

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA POLYGRAFIE A FOTOFYZIKY

Tištěné akumulátory s elektrodami na bázi organických sloučenin

Autor: Bc. Andrea Fulierová

Vedúci práce: doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.

Diplomová práce

2018

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GRAPHIC ARTS AND PHOTOPHYSICS

Printed organic materials based accumulators

Autor: Bc. Andrea Fulierová

Supervisor: doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.

Master thesis

2018

Prehlásenie

Tuto prácu som vypracovala samostatne, na základe konzultácii a štúdia odbornej literatúry. Všetky literárne zdroje a informácie, ktoré som v práci využila, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som oboznámená s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorsky zákon, hlavne so skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o užití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, s tým, že ak dôjde k užitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o užití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

V Pardubiciach dňa 10. mája 2019.

.....
Andrea Fulierová

Pod'akovanie

Najväčšie ďakujem patrí hlavne vedúcemu mojej diplomovej práce doc. Ing. Tomášovi Syrovému, Ph.D. za jeho ochotu, čas, trpezlivosť, cenné rady a hlavne za jeho ľudský a priateľský prístup. V neposlednom rade patrí veľké ďakujem rodičom, starým rodičom a priateľovi, za ich psychickú ale aj finančnej podporu, bez ktorej by nebolo možné vytvoriť túto prácu.

Táto práca vznikla za podpory projektu „Baterie na bázi organických redoxných látok pro energetiku tradičních i obnovitelných zdrojů (ORGBAT)“, registračné číslo: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_025/0007445, financovaného z EFRR.

Diplomová práca vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancovaný Evropskou uniou.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MSMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Abstrakt

Táto diplomová práca je zameraná na prípravu tlačených akumulátorov založených na báze organických zlúčenín.

V teoretickej časti diplomovej práce sú popísané základné vlastnosti akumulátorov (elektrochemický dej, konštrukcia článku a stručný popis jednotlivých komponentov), vlastnosti Li-iónových akumulátorov, používané elektródové materiály na báze organických a polymérnych materiálov, elektrochemická charakterizácia akumulátorov a metódy ich analýzy. V experimentálnej časti boli skúmané elektródové materiály na báze antrachinonu.

V tejto práci je popísaný postup prípravy tlačovej formy, zhotovenia jednotlivých sérií akumulátorov, ktoré sa od seba líšili anódovým materiálom. Ďalej sú popísané výsledky meraných akumulátorov, na základe ktorých boli vybrané elektródové pasty, ktoré boli neskôr použité pre spracovanie finálnej série akumulátorov. Posledná séria akumulátorov pripravená tlačou v režime R2R je vyhodnotená na základe meranej kapacity, špecifickej kapacity a Coulombickej účinnosti.

Kľúčové slová

akumulátor, tlačené akumulátory, organické materiály, antrachinon

Abstract

This thesis is focused on preparation of printed accumulators based on organic compounds.

The theoretical part of the thesis describes the basic properties of accumulators (electrochemical plot, cell construction and basic description of individual components), properties of Li-ion accumulators, used electrode materials based on organic and polymer materials, electrochemical characterization of accumulators and methods of their analysis. The anthraquinone-based electrode materials were investigated in the experimental part.

This work also describes the process of preparing the printing form, making individual series of accumulators, which differs from each other by used anode material. Furthermore, the results of the measured accumulators, on the basis of which the electrode pastes were chosen, which were later used for the processing of the final series of accumulators are described. The latest series of accumulators prepared by printing in R2R mode is evaluated based on measured capacity, specific capacity and Coulomb efficiency.

Keywords

accumulator, printed accumulators, organic materials, anthraquinone

Obsah

Úvod	11
1. Teoretická časť	12
1.1. Akumulátor	12
2.1. Elektrochemický dej v akumulátoroch	12
2.1.1. Interkalácia	13
2.1.2. Nabíjanie akumulátorov	13
2.1.3. Vybíjanie akumulátorov	15
3.1. Samovybíjanie akumulátorov	16
4.1. Konštrukcia článku	17
5.1. Li-iónové akumulátory	18
6.1. Elektródové materiály	19
6.1.1. Elektródy na báze organických zlúčenín	19
6.1.1.1. Úprava organických materiálov	20
6.1.2. Elektródy na báze polymérnych zlúčenín	20
6.1.2.1. Kladná elektróda na báze polymérnych materiálov	20
6.1.2.2. Záporná elektróda na báze polymérnych materiálov	21
7.1. SEI vrstvy	21
8.1. Elektrochemická charakterizácia akumulátorov	22
8.1.1. Cyklická voltametria (CV)	22
8.1.2. Galvanostatické cyklovanie	23
8.1.3. Coulombická účinnosť	23
8.1.4. Elektrónová impedančná spektroskopia (EIS)	23
9.1. Metódy analýzy akumulátorov	23
9.1.1. Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)	24
9.1.1.1. Princíp SEM	24

