Hlib REPICH et al. Recent progress on the design of hollow carbon spheres to host sulfur in room-temperature sodium–sulfur batteries. *New Carbon Materials* [online]. 2020, **35**(6), 630-645 [cit. 2022-04-23]. ISSN 18725805. Dostupné z: doi:10.1016/S1872-5805(20)60519-4
- [31] WANG, Ye, Xiang HUANG, Hanwen LIU et al. Nanostructure Engineering Strategies of Cathode Materials for Room-Temperature Na–S Batteries. *ACS Nano* [online]. [cit. 2022-04-23]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.2c00265
- [32] MORALES, Daniel, Luciana CHAGAS, Domenec PATERNO, Steve GREENBAUM, Stefano PASSERINI a Sophia SUAREZ. Transport studies of NaPF₆ carbonate solvents-based sodium ion electrolytes. *Electrochimica Acta* [online]. 2021, **377** [cit. 2022-04-23]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2021.138062
- [33] BARNES, Pete, Kassiopeia SMITH, Riley PARRISH et al. A non-aqueous sodium hexafluorophosphate-based electrolyte degradation study: Formation and mitigation of hydrofluoric acid. *Journal of Power Sources* [online]. 2020, **447** [cit. 2022-04-23]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227363

- [34] WANG, Jiulin, Jun YANG, Yanna NULI a Rudolf HOLZE. Room temperature Na/S batteries with sulfur composite cathode materials. *Electrochemistry Communications* [online]. 2007, **9**(1), 31-34 [cit. 2022-04-23]. ISSN 13882481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2006.08.029
- [35] XU, Xiaofu, Dong ZHOU, Xianying QIN et al. A room-temperature sodium–sulfur battery with high capacity and stable cycling performance. *Nature Communications* [online]. 2018, **9**(1) [cit. 2022-04-23]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-018-06443-3
- [36] Global demand of battery raw materials | Statista. In: *Statista - The Statistics Portal for Market Data, Market Research and Market Studies* [online]. 2020 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/1099566/global-demand-of-battery-raw-materials/>
- [37] KRAVCHYK, Kostiantyn, Marc WALTER a Maksym KOVALENKO. A high-voltage concept with sodium-ion conducting β -alumina for magnesium-sodium dual-ion batteries. *Communications Chemistry* [online]. 2019, **2**(1) [cit. 2022-04-24]. ISSN 2399-3669. Dostupné z: doi:10.1038/s42004-019-0186-4
- [38] DING, Jia, Hao ZHANG, Wenjie FAN, Cheng ZHONG, Wenbin HU a David MITLIN. Review of Emerging Potassium–Sulfur Batteries. *Advanced Materials* [online]. 2020, **32**(23) [cit. 2022-05-02]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201908007
- [39] ADELHELM, Philipp, Pascal HARTMANN, Conrad BENDER, Martin BUSCHE, Christine EUFINGER a Juergen JANEK. From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2015, **6**, 1016-1055 [cit. 2022-04-23]. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.6.105
- [40] *XRD & FTIR/FTIR-ATR Analysis: X-Ray Diffraction (XRD)* [online]. [cit. 2020-11-08]. Dostupné z: https://www.mccampbell.com/solids/docs/xrd_content.htm
- [41] SVOBODA, L. *Příprava a charakterizace sulforizovaných polymerů pro elektrochemické zdroje proudu* [online]. Brno, 2019 [cit. 2020-11-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=19108
6. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ondřej Čech.

- [42] ČAPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu* [online]. In: . [cit. 2023-04-09]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [43] MiniFlex: Benchtop powder X-ray diffraction (XRD) instrument. In: *Rigaku* [online]. [cit. 2023-04-09]. Dostupné z: <https://www.rigaku.com/products/xrd/miniflex>
- [44] X-Ray diffraction laboratory: Sample Preparation. In: *University of Alberta: Faculty of Science* [online]. [cit. 2023-04-09]. Dostupné z: <https://cms.eas.ualberta.ca/xrd/sample-preparation/>
- [45] BECHEROVÁ, L., M. DENDISOVÁ, M. ČLUPEK a M. ŠVECOVÁ. *Ramanova spektroskopie* [online]. 1-26 [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [46] KOPLÍK, R. *Infračervená a Ramanova spektroskopie* [online]. [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplirk/AMFA_IR_a_Ramanova_spektroskopie_%C4%8D%C3%A1st_2_2020.pdf
- [47] Electronic Spectra Contain Electronic, Vibrational, and Rotational Information. In: *Chemistry LibreTexts* [online]. [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Courses/BethuneCookman_University/BCU%3A_CH_332_Physical_Chemistry_II/Text/13%3A_Molecular_Spectroscopy/13-06._Electronic_Spectra_Contain_Electronic_Vibrational_and_Rotational_Information
- [48] Molecular Relaxation:Fluorescence. In: *Chemversity* [online]. [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: https://bmc1.utm.utoronto.ca/~vijay/prototype_V12/physChem/molExcit/p10/index.html
- [49] Raman Scattering and Fluorescence Emission. In: *Material Science* [online]. [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2950>
- [50] JÄGER, A. a V. GÄRTNEROVÁ. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. In: *Fyzikální ústav Akademie věd České republiky* [online]. [cit. 2023-04-09]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/aktuality/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [51] Skenovací elektronový mikroskop (SEM). In: *Národní centrum kompetence MATCA* [online]. [cit. 2023-04-09]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>

- [52] ČUDEK, Pavel. *Elektronová mikroskopie [Představení v rámci předmětu Diagnostické metody v elektrotechnice]*. FEKT, VUT Brno, 2023.
- [53] ČECH, O. *Elektrodové materiály pro Lithno-Ionové akumulátory* [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-11-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=11106
2. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková CSc.
- [54] TATARKOVIČ, M., G. BRONCOVÁ a M. KRONĎÁK. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chemické listy* [online]. 1067-1070 [cit. 2020-11-13]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [55] 4-tert-Butylcatechol: Raman Spectrum. In: *SpectraBase* [online]. 2021 [cit. 2021-05-30]. Dostupné z: <https://spectrabase.com/spectrum/DLQ5PA2zCR5>
- [56] WALUŚ, Sylwia, Céline BARCHASZ, Renaud BOUCHET a Fannie ALLOIN. Electrochemical impedance spectroscopy study of lithium–sulfur batteries: Useful technique to reveal the Li/S electrochemical mechanism. *Electrochimica Acta* [online]. 2020, **359** [cit. 2023-05-15]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2020.136944
- [57] DRVARIČ TALIAN, Sara, Jože MOŠKON, Robert DOMINKO a Miran GABERŠČEK. Impedance response of porous carbon cathodes in polysulfide redox system. *Electrochimica Acta* [online]. 2019, **302**, 169-179 [cit. 2023-05-15]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.02.037
- [58] DENG, Zhaofeng, Zhian ZHANG, Yanqing LAI, Jin LIU, Jie LI a Yexiang LIU. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2013, **160**(4), 553-558 [cit. 2023-05-15]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.026304jes