



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ Z ELEMENTÁRNÍ SÍRY PRO LI-ION AKUMULÁTORY

PREPATION AND CHARACTERISATION OF ELECTRODE MATERIALS BASED ON
ELEMNTAR SULPHUR FOR LI-ION CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Tomáš Jankulár

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. ONDŘEJ ČECH

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií
Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Tomáš Jankulár **ID:** 106496
Ročník: 2 **Akademický rok:** 2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Příprava a charakterizace elektrodových materiálů z elementární síry pro Li-ion akumulátory

POKyny PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte vlastnosti elementární síry jako aktivní hmoty pro kladné elektrody Li-ion akumulátorů, proces elektrochemické lithiace síry, vlastnosti a rozpustnost přechodných polysulfidů. Připravte vzorky kompozitních materiálů s elementární sírou rozpuštěnou nebo napařenou do pórů různých uhlíkatých materiálů. Dále připravte vzorky těchto kompozitů potažené vodivým polymerem - polypyrrolem. Elektrochemickými metodami stanovte vlastnosti těchto materiálů. Porovnejte rozdíly ve strukturálních vlastnostech jednotlivých vzorků.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 11.2.2013 **Termín odevzdání:** 30.5.2013

Vedoucí práce: Ing. Ondřej Čech

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
Předseda oborové rady

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 přípravou a charakterizací elektrodových materiálů z elementární síry pro Li-ion baterie. Teoretická část práce je věnována charakteristice Li-ion baterií, elektrochemickým reakcím, procesu elektrochemické lithiace síry, vlastnostem a rozpustností přechodných polysulfidů. Praktická část práce se zabývá přípravou materiálů pro kladné elektrody Li-ion článků s aktivní hmotou ve formě síry. Připravené elektrody byly zkoumány pomocí metod cyklické voltametrie a galvanostatického cyklování, dále byla provedena strukturní charakterizace pomocí SEM a XRD.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithno-iontové akumulátory, kladná elektroda, síra, polysulfidy

ABSTRACT

This thesis deals with the preparation and characterization of electrode materials for Li-ion batteries based on elemental sulfur. The theoretical part is focused on the characteristics of Li-ion batteries, electrochemical reactions, the process of electrochemical lithiation of sulfur and solubility properties of intermediate polysulfides. The practical part of the thesis deals with the preparation of cathode materials for Li-ion cells with an active substance in the form of elemental sulfur. The prepared electrodes were investigated using cyclic voltammetry and galvanostatic cycling. Physical characterization by SEM and XRD was provided.

KEYWORDS

Lithium-ion batteries, positive electrode, sulfur, polysulfides

JANKULÁR, T. *Příprava a charakterizace elektrodových materiálů z elementární síry pro Li-ion akumulátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 81 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ondřej Čech.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Příprava a charakterizace elektrodoových materiálů z elementární síry pro Li-ion akumulátory jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

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

V Brně dne

.....

podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce ing. Ondřeji Čechovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne

.....

podpis autora

OBSAH

Seznam obrázků	8
Seznam tabulek	10
Úvod	11
1 Charakterizace článků	12
1.1 Primární články	12
1.2 Sekundární články	13
Hlavní kategorie užití sekundárních baterií:	14
1.2.1 Olověné akumulátory	15
1.2.2 Ni-Cd akumulátory	16
1.2.3 NiMH akumulátory	16
2 Lithiové baterie	18
2.1 Lithium-iontové baterie	18
2.2 Lithno-polymerové baterie	21
3 Materiály pro kladné elektrody	23
3.1 Interkalační proces	23
3.2 Materiály pro kladné elektrody	25
3.3 Kobaltitan lithný (LiCoO ₂)	26
3.4 Oxid dimanganatolithný	27
3.5 Lithium železo fosfát (LiFePO ₄)	28
4 Li/S baterie	30
4.1 Síra a její vlastnosti	30
4.2 Princip funkce síry	31
4.3 Síra jako katoda pro li-ion akumulátory	32
4.4 Rozpustnost polysulfidů	34
5 Měřicí metody a analýzy	36
5.1 Cyklická Voltametrie	36
5.2 Galvanostatické nabíjení/vybíjení	38
5.3 Elektronová mikroskopie - Skenovací elektronový mikroskop	38
5.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	40
5.5 Prvková analýza (EDS)	40

6	Laboratorní vybavení	41
6.1	Rukavicový box	41
6.2	Měřicí cela	42
6.3	Potenciostat VMP3	43
7	Praktická část	44
7.1	Příprava elektrolytu.....	44
7.2	Příprava elektrodových materiálů.....	46
7.2.1	Příprava elektrodového materiálu Super P+S.....	46
7.2.2	Příprava elektrodového materiálu Super P+MWCNT+S	47
7.3	Vodivé polymery	48
7.3.1	Výroba vodivého polymeru	49
7.4	Příprava pasty na výrobu kladné elektrody.....	50
7.4.1	Příprava pasty z elektrodového materiálu Super P+S.....	50
7.4.2	Příprava pasty z elektrodového materiálu Super P+MWCNT+S	51
7.4.3	Příprava pasty z elektrodového materiálu Super P+S+Ppyrrole.....	51
7.5	Výroba elektrod	52
7.5.1	Výroba elektrod Super P+S	52
7.6	Příprava měřicí cely	53
7.7	Nový typ cel.....	55
8	Proměření připravených vzorků	57
8.1	Cyklická voltametrie.....	57
	Super P/S.....	57
	Super P/S/MWCNT	61
	Super P/S/Ppyrrole	61
8.2	Super P/S proměřený galvanostatickým cyklováním	63
9	Vyhodnocení struktury materiálů	74
9.1	SEM	74
9.2	XRD	75
9.3	EDS.....	76
10	Závěr	77
	Literatura	79

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Příklady provedení Li-ion akumulátoru, prizmaticky (vlevo), spirálový (vpravo) [2].....	18
Obr. 2: Struktura baterie při interkalaci [6]	24
Obr. 3: Struktura materiálu LiCoO ₂ [9].....	26
Obr. 4: Struktura LiMn ₂ O ₄ [9]	27
Obr. 5: Struktura LiFePO ₄	29
Obr. 6: Rozdíl ve struktuře interkalačních a konverzních materiálů [10]	32
Obr. 7: Optimalizovaná geometrie a hlavní konstrukční parametry S8	32
Obr. 8: Proces lithiace elementární síry [10]	33
Obr. 9: Optimalizovaná geometrie a strukturální parametry Li ₂ S _x (1≤x≤8) [23].....	34
Obr. 10: Struktura a odpovídající vybíjecí potenciál některých polysulfidů [23]	35
Obr. 11: Průběh přikládaného napětí na elektrody (vlevo), voltamogram (vpravo) [13].....	36
Obr. 12: Katodicko-anodická křivka voltamogramu [14]	37
Obr. 13: Konstrukce SEM mikroskopu [17].....	39
Obr. 14: Rukavicový box MBRAUN Labmaster SP [19]	41
Obr. 15: Elektrodová testovací cela s referenční elektrodou [21]	42
Obr. 16: Potenciostat Biologic VMP3 [22]	43
Obr. 17: Vlevo jednotěnná nanotrubička a vpravo vícečetná nanotrubička.....	48
Obr. 18: Vodivý polymer polypyrol	48
Obr. 19: Jednotlivé části měřící cely	53
Obr. 20: a) svěráček pro upevnění cely b) sestavená měřící cela	54
Obr. 21: Rozložená měřící cela.....	55
Obr. 22: Sestavená měřící cela	56
Obr. 23: CV charakteristika Super P/S, Scan Rate 2 mV/s	57
Obr. 24: CV charakteristika Super P/S, Scan Rate 0,1 mV/s před cyklováním	58
Obr. 25: CV charakteristika Super P/S, Scan Rate 0,1 mV/s po cyklování.....	58
Obr. 26: Porovnání CV před galvanostatickým a po galvanostatickým cyklování	59
Obr. 27: CV charakteristika Super P/S, Scan Rate 0,01 mV/s	59
Obr. 28: Porovnání časové závislosti nábojové bilance při CV 0,1 mV/s.....	60
Obr. 29: CV charakteristika Super P/S/MWCNT, Scan Rate 0,1 mV/s.....	61

Obr. 30: CV charakteristika Super P/S/Ppyrrole, Scan Rate 0,1 mV/s	61
Obr. 31: Nabíjecí charakteristiky Super P/S	63
Obr. 32: Vybíjecí charakteristiky Super P/S	64
Obr. 33: Nabíjecí charakteristiky Super P/S	65
Obr. 34: Vybíjecí charakteristiky Super P/S	65
Obr. 35: Nabíjecí charakteristiky Super P/S	66
Obr. 36: Vybíjecí charakteristiky Super P/S	67
Obr. 37: Časový průběh 2 cyklů (0,03 C)	68
Obr. 38: Nabíjecí charakteristiky Super P/S	68
Obr. 39: Vybíjecí charakteristiky Super P/S	69
Obr. 40: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky Super P/S	70
Obr. 41: Kapacita elektrody A ₁ v závislosti na počtu cyklů - nabíjení	71
Obr. 42: Kapacita elektrody A ₁ v závislosti na počtu cyklů vybíjení	72
Obr. 43: Kapacita elektrody B ₁ v závislosti na počtu cyklů - nabíjení	73
Obr. 44: Kapacita elektrody v závislosti na počtu cyklů – vybíjení	73
Obr. 45: SEM Super P/S a Super P/S/MWCNT – zvětšení 5000x – 20000x	74
Obr. 46: Difraktogram Super P/S	75
Obr. 47: EDS analýza	76

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Srovnání vlastností akumulátorů [4]	14
Tab. 2: Vlastnosti Li – ion baterií [4]	21
Tab. 3: Charakteristika kladných elektrodových materiálů	26
Tab. 4: Vybrané vlastnosti síry	30
Tab. 5 Potenciály baterie možných chemických reakcí [23]	35
Tab. 6: Vrcholové hodnoty píku při měření CV (0,01 mV/s).....	60
Tab. 7: Hodnoty odečtené z grafu při nabíjení	63
Tab. 8: Hodnoty odečtené z grafu při vybíjení	64
Tab. 9: Hodnoty odečtené z grafu při vybíjení	66
Tab. 10: Hodnoty odečtené z grafu při vybíjení	67

ÚVOD

Lithno-iontové baterie, dále Li-ion, byly na trh uvedeny v roce 1991 a v průběhu 20 let se staly hlavními zdroji elektrické energie pro přenosné elektronické přístroje, zejména bezdrátové telefony a přenosné počítače. Tyto baterie jsou limitovány především kapacitou a rychlostí, kterou lze baterie nabíjet a vybíjet. Dnešní svět si bez Li-ion baterií nelze představit.

V současnosti je předmětem výzkumu velkého množství vědeckých týmů elementární síra, jako elektrodový materiál pro kladné elektrody. V České republice je tato práce jedná z prvních, kde byly provedeny experimenty s tímto materiálem. Síra je perspektivní materiál, vzhledem ke své vysoké teoretické kapacitě okolo 1675 mAh/g a specifické výkonové kapacitě až 2600 Wh/kg. Kromě toho, elementární síra je snadno k dispozici a je netoxická. Tyto výhody by měli umožnit vyrábět levné a vysoce bezpečné baterie. Nevýhody hlavně rozpustnost síry ve formě polysulfidů. Toto rozpouštění vede ke ztrátě hmoty aktivního materiálu, což ve výsledku vede k rychlému poklesu kapacity během cyklování. Tyto rozpustné polysulfidy mohou navíc migrovat elektrolytem a reagovat s kovovým lithiem na anodě a vytvářet tak vrstvu nerozpustných produktů, které pasivují lithiovou anodu a tím dále zhoršovat vlastnosti celé baterie. Výkony Li/S baterií jsou závislé především na složení elektrolytu, neboť ten určuje rozpustnost polysulfidů síry a lithia.

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací kompozitních elektrodových materiálů s elementární sírou pro Li-ion baterie. Teoretická část práce je zaměřena na prostudování literatury a seznámení se s problematikou Li/S baterie.

Praktická část diplomové práce se zabývá přípravou aktivních hmot pro kladné elektrody na bázi síry. Budou vytvořeny tři vzorky, které budou proměřeny vhodnými měřicími metodami a následně provedeno vyhodnocení těchto vzorků.

1 CHARAKTERIZACE ČLÁNKŮ

1.1 Primární články

Baterie označované jako primární nejsou schopné snadno a efektivně se elektricky dobít a proto jsou pouze jednou vybity a poté zlikvidovány. Velké množství primárních článků, v nichž je elektrolyt obsažen jako absorpční nebo separační materiál se nazývají suché články. Primární baterie jsou velmi výhodné, disponují nízkou cenou a představují malý zdroj napájení. Mezi jejich výhody patří dobrá životnost, vysoká hustota energie, snadná údržba a použití. Ačkoliv velkokapacitní primární baterie jsou používány ve vojenských aplikacích, signalizování, pohotovostním režimu, většina primárních baterií jsou všeobecně známé jako válcové články a ploché baterie nebo více článkové baterie užívající komponent těchto článků. [1]

Hlavní vlastností primárních článků je velmi omezená možnost jejich opětovného nabíjení. Tyto články jsou určeny pro jednorázové použití a znehodnotí se vybitím. Problém nastává ve vlastnostech, kde probíhají oxidačně redukční reakce, které jsou téměř nevratné a v některých případech dokonce nemožné. Jejich opětovné nabíjení může být navíc doprovázeno vznikem plynů uvnitř článků (tzv. plynování), následně také případným prosakováním elektrolytu. Primární články se obvykle dělí na suché články, články na bázi lithia a články tepelné.

Název "suché články" je odvozen od vlastností, které obsahují použitý elektrolyt. Ten bývá totiž zahuštěn a má pastovitou nebo gelovou konzistenci. V průběhu vybíjení vznikají u suchých článků v blízkosti elektrod tuhé i plynné látky. V případě tuhých látek zůstávají s elektrodami v trvalém kontaktu, u plyných postupně unikají do okolí. Zpětný proces většinou nebývá možný. V těchto případech plynné látky již nemusí být obsaženy a v případě tuhých látek je schopna v reálném čase reagovat jen velmi tenká vrstva přiléhající k příslušné elektrodě. [2]

Primární lithiové napájecí články jsou v současné době už zcela běžně používány ve všech vyspělých zemích světa a mají výborné parametry a charakteristiky. V současné době dosahují kapacity řádově desítek Ah a pulzně jsou schopny dodávat i proud i více než 3 A. Velikost jejich náboje je určena poměrnou atomovou hmotností.

Platí, že 7 g lithia odevzdá stejný náboj jako 103,5 g olova. K celkové energii lithiových baterií poté přispívá, že lithium ve svých elektrolytech je ze všech existujících látek nejvíce negativní. Lithiové baterie potom představují chemické zdroje proudu s největší možnou měrnou energií. Nedostatkem je jejich doposud vysoká cena plynoucí z nároků na technologii výroby (vyloučení vody a vodné vlhkosti z jakéhokoliv procesu při výrobě z důvodu samovznícení případně výbuchu, avšak tento problém je možné nalézt i v Li-ion sekundárních článcích). [3]

1.2 Sekundární články

Na rozdíl od primárních baterií se mohou sekundární opakovaně použít. Výše zmíněné baterie lze tedy nabíjet elektricky po vybití a uvedení do původního stavu se provádí prostřednictvím proudu procházejícím skrze ně v opačném směru než je vybíjecí proud. Jsou to tzv. paměti pro elektrickou energii a jsou známé také jako paměťové baterie nebo akumulátory. Chemické reakce, které v těchto bateriích probíhají, jsou vratné, avšak ne plně neboť dochází vždy k elektrochemické degradaci použitých materiálů a s tím spojenému poklesu kapacity a podobně. Energetické hustoty sekundárních baterií jsou obecně nižší než u primárních baterií, ale jejich schopnost obnovení procesem zvaným dobíjení je určuje jako lepší formu pro dlouhodobé využití.

V současné době se vyrábějí v mnoha velikostech pro velmi široké spektrum aplikací. Dodávané výkony se pohybují od W do stovek kW a bývají zpravidla několikrát dražší, než výkonové ekvivalentní primární zdroje. [2]

Běžně komerčně dostupné sekundární baterie lze podle použitého elektrochemického systému rozčlenit do následujících skupin:

- Olověné akumulátory,
- Akumulátory založené na systému Ni – Cd, Ni – Fe nebo Ni – Zn,
- Baterie na bázi Li-ion a Li-pol.,
- Baterie na bázi Ag – Zn,
- Alkalické akumulátory na bázi MnO₂.

Níže bude prezentován výběr několika druhů nejpoužívanějších sekundárních

baterií. Důraz bude kladen na lithno-iontové akumulátory.

HLAVNÍ KATEGORIE UŽITÍ SEKUNDÁRNÍCH BATERIÍ:

Užití sekundárních baterií lze rozdělit do dvou hlavních kategorií:

1. Aplikace, ve kterých se sekundární baterie používají jako energeticky – paměťové zařízení. Obecně je baterie elektricky připojena a nabíjena z primárního zdroje energie a dodává energii do zátěže. Příkladem jsou automobilové a letecké systémy, nouzové záložní zdroje (UPS), napájecí zdroje atd.
2. Jsou to aplikace, ve kterých je sekundární baterie použita popřípadě vybita v podstatě jako primární baterie, ale nabíjena je lepší variantou nežli brzké zlikvidování pouze pro jedno vybití. Sekundární baterie jsou použity např. v přenosné spotřební elektronice, elektrických vozidlech apod. [2]

Tab. 1: Srovnání vlastností akumulátorů [4]

Provedení	RAM	NiCd	NiMH	Li-ion
Typická kapacita [mAh]	1500	800	1100	317
Svorkové napětí [V]	0,9-1,4	10,-1,3	10,-1,3	2,7-4,1
Měrná kapacita hmot. [Wh/kg]	75	42	49	60
Měrná kapacita objem. [Wh/dm ³]	220	120	170	150
Počet cyklů	>25	>200	>300	>1200
Střední vybíj. proud [A]	0,5	5	4	1
Pulzní vybíj. proud [A]	1,5	10	10	2
Samovybíjení při 20°C [%/den]	0,02	0,7	0,8	0,3
Samovybíjení při 45°C [%/den]	0,15	3	6	4
Samovybíjení při 65°C [%/den]	0,6	12	25	15

1.2.1 Olověné akumulátory

Jedním z nejběžnějších a nejvíce zastoupených sekundárních akumulátorů je olověná baterie. Jsou známé již více než 100 let. Během krátké doby se na velmi vysoké úrovni zvládly všechny aspekty technologie jejich výroby. Jsou poměrně levné, spolehlivé a co do instalovaného výkonu v současné době představují ve světovém měřítku asi 60% všech prodaných baterií.

Nejvíce je tento druh akumulátorů využíván v automobilovém průmyslu, dále pak jako zálohový zdroj energie pro počítače (UPS) a jiné systémy. Pro svoji váhu nejsou běžně využívány v přenosných spotřebičích. Dále pak nevýhoda v přítomnosti ekologicky závadného olova také nepřispívá k jejich většímu uplatnění v budoucnosti, avšak díky nízké ceně jsou ještě stále vysoce využívány.

Tento druh akumulátorů je nutné skladovat vždy v nabitém stavu. Pokud by nedošlo k vybití a následnému uskladnění, dojde k nenávratné ztrátě kapacity až ke zničení akumulátoru tzv. sulfatace elektrod. Doporučuje se proto při skladování 1x ročně tyto akumulátory nabít. Nevýhodou olověných akumulátorů je též zhoršení elektrických vlastností při použití v mezních teplotách ať již kladných nebo záporných. Při vysokých teplotách vzrůstá kapacita, ale také se výrazně zvyšuje samovybití. [4]

Aktivním materiálem záporné elektrody je porézní olovo a materiálem kladné elektrody je oxid olovičitý (PbO_2). Při nárustu vybíjecích proudů klesá využitelná kapacita akumulátoru a zkracuje se doba, po kterou může být akumulátor vybíjen. Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová. Hustota kyseliny nabitého akumulátoru je $1,24 \text{ g/cm}^3$ až $1,28 \text{ g/cm}^3$, tato hustota klesá při vybíjení a tím i elektrická vodivost. [4]

Oxidačně redukční děje probíhající při nabíjení a vybíjení olověného akumulátoru lze popsat chemickou reakcí:



1.2.2 Ni-Cd akumulátory

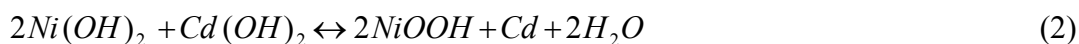
Ni-Cd akumulátory jsou používány pro velmi příznivé vlastnosti s ohledem na poměr hmotnosti ke kapacitě. Mezi hlavní přednosti patří vysoká spolehlivost, možnost odběru velmi vysokých proudů, schopnost rychlého vybíjení a nabíjení, velký rozsah pracovních teplot pro vybíjení (-40 °C až 70 °C), výborné mechanické vlastnosti, univerzálnost a relativně malá změna napětí v průběhu vybíjení.

Zmiňované akumulátory je možné skladovat ve vybitém stavu bez újmy na elektrických vlastnostech v podstatě libovolnou dobu, ale pokud jsou v nabitém stavu nepoužívány, dochází k jejich úplnému vybití za přibližně 3 měsíce.

Nevýhodami je tzv. paměťový efekt, z čehož vyplývá nutnost nabíjení v úplně vybitém stavu, aby nedocházelo k poklesu kapacity. Dalšími nevýhodami je ekologická zátěž, tedy obsah těžkých kovů (kadmium), menší měrná energie vztažená na hmotnost nebo objem a náhlý pokles napětí na konci vybíjení. [5]

Kladnou elektrodu tvoří hydroxid nikelnatý, zápornou elektrodu hydroxid kademnatý a elektrolytem těchto akumulátorů je vodný roztok hydroxidu draselného. Jmenovité napětí je 1,2 V.

Oxidačně redukční děje probíhající při nabíjení a vybíjení lze popsat touto chemickou reakcí:



1.2.3 NiMH akumulátory

Za další baterie typologicky navazujícími na NiCd akumulátory jsou akumulátory NiHM. Funkčností jsou podobné NiCd, ale oproti výše zmíněnému typu obsahují několik výhod. Mají větší kapacitu, neobsahují jedovaté kadmium/ nižší ekologická zátěž pro životní prostředí) a netrpí paměťovým efektem. Je možné je tedy nabíjet, i když nejsou zcela vybité.