9.1.1.2. Využitie SEM pre charakterizáciu akumulátorov.....	24
2. Experimentálna časť	27
2.1. Použité zariadenia	28
2.2. Použité tlačové formulácie.....	28
2.3. Príprava tlačovej formy	30
2.4. Tlač jednotlivých komponentov akumulátoru	32
2.5. Zapuzdrenie akumulátorov	34
2.6. Meranie vlastností zhotovených akumulátorov	36
2.6.1. 1. séria akumulátorov	36
2.6.1.1. Cyklická voltametria (CV) 1. série akumulátorov	37
2.6.2. 2. séria akumulátorov	49
2.6.2.1. Cyklická voltametria (CV) 2. série akumulátorov	50
2.6.3. 3. séria akumulátorov	55
2.6.3.1. Cyklická voltametria (CV) 3. série akumulátorov	55
2.7. Merané vlastnosti zhotovených akumulátorov 4. série.....	56
2.7.1. Viskozita použitých materiálov pre 4. sériu akumulátorov	56
2.7.2. Parametre akumulátorov 4. série.....	59
2.7.3. Merané charakteristiky zhotovených akumulátorov 4. série	60
2.7.4. Kapacita zhotovených akumulátorov	61
2.7.5. Špecifická kapacita zhotovených akumulátorov	65
2.7.6. Coulombická účinnosť	68
3. Záver.....	70
4. Použitá literatúra.....	72

Úvod

S rozvojom technológií, sú čoraz viac využívané možnosti tlače. Tlačená elektronika umožňuje flexibilitu spotrebnej elektroniky a taktiež masovú výrobu v rámci cenovo prístupného procesu, vďaka čomu získava čím ďalej, tým vyššie postavenie na trhu. Vo všeobecnosti, tlačená elektronika predstavuje tlač elektronických komponentov a obvodov pomocou vodivých a dielektrických pást, ktoré sa aplikujú na flexibilný substrát. Hlavným rozdielom medzi bežnou tlačou a tlačou vodivých komponentov je, že namiesto bežného atramentu sa používajú vodivé pasty, ktoré obsahujú vodivé čiastočky ako napr. striebro, zlato, meď a pod.

S rozvojom technológií sa súčasťou tlačenej elektroniky stali tenké flexibilné akumulátory zhotovené pomocou tlače. Konvenčné Li-ionové batérie predstavujú obmedzenú hustotu energie nakoľko aj voľba anorganických látok pre elektródové materiály je obmedzená. Nie len z tohto dôvodu sa začali skúmať organické látky vhodné ako elektródové materiály. Tieto materiály preukázali veľa výhod, čo sa týka udržateľnosti energie, vynikajúceho elektrochemického výkonu, vysokej hustote energie a relatívnej šetrnosti k životnému prostrediu.

S prínosom nových elektródových materiálov prichádza aj veľa nových problémov, ktoré je však možné riešiť. V prípade kapacity a napätia možno organické materiály zlepšiť optimalizáciou ich chemickej štruktúry a tak získať dobré výsledky. V prípade cyklovateľnosti organických materiálov dochádza u väčšiny týchto materiálov k ich rozpusteniu v elektrolyte. Odstránenie tohto problému sa podarilo polymerizáciou organických materiálov.

Akumulátory zhotovované tlačou sú svojimi úžitkovými vlastnosťami často limitované a preto sú vhodné pre krátkodobé a lacné zariadenia s malým odberom energie, ako sú napr. chytré štítky, tlačené senzory vyžadujúce zdroj energie a ďalšie.

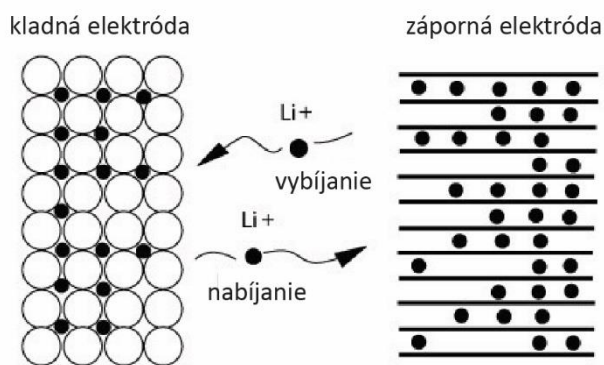
1. Teoretická časť

1.1. Akumulátor

K základnej elektrochemickej jednotke akumulátoru sa radí predovšetkým termín "článok". V prípade, že je jeden alebo viac článkov zapojených sériovo, paralelne alebo sériovo – paralelne v závislosti na požadovanom výstupnom napätí a kapacite tvoria akumulátor [1]. Aby sme pochopili logistiku výroby akumulátoru je nutné pochopiť, čo presne akumulátor je a z akých základných komponentov sa skladá.

2.1. Elektrochemický dej v akumulátoroch

Akumulátor predstavuje chemický zdroj elektrickej energie, ktorý v priebehu nabíjania prijíma elektrickú energiu a premieňa ju na energiu chemickú. V prípade vybíjania dodáva akumulátor elektrickú energiu do zariadenia, pri čom sa chemická energia mení na energiu elektrickú [2]. Chemická reakcia pri ktorej dochádza k prenosu iónov z jednej elektródy na druhú sa nazýva oxidačne – redukčná reakcia, ktorá je znázornená na obrázku č. 1 [2].