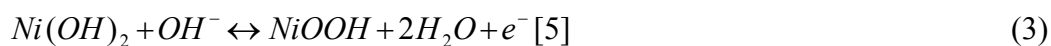
Mají uplatnění hlavně tam, kde byly dříve používány NiCd akumulátory s velkou měrnou energií. [5]

Skladují se v nabitém stavu a každých 6 měsíců je třeba je dobít na 50 % jmenovité kapacity. Jmenovité napětí je stejné jako u NiCd a to 1,2 V.

Mezi jejich nevýhody patří menší rozsah klimatických a mechanických odolností, větší samovybíjení, větší vnitřní impedance a vyšší cena vztahující se k obtížnější výrobě a hůře dosažitelným surovinám potřebným k výrobě. Nejsou také vhodné pro velmi rychlý nabíjecí proces a extrémně velké vybíjecí proudy.

Kladná elektroda NiHM akumulátorů má stejnou konstrukci a stejné složení aktivní hmoty jako kladná elektroda NiCd akumulátorů. Záporná elektroda obsahuje jako elektrochemický aktivní látku kovovou slitinu.

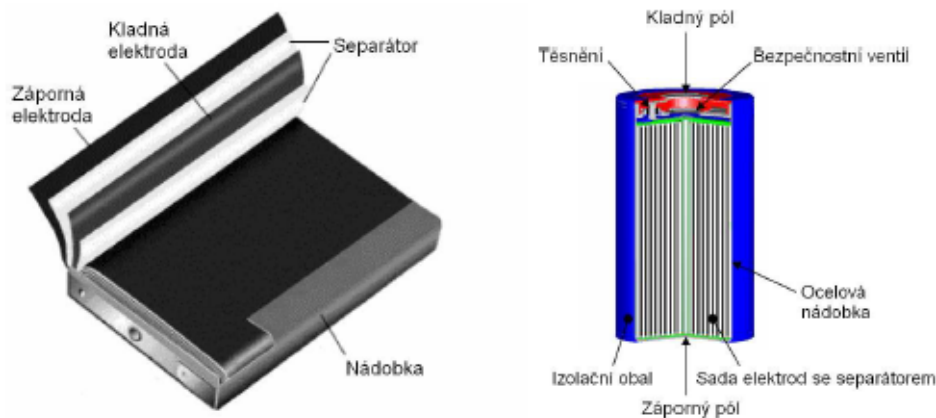
Oxidačně redukční děje probíhající při nabíjení a vybíjení:



2 LITHIOVÉ BATERIE

2.1 Lithium–iontové baterie

Lithium-iontové (Li-ion) baterie jsou v současné době jedny z nejpoužívanějších zdrojů energie v přenosných zařízeních běžné spotřební elektroniky. Mezi významné výhody se řadí vysoké napětí článku okolo 3,7 V a bezesporu vysoká měrná energie běžně 150 Wh/kg. Baterie se mohou dodávat v prizmatickém nebo spirálovém provedení.



Obr. 1: Příklady provedení Li-ion akumulátoru, prizmaticky (vlevo), spirálový (vpravo) [2]

Elektrody těchto článků jsou velice tenké (kolem 200 μm) a jsou složeny z interkalačních sloučenin (to jsou sloučeniny, které mohou do své krystalové mřížky přijmout cizí atom nebo molekulu, většinou lithium)

Prizmatické Li–ion akumulátory a baterie mají hlavní uplatnění v mobilních telefonech, dále pak ve videokamerách, laptotech, atd.

Lithium-iontové baterie je druh nabíjecích baterií, v kterých je kladná elektroda z materiálu, který obsahuje ionty lithia a záporná elektroda je vyrobena z porézního typu uhlíku. Při vybíjení teče proud od anody ke katodě, jako ve všech typech baterií. Proces probíhající uvnitř baterie je pohyb kladných Li-iontů přes elektrolyt a oddělovací membránu pro uhlíkové elektrody. Lithiové ionty jsou hluboce zakořeněné v materiálu katody v procesu známém jako interkalace. Při nabíjení proud prochází v opačném

směru než při běžném provozu, kladný pól z nabíjecího obvodu musí být napojen na katodu Li–baterie a anoda musí být připojena k záporné svorce ve vnějším obvodu. Při procesu dobíjení probíhá inertní změna, která je vratná a díky tomu se lithiové ionty uvolní z katody. V tomto ději se lithiové ionty za pomoci elektrolytu dostávají zpět přes membránu na anodu.

Poptávka po Lithium – iontových bateriích vzrostla zejména na konci devadesátých let. V roce 1999 byla poptávka prodejců přes 400 milionů kusů. Tato nová technologie se rychle rozšířila a stala se standartním elektrickým zdrojem v širokém množství komponentů a baterie byly nadále vylepšovány. V současné době je nalezneme v mobilních telefonech, noteboocích, a přístrojích pro uchování osobních dat, stejně tak i ve vojenské elektronice, zahrnující radia, detektory min a termální zbraně. Dále se nachází v letadlech, kosmických lodích, družicích, a elektrických nebo hybridních elektrických vozidlech. Vylepšují se i nadále, aby se daly použít v různorodém rozsahu aplikací. Výhody a nevýhody Lithium – iontových baterií jsou: vysoká specifická energie (150 Wh/kg) a koncentrace energie a to z nich dělá velmi žádané zboží. Také se používají s ohledem na jejich hmotnost a uplatnění v citlivých aplikacích. Lithium – iontové baterie nabízejí nízké samočinné vybíjení (2 % až 8 % měsíčně), dlouhý cyklický život (větší než 1000 cyklů) a široký teplotní rozsah (nabíjení 20 °C až 60 °C, vybíjení 40 °C – 65 °C), umožňující jejich užívání v různorodých aplikacích. Nyní je k dispozici široké pole různých velikostí a tvarů baterií od různorodých výrobců. Jednotlivé články typicky pracují v rozsahu od 2,5 – 4,2 V což je přibližně třikrát více než u NiCd nebo NiHM baterií, a na základě toho vyžadují méně článků pro dané napětí. Lithium – iontové baterie mohou nabízet vysokou hodnotu kapacity. [6]

Čisté lithium je jako sodík velmi reaktivní. Oba tyto alkalické kovy energicky reagují s vodou ve formě hydroxidu a uvolněného vodíku. Z tohoto důvodu se používají bez vodné elektrolyty, pro zajištění nepřístupu vody se používají uzavřené nádoby.

Tři základní funkční složky lithium – iontové baterie jsou anoda, katoda a elektrolyt, který se liší dle použitého materiálu. Komerčně nejvíce používaným materiálem pro anodu je grafit. Pro katodu je obvykle použit jeden z těchto materiálů: vrstevnatá struktura oxidu - oxid lithia kobaltu (LiCoO_2) známý jako kobaltitan lithný, elektrodové materiály založené na polyanionu jako lithium železo fosfát s olivínovou

strukturou – LiFePO_4 nebo materiál se spinelovou strukturou – LMn_2O_4 nebo v dnešní době nový progresivní materiál Li_2S . V závislosti na volbě materiálu pro anodu, katodu a elektrolyt se může napětí, kapacita, životnost a bezpečnost lithium – iontových baterií změnit. [6]

Výhody Li – ion baterií:

- velký teplotní rozsah funkčnosti baterie ($-40\text{ }^\circ\text{C}$ až $60\text{ }^\circ\text{C}$),
- dlouhá životnost (500 až 2000 cyklů nebo 5 let) při hraniční hodnotě minimální kapacity udané normou (cca 80 %),
- bezúdržbové články,
- dlouhá skladovatelnost – pokud neklesne hodnota napětí baterie pod hodnotu degradace elektrodové materiálu,
- nízká míra samovybíjení (cca 5 %/měsíc),
- téměř nulový paměťový efekt,
- vysoký výkon,
- vysoká specifická energie (až 200 Wh/kg) a napětí článku (2,5 V až 4,2 V),
- velké množství typů a tvarů – možnost přizpůsobení se průmyslovým aplikacím.

Nevýhody Li – ion baterií:

- vysoká pořizovací cena – náročný technologický postup výroby spojený s nutností instalace ochranných obvodů,
- degradace elektrodových materiálů při vyšších ($> 60\text{ }^\circ\text{C}$) a nízkých ($< -40\text{ }^\circ\text{C}$) teplotách,
- potřeba ochranných obvodů – ochrana před úplným vybitím baterie a tím i degradaci elektrodových materiálů,
- snížení kapacity baterie při procesu přebíjení (vysoké rychlosti nabíjení/vybíjení).

Nejčastěji je vytýkána nízká životnost Li – ion baterií. Většinou se udává životnost

kolem 1000 – 1200 cyklů, to je ovšem jen počet cyklů, po kterých klesne kapacita článku na 80 % původní kapacity a článek je potom stále funkční. Tato hodnota platí samozřejmě pro proudy povolené výrobcem. Co se týče funkčnosti baterií tak i po cyklech udaných výrobcem jsou stále funkční a jejich životnost je kolem 5 let. [6]

Tab. 2: Vlastnosti Li – ion baterií [4]

Charakteristika	Vlastnosti
Napětí článku	2,5 – 4,2 V
Specifická energie	100 – 158 Wh/kg
Hustota energie	254 -430 Wh/L
Počet cyklů při 80%	1000
Počet cyklů při 20 - 40 %	20 000
Životnost	5 let
Samovybití	2 – 10% / měsíc
Operační rozsah	-40°C až 65°C
Paměťový efekt	Žádný
Hustota výkonu	2000– 3000 W/L

2.2 Lithno-polymerové baterie

Lithno–polymerový (Li–pol) akumulátor používá namísto tekutého elektrolytu pevný, který tedy nemůže vytéci a článek proto nepotřebuje žádný masivní ochranný obal – stačí pokovená nebo hliníkem pokrytá umělohmotná fólie. Odpadá tu i jinak obvyklý separátor, neboť odstup elektrod zajišťuje přímo pevný elektrolyt. Elektrolyt tvoří polymerový kompozit (jako je polyakrylonitril) obsahující lithiové soli.

Vynikají především nízkou hmotností a vysokou energetickou hustotou. Uvnitř článku dochází ke zcela odlišným chemickým reakcím než u článku NiCd nebo NiHM, proto vyžadují zcela jiné zacházení. Jmenovité napětí Li–pol článku je 3,6 V (na rozdíl od 1,2 V u NiCd a NiHM akumulátorů). V provozu nesmí, tak jako u Li–ion akumulátoru, v žádném případě napětí článku překročit 4,2 V při nabíjení nebo poklesnout pod 3 V. Překročení těchto hodnot znamená nevratné poškození akumulátoru, proto je nutné pro nabíjení používat speciální nabíječ. [7] [8]

Tyto akumulátory jsou zcela bezpečné, avšak při nedodržení správného postupu při nabíjení, stejně jako zkrat článku, vedou k přehřátí článku a jeho poškození vyvíjenými plyny. Pokud teplota uvnitř článku překročí cca 150 °C, dojde k nastartování exotermní chemické reakce (reakce doprovázená vývojem tepla), která může samovolně

pokračovat i při odpojení nabíječe. V důsledku toho může dojít k explozi článku a vzniku požáru, neboť vystříknutá náplň článku se na vzduchu sama vznítí. [7] [8]

Oproti NiCd a NiHM článkům je zásadní výhodou, že Li-pol články je možné spojovat do sad nejen sériově (a dosáhnout tak vyššího napětí při stejné jmenovité kapacitě), ale i paralelně (vedle sebe, kapacita článků se sčítá jako maximální velikost dodávaného proudu). Podmínkou je důkladný výběr článků, jejich napětí se nesmí lišit o více než 0,01 V, musí být ze stejné výrobní série a mít za sebou stejnou historii používání.

V porovnání s typem Li-ion je Li-pol při stejné kapacitě asi o 10 % až 15 % lehčí, ale o 10 % až 20 % objemnější. Během času ztrácí kapacitu rychleji než článek Li-ion, ale lépe snáší nižší teploty. Tyto akumulátory lze vyrobit extrémně ploché (o tloušťce jen několik milimetrů) a v libovolném tvaru – dají se dokonce v širokých mezích formovat a ohýbat. [7] [8]

3 MATERIÁLY PRO KLADNÉ ELEKTRODY

3.1 Interkalační proces

Aktivní materiály v Li-ion bateriích pracují na principu opakovaného vmezeřování a uvolňování iontů lithia v mezivrstevních prostorech aktivní hmoty elektrodového materiálu, což je nazýváno jako interkalační proces. Je to specifická reakce, kde jsou lithné ionty buďto odejímány nebo přijímány do aktivní hmoty bez její významné strukturální změny. Konvenčním materiál pro kladnou elektrodu u Li-ion článku je zpravidla oxid kovu s vrstevnatou nebo tunelovou strukturou. Grafitický uhlík jako materiál pro zápornou elektrodu má také vrstevnatou strukturu složenou z grafenových vrstev. [6]

Interkalační proces tvoří základ technologií, jako jsou např. superkondenzátory a katalyzátory. Mezi interkalační materiály patří zejména skupiny materiálů zahrnující grafit, vrstevnaté silikáty, jako je mastek ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$). Dobře prostudovanými variantami interkalace jsou interkalace elektronových donorů (zahrnující lithium) a elektronových akceptorů, jako halogenidů uvnitř grafitu. Když se Li-ion článek nabíjí, tak se kladný materiál oxiduje a záporný materiál je redukován. V tomto procesu jsou lithné ionty vytahovány přiloženým vnějším potenciálem ze struktury kladné elektrody a interkalovány mezi vrstvy materiálu záporné elektrody, jak je patrné z rovnice (4) a na obrázku Obr. 2. V rovnici (4) LiMO_2 reprezentuje materiál pro kladnou elektrodu, jako např. LiCoO_2 a C uhlíkový materiál pro zápornou elektrodu. Rovnice se dá použít i zpětně při vybíjení. [6]

Jestliže lithium kovu není přítomné v článku, Li-ion baterie jsou chemicky méně reaktivní, bezpečnější, a mohou nabídnout delší životnost než baterie, která obsahuje kovové lithium jako materiál pro zápornou elektrodu.

Procesy na kladné elektrodě:



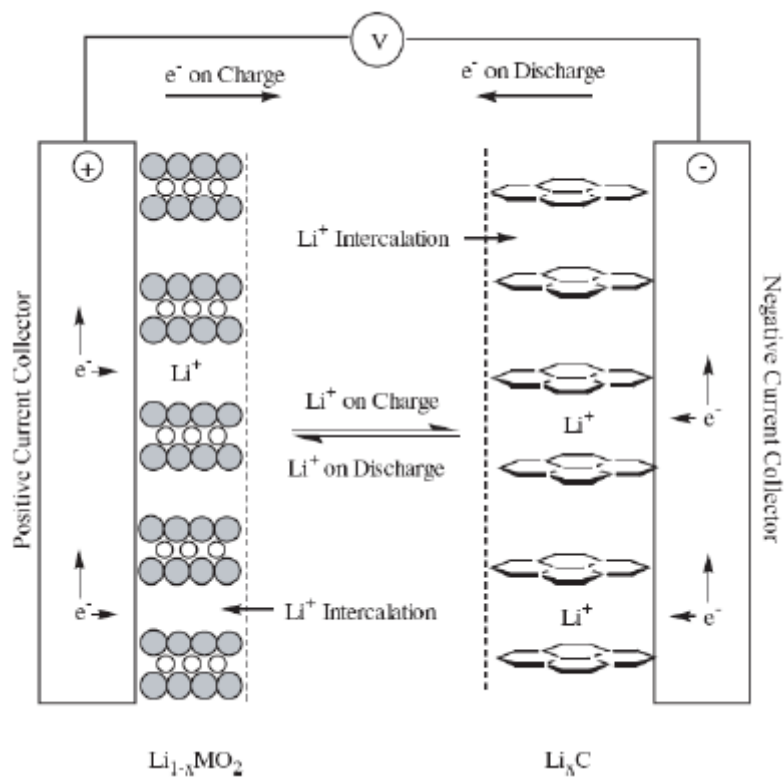
Procesy na záporné elektrodě:



Celkové procesy:



Z těchto rovnic je zřejmé, že elektrolyt plní pouze funkci iontového nosiče, který nezasahuje do reakcí. Li-ion baterie proto potřebují velmi malé množství elektrolytu a také díky tomu mají vysokou měrnou energii.



Obr. 2: Struktura baterie při interkalaci [6]

3.2 Materiály pro kladné elektrody

Materiály pro kladné elektrody v komerčně dostupných Li-ion bateriích využívají lithiových oxid kovů jako aktivní materiál. První Li-ion baterie uvedené na trh použila firma Sony s kladnou elektrodou reprezentovanou materiálem LiCoO_2 . Tento materiál vyvinuli Goodenough a Mizushima. Nedávno byly ovšem vyvinuty články, které využívají méně nákladné materiály, jako je LiMnO_4 (spinel) nebo materiály s vyšší kapacitou jako je $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. Obchodním zájmem u LiNiO_2 byla jeho stabilita získána prostřednictvím energetické tvorby kyslíku a poněkud levnějšími náklady. Aktivní elektrodové materiály musí splňovat řadu požadavků, jak je shrnuto v následujících bodech. Tyto faktory slouží jako vodítko pro výběr a vývoj elektrodových materiálu pro kladnou elektrodu. K dosažení vysoké kapacity, materiály musí obsahovat velké množství lithia. Dále je potřeba, aby materiály podporovaly výměnu lithia a s malými strukturálními změnami umožnili dlouhodobou životnost, vysokou coulombickou a energetickou účinnost. Jestliže je článek nabitý nebo vybitý, iont je odstraněn nebo se vrátí zpět do materiálu reprezentující kladnou elektrodu. Tento proces může probíhat ve velké rychlosti. Elektronická vodivost Li^+ v materiálu musí být vysoká. Kromě toho platí, že materiál musí být v souladu s ostatními materiály v článku, zejména nesmí být rozpustný v elektrolytu. Nakonec, materiál musí mít přijatelné náklady. Pro minimalizaci těchto nákladů, se preferuje příprava z levných materiálů. [6]

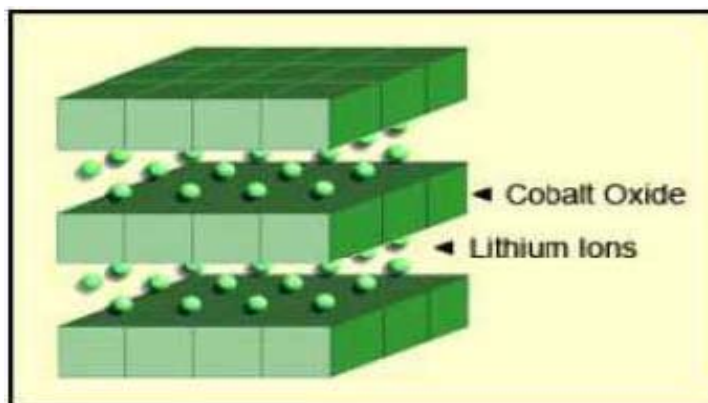
- vysoká energie bez reakce s lithiem,
- mohou, pojmu velké množství lithných iontů,
- reverzibilně obsahuje lithium bez strukturálních změn,
- při elektrochemickém interkalačním procesu (cyklace) nedochází k strukturálním změnám elektrodového materiálu,
- dobrá elektrická vodivost,
- nerozpustné v elektrolytu,
- připravena z levných surovin.

Tab. 3: Charakteristika kladných elektrodových materiálů

Materiál	Teoretická Kap. [mAh/g]	Dosažitelná Kap. [mAh/g]	Pracovní napětí [V]
LiCoO ₂	342	160	3,88
LiNi _{0,7} Co _{0,3} O ₂	260	190	3,70
LiNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂	284	220	3,76
LiNiO ₂	275	200	3,55
LiMn ₂ O ₄	148	120	4,00
LiFePO ₄	168	160	3,30
LiS	1620	?	2,15

3.3 Kobaltitan lithný (LiCoO₂)

Tento materiál se stal vzhledem k jeho vysoké měrné energii populární pro využití v mobilních telefonech, notebookech a digitálních fotoaparátech. Při použití tohoto materiálu v bateriích je jejich složení takové, že kladná elektroda se skládá z LiCoO₂ a záporná obsahuje grafit. Při podrobnějším studování struktury kladné elektrody bychom zjistili, že se skládá z několika rovin jak je patrné na (Obr. 3) a při vybíjení proudí ionty lithia od anody ke katodě. Nevýhodou tohoto materiálu je, že má krátkou životnost a nízkou zatížitelnost.

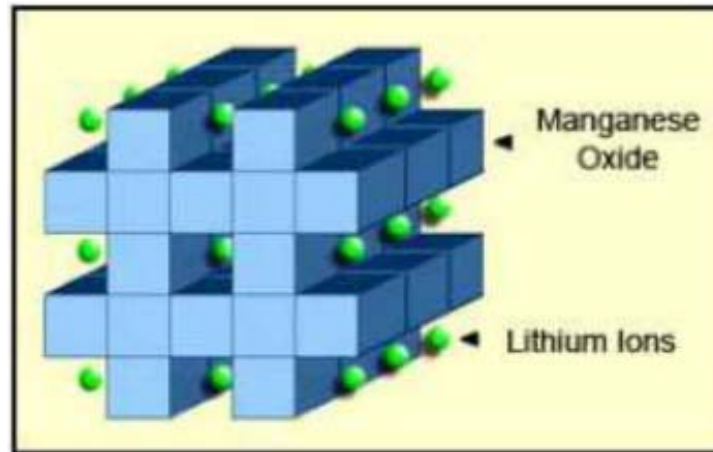


Obr. 3: Struktura materiálu LiCoO₂ [9]

Tento materiál nesmí být nabíjen a vybíjen proudem vyšším než je 1 C. Při nabíjení vyšším než jmenovitým proudem dochází k nadměrnému zahřívání. Pro optimální rychlé nabíjení baterií s tímto materiálem se doporučuje stanovit maximální hodnotu nabíjecího proudu na 0,8 C. [9]

3.4 Oxid dimanganatolithný

Spinelový materiál LiMn_2O_4 byl poprvé objeven v roce 1983, ale Li-ion články na bázi tohoto materiálu byly uvedeny na trh o 13 let později. Na Obr.4 je trojrozměrná spinelová vnitřní struktura, která zlepšuje přesun iontů mezi elektrodami a to má za následek menší vnitřní odpor a zatížitelnost. Mezi výhody spinelové struktury patří její vysoká tepelná stabilita a zvýšená bezpečnost její nevýhodou je omezená životnost a množství cyklů.