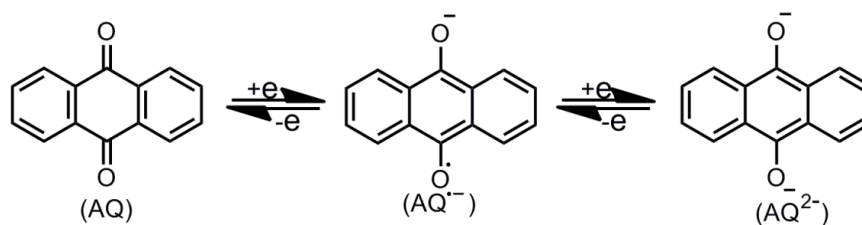


Obrázok 1: Prechod elektrónov počas vybíjania/nabíjania – oxidačno-redukčný dej [3]

Základnou požiadavkou pre elektródový materiál je možnosť prechádzať reverzibilnými redoxnými reakciami. U anorganických elektródových materiáloch sa v priebehu nabíjania a vybíjania mení valencia prechodného kovu. Pokiaľ ide o organické materiály, stav náboja elektroaktívnych organických skupín sa mení v procesoch litiácie/delitiácie [4].

Podľa rôznych mechanizmov redoxnej reakcie môžu byť elektroaktívne organické molekuly rozdelené do troch kategórií. Transformácia medzi neutrálnymi a aniónovými stavmi môže byť klasifikovaná ako n-typ a medzi neutrálnymi a pozitívnymi stavmi ako p-typ. Ďalší typ pozostáva z bipolárnych organických látok, pre ktoré môže byť neutrálny stav buď oxidovaný do pozitívneho stavu alebo do negatívneho stavu [4].

Na obrázku č. 2 je znázornená redoxná reakcia typickej karbonylovej skupiny, tj. antrachinón (AQ), ktorý podlieha dvom krokom. Dôvodom je, že v procese lítiácie sú dve karbonylové skupiny redukované s medziproduktom, na ktorom dochádza k redukcii jednej karbonylovej skupiny [4].



Obrázok 2: Reverzibilná elektrochemická reakcia AQ [4]

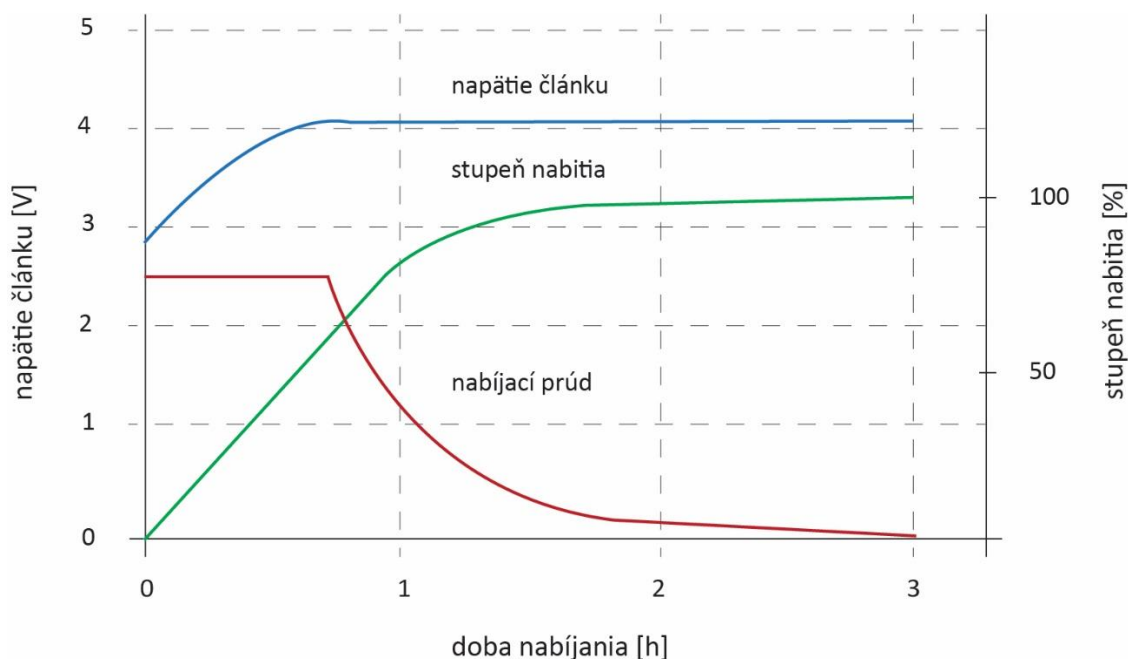
2.1.1. Interkalácia

Jedná sa o proces pri ktorom sa molekuly/ionty jednej látky presúvajú a umiestňujú do mriežky hostiteľa druhej látky. Presun z kladnej elektródy na zápornú alebo naopak umožňujú interkalačné látky. Po presune častíc ostáva štruktúra novo vzniknutej hostiteľskej mriežky nezmenená, poprípade dochádza k nepatrným zmenám štruktúry, ktoré nijak neovplyvňujú oxidačné čísla medzi integrujúcimi časticami. Tento proces je chemicky alebo termálne reverzibilný [5] [6].

2.1.2. Nabíjanie akumulátorov

V prípade nabíjateľných Li-ionových akumulátorov sa používa napäťové nabíjanie s obmedzením nabíjacieho prúdu, ktorý môže dosahovať maximálne 1 C. Jednotka C predstavuje menovitou kapacitu článku. Príliš vysoké nabíjacie napätie môže spôsobiť nižší počet cyklov, čo má za následok nižšiu životnosť batérie. Naopak pri nízkom nabíjacom napätí nebude akumulátor plne nabitý alebo jeho nabíjanie bude trvať o niečo dlhšie, čo však nijak

neovplyvní životnosť batérie. Po nabití asi 65 % kapacity sa začne redukovať veľkosť prúdu. Dobíjanie zvyšných 35 % trvá dlhšie, pretože čím viac je batéria nabitá, tým viac je obmedzený nabíjací prúd [7].



Obrázok 3: Priebeh nabíjania Li-ion článku [7]

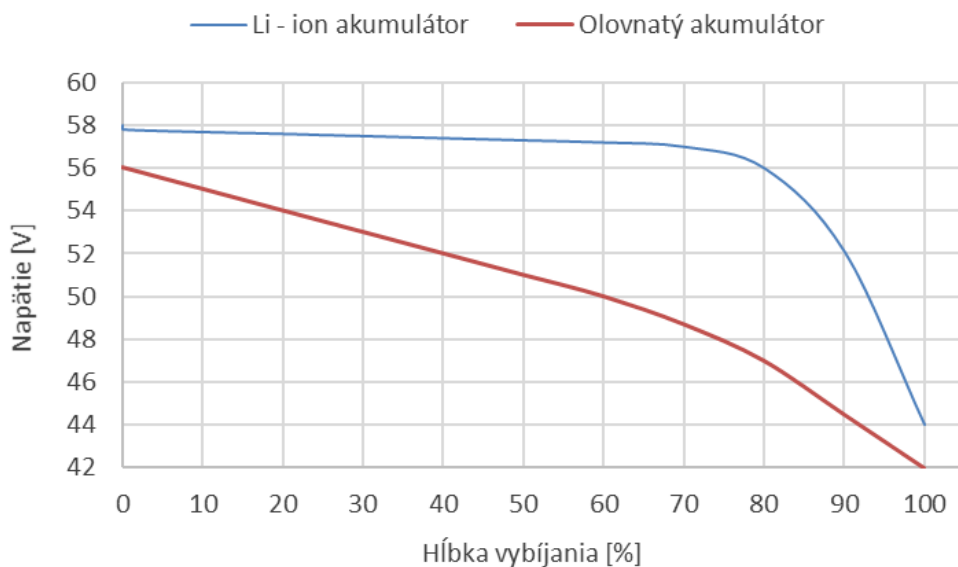
Na obrázku č. 3 je zobrazený priebeh nabíjania Li-ion článku s nabíjacím prúdom 1 C. V prvej fázy sa článok nabíja prúdom tak dlho, kým napätie na článku nedosiahne konečného nabíjacieho napätia. Vo chvíli, keď napätie článku dosiahne konečného nabíjacieho napätia, je článok nabitý ~70 %. V druhej fázy dochádza k postupnému znižovaniu prúdu. Článok považujeme za nabitý, ak nabíjací prúd klesne na zlomok pôvodného nabíjacieho prúdu, tzn. asi 0,05 C. Nabíjací prúd sa postupne znižuje až k nule, čo je výhoda, nakoľko nehrozí prebitie článku [8].

V prípade že sa batéria nepoužíva, dochádza k rovnakej reakcii ako pri vybíjaní, pričom strata náboja môže dosahovať až 1 % denne. Rýchlosť samovybíjania závisí na teplote, type akumulátoru, jeho konštrukcii a veku [8].

2.1.3. Vybíjanie akumulátorov

Všetky typy akumulátorov majú jednu vec spoločnú: napätie sa znižuje alebo zvyšuje v závislosti od úrovne nabitia. Napätie bude najvyššie, keď je batéria úplne nabitá a najnižšie, keď je vybitá. Vzťah medzi napätím a stavom nabitia (SoC) alebo hĺbkou vybitia (DoD) závisí priamo od technológie akumulátoru [9].

V článku [9] sú popísané 2 krivky vybíjania akumulátorov (obrázok č. 4). Prvú z nich predstavujú olovnaté batérie, ktoré majú relatívne lineárnu krivku, z ktorej je možné dobre odhadnúť stav nabitia. Druhú krivku predstavujú Li-iónové batérie, ktoré majú oveľa plochejšiu krivku vybíjania, čo znamená, že v širokom prevádzkovom rozsahu sa napätie batérie len mierne mení tzn., že ostáva konštantné a po dosiahnutí limitu jej kapacity dochádza k jej rýchlemu poklesu. V prípade vybíjania nás u spomínaných kriviek zaujíma plocha pod krivkou. V prvom prípade dochádza k poklesu prúdu už od začiatku, čo môže predstavovať nižšiu plochu pod krivkou a teda nižšiu kapacitu batérie. V prípade, že tomu tak nie je a kapacita je u oboch batérií s rozdielnou krivkou vybíjania rovnaká vždy je výhodnejšia druhá krivka vybíjania [9].



Obrázok 4: Krivka vybíjania Li-ion akumulátoru vs. Pb akumulátoru metódou OCV [9]

3.1. Samovybájanie akumulátorov

Jednou z hlavných príčin samovybájania batérií je ich starnutie. V prípade Li-iónových batérií dochádza pri starnutí k strate ich kapacity a výkonu. V tabuľke č. 1 je popísaný možný proces prebiehajúci v batérii počas samovybájania a jeho následky [10].