Obr. 4: Struktura LiMn_2O_4 [9]

Nízký vnitřní odpor je klíčem k rychlému nabíjení a zároveň k vybití vysokými proudy. Baterie založené na tomto materiálu mohou být vybity vyšším proudem s tím rizikem, že se mohou zahřívat. Při nadměrném zatížení může teplota stoupat i nad 80°C , avšak teplota je nepřístupná. Tohoto materiálu se využívá pro akumulátory pohánějící elektrické nářadí, lékařské stroje, rovněž u hybridních a elektrických vozidel.

Tento materiál má kapacitu přibližně o jednu třetinu nižší než LiCoO_2 a zároveň neustále poskytuje o 50 % více energie než baterie založené na chemii niklu. Flexibilita tohoto materiálu umožňuje inženýrům, aby maximalizovali baterie buď na optimální životnost, maximální proudové zatížení (měrný výkon) nebo na vysokou kapacitu (měrnou energii). Podle těchto kritérií se liší baterie svou kapacitou. Například pro dlouhý život mají baterie kapacitu 1100 mAh a vysoko kapacitní 1500 mAh, ale za cenu omezené životnosti. [9]

3.5 Lithium železo fosfát (LiFePO₄)

Varietou lithium iontových nabíjecích baterií jsou i akumulátorové, u kterých je základem lithium železo fosfát (LiFePO₄). Označení získaly díky katodě vyrobené z tohoto materiálu. Anoda je jako u ostatních li-ion baterií vyrobena z uhlíku. Mezi jejich hlavní přednosti oproti klasickým lithium iontovým akumulátorům patří především schopnost dodat vyšší proud a jejich bezpečnost. Na druhou stranu mají o něco nižší napětí a také nižší hustotu energie (při stejném objemu udělá menší výkon). LiFePO₄ technologie vznikla v roce 1997 na texaské univerzitě a zaujala hlavně díky svým výhodám, jako jsou nízké výrobní náklady, je zcela netoxická, má výjimečnou teplotní stabilitu, velmi dobrý elektrochemický výkon a vysokou teoretickou kapacitu až 170 mAh/g.

Normální napětí LiFePO₄ článku je zhruba 3,2 V, maximální nabíjecí napětí je 3,6 V. Minimální napětí na, které je možné článek vybit je obvykle 2,8 V. Některé akumulátory jsou schopny dodat pracovní proud i 40 C a životnost je udávána více jak 500 cyklů. Lze je použít v rozmezí teplot -20 °C – 70 °C. Samo vybíjecí efekt u těchto akumulátorů prakticky neexistuje a je možné je nabíjet v jakémkoliv stavu vybití (nemají paměťový efekt).

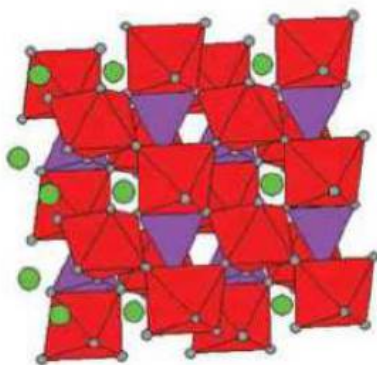
Nevýhody

1. Uváděná energetická kapacita nové LiFePO₄ baterie je o něco nižší než u nových LiCoO₂ baterií. Výrobci baterií na celém světě v současné době pracují na nalezení způsobu, jak maximalizovat výkon a energetickou kapacitu, snížit velikost a hmotnost,
2. Rychlé nabíjení zkrátí životnost lithium-iontové baterie v podobě s tradičním neustálým dobíjením,
3. Rezervy lithia jsou odhadovány na 30000 tun v roce 2015.

V porovnání bezpečností LiFePO₄ a LiCoO₂ vyplývá, že LiFePO₄ je podstatně bezpečnější než LiCoO₂. Vazba Fe-P-O je silnější než Co-O. V případě zkratů, přehřátí a jiných nesprávných způsobech použití, je výrazně těžší odstranit kyslíkové atomy. K havárii dochází nejdříve při extrémních přehřátích (800 °C a výše). Plně lithiovaný a nelithiovaný stav LiFePO₄ jsou strukturálně podobné,

z čehož vyplývá lepší strukturální stabilita LiFePO_4 než u LiCoO_2 .

U plně nabitého akumulátoru s LiFePO_4 nezůstává žádné lithium na katodě, přičemž u akumulátorů s LiCoO_2 zůstává okolo 50 % na katodě [9]



Obr. 5: Struktura LiFePO_4

4 LI/S BATERIE

4.1 Síra a její vlastnosti

Síra (chemická značka S, latinsky Sulphur) je nekovový prvek žluté barvy, který je poměrně hojně zastoupený v přírodě. Patří do skupiny chalcogenů.

Síra má celkem 4 stabilní izotopy: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S a ^{36}S a dalších 6 izotopů je radioaktivních.

Pevná síra se vyskytuje ve velkém množství molekulových struktur. Základní strukturou síry je kosočtverečná (α) je to stálá modifikace, na kterou postupně přecházejí ostatní modifikace, žlutá látka nerozpustná ve vodě, dobře rozpustná v ethalonu nebo etheru. Je dobrý elektrický a tepelný izolant. Molekula je monocyklická, oktaatomická. Forma α přechází na jednoklonnou při teplotě $94,4\text{ }^\circ\text{C}$ ještě před dosažením bodu tání mezi $112\text{ }^\circ\text{C}$ a $119,6\text{ }^\circ\text{C}$. Z roztavené síry je také možné získat další formu síry s jednoklonnou molekulovou mřížkou tzv. γ -síru. Ta má větší hustotu, ale rozkládá se při pokojové teplotě. α , β , a γ jsou tři dosud nejlépe charakterizované fáze molekuly síry. [10]

Tab. 4: Vybrané vlastnosti síry

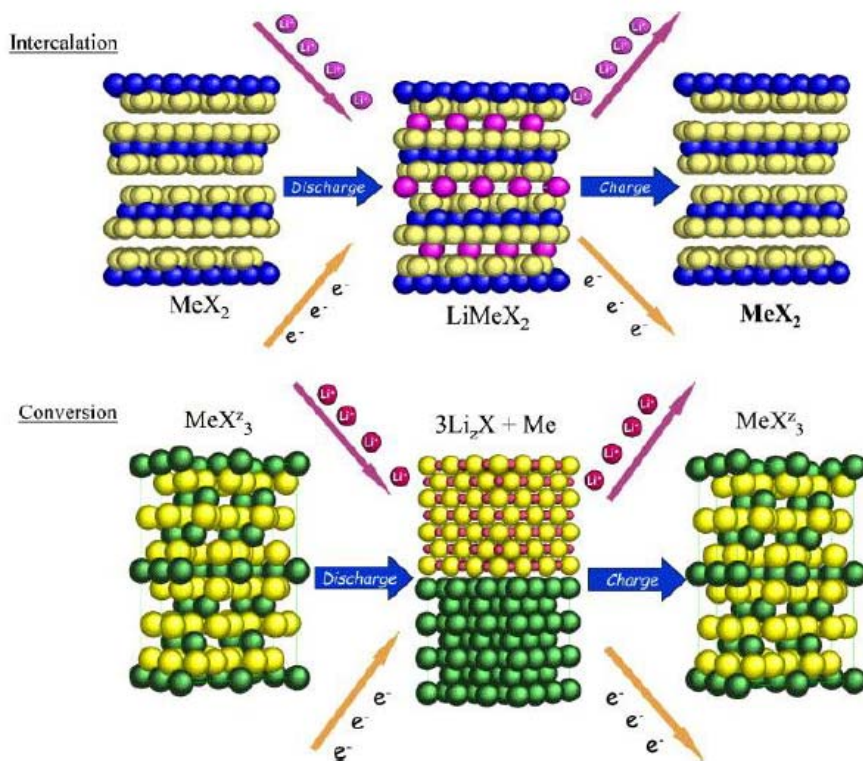
Vlastnosti síry	
Skupenství	Pevné
Krystalová struktura	Kosočtverečná
Hustota	$2,070\text{ g/cm}^3$ (alfa)
	$1,960\text{ g/cm}^3$ (beta)
	$1,920\text{ g/cm}^3$ (gama)
Teplota tání	$119,21\text{ }^\circ\text{C}$ ($392,36\text{K}$)
Elektrická vodivost	$5 \cdot 10^{-16}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
Měrný elektrický odpor	$2 \cdot 10^{15}\text{ }\Omega\cdot\text{m}$
Tepelná vodivost	$0,205\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
pohyblivost elektronů	$10^{-4}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
pohyblivost děr	$10\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

4.2 Princip funkce síry

Vývoj dobíjecích baterií je významný, vzhledem k rostoucí spotřebě energie přenosných zařízení. Lithium iontové baterie jsou pod intenzivním výzkumem v průběhu posledních 20. let. Výzkum se zaměřuje zejména na to jakým způsobem docílit vysoké hodnoty energie, vysoké provozní napětí a nízkou samo vybíjecí rychlost.

Lithiové přechody oxidu kovů, zejména LiCoO_2 a LiFePO_4 materiály, jsou v současné době dominující lithium-iontové baterie na obchodním trhu. Tyto li-ion baterie používají jako aktivní hmotu různé tzv. interkalační materiály. Mohou do své struktury reverzibilně včleňovat ionty lithia, aniž by se změnila jejich krystalografická struktura. Z tohoto důvodu je tento proces provázen jen minimální změnou objemu. Interkalační materiály pro katody li-ion baterií jsou omezeny poměrně malým množstvím lithia, které je možné včlenit do struktury látky. Nicméně hustota gravimetrické energie je omezena na $200\text{-}250 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ není tak vysoká, aby se mohli používat jako baterie elektrických vozidel. Kromě toho kobalt je toxický a drahý a vrstevnaté oxidy jsou obvykle nebezpečné. [11]

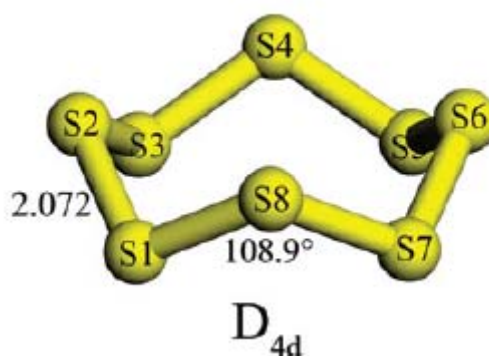
Naproti tomu konverzní materiály mění svou krystalografickou fázovou strukturu, při čemž vzniká látka s jiným typem nebo jinými rozměry krystalové buňky, což je obvykle doprovázeno velkými objemovými změnami, ale tyto materiály mají zároveň několikanásobně větší teoretickou kapacitu (Síra 16472 mAh/g , Křemík 4200 mAh/g). Rozdíl mezi interkalačními a konverzními materiály je ilustrován na Obr. 6.[10]



Obr. 6: Rozdíl ve struktuře interkalačních a konverzních materiálů [10]

4.3 Síra jako katoda pro li-ion akumulátory

Síra je jedním z energeticky nejperspektivnějších materiálů zkoumaných v rámci vývoje li-ion baterií. Síra má teoretickou kapacitu 1672 mAh/g a právě díky její nízké měrné hmotnosti je teoretická specifická výkonová kapacita 2600 Wh/kg.

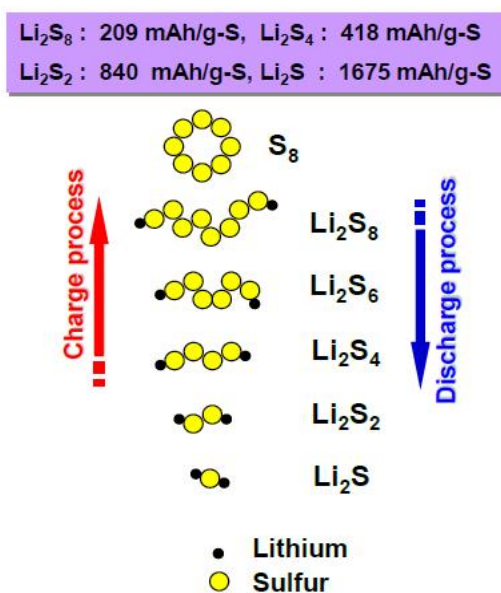


Obr. 7: Optimalizovaná geometrie a hlavní konstrukční parametry S8

Hlavní elektrochemický proces, který probíhá na sírové katodě, popisuje rovnice (7) výsledného produktu:



Li_2S je formovány postupným přechodem mezi dalšími polysulfidy s obecným zápisem Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$), přičemž některé z nich jsou silně rozpustné v roztoku elektrolytu. Proces rozpouštění vede ke ztrátě hmoty aktivního materiálu, což v konečné fázi vede k rychlému poklesu kapacity během cyklování. Zmiňované rozpustné polysulfidy mohou navíc migrovat elektrolytem a reagovat s kovovým lithiem na anodě a vytvářet tak vrstvu nerozpustných produktů, které pasivují lithiovou anodu a tím dále zhoršují vlastnosti celé baterie. [12] Anionty S^{2-} jsou velmi silnou zásadou a mohou tak reagovat s karbonáty používanými elektrolyty, problémem bývá také změna morfologie nejčastějších kompozitních elektrod uhlík/síra, kdy se tyto dvě složky separují, což má za příčinu radikální nárůst odporu elektrod a klesání kontaktu aktivního materiálu s kolektorovým nosičem. Předchozí příčiny způsobují problémy se životností a s proudovou zatížitelností baterie. Všechny zmíněné okolnosti přispívají k tomu, že síra byla po dlouhou dobu považována za materiál neperspektivní. V posledních několika letech byly ovšem publikovány různé přístupy, jakými se dají negativní aspekty použití těchto elektrod do značné míry potlačit. [12]



Obr. 8: Proces lithiace elementární síry [10]

4.4 Rozpustnost polysulfidů

Článek [24] se zabývá zkoumáním redoxních procesů na sírové elektrodě Li_2S_x ($6 \leq x \leq 12$) pomocí elektrochemických měření prováděných v tetrahydrofuranu na skelné uhlíkové elektrodě. Během difuzně řízené reakce byly zjištěny tři katodické píky a těm byly přiřazeny jednotlivé změny oxidačního čísla síry a to z S_8 na S_6^{2-} , S_6^{2-} na S_5^{2-} a S_5^{2-} na S_2^{2-} a nebo S^2 . Nedávné studie ukázaly, že katodové redoxní reakce zahrnují dvě možné reakční řady v závislosti na výchozí formě síry.

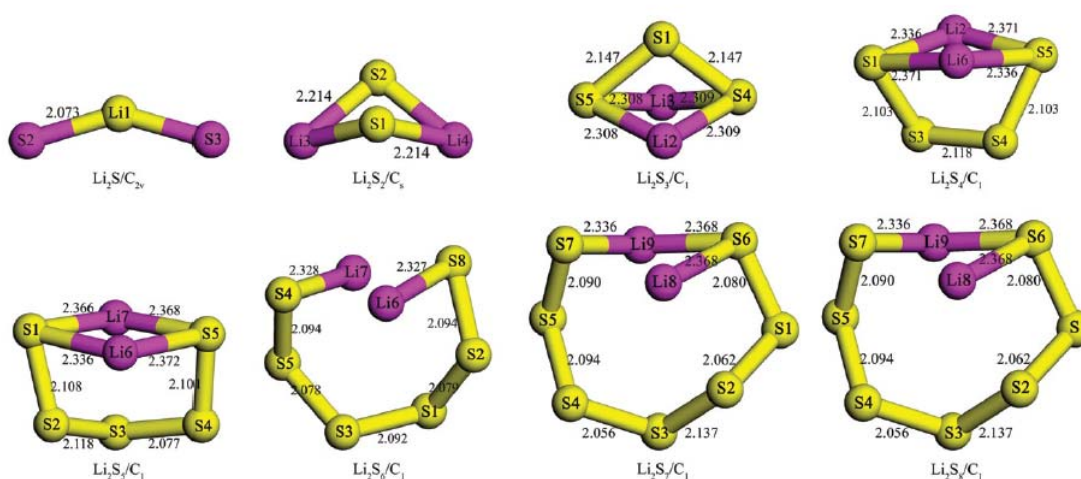


nebo



Bylo nicméně dokázáno, že reakce na elektrodě Li-S akumulátoru probíhá ve třech krocích, kde poslední výše zmíněné přechody proběhnou v jednom kroku.

První změna z S_8^{2-} na S_6^{2-} probíhá při (2,4-2,2 V vs Li^+/Li). Poté S_4^{2-} je formováno během druhého vrcholu CV při (2,15-2,1 V vs Li^+/Li). A konečně formy S_3^{2-} , S_2^{2-} , S^{2-} jsou generovány v konečné fázi redukčního procesu (2,1-1,9 V vs Li^+/Li). Obr. 1 Obr. 9. zobrazuje molekulovou strukturu jednotlivých meziproduktů elektrodové reakce. [23]

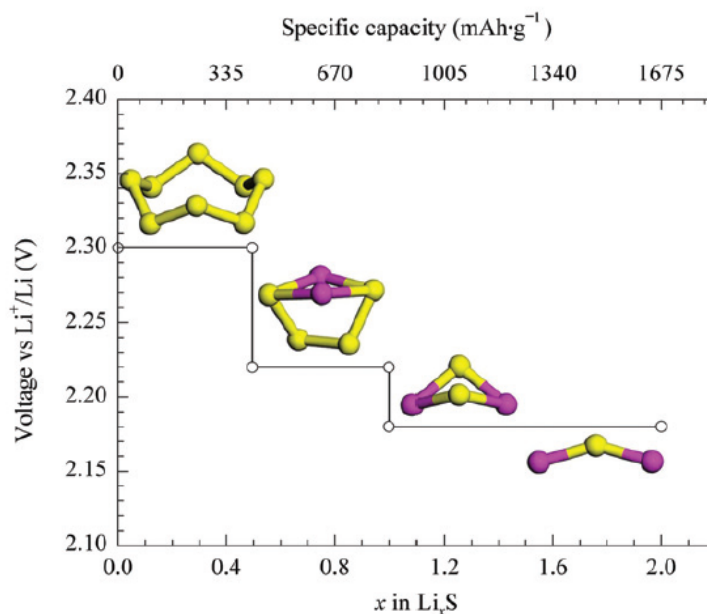


Obr. 9: Optimalizovaná geometrie a strukturální parametry Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$) [23]

V tabulce číslo jsou teoreticky vypočítány potenciály (E_0) možných reakcí a na obrázku Obr. 10 je ilustrována třífázová transformace polysulfidů, která probíhá v na elektrodě v praxi odvozená z měření cyklickou voltametrií.

Tab. 5 Potenciály baterie možných chemických reakcí [23]

Serial number	Reactions	E^0/V
(1)	$S_8+2Li \rightarrow Li_2S_8$	2.72
(2)	$Li_2S_8+2Li \rightarrow Li_2S_4$	2.64
(3)	$Li_2S_8+2Li \rightarrow Li_2S_3+Li_2S_5$	2.51
(4)	$Li_2S_8+2Li \rightarrow Li_2S_6+Li_2S_2$	2.29
(5)	$Li_2S_8+2Li \rightarrow Li_2S_7+Li_2S$	1.75
(6)	$Li_2S_4+2Li \rightarrow 2Li_2S_2$	1.80
(7)	$Li_2S_4+2Li \rightarrow Li_2S_3+Li_2S$	1.57
(8)	$Li_2S_5+2Li \rightarrow Li_2S_3+Li_2S_2$	2.03
(9)	$Li_2S_5+2Li \rightarrow Li_2S_4+Li_2S$	1.70
(10)	$Li_2S_3+2Li \rightarrow Li_2S_2+Li_2S$	1.46
(11)	$Li_2S_2+2Li \rightarrow Li_2S$	1.24
(12)	$S_8+2Li \rightarrow Li_2S_8$	2.13
(13)	$Li_2S_8+2Li \rightarrow (Li_2S_4)_2$	2.47
(14)	$1/2 (Li_2S_4)_2+2Li \rightarrow 1/2(Li_2S_2)_4$	2.22
(15)	$1/4 (Li_2S_2)_4+2Li \rightarrow 1/8 (Li_2S)_8$	2.18
(16)	$S_8+4Li \rightarrow (Li_2S_4)_2$	2.30



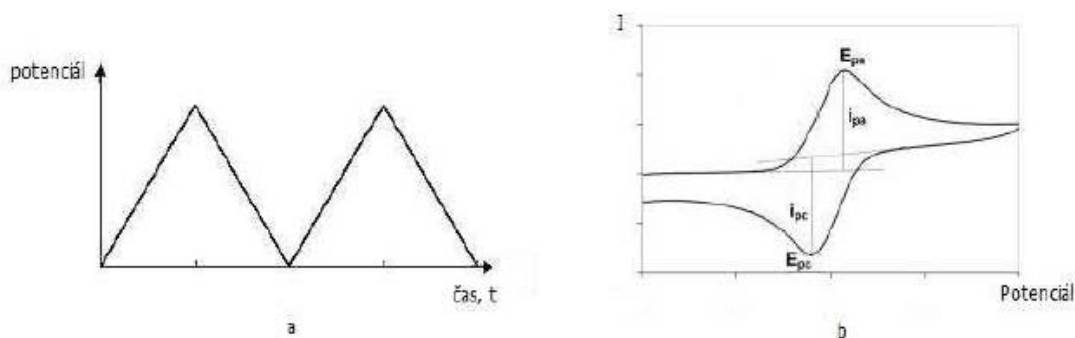
Obr. 10: Struktura a odpovídající vybíjecí potenciál některých polysulfidů [23]

5 MĚŘÍCÍ METODY A ANALÝZY

5.1 Cyklická Voltametrie

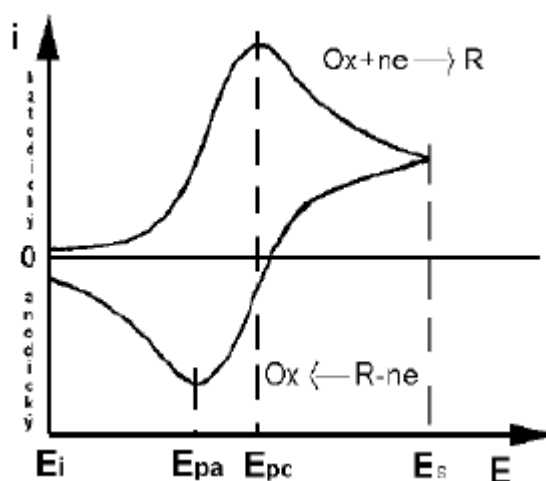
Cyklická voltametrie v současné době, představuje jednu z nejpoužívanějších metod v oboru elektrochemie. Při použití cyklické voltametrie se měří proud procházející stacionární elektrodou v závislosti na napětí, které na tuto elektrodu přivedeme.