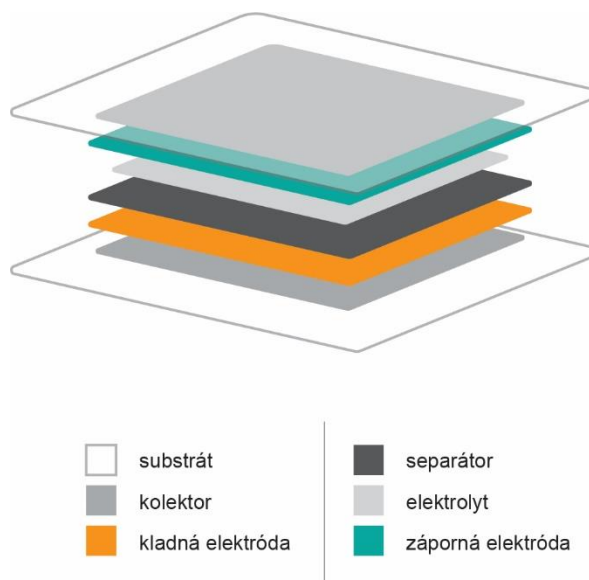
Tabuľka 1: Príčiny starnutia akumulátoru [10]

Proces	Vplyv na parametre akumulátoru
rozklad elektrolytu	úbytok Li, nárast vnútornej impedencie
interkalácia rozpúšťadla, plynovanie a následný vznik trhlín na časticiach	úbytok aktívneho Li materiálu
zníženie povrchovej oblasti kvôli pokračujúcej tvorbe SEI vrstvy	nárast vnútornej impedencie
zmeny v pórovitosti kvôli objemovým zmenám	nárast vnútornej impedencie
strata častíc aktívneho materiálu kvôli objemovým zmenám počas cyklov	úbytok aktívneho materiálu
rozklad spojiva	úbytok Li, nižšia mechanická stabilita

SEI vrstva je podstatnou súčasťou Li-iónových akumulátorov. Umožňuje prechod iónov, zároveň zabraňuje prechodu elektrónov a udržuje anódu počas cyklov stabilnú. [11] Viacej o SEI vrstve v kapitole č. 7.1.

4.1. Konštrukcia článku

Aby dochádzalo k spomínanej redoxnej reakcii, článok musí obsahovať určité komponenty, ktoré túto reakciu umožňujú. Na obrázku č. 5 sú zobrazené hlavné zložky článku akumulátoru.



Obrázok 5: Schematické zobrazenie článku akumulátoru

Medzi hlavné komponenty článku patria:

Katóda (kladná elektróda) – je oxidačná elektróda, ktorá sa redukuje v priebehu elektrochemickej reakcie a prijíma elektróny z externého obvodu. Katóda by mala byť schopná účinnej oxidácie, mala by mať vysoké prevádzkové napätie a v prípade kontaktu s elektrolytom by mala byť dostatočne stabilná [7].

Anóda (záporná elektróda) – redukčná elektróda, ktorá uvoľňuje elektróny do vonkajšieho obvodu a je oxidovaná počas elektrochemickej reakcie [7].

Elektrolyt – je iónový vodič, ktorý slúži ako médium pre prenášanie iónov medzi anódou a katódou vo vnútri článku. Elektrolyt by sa mal vyznačovať dobrou iónovou vodivosťou, nulovou reaktivitou s elektródovými materiálmi, a žiadnou alebo minimálnou zmenou vlastností materiálu pri zmene teploty. Je nutné aby samotný elektrolyt nepreukazoval elektrickú vodivosť, pretože by došlo k vnútornému skratu článku [12].

Kladná a záporná elektróda sú namočené v elektrolyte. Aby nedochádzalo k vnútornému skratu článku, používa sa separátor, ktorý je vložený medzi kladnú a zápornú elektródu [12].

Separátor – jeho úlohou je zabrániť kontaktu medzi elektródami a zabezpečiť tak priepustnosť elektrolytu, čo umožní prechod iónov z jednej elektródy na druhú. Jedná sa o tenkú mikroporéznu membránu. Hrúbka separátora je okolo 10 – 30 μm . I keď sa samotný separátor nepodieľa na elektrochemickej reakcii, jeho vlastnosti vplývajú na funkčnosť akumulátoru. [12] [13]

Medzi hlavné vlastnosti separátoru patria:

- mechanická pevnosť
- kompatibilita s ostatnými materiálmi článku
- jednoduchá zmáčanlivosť separátoru
- tepelná odolnosť [7] [14]

5.1. Li-iónové akumulátory

Aby bolo možné uspokojiť dnešný dopyt po batériách je nevyhnutné využívať materiály s vysokou kapacitou a rýchlym prenosom náboja. Tieto požiadavky vo veľkej miere spĺňajú Li-ionové batérie.

Výhodami Li-iónových akumulátorov sú:

- dlhá doba životnosti s počtom nabíjacích a vybíjacích cyklov v priemere 1 500, pri niektorých typoch akumulátorov až 10 000 cyklov.
- nízke samovybíjanie – 2 – 5 % za mesiac
- vysoká hustota energie na jednotku hmotnosti
- vysoká coulombická účinnosť
- vysoké pracovné napätie
- dlhá skladovateľnosť
- bez pamäťového efektu – tzn., že nedochádza k poklesu kapacity, spôsobenej zmenou kryštálovej štruktúry zápornej elektródy pri úplnom vybití batérie
- možnosť výroby rôznych tvarov a veľkostí [15]

Okrem spomínaných výhod sa v dnešnej dobe používajú materiály s nízkou emisiou. Z tohto dôvodu nedávno upútali pozornosť organické materiály, ktoré neobsahujú žiadne ťažké kovy a ich zlúčeniny ponúkajú nové možnosti vo vývoji Li-iónových batérií [16].