K výzkumu reverzibility systému se často používá rovnoramenného trojúhelníku o strmosti dané velikostí napětí za jednotku doby ($V \cdot s^{-1}$). Studuje se oxidace i redukce analytu. Depolarizátor, který je v první fázi zredukován, je následně oxidován a naopak. Výsledkem měření je katodicko-anodická křivka.



Obr. 11: Průběh přikládaného napětí na elektrody (vlevo), voltamogram (vpravo) [13]

Začíná-li průběh potenciálu v klidovém systému (bezproudovém stavu) z počátku nulový proud postupně roste, až do doby, kdy začne elektrochemická redukce oxidované složky na redukovanou. Po dosažení proudového maxima, kdy roztok v bezprostředním okolí elektrody je naprosto ochuzen o oxidovanou složku, dochází k poklesu proudu až k nule. V druhé části voltamogramu, změni potenciál směr nárůstu ke kladným hodnotám, z čehož vyplývá, že dojde k naprosto opačnému procesu. Tento proces spočívá v postupném převádění redukované formy na oxidovanou. Na konci procesu může dojít k ochuzení procesu, tentokrát o redukovanou složku. Popsaný postup má vliv na vznik dvou charakteristických vrcholů (peaky). V případě reverzibilní elektrodové reakci by měla být hodnota katodického i anodického peaku stejná. Zaznamenávání nárůstu potenciálu pro anodickou část je v oblasti kladných hodnot a katodické části do záporných. Rychlostní konstantu elektrodového děje lze určit ze vzdálenosti peaků. [14]



Obr. 12: Katodicko-anodická křivka voltamogramu [14]

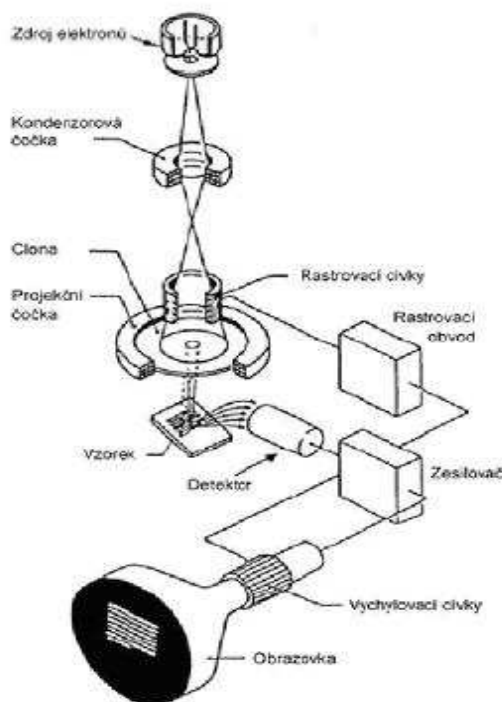
V případě že časově proměnlivý potenciál dosáhne hodnoty, při které se forma Ox začne redukovat, elektrodou začne protékat proud. Při této reakci jsou vyčerpány částice oxidované formy z nejbližšího okolí elektrody a jejich úbytek se doplňuje difúzí z roztoku. V důsledku tohoto jevu pozorujeme růst proudu jen po určité hodnoty, která nastane, když koncentrace oxidované formy Ox na povrchu elektrody klesne na nulu. Po dosažení maximální hodnoty (E_{pc}) proud dále klesá. Jestliže potenciál elektrody dosáhne hodnoty přepínacího potenciálu, změní se směr polarizačního potenciálu a začne tzv. anodická větev voltamogramu. Zpočátku zaznamenáváme ještě katodický proud, protože přiložený potenciál má ještě takovou hodnotu, při které může probíhat pouze redukce látky Ox na R. Od okamžiku, kdy potenciál elektrody nabude takové hodnoty, že se začne oxidovat redukováná forma R na Ox je možné pozorovat postupný vzrůst anodického proudu do maxima (E_{pa}), odkud potom opět klesá. Jinak se chová při voltametrickém měření elektroda, na které neprobíhají žádné elektrochemické reakce. V takovém případě na ní dochází pouze k nabíjení a vybíjení kapacity elektrodové dvojvrstvy. Při lineární změně potenciálu elektrodou protéká jen nabíjecí proud, jehož velikost je $I_c = C \cdot dE/dt$ a z něhož lze snadno určit kapacitu elektrody. Voltamogram takové soustavy má proto tvar vodorovného obdélníku. Pokud má však tvar šikmo ležícího kosodélníku, probíhá na elektrodě kromě nabíjení dvojvrstvy ještě nějaký zbytkový proud, obvykle zhruba lineárně závislý na potenciálu. [13], [15]

5.2 Galvanostatické nabíjení/vybíjení

Galvanostatická měřicí metoda se používá pro analýzu a předpověď výkonu aktivních materiálů v reálných provozních podmínkách. Pracovní elektrodou prochází konstantní proud (nabíjecí nebo vybíjecí) a při tom je zaznamenáváno napětí jako funkce času mezi minimálními a maximálními hodnotami. Proud I je nastaven jako podíl ($C/2$, $C/5$, atd.) nebo jako násobek (C , $2C$, $5C$, atd.) stanovené vybíjecí kapacity elektrody (C), kde C je náboj dodaný za 1 hodinu. Primární poznatky získané z těchto měření jsou kapacita elektrody, změna potenciálu jako funkce stavu nabití, termodynamická reverzibilita, cyklovatelnost a odhad ohmického poklesu. Testování materiálu citlivých na vlhkost je nejvhodnější provádět v boxu s argonovou atmosférou nebo ve speciálních uzavřených celách. Cyklování může být prováděno v termostatickém boxu pro zjišťování vlivu teploty. Elektrody pro superkondenzátory jsou obvykle testovány při vysoké proudové hustotě a přístroje provádějící toto měření musí být schopny zaznamenávat napětí při vysoké vzorkovací frekvenci. Tyto přístroje jsou sice komerčně dostupné, ale velmi drahé. [16]

5.3 Elektronová mikroskopie - Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je přístroj určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Výsledný obraz je tvořen pomocí odražených nebo sekundárních elektronů. Významnou předností metody je její velká hloubka ostrosti a to, že při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku vzniká velké množství signálů, např. rentgenové záření, Augerovy elektrony, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků.



Obr. 13: Konstrukce SEM mikroskopu [17]

Ve skenovacím elektronovém mikroskopu tedy dochází k detekci sekundárních a odražených elektronů. Mezi dobré vlastnosti detektoru sekundárních elektronů patří vysoká citlivost, široký rozsah, účinnost, malá velikost, odolnost, nízká cena a velká životnost.

Excitační objem představuje oblast pod povrchem preparátu, ve které dochází k brždění primárních elektronů a vzniku jednotlivých signálů. Interakce mezi primárními elektrony a atomy preparátu je možné rozdělit do dvou skupin a) elastické kolize, které mají na svědomí vznik zpětně odražených elektronů a b) neelastické, při kterých dochází k předávání energie primárních elektronů atomům vzorku a následně k uvolnění sekundárních a Augerových elektronů, rentgenového záření atd. [17]

K zobrazení povrchu preparátu se v spektrální elektronové mikroskopii využívají sekundární elektrony. Od zpětně odražených elektronů se odlišují svojí nízkou energií a rychlostí. Vzhledem k nízké energii sekundárních elektronů se z vyvýšenin na povrchu preparátu dostane do detektoru více sekundárních elektronů a výsledkem je vyšší intenzita signálu z detektoru a tedy světlé místo na obrazovce, z prohlubenin je tomu naopak. Tím je získán topografický kontrast, který umožňuje zobrazit v mnohonásobném zvětšení povrch vzorku. Tradičním výstupem ze SEM je fotografie. Kromě pozorovací obrazovky jsou tyto mikroskopy vybaveny fotomonitorom s jemnějším zrnem, ke kterému je připojen fotoaparát. [17]

5.4 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Při použití XRD se rentgenové záření většinou monochromatizuje pro získání záření o jedné vlnové délce. Vzniklé záření dopadá na studovaný vzorek. Povaha vzorku je různá podle použité metody. Pro monokrystalové metody se používá drobný krystalek zkoumané látky, který se orientovaně přilepí na držák. Pro práškovou metodu se vzorek upraví do podoby jemného prášku, který se poté upevní vhodným způsobem do držáku. K detekci difraktovaného rentgenového záření se používá buď fotografický film nebo polovodičový detektor. Míra zčernání filmu je úměrná intenzitě dopadnuvšího rentgenového záření a je měřena mikrofotometrováním. Detektor se pomocí automatické mechaniky během analýzy pohybuje po půlkruhové dráze a zaznamenává tak postupně rentgenové záření difraktované při různých úhlech 2Θ . Měření jsou zpracovávána a vyhodnocována řídicím počítačem. Cílem analýzy je určení fázového (minerálního) složení zkoumaného vzorku. Vychází se ze zásady, že neexistují dvě různé látky (fáze, minerály), které by měly identický difrakční záznam. Z polohy jednotlivých linií se zjistí příslušné d-hodnoty a jejich relativní intenzity. A poté je možné provést identifikaci zjišťovaného nerostu. [18]

5.5 Prvková analýza (EDS)

Zkoumaný materiál musí být upraven do podoby rovinného, naleštěného výbrusu či nábrusu, postaveného kolmo na dopadající svazek primárních elektronů. Primárním svazkem vybuze rtg, záření snímá a vyhodnocuje polovodičový spektrometr. Jeho základem je monokrystal křemíku, který energii rentgenových kvant mění na elektrický náboj a ten je dále zesilován a registrován v řídicím počítači. Získané spektrum se pak vyhodnotí a přepočítá na obsahy jednotlivých prvků. Všechny prvky se měří v jedné operaci, analýza je proto velmi rychlá. Mez stanovitelnosti se liší pro různé prvky, většinou se pohybuje kolem 0,1 – 0,5 hmotnostních procent. [18]

6 LABORATORNÍ VYBAVENÍ

6.1 Rukavicový box

Experimentální činnosti zahrnující konstrukci lithno-iontových poločlánků mají svá specifika, přičemž jedním z velmi důležitých aspektů, je dodržení bezbodového prostředí při manipulaci s elektrodovými materiály před a v průběhu měření. K tomuto účelu slouží tzv. rukavicový box MBRAUN Labmaster SP (anglicky Dry Box), v němž v rámci výzkumu probíhala veškerá manipulace se sestavenými elektrodami a aprotickými elektrolyty. Suroviny jsou velmi negativně náchylné na vlhkost (degradace struktury, ztráta funkčnosti atd.) byly a jsou stále uchovány v dry boxu.

MBRAUN Labmaster SP s inertní atmosférou byl naplněn argonem 4,8 (čistota plynu 99,998%). Inertní atmosféra uvnitř boxu dosahovala hodnot vlhkosti $\text{H}_2\text{O} < 5$ ppm a $\text{O}_2 < 5$ ppm.

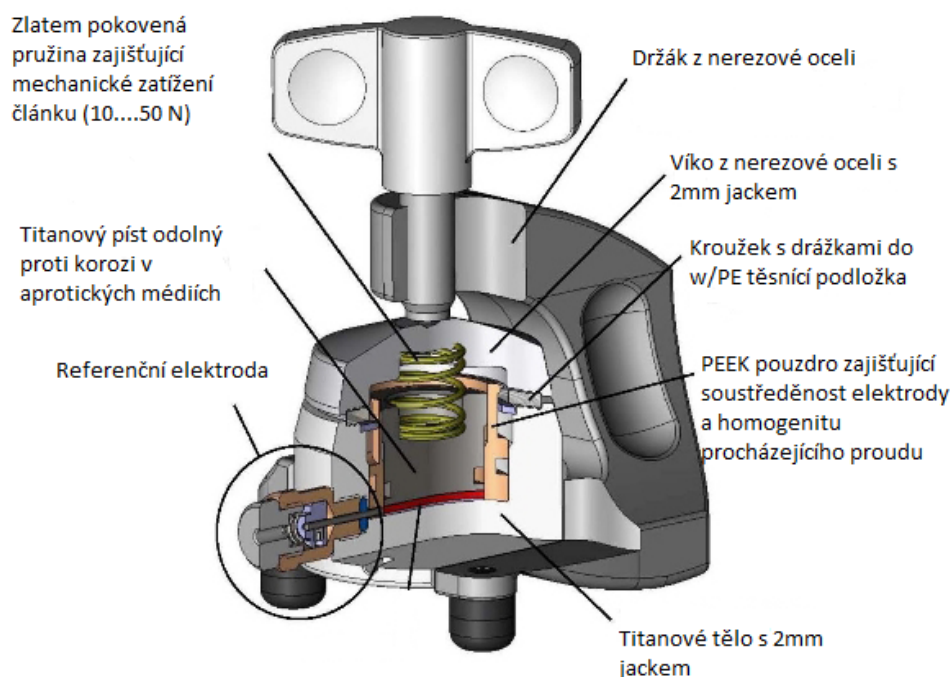


Obr. 14: Rukavicový box MBRAUN Labmaster SP [19]

6.2 Měřicí cela

Pro měření bylo použito tříelektrodevého uspořádání, které na rozdíl od dvouelektrodevého uspořádání nabízí vyšší přesnost. Jednou z hlavních výhod pro použití v praxi je citlivost, která je v případě tříelektrodevého zapojení řádově vyšší ve srovnání s použitím dvou elektrod. U dvouelektrodevého zapojení není především známý potenciál pracovní elektrody, který je ovlivněn průchodem proudu. Měření byla provedena na tzv. poločlátku, kde referentní elektrodu tvoří kovové lithium. [20]

Elektrochemická testovací cela ECC-REF



Obr. 15: Elektrodeová testovací cela s referenční elektrodou [21]

Charakteristika

- přesná sendvičová geometrie s průměrem 18 mm a se soustředností lepší než 0,1 mm,
- spolehlivá těsnící PE podložka,
- rychlá montáž, demontáž a snadné čištění jednotlivých součástí cely,
- malé a definované množství elektrolytu, okolo 0,1 cm³,
- materiály, které jsou v kontaktu s měřenými materiály, jsou titan a PEEK.

6.3 Potenciostat VMP3

Potenciostat VMP3 je vysoce kvalitní vícekanálový potenciostat, který je zobrazen na Obr. 16. Je navržen s možností připojení až 16 na sobě nezávislých kanálů. VMP3 potenciostat může být vybaven dalšími rozšířeními, mezi které patří modul impedance, vysokonapěťový a nízkonapěťový modul. VMP3 je ovládán z PC pomocí kabelu USB nebo ethernet připojení. Pomocí rozhraní Ethernet může být VMP3 instalován na místní síť a povolit přístup více uživatelům. VMP3 lze použít v oblasti základní elektrochemie, koroze, sensorů atd. Program určený ke zpracovávání dat se nazývá EC-LAB a je to program, který dokáže zpracovat přes 70 technik měření, jako jsou CV, OCV, PEIS, GEIS atd.



Obr. 16: Potenciostat Biologic VMP3 [22]

7 PRAKTICKÁ ČÁST

Cílem praktické části diplomové práce je připravit a charakterizovat kompozitní elektrodové materiály pro kladné elektrody li-ion článků s aktivní hmotou ve formě elementární síry.

7.1 Příprava elektrolytu

Pro měření kladné elektrody byl zvolen kapalný elektrolyt na bázi lithných solí a to LiNO_3 -Lithium Nitrate a LiTFSI-Lithium Bis (Triflouromethanesulfonyl)imide. Jako rozpouštědlo bylo použito Dimethoxyethane-Dioxolane (DME-DIOX) v poměru 2:1.

Postup přípravy 25 ml elektrolytu o koncentraci 1 mol/dm³:

1. Nejprve byly zjištěny molární hmotnosti (M_m) LiNO_3 , $M_m(\text{LiNO}_3) = 68,9459 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a (M_m) LiTFSI, $M_m(\text{LiTFSI}) = 287,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
2. Dále byly vypočítány přesné hmotnosti na velikost objemu rozpouštědla.
3. Příprava elektrolytu probíhala v rukavicovém boxu, kam byly umístěny všechny potřebné látky pro přípravu elektrolytu.
4. 16,67 ml DME, které bylo odměřeno v odměrném válci, bylo nalito do skleněné baňky.
5. Bylo odměřeno 8,33 ml DIOX a opět nalito do skleněné baňky.
6. V rukavicovém boxu bylo odváženo 0,4309 g LiNO_3 a 5,0239 g LiTFSI a nasypáno do skleněné baňky s rozpouštědlem DME-DIOX.
7. Skleněná baňka byla umístěna na magnetickou míchačku a ponechána na míchačce až do rozpuštění solí.
8. Poté byl elektrolyt připraven k použití.

Příklad výpočtu přesných hmotností LiNO₃ 0,25M a LiTFSI 0,7M na velikost objemu rozpouštědla:

Nejprve si spočítáme kolik gramů LiNO₃ 0,25M se rozpustí v 1 l a přepočteme na požadovaný objem.

<i>m</i> (g)		<i>n</i> (mol)
68,9459	...	1
x	...	0,25

$$x = 68,9459 \cdot 0,25 = 17,2364 \text{ g v 1 l.}$$

Dále si spočítáme hmotnost LiNO₃ potřebnou pro přípravu 25 ml elektrolytu.

<i>V</i> (ml)		<i>m</i> (g)
1000	...	17,2364
25	...	x

$$x = (25 \cdot 17,2364) / 1000 = \mathbf{0,4309 \text{ g}}$$

Nejprve si spočítáme kolik gramů LiTFSI 0,7M se rozpustí v 1 l a přepočteme na požadovaný objem.

<i>m</i> (g)		<i>n</i> (mol)
287,08	...	1
x	...	0,7

$$x = 287,08 \cdot 0,7 = 200,956 \text{ g v 1 l.}$$

Dále si spočítáme hmotnost LiTFSI potřebnou pro přípravu 25 ml elektrolytu.

<i>V</i> (ml)		<i>m</i> (g)
1000	...	200,956 g
25	...	x

$$x = (25 \cdot 200,956) / 1000 = \mathbf{5,0239 \text{ g}}$$

7.2 Příprava elektrodových materiálů

7.2.1 Příprava elektrodového materiálu Super P+S

Postup přípravy elektrodového materiálu Super P+S

1. Nejprve bylo naváženo potřebné množství Super P = 0,300 g a S (síra) = 0,600 g na elektronických vahách.
2. Po zvážení byly tyto složky umístěny do misky, kde byla síra, co nejvíce rozdrvena a smíchána se Super P.
3. Smíchané složky byly umístěny do kovové vaničky a umístěny do trubicové pece.
4. Trubicová pec (Clasic Clare 4.0.) byla vyhřátá na teplotu 150 °C a materiál v ní byl ponechán po dobu 7 minut, aby došlo k důkladnému zabudování síry do struktury Super P.
5. Po vytažení materiálu z pece, bylo nutné materiál nechat určitou dobu zchladit, aby mohlo dojít k další manipulaci.
6. Po zchladnutí byl materiál opět umístěn do porcelánové misky, kde byl důkladně rozdrven.
7. Poté byl materiál uschován do skleničky a připraven k dalšímu použití.

7.2.2 Příprava elektrodového materiálu Super P+MWCNT+S

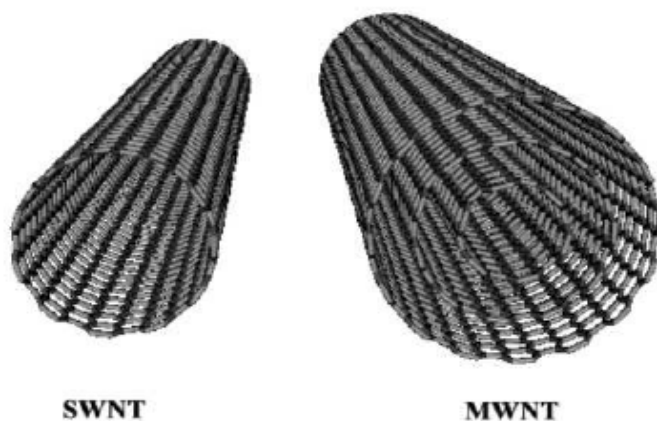
Postup přípravy elektrodového materiálu Super P+MWCNT+S:

1. Nejprve bylo naváženo potřebné množství jednotlivých složek elektrodového materiálu Super P = 0,150 g, MWCNT = 0,150 g a S (síra) = 0,600 g na elektronických vahách.

Pozn. MWCNT (Multi-walled nanotubes, diameter = 110-170 nm, l = 5-9 micron)

2. Po zvážení byly tyto složky umístěny do misky, ve které byla síra co nejvíce rozdrčena a smíchána se Super P a MWCNT.
3. Smíchané složky byly umístěny do kovové vaničky a ta byla umístěna do trubicové pece.
4. Trubicová pec (Clasic Clare 4.0.) byla vyhřáta na teplotu 150 °C a materiál v ní byl ponechán po dobu 10 minut, aby došlo k důkladnému zabudování síry do struktury Super P a MWCNT.
5. Po vytažení materiálu z pece, bylo nutné materiál nechat určitou dobu zchladit, aby mohlo dojít k další manipulaci.
6. Po zchladnutí byl materiál opět umístěn do porcelánové misky, kde byl důkladně rozdrčen.
7. Poté byl materiál uschován do skleničky a připraven k dalšímu použití.

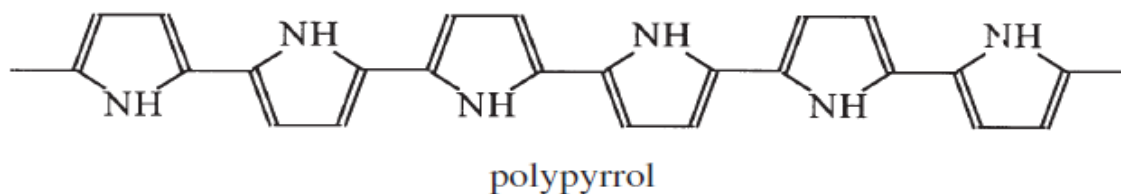
Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) se skládají z více vrstev grafitu (grafénových vrstev), kde trubičky tvoří více trubic každá je vždy s menším průměrem a tvoří tzv. vícestěnnou trubičku. V modelu „Russian doll“ (Ruská panenka) jsou válce pokryty grafitem jedностěnné trubičky nanotrubičky (SWNT). Uvnitř se nachází menší jedностěnná nanotrubička a tak to probíhá dále. V „parament“ modelu, jedna vrstva grafitu je zatočena kolem sebe, což se ve skutečnosti podobá zatočenému papíru nebo srolovaným novinám. Vzdálenost mezivrstev je u vícestěnné nanotrubičky téměř totožná se vzdáleností mezi grafénovými vrstvami grafitu.



Obr. 17: Vlevo jednovrstevná nanotrubička a vpravo vícevrstevná nanotrubička

7.3 Vodivé polymery

Vodivé polymery vykazují, na rozdíl od polymerů ostatních, vlastní elektrickou vodivost (polyacetylen, polypyrrol, polyanilin aj.) Vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. V praktické části diplomové práce práci jsem se zabýval právě polymerem polypyrrolem.



Obr. 18: Vodivý polymer polypyrrol

Chemická příprava polypyrrolu:

- nenáročné na technické vybavení,
- oxidace monomeru vhodným oxidačním činidlem,
- nejlepší výsledky za použití solí Fe^{3+} (chlorid železitý),
- nevhodná silná oxidovadla.

7.3.1 Výroba vodivého polymeru

Na výrobu 50 ml vodivého polymeru byly použity tyto chemikálie:

- 0,5 g pyrrole monomeru (PPy)
- 0,5 g Super P +S (0,2 g Super P+S, 0,05 g PVDF, 1,5 ml NMP, při míchání zahříváno na 50 °C)
- 0,26029 g HCl 35 % roztok (HCl 50 ml, 0,1 mol·l⁻¹)
- 0,71 g FeCl₃
- PEG (polyethyleneglycol)
- PPy:PEG = 33:1

Postup výroby:

1. Nejprve bylo naváženo potřebné množství monomeru pyrrolu a Super P+S na elektronických vahách.
2. Zvážené složky byly nasypány do skleničky.
3. Byl připraven 35 % roztok HCl a to způsobem, že do 49,6 ml vody bylo přidáno pipetou 0,26 g 35 % HCl.
4. Do takto přidané kyseliny bylo nasypáno 0,71 g chloridu železitého (FeCl₃)
5. Do roztoku HCl a FeCl₃ bylo přidáno potřebné množství pyrrolu a Super P+S.
6. Po důkladném rozmíchání všech složek bylo do roztoku přidáno potřebné množství PPy:PEG v poměru 33:1. A to PPy = 0,485 g a PEG = 0,0147 g.
7. Roztok byl umístěn na magnetickou míchačku, kde bylo potřeba roztok míchat 6 hodin při teplotě 4 °C. To bylo vyřešeno tak, že roztok byl zchlazen potřebným množstvím ledu a ten byl při míchání přidáván.
8. Poté co byl roztok sundán z magnetické míchačky, bylo potřeba výsledný roztok ještě nechat filtrovat.
9. Po důkladném přefiltrování byl materiál na separátoru umístěn do sušárny, kde byl při teplotě 50 °C důkladně vysušen.
10. Po důkladném vysušení byl materiál umístěn do porcelánové misky, kde byl následně rozdrcen a umístěn do skleničky a připraven k dalšímu použití.

7.4 Příprava pasty na výrobu kladné elektrody

7.4.1 Příprava pasty z elektrodového materiálu Super P+S

Postup přípravy:

1. Nejprve byla určena celková hmotnost výsledného materiálu a to 0,250 g.
2. Byly naváženy jednotlivé materiály dle určených hmotností a to v poměru 20 % PVDF a 80 % Super P+S.
3. Do důkladně umyté a vysušené skleničky bylo přidáno 0,2 g PVDF a 1,5 ml NMP a sklenička byla umístěna na magnetickou míchačku, kde byla při teplotě 50 °C míchána, dokud veškeré PVDF nebylo důkladně rozpuštěno.
4. Po důkladném rozpuštění PVDF bylo do skleničky přidáno 0,200 g materiálu Super P+S a opět jsme ponechali důkladně promíchat při teplotě 50 °C, dokud materiál nenabyl pastovité konzistence.
5. Poté byl materiál připraven k výrobě elektrod.

7.4.2 Příprava pasty z elektrodového materiálu Super P+MWCNT+S

Postup přípravy:

1. Nejprve byla určena celková hmotnost výsledného materiálu a to 0,250 g.
2. Byly naváženy jednotlivé materiály dle určených hmotností a to v poměru 20 % PVDF a 80 % Super P+MWCNT+S.
3. Do důkladně umyté a vysušené skleničky přidáno bylo 0,2 g PVDF a 1,5 ml NMP a sklenička byla umístěna na magnetickou míchačku, kde byla při teplotě 50 °C míchána, dokud veškeré PVDF nebylo důkladně rozpuštěno.
4. Po důkladném rozpuštění PVDF bylo do skleničky přidáno 0,200 g materiálu Super P+MWCNT+S a byl důkladně promíchán při teplotě 50 °C, dokud materiál nenabyl pastovité konzistence.
5. Poté byl materiál připraven k výrobě elektrod.

7.4.3 Příprava pasty z elektrodového materiálu Super P+S+Ppyrrole

1. Nejprve byla určena celková hmotnost výsledného materiálu a to 0,250 g.
2. Byly naváženy jednotlivé materiály dle určených hmotností a to v poměru 20 % PVDF a 80 % Super P+S+Ppyrrole.
3. Do důkladně umyté a vysušené skleničky bylo přidáno 0,2 g PVDF a 1,5 ml NMP a sklenička byla umístěna na magnetickou míchačku, kde byla při teplotě 50 °C míchána, dokud veškeré PVDF nebylo důkladně rozpuštěno.
4. Po důkladném rozpuštění PVDF bylo do skleničky přidáno 0,200 g materiálu Super P+MWNT+S a byl důkladně promíchán při teplotě 50 °C, dokud materiál nenabyl pastovité konzistence.
5. Poté byl materiál připraven k výrobě elektrod.

7.5 Výroba elektrod

7.5.1 Výroba elektrod Super P+S

Příprava elektrod je stejná jen se mění použitá aktivní hmota, Super P+MWNT+S, Super P +S+Pyrrole

Postup přípravy:

1. V prvním kroku byla důkladně umyta, očištěna a v sušárně vysušena Petriho miska.
2. Na Petriho misku byla přilepena hliníková fólie, která byla důkladně očištěna a vyhlazena pomocí roztoku alkoholu.
3. Na takto nalepenou fólii, byla nanese vytvořená pasta (Super P+S) a to pomocí stěrky, aby bylo dosaženo rovnoměrného rozetření po celém povrchu folie.
4. Po nanesení aktivního materiálu byla Petriho miska umístěna do sušárny, kde byla při teplotě 50 °C, ponechána dokud aktivní materiál na fólii nebyl suchý.
5. Po vysušení bylo nutné materiál vyseknout a to pomocí výsečnicku a bylo možné použít dva způsoby. První způsob bylo použití kladívka, kdy byla fólie s materiálem přilepena na tlustý katalog a pomocí kladívka vyseknuta. A druhý způsobem bylo použití pneumatického lisu, kde byla folie opět přilepena na tlustý katalog a pomocí výsečnicku a tlaku lisu byly zhotoveny elektrody.
6. Velikost výsečnicku byla volena podle typu měřící cely a to buď velikost výsečnicku o průměru 18 mm, nebo o průměru 12 mm.
7. Po vyseknutí bylo potřeba elektrody ještě zalisovat a to tak, že byl opět použit pneumatický lis. A to tak, že elektroda byla vložena do přeložené hliníkové folie a folie byla vložena do speciálního přípravku, který byl vložen do lisu, a při tlaku 5000 kg byla elektroda zalisována
8. Po zalisování byly elektrody zváženy nejprve jen prázdná hliníková folie o

zvoleném průměru a potom folie s naneseným aktivním materiálem.

9. Takto připravené elektrody byly připraveny k použití.

7.6 Příprava měřící cely

Na Obr. 19 se pod číslem 1 nachází základní část měřící cely, do které se vše umísťuje. Umělohmotná výplň má číslo 2, kovová zátka sloužící ke stlačení elektrod k sobě má číslo 3, do dutiny se vkládá pružina sloužící k lepšímu stlačení číslo 6. kroužek s výstupky sloužící ke správnému sestavení celé cely má číslo 4, těsnící umělohmotný kroužek číslo 5. Zátka sloužící k zašroubování je na čísle 7 a víčko celé cely na čísle 8. svěráček je pak na Obr. 20 a.



Obr. 19: Jednotlivé části měřící cely

Měřící celu sestavíme následujícím způsobem, sestavená cela je pak vidět na Obr. 20 b.:

1. Dokonale vyčištěná a vysušená cela byla přesunuta do argonového boxu.
2. V boxu bylo vyseknuto kolečko lithia o průměru 16 mm, očištěno skalpelem od veškerých oxidů, aby bylo krásně lesklé, a umístěno na střed dna měřící cely.
3. Nyní můžeme umístit umělohmotnou výplň do základní části měřící cely, slouží jednak pro přidržení lithia a pro umístění dalších částí Li-ion baterie.

4. Do výplně byl umístěn separátor ze sklené tkaniny, který byl namočen do 90 μl námi připraveného elektrolytu, nad něj byla umístěna naše elektroda hmotou na separátor.
5. Nad elektrodu byla umístěna, kovová zátka, která slouží k přitlačení součástí baterie k sobě. Poté bylo umístěno kolečko s výstupky. To slouží ke správnému sestavení.
6. Na zátku byla umístěna pružina, nad ní víčko a vloženo do svěráčku, ve kterém byla cela umístěna. Před uzavřením byla zepředu zašroubována umělohmotná zátka. Při umístění víčka dbáme na to, abychom měli měřící výstupy symetrické pro snazší orientaci.
7. Kdybychom sestavovali měřící celu s referenční elektrodou. Tak před uzavřením cely malým výsečnickem vysekne kousek lithia a vtlačíme ho do dírky a poté zašroubujeme
8. Po upevnění cely ji lze vyndat z boxu a provést měření.



Obr. 20: a) svěráček pro upevnění cely b) sestavená měřící cela

7.7 Nový typ cel

Na Obr. 21 se pod číslem 1 nachází hlavní část měřicí cely, do které se vše umísťuje. Pod číslem 2 se nachází měřicí elektroda, ke které se připojují měřicí kabely. Pod číslem 3 je plastový kroužek, který slouží k utěsnění měřicí elektrody a pod číslem 4 je distanční podložka. Pod číslem 5 je šroub sloužící k utažení a uzavření měřicí cely. Pod číslem 6 je kovová zátka a pod číslem 7 je kovová pružina, která se vkládá do dutiny a slouží k lepšímu stlačení. A pod číslem 8 je měřicí referenční elektroda, která zároveň plní funkci výsečnicku. Sestavená cela je zobrazena na Obr. 22.



Obr. 21: Rozložená měřicí cela

Postup sestavení měřicí cely:

1. Dokonale vyčištěná a vysušená cela byla přesunuta do argonového boxu.
2. Měřicí elektroda byla obalena mylarovou folií (5,6 cm délka a 3 cm šířka), ve které byl ve středu výsečnickem o průměru 2 mm vyseknut otvor.
3. Elektroda obalena mylarovou folií byla vložena do dutiny cely a to tak, aby vyseknutý otvor byl přibližně uprostřed cely.
4. Když byla elektroda umístěna v dutině, byl do dutiny vložen plastový kroužek a distanční kroužek a elektroda byla utáhnuta šroubem.

5. V boxu bylo vyseknuto kolečko lithia o průměru 10 mm, očištěno skalpelem od veškerých oxidů, aby bylo krásně lesklé, a umístěno z druhé strany do dutiny cely. Dáváme pozor, aby nedošlo ke zmačkání folie.
6. Do dutiny byl vložen separátor ze skelné tkaniny, který byl namočen do 50 μl připraveného elektrolytu.
7. Do dutiny byla vložena námi připravená elektroda s aktivní hmotou a to tak, aby aktivní hmota byla umístěna na separátoru s elektrolytem.
8. Do dutiny byla vložena kovová zátka, opět dáváme velký pozor na to, aby nebyla folie zmačkána.
9. Po vložení kovové zátky do dutiny, byla umístěna do dutiny kovová pružina pro dokonalé stlačení vzorku. A dále byl do dutiny vložen plastový kroužek a distanční kroužek a opět šroubem dokonale utáhnuto.
10. Posledním krokem bylo umístění referenční elektrody do dutiny cely. Referenční elektroda zároveň plní funkci výsečnicku, kterým bylo vyseknuto dokonale očištěné lithium. Před vložení referenční elektrody do dutiny, byl přiložen na otvor mylarové folie separátor a opět byl namočen elektrolytem. A elektroda s lithiem byla vložena do dutiny, přiložen plastový kroužek a distanční kroužek a opět dotáhnuto šroubem.
11. Takto sestavená cela byla připravena k měření.



Obr. 22: Sestavená měřící cela

8 PROMĚŘENÍ PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ

Měření proběhlo pomocí již v textu teoreticky rozebraných elektrochemických metod a to cyklické voltametrie a galvanostatického cyklování.

8.1 Cyklická voltametrie

Potenciálové okno: 1,8 V – 2,8 V

Scan Rate: 0,01 mV/s, 0,1 mV/s, 2 mV/s

Měření probíhalo v tříelektrodové cele, kde je referenční elektroda stejně jako protielektroda z kovového lithia.

Super P/S

Složení: 80% Super P/S, 20% PVDF.

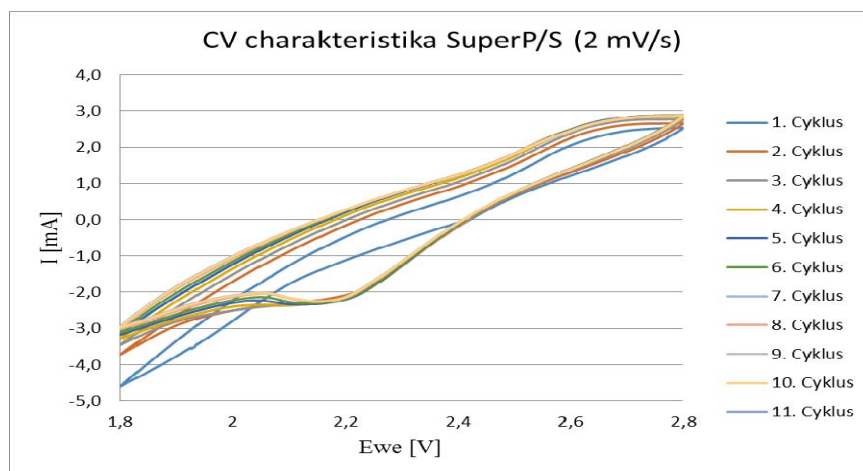
Elektrolyt: DME:DIOX 2:1, LiTFSI 0,7M, LiNO₃ 0,25M.

Příprava: V trubicové peci při teplotě 150 °C po dobu 7 minut.

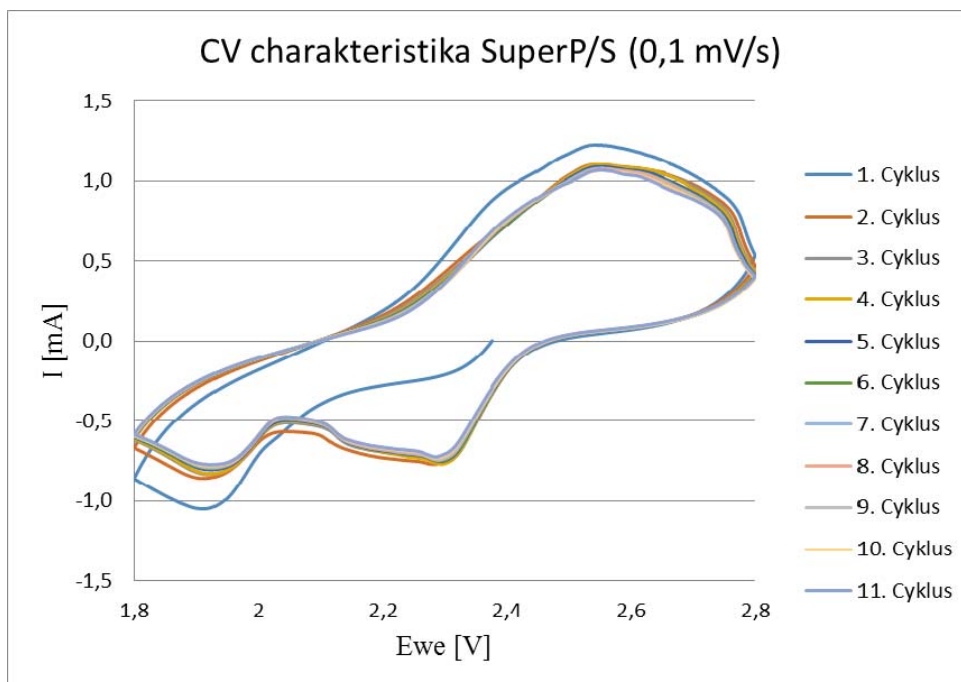
Scan Rate (CV): 0,01 mV/s, 0,1 mV/s, 2 mV/s.

Hmotnost elektrodové materiálu A₁: $m = 0,047$ g.

Na Obr. 23 a Obr. 24 jsou grafy, které byly změřeny po složení cely v počátečním stavu bez předchozího měření a probíhaly v pořadí, kdy nejprve byla nastavena rychlost přeběhu na 2 mV/s a následně na hodnotu 0,1 mV/s.

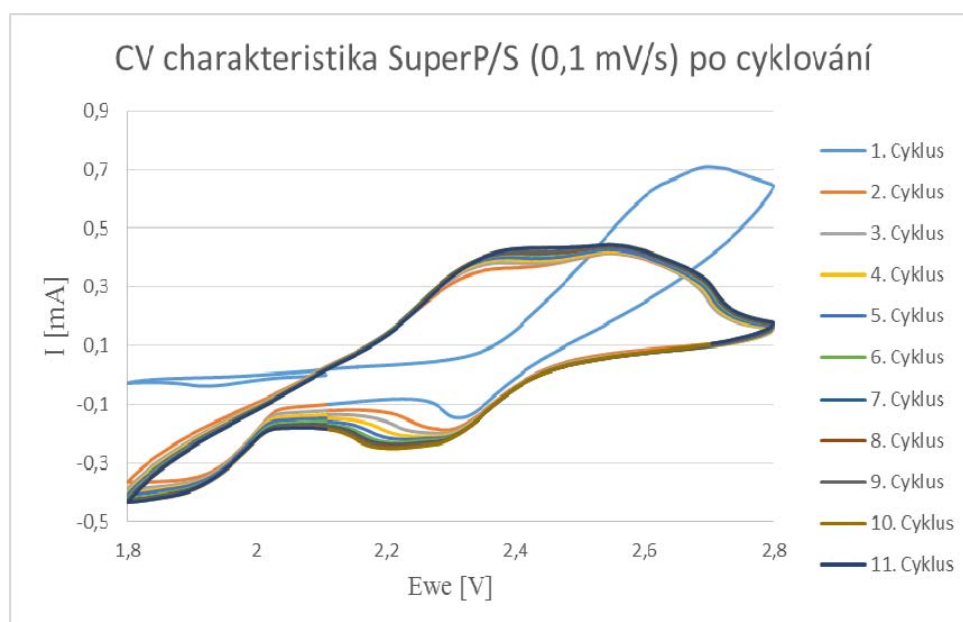


Obr. 23: CV charakteristika Super P/S, Scan Rate 2 mV/s

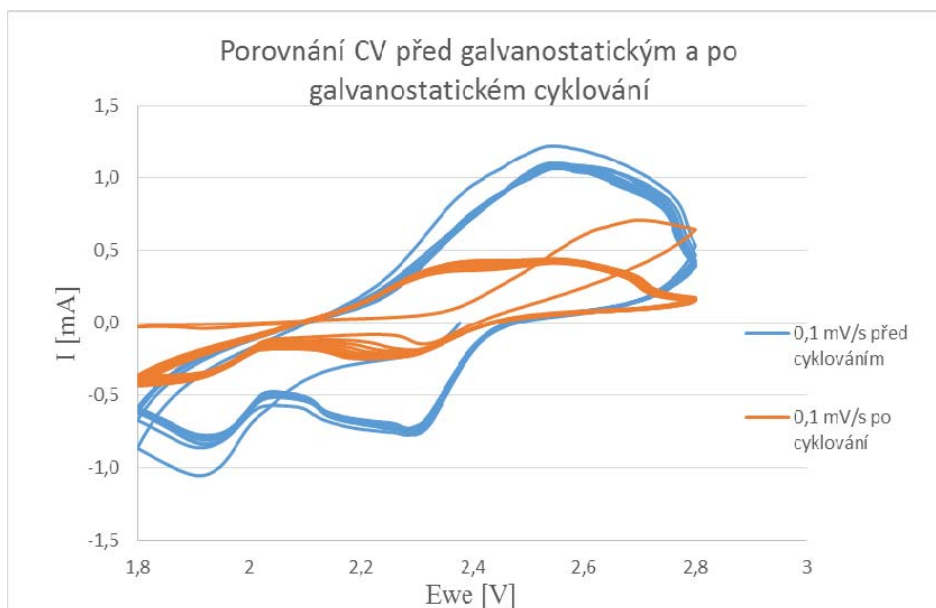


Obr. 24: CV charakteristika Super P/S, Scan Rate 0,1 mV/s před cyklováním

Z Obr. 24 vyplývá, že v rozmezí od 1 do 10 cyklu dochází k lehkému úbytku kapacity, ale jde vidět, že elektroda se od 3 cyklu stabilizuje. Následně byla elektroda galvanostaticky cyklována a po 25 nabíjecích a vybíjecích cyklech byla provedena cyklická voltametrie s rychlostí přeběhu 0,1 mV/s na Obr. 25. Je zajímavé, že s postupným cyklováním se zvyšuje reverzibilita.