Po dlhú dobu organické zlúčeniny nepredstavovali dôležitú triedu elektródových materiálov a to čiastočne kvôli veľkému úspechu a rýchlemu vývoju anorganických zlúčenín. Avšak vzhľadom na ich lacnú výrobu, recyklovateľnosť a štruktúrnu rozmanitosť sa tieto materiály stávajú populárnymi v oblasti elektródových materiálov [16].

6.1. Elektródové materiály

6.1.1. Elektródy na báze organických zlúčenín

K najľubnejším typom organických materiálov sa radia konjugované karbonylové zlúčeniny, najmä chinónové, a to kvôli ich vysokej teoretickej kapacite (až 600 mAh/g), vysokej reverzibilite redoxov a vysokej dostupnosti zdrojov. V prípade materiálov na báze chinónu nie je možné použiť komerčne bežné organické molekuly ako benzochinón (BQ), naftochinón (NQ), antrachinón (AQ) a ich deriváty priamo v bežných nabíjateľných batériách typu Li s použitím elektrolytu v kvapalnej fáze. Za týchto podmienok dochádza k rozpúšťaniu aktívnych materiálov a to vo významnej miere, čo znižuje ich nábojovú stabilitu a vedie k zlej životnosti. Tento problém možno zmierniť, no nie úplne odstrániť a to zvýšením imobilizácie aktívnych látok (napr. tvorbou kompozitov s uhlíkovými nanotrúbkami alebo mezoporéznym uhlím), polymerizáciou alebo použitím lítiovo iónových zlúčenín. Z tohto dôvodu je snahou vyvinúť nerozpustné zlúčeniny obsahujúce husté chinónové skupiny, aby súčasne spĺňali požiadavky na hustotu energie a cyklickú životnosť [17].

Najjednoduchším derivátom chinónu je BQ (1,4-benzochinón), ktorý zvyčajne poskytuje reverzibilné redoxné reakcie pri relatívne vysokom potenciáli. V prípade použitia dvoj-elektrónovej redoxnej reakcie BQ, je možné očakávať vysokú kapacitu, takmer 500 mAh/g. Avšak BQ je sám o sebe prakticky náročný na sublimáciu a to prevažne kvôli svojej vysokej kapacite [18].

Ako ďalšie aktívne materiály na báze benzochinónu sú DMBQ (2,5-dimetoxy-1,4-benzochinón), DEBQ (2,5-diethoxy-1,4-benzoquinone) a DPBQ (2,5-dipropoxy-1,4-benzoquinone). Ich chemická štruktúra je zobrazená na obrázku č. 6. Vzhľadom na

intermolekulárne sily je rozpustnosť DMBQ v rozpúšťadlách nižšia ako u BQ. Konkrétne, hodnoty rozpustnosti DMBQ v acetóne, etylacetáte a tetrahydrofuráne pri 20 °C sú v poradí 0,1, 0,04 a 0,02 mgcm⁻³. Zatiaľ čo DMBQ vykazuje relatívne dobrý výkon cyklu, DEBQ a DPBQ vykazujú počas cyklov rýchly úbytok kapacity. Jedným z hlavných dôvodov zníženia kapacity je rozpustenie DEBQ a DPBQ v roztoku elektrolytu. Všeobecne platí, že rozpustenie účinnej látky vedie k samovybíjaniu alebo chemickému skratu [18] [19].

6.1.1.1. Úprava organických materiálov

Väčšina organických zlúčenín sa vyznačuje slabou elektrickou vodivosťou alebo sú dokonca izolujúce. Jedným zo spôsobov riešenia tohto problému je zmiešanie organických zlúčenín s nadbytkom uhlíka, napr. uhlíkové sadze, ktoré majú dostatočne vysokú elektrickú vodivosť [20].

V prípade miesenia dvoch látok je potrebná povrchová úprava uhlíka, ktorá sa môže uskutočniť buď ex - situ alebo in - situ metódou. In - situ metóda sa uskutočňuje zmiešaním aktívneho materiálu v kvapalnom stave s uhlíkom v suspenzii, zatiaľ čo ex-situ metóda zahŕňa zmiešanie dvoch práškov v suchom médiu. Vo všeobecnosti lepších výsledkov dosahovala in-situ metóda, ktorá sa vyznačuje lepším elektrochemickým výkonom [20].