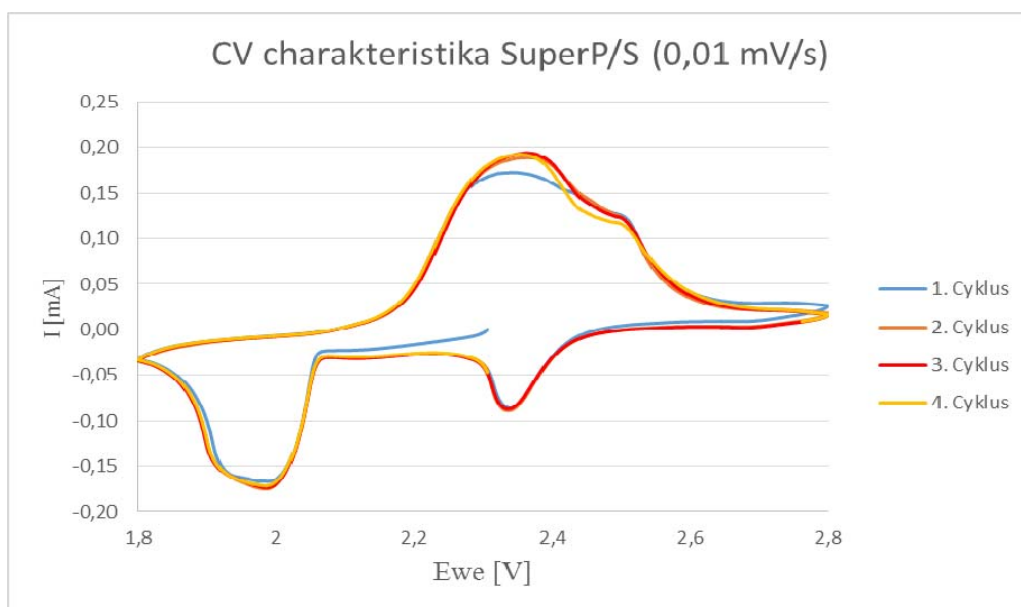


Obr. 25: CV charakteristika Super P/S, Scan Rate 0,1 mV/s po cyklování



Obr. 26: Porovnání CV před galvanostatickým a po galvanostatickém cyklování

Z Obr. 25 jde vidět, že po cyklování se proudová odezva na CV snížila natolik, že bylo provedeno snížení rychlosti přeběhu na 0,01 mV/s.



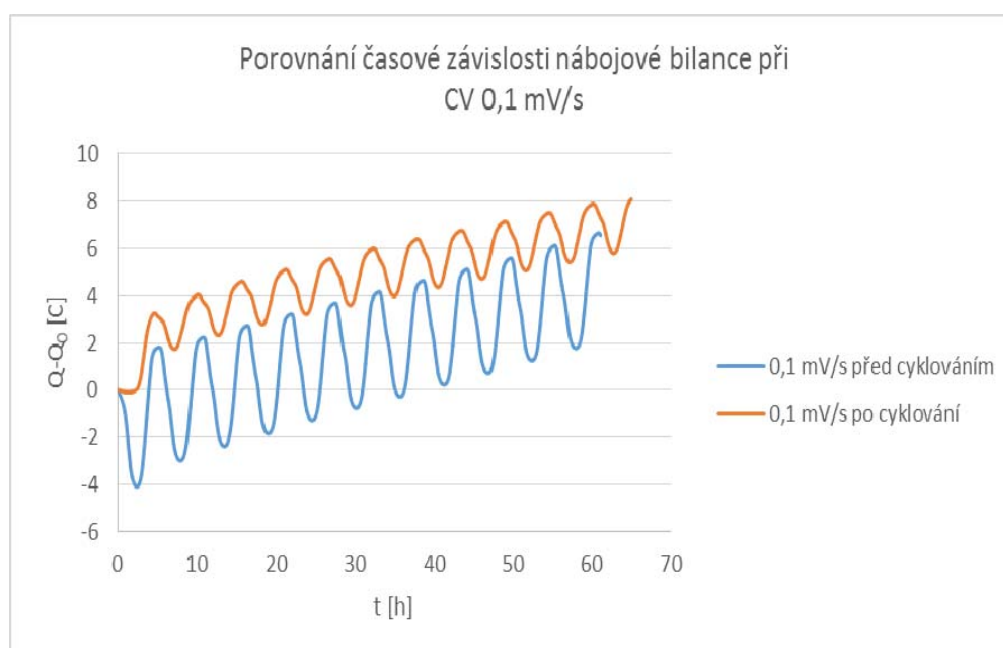
Obr. 27: CV charakteristika Super P/S, Scan Rate 0,01 mV/s

Tab. 6: Vrcholové hodnoty píku při měření CV (0,01 mV/s)

Redukční		Oxidační	
U_{n1}	U_{n2}	U_{v1}	U_{v2}
2,36 V	2,49 V	2,34 V	1,97 V

Na Obr. 27 jsou vidět výsledky měření, když jsme snížili rychlost přeběhu na 0,01 mV/s, kde je patrná oblast reakce nabíjení a vybíjení, kde se oxiduje a redukuje materiál.

Z Obr. 27 vyplývá zajímavé zjištění, že když provedeme cyklickou voltametrii po galvanostatickém cyklování, tak elektroda opět postupně nabývá svoji kapacity, elektroda se formuje (je to tím, že v rámci galvanostatického cyklování přenos probíhá poměrně rychle oproti cyklické voltametii a je možné, že v elektrolytu zbývá velké množství polysulfidů, které jsou následně vylučovány na elektrodách a zvyšují svoji kapacitu. Mezi 1 a následujícími cykly dochází k nárůstu proudu.



Obr. 28: Porovnání časové závislosti nábojové bilance při CV 0,1 mV/s

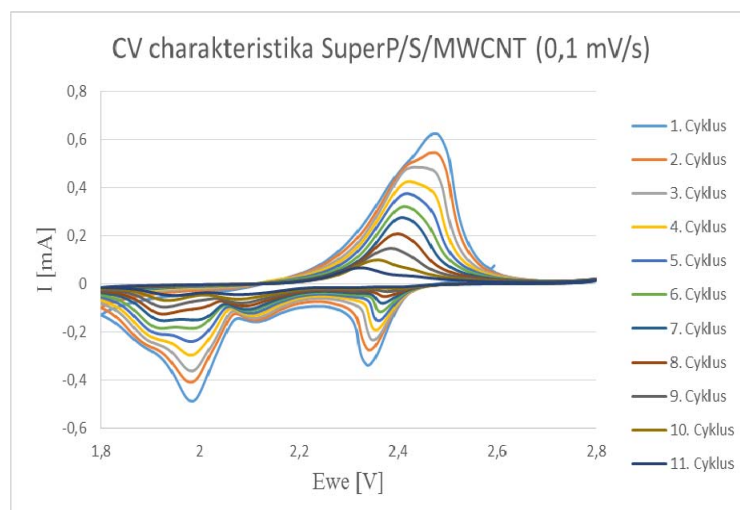
Super P/S/MWCNT

Složení: 80% Super P/S/MWCNT, 20% PVDF

Elektrolyt: DME:DIOX 2:1, LiTFSI 0,7M, LiNO₃ 0,25M

Příprava: V trubicové peci při teplotě 150 °C po dobu 7 minut

Hmotnost aktivního materiálu: $m = 0,046$ g



Obr. 29: CV charakteristika Super P/S/MWCNT, Scan Rate 0,1 mV/s

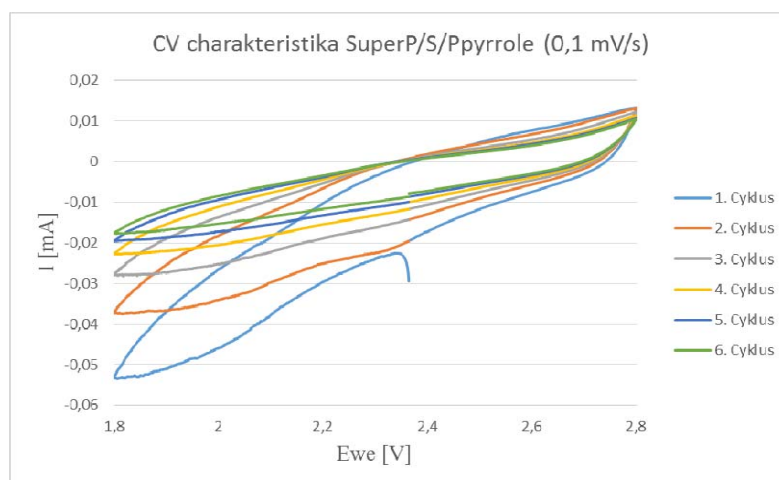
Super P/S/Ppyrrole

Složení: 80% Super P/S/MWCNT, 20% PVDF

Elektrolyt: DME:DIOX 2:1, LiTFSI 0,7M, LiNO₃ 0,25M

Příprava: Připraveno speciálním procesem popsáným v kapitole 7.3.1

Hmotnost aktivního materiálu: $m = 0,0096$ g



Obr. 30: CV charakteristika Super P/S/Ppyrrole, Scan Rate 0,1 mV/s

Závěrečné zhodnocení CV:

Obr. 23-27 ukazují cyklické voltamogramy síra – uhlík v rozsahu 1,8 V – 2,8 V. Vzhledem k tomu, že Super P je v této oblasti elektrochemicky inertní, tak veškeré redoxní píky mohou být připsány pouze reakci síry z lithiovými ionty. Ve všech cyklech na Obr. 27 můžeme pozorovat 2 katodické a 2 anodické píky. Jejich vrcholové hodnoty jsou uvedeny v Tab. 6.

Během vybíjení je hodnota prvního katodického píku při napětí 2,34 V a předpokládá se, že je to redukce elementární síry na polysulfidy a při dalším vybíjení se tyto polysulfidy redukují na lithné sulfidy, které jsou zodpovědné za další katodický pik v oblasti 1,97 V.

Při nabíjení je možné pozorovat dva vrcholy, je velmi pravděpodobné, že tato oblast se skládá z překrývajících vrcholů a pro odlišení těchto oblastí by bylo třeba řádově snížit rychlost přeběhu. A tyto vrcholy reprezentují přechod lithných sulfidů na elementární síru. A to první vrchol při napětí 2,36 V a druhý při napětí 2,49 V.

Obr. 29 ukazuje graf cyklické voltametrie 11 cyklů materiálu SuperP/S/MWCNT. Jde vidět, že materiál postupně mezi jednotlivými cykly ztrácel reverzibilitu. To je pravděpodobně způsobeno tím, že vzorek degraduje a proto byl experiment zastaven.

Na Obr. 30 můžeme pozorovat charakteristiku cyklické voltametrie materiálu Super P/S/Ppyrrole. Materiál polypyrrrol nejeví známky toho, že v něm byl obsažen aktivní materiál. Je pravděpodobné, že se síra v procesu potahování polypyrolem buď vyplavila, pasivovala nebo proběhla reakce s prekurzory polypyrrrolu, které síru přeměnily na elektricky negativní materiál.

Další měření a to galvanostatické cyklování probíhalo pouze na materiálu Super P/S.

8.2 Super P/S proměřený galvanostatickým cyklováním

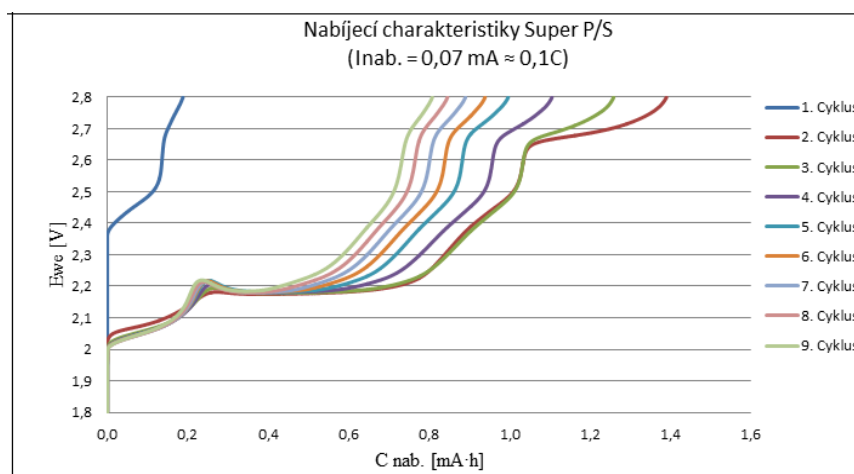
Stejný materiál jako při měření cyklické voltametrie, ale měření elektrody B₁ probíhalo ve dvouelektrodové cele. Experiment byl zaměřený na galvanostatické cyklování a studium úbytku kapacity.

Hmotnost elektrodové materiálu A₁: $m = 0,047$ g

Hmotnost elektrodového materiálu B₁: $m = 0,025$ g

Potenciálové okno: 1,8 V – 2,8 V

Nabíjení proudem 0,07 mA \approx 0,1C

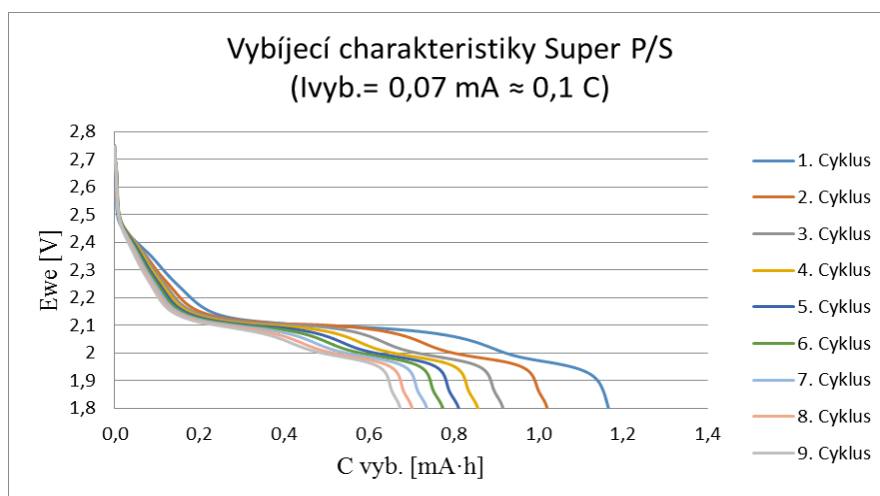


Obr. 31: Nabíjecí charakteristiky Super P/S

Tab. 7: Hodnoty odečtené z grafu při nabíjení

	C nab. [mA · h]	c [c]	t nab. [h]
1. Cyklus	0,19	0,37	2,67
2. Cyklus	1,39	0,05	19,85
3. Cyklus	1,26	0,06	18,13
4. Cyklus	1,11	0,06	15,78
5. Cyklus	1,00	0,07	14,22
6. Cyklus	0,94	0,07	13,4
7. Cyklus	0,89	0,08	12,73
8. Cyklus	0,85	0,08	12,07
9. Cyklus	0,81	0,09	11,53

Vybíjení proudem 0,07 mA \approx 0,1C

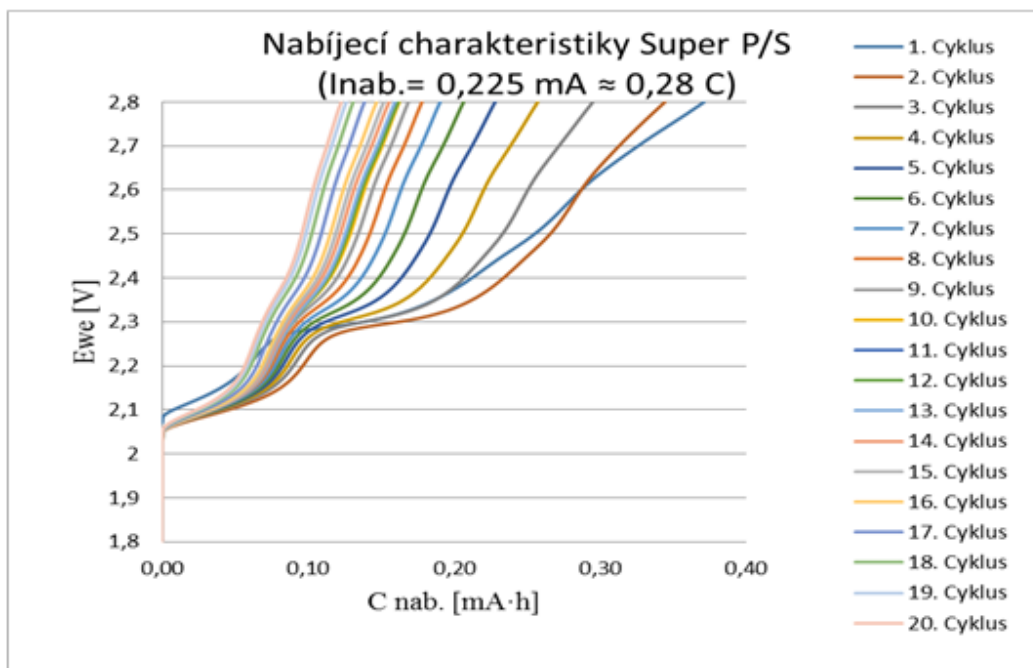


Obr. 32: Vybíjecí charakteristiky Super P/S

Tab. 8: Hodnoty odečtené z grafu při vybíjení

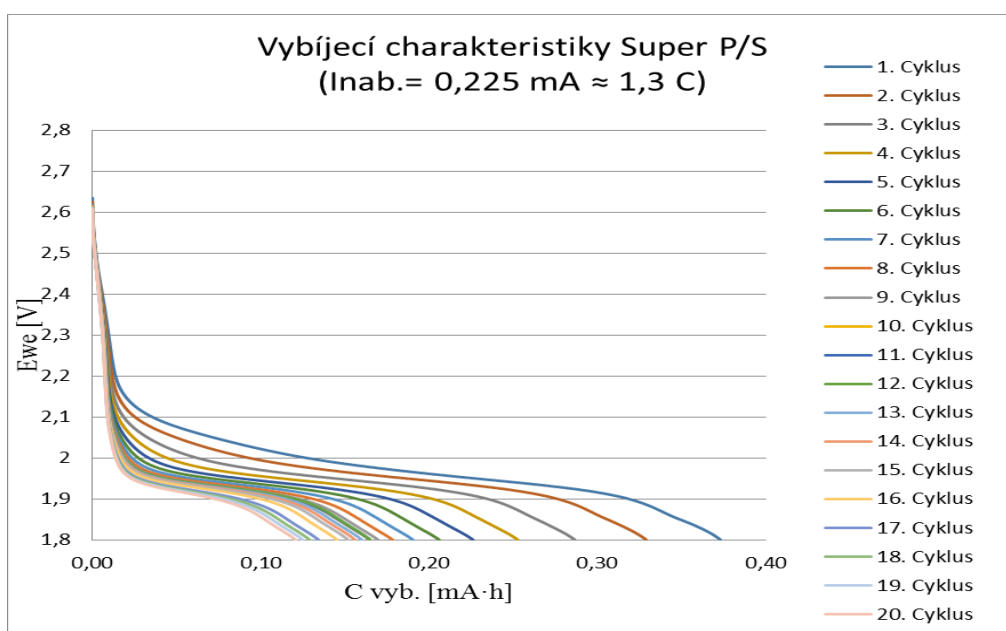
	C vyb. [mA ·h]	c [c]	t vyb. [h]	Úbytek C [%]
1. Cyklus	1,17	0,06	16,53	-
2. Cyklus	1,02	0,07	14,63	12,82
3. Cyklus	0,92	0,08	13,12	9,80
4. Cyklus	0,86	0,08	12,28	6,52
5. Cyklus	0,81	0,09	11,47	5,81
6. Cyklus	0,77	0,09	11,08	4,93
7. Cyklus	0,74	0,09	10,57	3,89
8. Cyklus	0,70	0,10	10,05	5,41
9. Cyklus	0,67	0,10	9,65	4,29

Nabíjení proudem $0,225 \text{ mA} \approx 0,28 \text{ C}$



Obr. 33: Nabíjecí charakteristiky Super P/S

Vybíjení proudem $0,225 \text{ mA} \approx 1,3 \text{ C}$

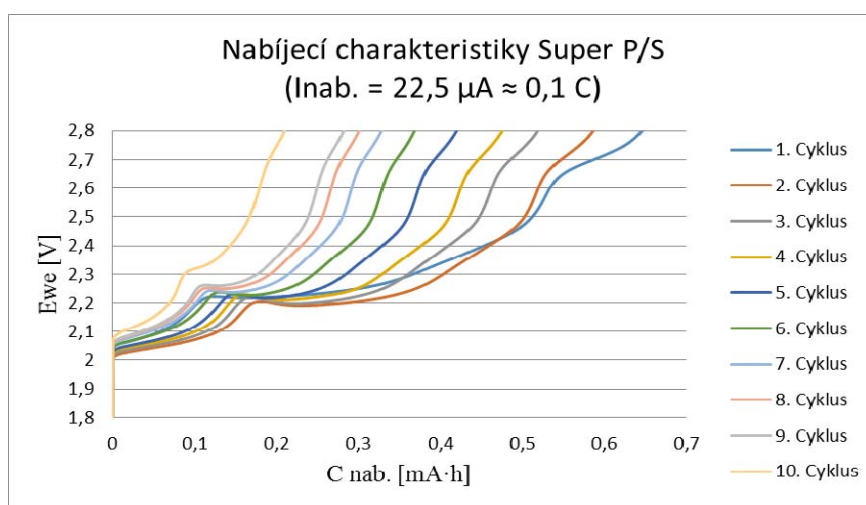


Obr. 34: Vybíjecí charakteristiky Super P/S

Tab. 9: Hodnoty odečtené z grafu při vybíjení

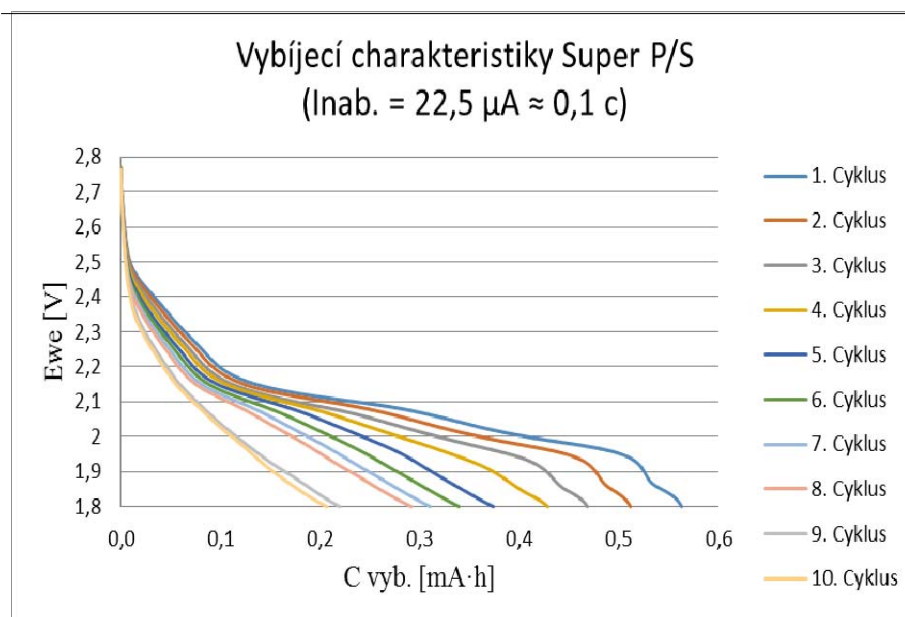
	C vyb. [mA · h]	c [c]	t vyb. [h]	Úbytek C [%]
1. Cyklus	0,37	0,74	1,35	-
2. Cyklus	0,33	0,68	1,48	11,80
3. Cyklus	0,29	0,78	1,28	12,77
4. Cyklus	0,25	0,88	1,13	11,85
5. Cyklus	0,23	0,98	1,02	10,67
6. Cyklus	0,21	1,11	0,90	8,85
7. Cyklus	0,19	1,15	0,87	7,76
8. Cyklus	0,18	1,22	0,82	6,32
9. Cyklus	0,17	1,32	0,76	4,49
10. Cyklus	0,16	1,33	0,75	2,94
11. Cyklus	0,16	1,37	0,73	0,00
12. Cyklus	0,17	1,33	0,75	0,00
13. Cyklus	0,16	1,39	0,72	3,03
14. Cyklus	0,16	1,43	0,70	2,50
15. Cyklus	0,15	1,43	0,70	2,56
16. Cyklus	0,15	1,49	0,67	4,61
17. Cyklus	0,13	1,67	0,60	7,59
18. Cyklus	0,13	1,67	0,60	3,73
19. Cyklus	0,13	1,72	0,58	3,10
20. Cyklus	0,12	1,79	0,56	3,20

Nabíjení proudem $22,5 \mu\text{A} \approx 0,1 \text{ C}$



Obr. 35: Nabíjecí charakteristiky Super P/S

Vybíjení proudem $22,5 \mu\text{A} \approx 0,1\text{C}$



Obr. 36: Vybíjecí charakteristiky Super P/S

Tab. 10: Hodnoty odečtené z grafu při vybíjení

	C vyb. [mA · h]	c [c]	t vyb. [h]	Úbytek C [%]
1. Cyklus	0,56	0,04	25,03	-
2. Cyklus	0,51	0,04	22,75	9,06
3. Cyklus	0,47	0,05	20,83	8,60
4. Cyklus	0,43	0,05	19,08	8,33
5. Cyklus	0,37	0,06	16,63	12,82
6. Cyklus	0,34	0,07	15,10	9,36
7. Cyklus	0,31	0,07	13,81	8,26
8. Cyklus	0,29	0,08	13,03	6,11
9. Cyklus	0,22	0,10	9,78	24,65
10. Cyklus	0,21	0,11	9,21	5,91

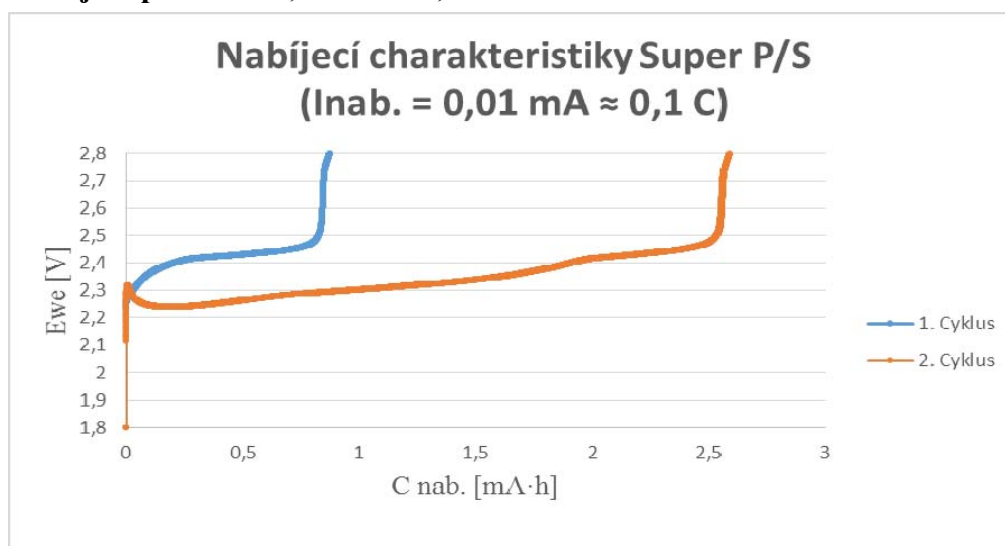
Elektroda A₁ – Tříelektrodová cela



Obr. 37: Časový průběh 2 cyklů (0,03 C)

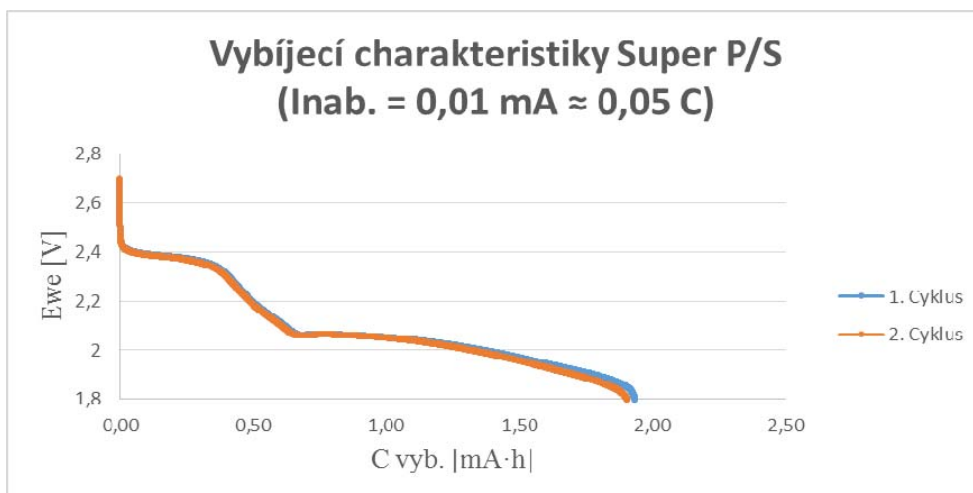
Obr. 37 zobrazuje časové průběhy dvou cyklů galvanostatického cyklování. Je možné rozlišit dvě napěťové plateau (roviny). První nabíjecí je v rozsahu 2,25 V - 2,4 V a druhé v rozsahu 2,4 V- 2,5 V. A první vybíjecí v rozsahu 2,4 V – 2,3 V a druhé v rozsahu 2,07 V – 1,9 V. Jedná se o jednotlivé transformace polysulfidů. Tyto dvě roviny můžeme porovnat s redoxními píky z Obr. 27 a můžeme říci, že hodnoty píků leží v rozsahu těchto rovin.

Nabíjení proudem 0,01 mA \approx 0,05 C



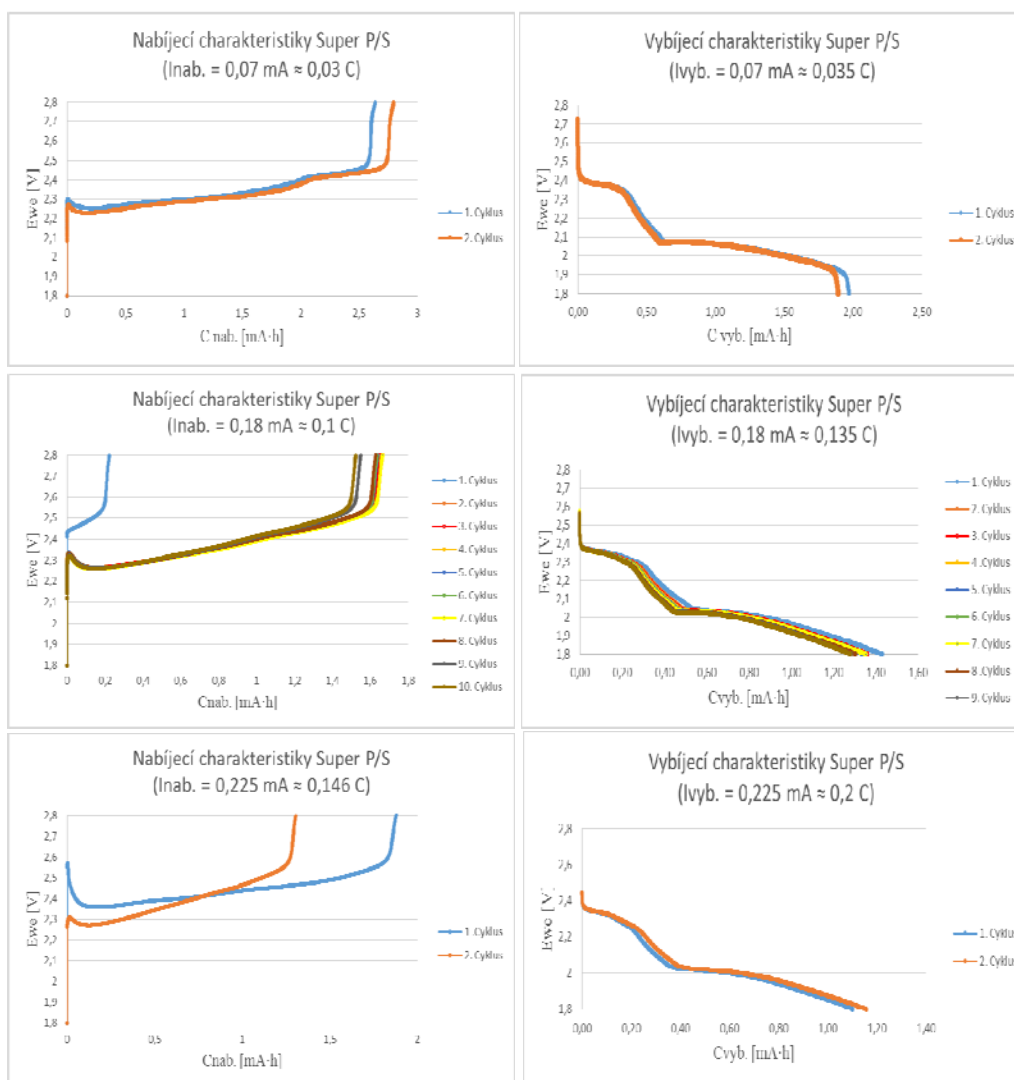
Obr. 38: Nabíjecí charakteristiky Super P/S

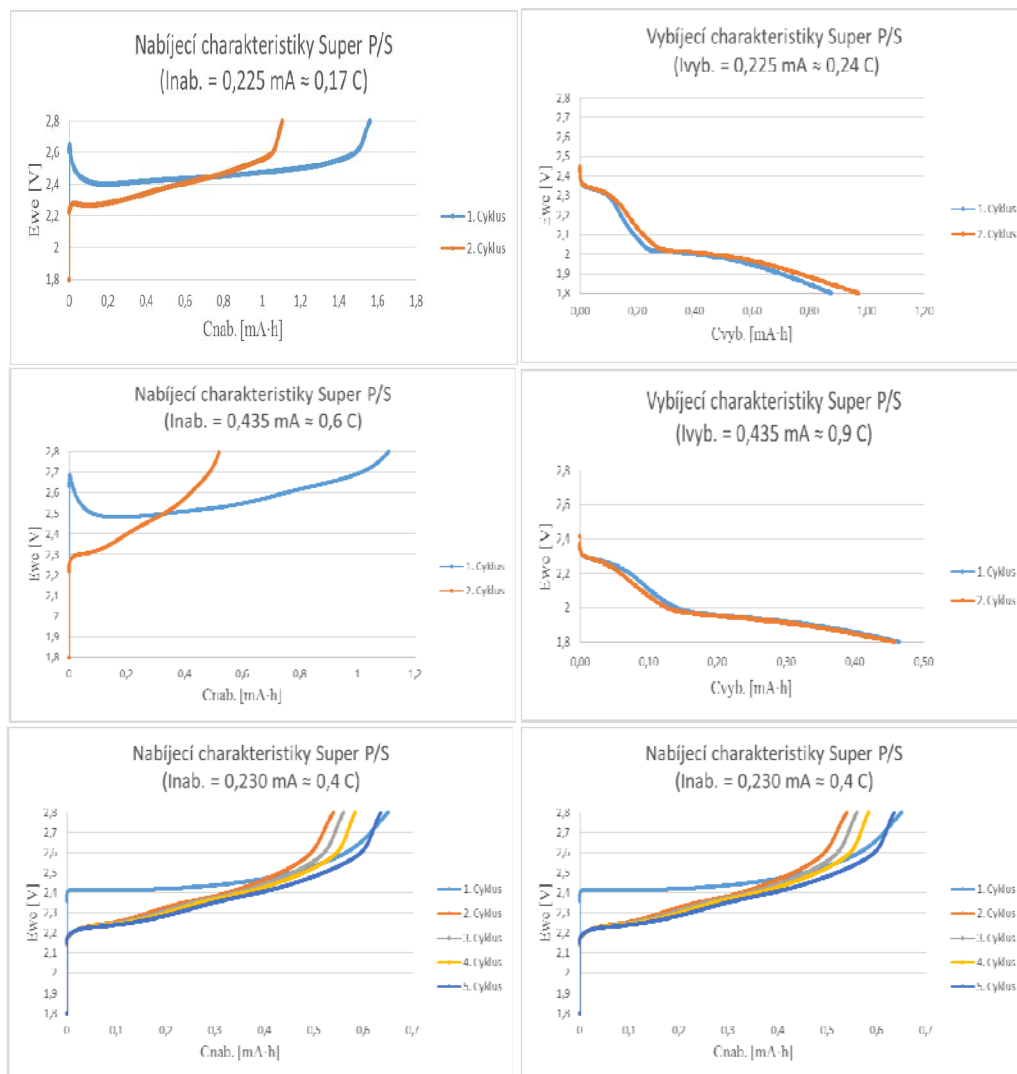
Vybíjení proudem 0,01 mA \approx 0,05 C



Obr. 39: Vybíjecí charakteristiky Super P/S

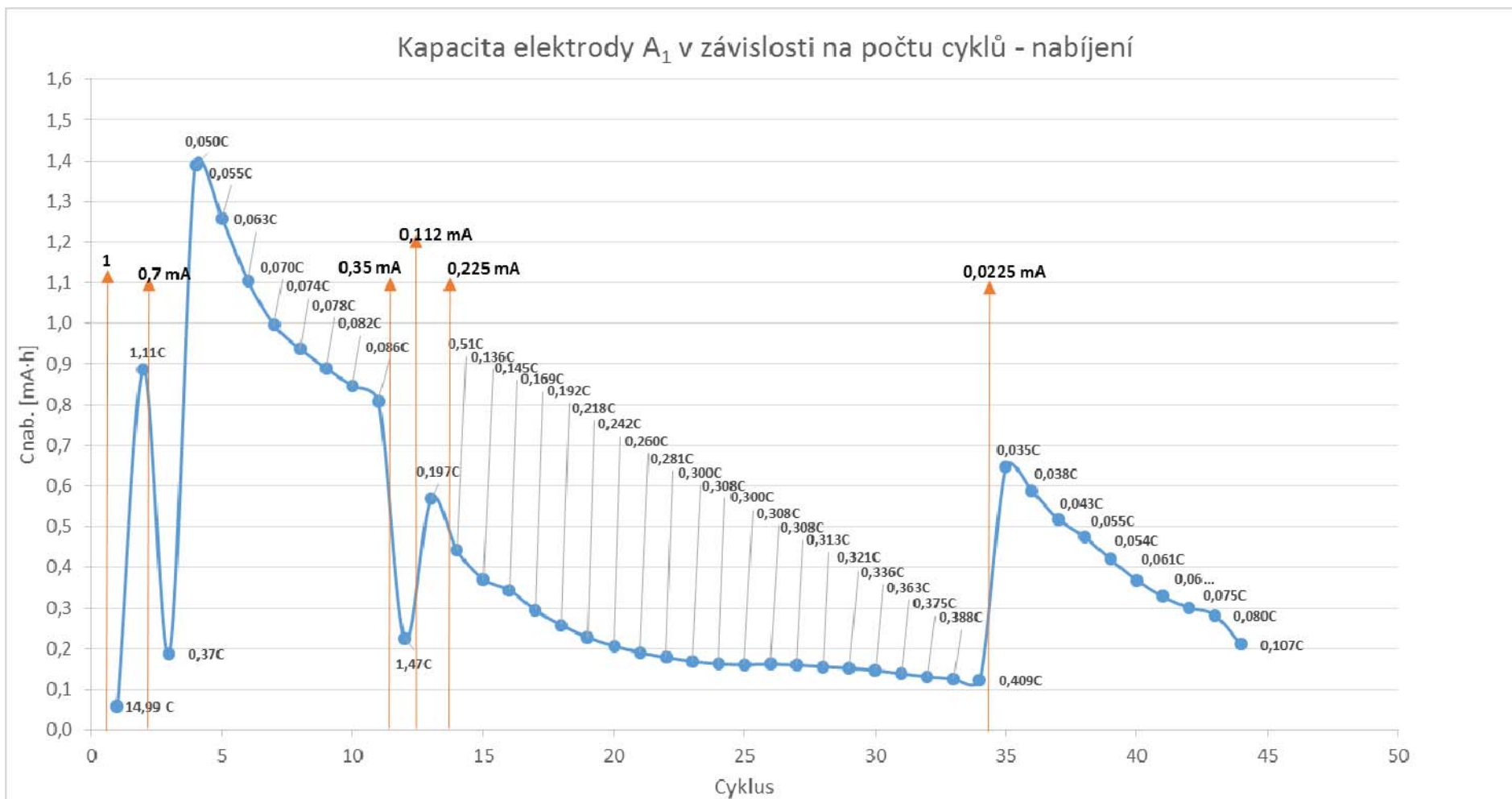
Nabíjení a vybíjení různými proudy:



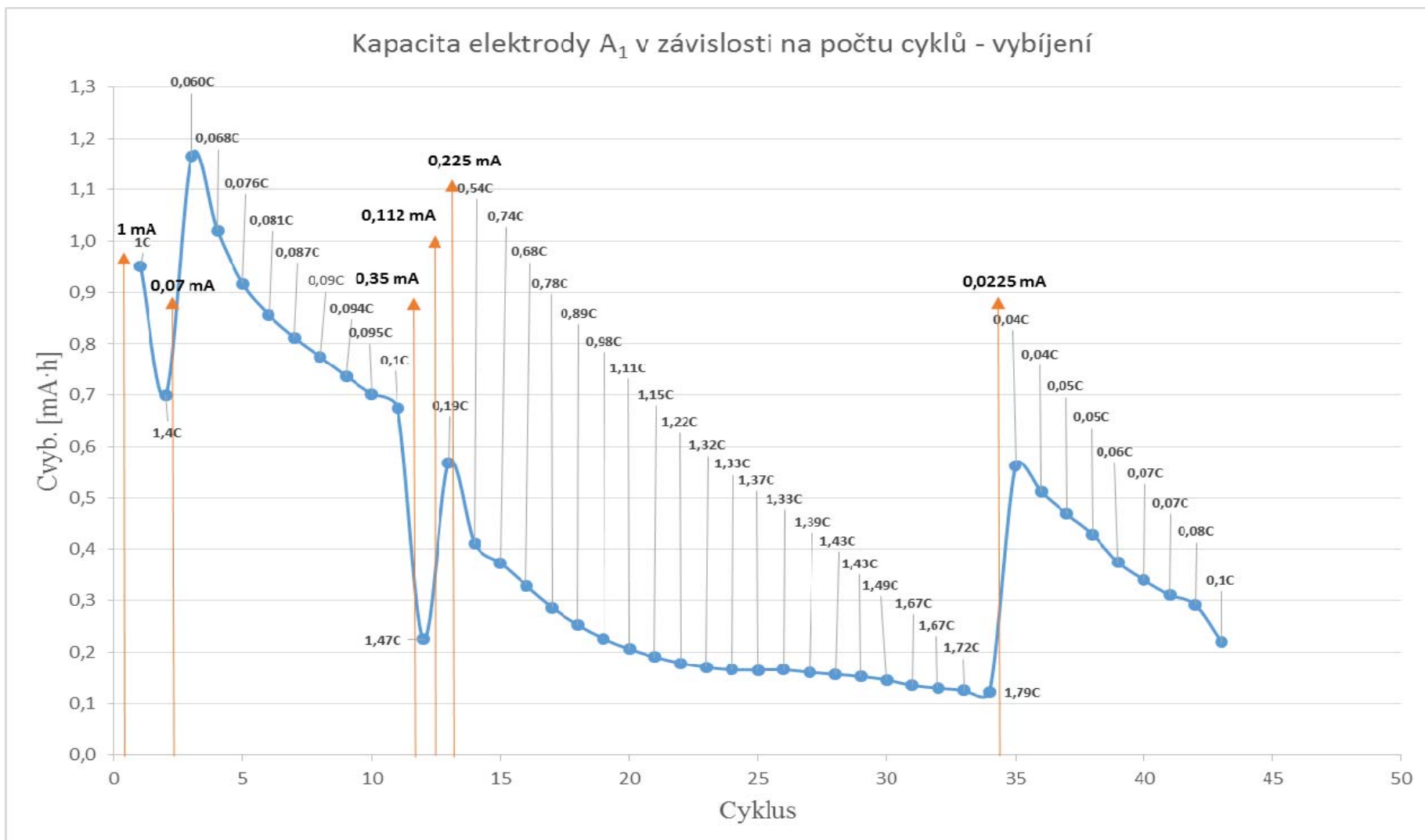


Obr. 40: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky Super P/S

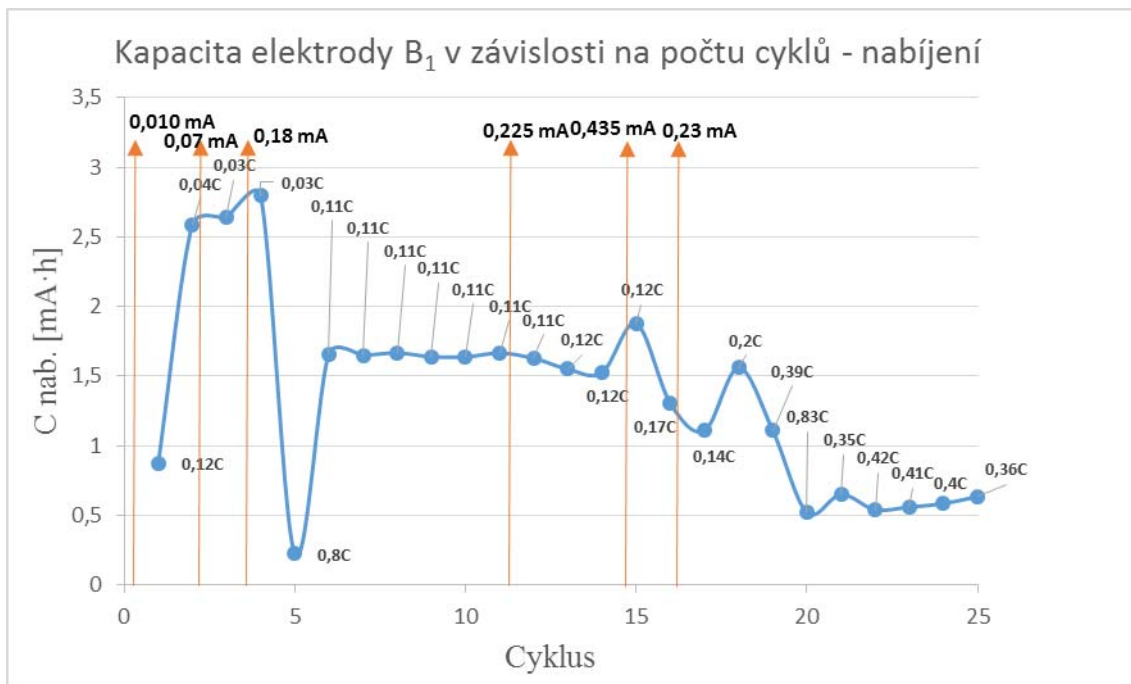
Na Obr. 40 můžeme vidět nabíjecí a vybíjecí charakteristiky materiálu Super P/S. Byly použity různé proudy pro nabíjení a vybíjení. Důvodem pro použití různých proudů je to, že elektroda má několik vlivů, díky kterým je těžké stanovit přesný vybíjecí proud C. Vybíjecí kapacita je silně závislá na vybíjecím proudě. Vzhledem k proudové závislosti a úbytku kapacity během cyklování bylo od zátěžového testu (rate capability), který byl původně zamýšlen, upuštěno.