6.1.2. Elektródy na báze polymérnych zlúčenín

6.1.2.1. Kladná elektróda na báze polymérnych materiálov

Na základe výskumu [21] bolo zistené, že antrachinónové (AQ) jadrá môžu byť naviazané za vzniku polyantrachinónu (PAQ) a to prostredníctvom jedнокrokovovej kondenzačnej polymerizačnej reakcie. Použitím 1,4-DCAQ (1,4-dichlórantrachinón) alebo 1,5-DCAQ (1,5-dichlórantrachinón) ako monoméru boli zhotovené katódové materiály P14AQ (poly(1,4-antrachinón)) a P15AQ (poly(1,5-antrachinón)). Obe PAQ vykazovali vysokú elektroaktivitu. Taktiež sa ukázalo, že P14AQ predstavuje mimoriadne komplexný výkon, vrátane absencie zníženia kapacity počas 1000 cyklov vybíjania/nabíjania. Elektródový materiál P15AQ sa vyznačuje nerozpustnosťou v bežných organických rozpúšťadlách, naopak P14AQ je veľmi rozpustný v chloroforme [21].

Teoretické kapacity pre jednotlivé vodivé materiály boli 257 (AQ), 225 (PAQ), 260 (P14AQ) a 260 (P15AQ) mAhg⁻¹. Získané hodnoty sa použili na definovanie aktuálnej rýchlosti

(mAhg^{-1}) 1 C pre každý materiál. Pri $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ bolo množstvo dodávaných elektrónov 2,04, 1,90, 2,02 a 1,85 v poradí pre AQ, PAQS, P14AQ a P15AQ. Spomínané výsledky indikujú plné využitie AQ pre rôzne materiály [21].

6.1.2.2. Záporná elektróda na báze polymérnych materiálov

Ďalší polymérom upravený organický materiál nesie vo svojej štruktúre konjugovanú antrachinónovú a triazínovú jednotku. Príprava tohto materiálu bola pomocou kondenzačnej reakcie, ktorého konjugované jednotky predstavujú skupinu $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$. Ďalšími zúčastnenými látkami sú benzénové skupiny, ktoré umožňujú 17-elektrónovú redoxnú reakciu. Takto pripravený PAT (polyanthrachinón-triazín) sa stal sľubným anódovým materiálom a v kombinácii s Li prináša vysokú teoretickú špecifickú kapacitu (cca $1\ 450\ \text{mAhg}^{-1}$). Látka vďaka prídavku polyméru vykazuje veľkú povrchovú plochu a poréznu štruktúru, ktorá pozitívne prispieva ku kapacite akumulátoru. Vysoko vodivý konjugovaný polymérny skelet taktiež umožňuje rýchly transport elektrónov a udržiava takmer 100 % Coulombickú účinnosť [22].

Vo všeobecnosti je možné tvrdiť, že vlastnosti modifikovaného AQ prinášajú obrovský potenciál v prípade tlačených flexibilných tenkovrstevných batérií [22].

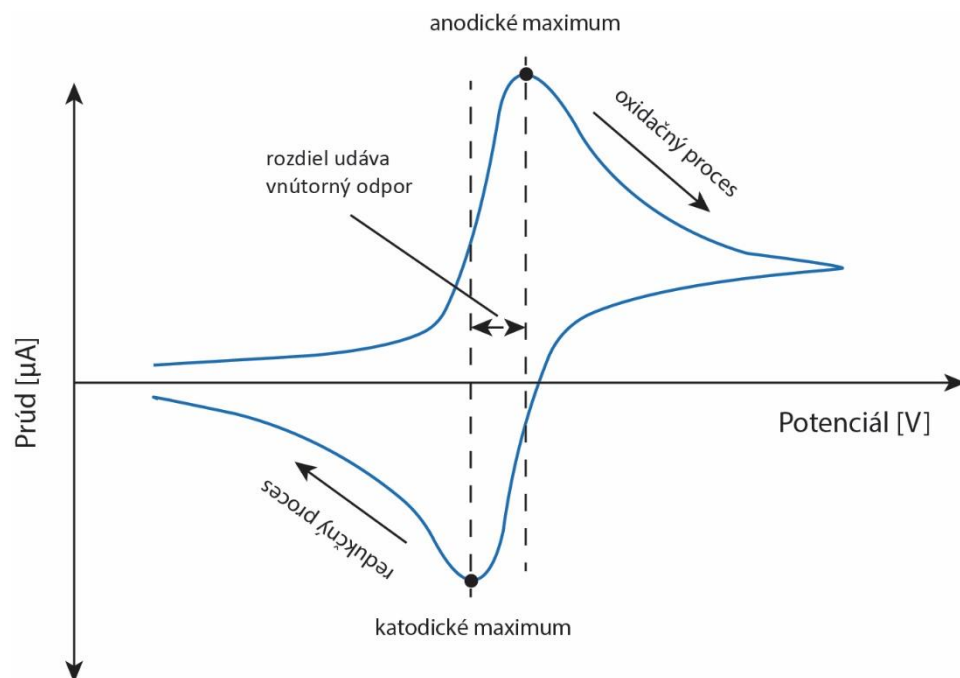
7.1. SEI vrstvy

Úlohou SEI vrstvy je zamedzenie redukcie lítnych katiónov obsiahnutých v elektrolyte a udržanie záporného potenciálu na zápornej elektróde. Vrstva SEI je teda iónovo vodivá, avšak elektrónovo nepriepustná. Zloženie tejto vrstvy závisí od použitého materiálu zápornej elektródy, druhu lítnej soli a použitých aprotických rozpúšťadiel v elektrolyte. Hrúbka vrstvy SEI je daná rozdielom potenciálu medzi zápornou elektródou a lítiom. So zvyšujúcim sa rozdielom potenciálu je vrstva SEI tenšia. Teplotnými výkyvmi môže dôjsť k popraskaniu SEI vrstvy a odhaleniu zápornej elektródy, čo má za následok opätovný nárast SEI vrstvy a spotrebovávanie lítia. Pri opakovanom nabíjaní a vybíjaní dochádza k degradácii SEI vrstvy a postupnému zníženiu kapacity akumulátoru [23] [24] [25].