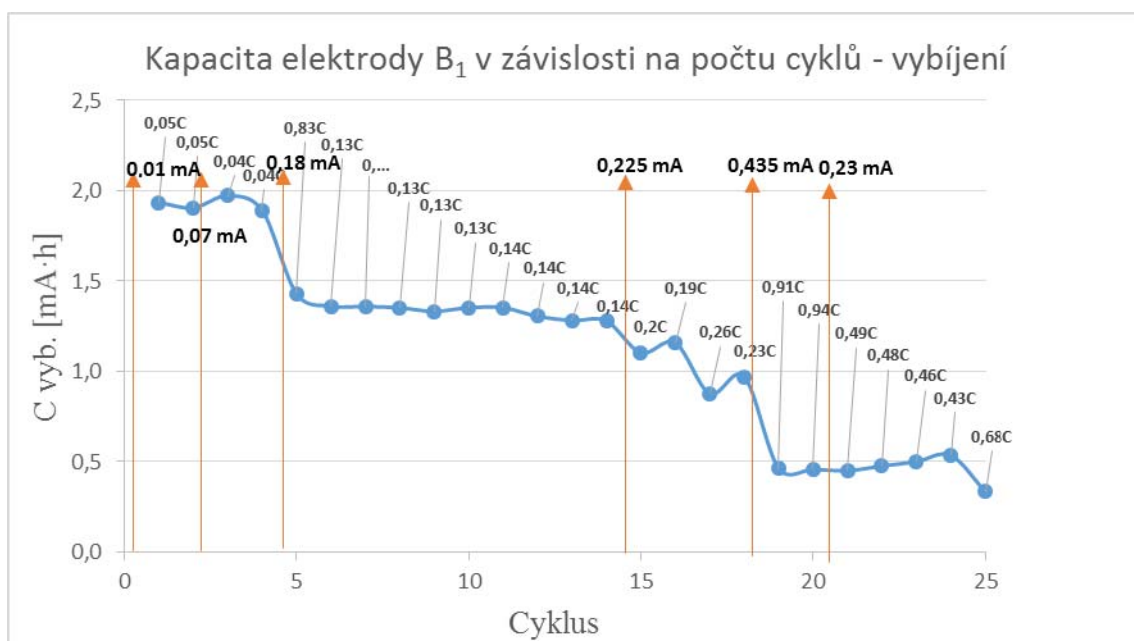
Obr. 41: Kapacita elektrody A₁ v závislosti na počtu cyklů - nabíjení



Obr. 42: Kapacita elektrody A₁ v závislosti na počtu cyklů vybíjení



Obr. 43: Kapacita elektrody B₁ v závislosti na počtu cyklů - nabíjení



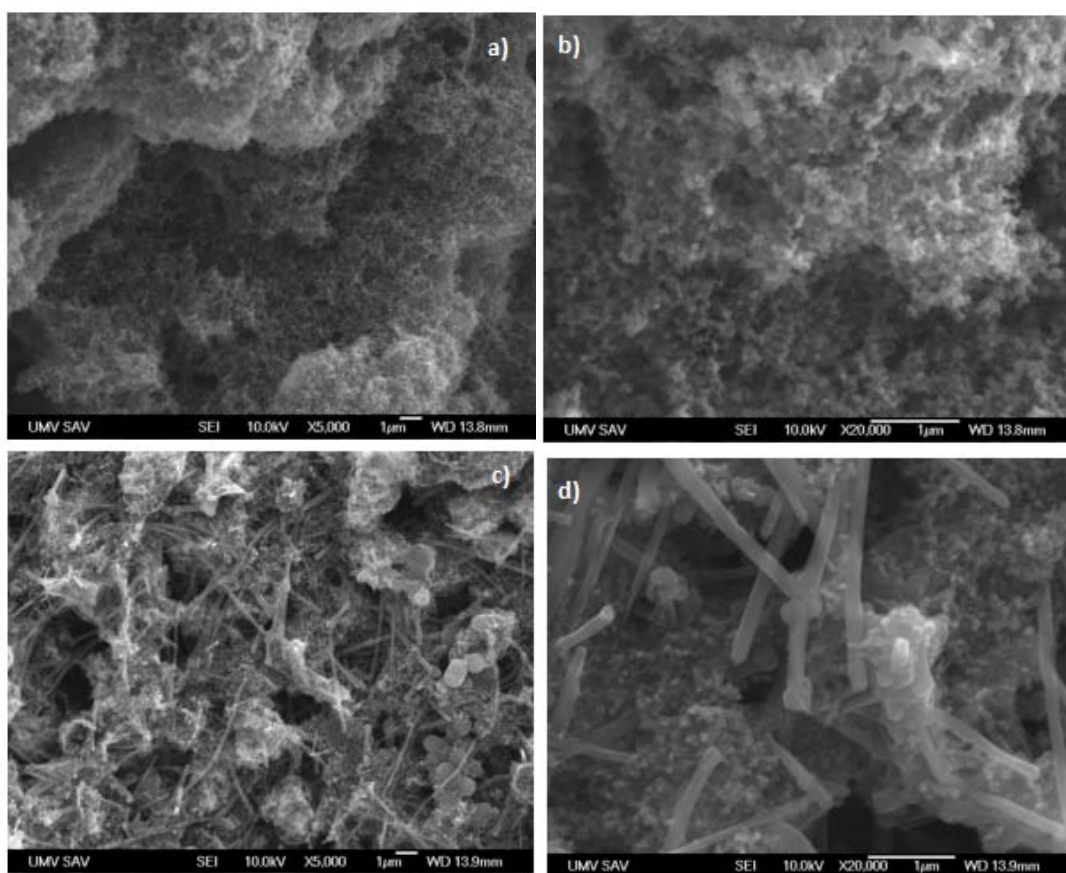
Obr. 44: Kapacita elektrody v závislosti na počtu cyklů – vybíjení

Obr. 41 a Obr. 42 nám ukazují kapacitu elektrody v závislosti na počtu cyklů. Měření probíhal ve dvouelektrodové cele a bylo změřeno 44 cyklů. Následně byla sestavena tříelektrodová cela a závislosti jsou na Obr. 43 a Obr. 44.

9 VYHODNOCENÍ STRUKTURY MATERIÁLŮ

Elektrodové materiály Super P/S a Super P/S/MWCNT, které byly použity v diplomové práci, byly prozkoumány pomocí metody SEM a dále na funkčním vzorku Super P/S byly provedeny analýzy XRD a EDS. Tyto metody byly popsány v teoretické části diplomové práce a výsledky měření budou uvedeny níže.

9.1 SEM

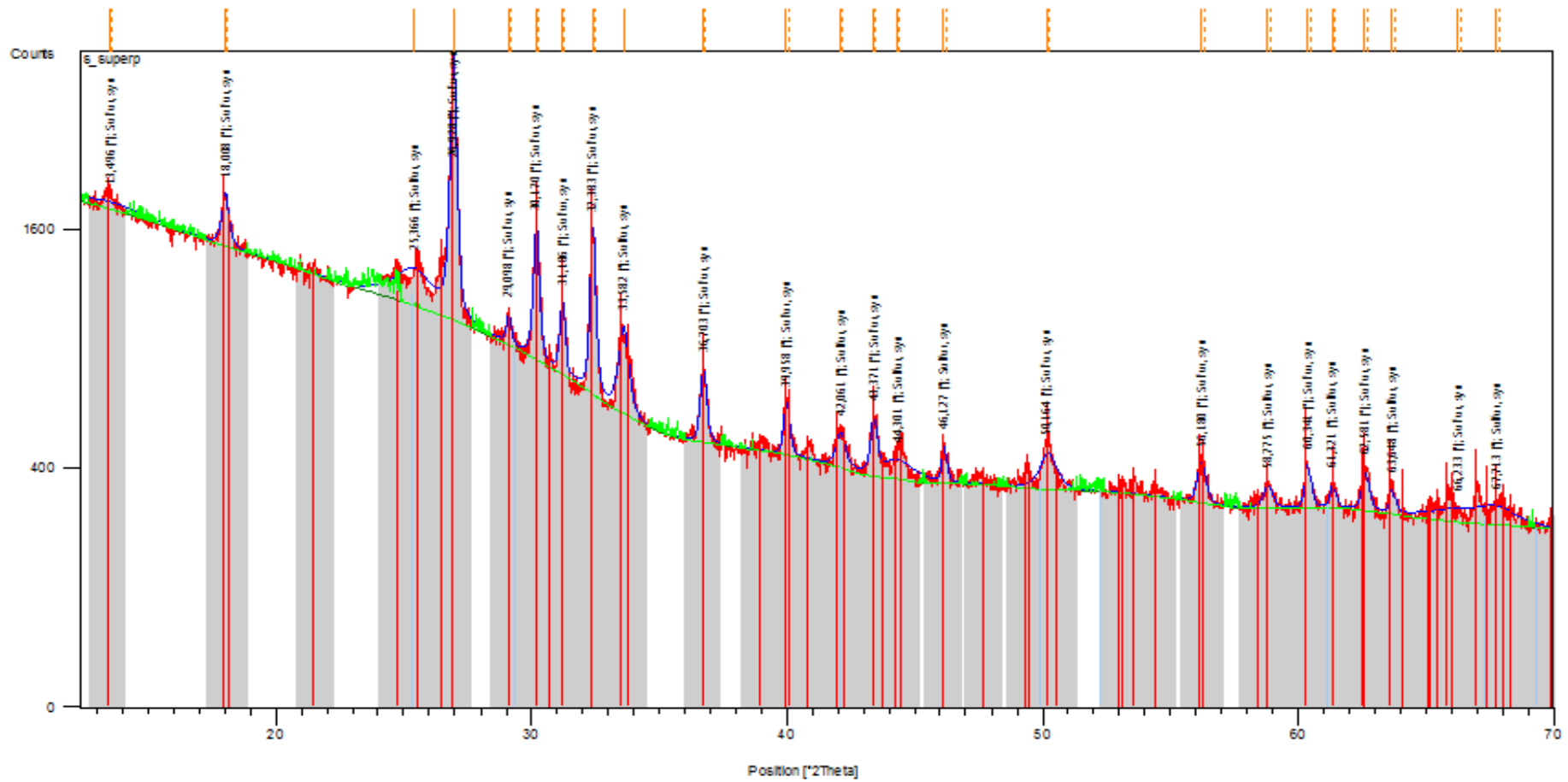


Obr. 45: SEM Super P/S a Super P/S/MWCNT – zvětšení 5000x – 20000x

Na Obr. 45 a) a b) můžeme vidět snímky Super P/S, který byl připraven v trubkové peci při teplotě 150 °C po dobu 7 minut. Na

Obr. 45 c) a d) je vidět materiál Super P/S/MWCNT, který byl připraven stejným způsobem. A bylo použito zvětšení 5000x a 20000x.

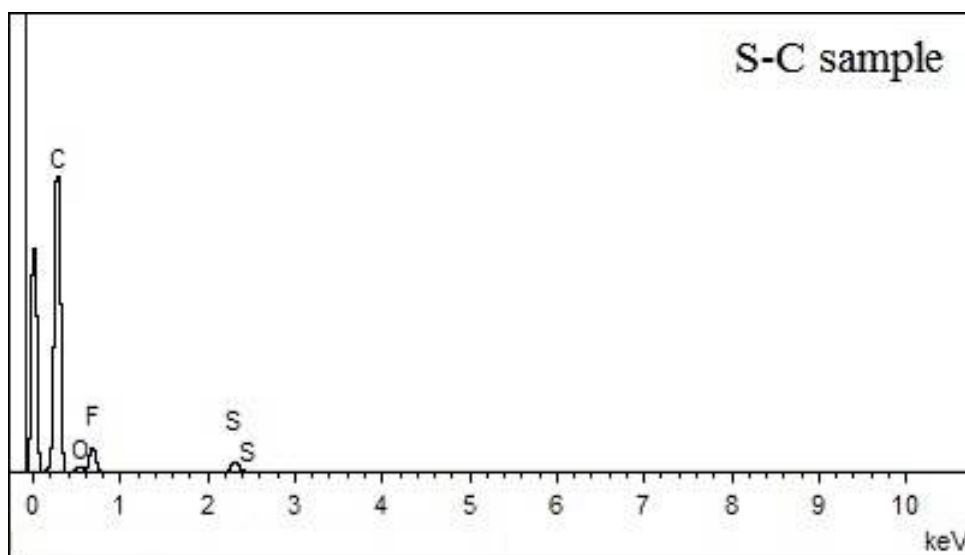
9.2 XRD



Obr. 46: Difraktogram Super P/S

Z Obr. 46 vyplývá, že jedinou krystalickou složkou vzorku Super P/S je síra. Ve vzorku je zastoupen i uhlík ve formě Super P, ale ten je amorfní a nemá krystalografické roviny a jeho průběh je předpokládán při nízkých úhlech.

9.3 EDS



Obr. 47: EDS analýza

Na Obr. 47 je zobrazena prvková analýza EDS, která zobrazuje zastoupení jednotlivých prvků v materiálu Super P/S.

10 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byly připraveny a proměřeny kladné elektrody li-ion článků s aktivní hmotou ve formě elementární síry. Byly vytvořeny tři sady vzorků, přičemž v první sadě byl materiál vytvořen kompozitní materiál, kde byla síra rozpuštěna do pórů uhlíku používaného v elektrodách li-ion akumulátorů Super P. Tento materiál byl označen jako Super P/S.

Druhá sada byla připravena obdobným způsobem, ale do uhlíkového matrixu byly jako vysoce vodivý materiál přidány uhlíkové nanotrubičky. Tento vzorek byl označen jako Super P/S/MWCNT. a ve třetí sadě z prekurzorů Super P/S/Ppyrrole.

Třetí zkoumaný materiál vznikl úpravou prvního vzorku pomocí potahování vodivým polymerem – polypyrrolem. Tento vzorek byl označen jako SuperP/S/Ppyrrole

Ze vzniklých materiálů byly vytvořeny elektrody, které byly následně proměřeny pro zjištění jejich elektrochemických vlastností. Vzorky byly proměřeny pomocí metod cyklické voltametrie a galvanostatického cyklování.

Následně bylo provedeno měření cyklické voltametrie na základě tohoto měření byly dva vzorky vyloučeny a byl proměřen jeden funkční vzorek Super P/S. Měření na tomto vzorku bylo provedeno v rozsahu 2 mV/s – 0,01 mV/s. Během cyklování bylo zjištěno že, se elektroda formuje a dochází k růstu reverzibility. Materiál má během cyklování dobrou stabilitu. Cyklická voltametrie poukazuje na to, že proces nabíjení a vybíjení probíhá v několika krocích.

Vybíjení z S₈ na Li₂S probíhá v několika krocích a v průběhu vznikají meziprodukty reakce, což dle teorie odpovídá polysulfidům lithia. Nabíjení z Li₂S na S₈ probíhá také v několika krocích a meziprodukty reprezentují přechod lithných sulfidů na elementární síru.

Po cyklické voltametrii bylo provedeno galvanostatické cyklování. Z průběhu křivek závislosti dodaného náboje na počtu cyklů je patrné, že z počátku kapacita klesá velmi rychle. Ale mezi 26 – 27 cyklem je tento pokles kolem 3 %. Je velice pravděpodobné, že rychlost jakou elektroda degraduje a úbytek dodaného náboje s počtem cyklů je velice silně závislá na velikosti zatěžovacího proudu. Byly provedeny testy pomocí tří

specifických proudů v rozmezí 0,5 – 0,1 C, 0,5 – 2 C a 0,05 – 0,1 C.

Poslední části diplomové práce je vyhodnocení struktury materiálů, ve které byly provedeny analýzy SEM na vzorcích Super P/S a Super P/S/MWCNT. A analýza XRD a EDS na vzorku Super P/S.

LITERATURA

- [1] NOVOTNÝ, V.: *Napájení elektronických zařízení*. Brno, VUT 2003, 140 s., ISBN 80-214-2300-5.
- [2] VANĚK, J.; KŘIVÍK, P.; NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno, VUT 2006, 158 s.
- [3] Wikibooks.: *Battery Power/Lithium Ion Batteries* [online], 2006, [cit. 2013-01-05], dostupné z www: http://en.wikibooks.org/wiki/Battery_Power/Lithium_Ion_Batteries.
- [4] CENEK, M.: *Akumulátory od principu k praxi*. Praha, FCC PUBLIC 2003, 248 s., ISBN 80-86534-03-0.
- [5] MAREK, J.: *Hermetické akumulátory v praxi*. Praha, IN-EL 2004, 140 s. ISBN 80-86534.
- [6] LINDEN, D.; REDDY, T. B.: *Hanbook of Batteries by David Linden and Thomas B.*, Third edition, McGraw-Hill Publ.Comp, 2001, 1200 s., ISBN 0071359788.
- [7] SCHALKWIJK, W.A.; SCROSATI, B.: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. New York, 2002, 513 s., ISBN 0-306-47508-1.
- [8] *www.va-models.com* [online], 2006, [cit 2013-01-08], Va-models, Dostupné z www: <http://www.va-models.com/info-lipol.php?>.
- [9] *Batteryuniversity.com* [online], 2003 [cit. 2013-02-10], Dostupné z www: http://batteryuniversity.com/lear/article/types_of_lithium_ion.
- [10] ČECH, O.; LIBICH, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J.: *Nové trendy ve výzkumu elektrodových hmot pro Litho-iontové články*, [online] 2012 [cit. 2013-30-04], Dostupné z www: elektrorevue.cz.
- [11] BARCHASZ, C.; LEPRETRE, J. C.; PATAOUX, S.; ALLOIN, F.: Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries, *Science direct*, 2012, p. 737-744, Accepted.
- [12] HASSOUN, J.; KIM, J.; LEE, D.-J.; JUNG, H.-G.; LEE, S.-M.; SUN, Y.-K. AND SCROSATI, B. A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 202, no. 0, p. 308-313.
- [13] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s., ISBN 80-86369-07-2.
- [14] BAREK, J.; OPEKAR, F.; ŠTULÍK, K.: *Elektroanalytická chemie*. Praha, Karolinum, 2005, 189 s., ISBN 80-246-1146-5.
- [15] Univerzita Palackého v Olomouci.: *Cyklická voltametrie* [online], Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, [cit. 2013-04-30], dostupné z www: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf.
- [16] BÉGUIN, F; FRACKOWIAK, E. *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems. 1 edition*. New York : CRC Press, 2009. 517 s. ISBN 978-1420053074.
- [17] NEBESÁŘOVÁ, J. *Elektronová mikroskopie pro biology*, [cit. 2013-02-05], dostupné z www: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/index.html>.

- [18] DOLNÍČEK, Z. *Laboratorní metody výzkumu*. Olomouc, 2005. 62 s. Skripta. UNIVERZITA PALACKÉHO
- [19] M. Braun Integras-Systeme, LAB sp/dp WORKSTATION [online], [cit 2013-05-03], dostupné z www: http://www.glove-box.org/pdf/ma-labmaster%20sp-dp_v2.0.pdf
- [20] VOJTĚCH, A: *Využití peptid-kov a protein-kov interakcí pro návržení biosensoru těžkých kovů*, Brno, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, 2007.
- [21] *El-cell.com* [online]. [cit. 2013-05-07]. EL-CELL. Dostupné z www: <http://el-cell.com/products/test-cell/ecc-ref>.
- [22] *www.bio-logic.info* [online]. [cit. 2013-05-07]. Biologic Science Instruments. Dostupné z www: <http://www.bio-logic.info/potentiostat/vmp3.html>.
- [23] WANG, L.; ZHANG, T.; YANG, S.; CHENG, F.; LIANG, L.; CHEN, J.; A quantum-chemical study on the discharge reaction mechanism of lithium-sulfur batteries, *Science of direct*, 2012, vol. 22, no. 1 2013, p. 72-76.