8.1. Elektrochemická charakterizácia akumulátorov

8.1.1. Cyklická voltametria (CV)

Cyklická voltaméria patrí do skupiny potenciodynamických experimentálnych metód. Princípom tejto metódy je skúmanie roztoku, ktorý je podrobený potenciálu vloženému na elektródy. Potenciál sa lineárne zvyšuje od počiatočného ku "zlomovému" potenciálu, hovoríme o tzv. doprednom skene. Po dosiahnutí tejto potenciálovej hodnoty je potenciál znižovaný až ku konečnému potenciálu, jedná sa o tzv. spätný sken. Tento konečný potenciál býva spravidla zhodný s potenciálom počiatočným. Dopredný a spätný sken tvoria jeden cyklus. Základnými nastavovanými parametrami pri tejto metóde sú medze a rýchlosť zmeny potenciálu, tzv. Scan rate. Ovplyvňovať možno tiež vlastnosti elektrolytu, meniť jeho teplotu či koncentráciu elektroaktívnej látky. Výstupom merania je tzv. voltamogram zobrazený na obrázku č. 6, na základe ktorého je možné pozorovať anodický a katodický prúd pretekajúci sústavou [26].



Obrázok 6: Zobrazenie voltamogramu [26]

8.1.2. Galvanostatické cyklovanie

Jedná sa o technológiu riadeného prúdu, ktorá je používaná na skúmanie batériových článkov. Stály prúd sa odoberá alebo dodáva medzi dve elektródy, čím sa vybíjajú alebo nabíjajú merané vzorky, zatiaľ čo je napäťová odozva medzi elektródami monitorovaná. Prúd sa zvyčajne vyjadruje v rýchlosti C, kde veľkosť prúdu určuje rýchlosť nabíjania a vybíjania [27]. C predstavuje náboj dodaný za jednu hodinu. Medzi najčastejšie radíme podiel C/2, C/5 alebo naopak násobok C, 2C, 5C. Z galvanostatického cyklovania sú získané informácie o kapacite elektród, cyklovateľnosti, zmene potenciálu, termodynamikej reverzibilitate alebo aj o ohmickom poklese [28].

8.1.3. Coulombická účinnosť

Coulombická účinnosť (CE) popisuje vzťah medzi nabíjacou (Q_{nab}) a vybíjacou (Q_{vyb}) kapacitou, danou vzťahom [29]:

$$CE = \frac{Q_{vyb}}{Q_{nab}} * 100 \quad (1)$$

8.1.4. Elektrónová impedančná spektroskopia (EIS)

Princípom merania EIS je, že merané vzorky sú vystavené striedavému signálu, resp. využívajú niekoľkých frekvencií (Hz až kHz) a tzv. Niquistov graf, ktorý je preložený elektrochemickými modelmi, ktoré pomáhajú získať informácie o kapacite, SoC a vnútorný odpor. Tým, že táto metóda využíva viac parametrov ako jednosmerný ohmický odpor, tak umožňuje získať lepšie informácie o stave meraného akumulátoru [7] [30].

9.1. Metódy analýzy akumulátorov

Batérie je možné vyhodnocovať aj pomocou nedeštruktívnych analytických metód, ktoré nám umožňujú klasifikáciu testovaných batérií. Výber vhodnej techniky charakterizácie závisí od toho, aké informácie sú potrebné a aká úroveň presnosti je vyžadovaná. Najpresnejšie techniky využívajú nástroje, ktoré sú cenovo drahšie a ich meranie zaberá značne dlhší čas, no ich výsledky sú presné a pomôžu zistiť prípadnú nefunkčnosť batérie.

Mikroskopické techniky sa používajú na zobrazenie rôznych vrstiev v akumulátoroch. Optická mikroskopia môže stačiť na skúmanie väčších trhlín, alebo na meranie hrúbky vrstvy a pozorovanie zmien v mikroštruktúre, ako sú mikroskopické dierky a defekty. Vhodnou metódou je skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM). Ďalšími metódami pre charakterizáciu použitých elektródových materiálov sú napr. infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR), SEM-EDX, TEM-EDX-EELS-ED, XRD, Reflexia EELS, ktorých využitie je uvedené v tabuľke č. 3 [32].

9.1.1. Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Táto metóda je určené k pozorovaniu povrchov a stanoveniu morfológie skúmanej vzorky. Jedná sa o metódu nepriamu, nakoľko obraz je tvorený vyrazením sekundárnych elektrónov z tenkej vrstvy pod povrchom vzorky alebo zo spätne odrazených elektrónov zo vzorky. SEM sa vyznačuje veľkou hĺbkou ostrosti. Výhodou tejto metódy je, že pri interakcii primárneho zväzku so vzorkou je možné získať veľa ďalších informácií, napr. prvkové zloženie v danej oblasti a jeho kvantitatívne zastúpenie vo vzorky a to za pomoci SEM s energiovo-disperzným röntgenovým analyzátorom [33].

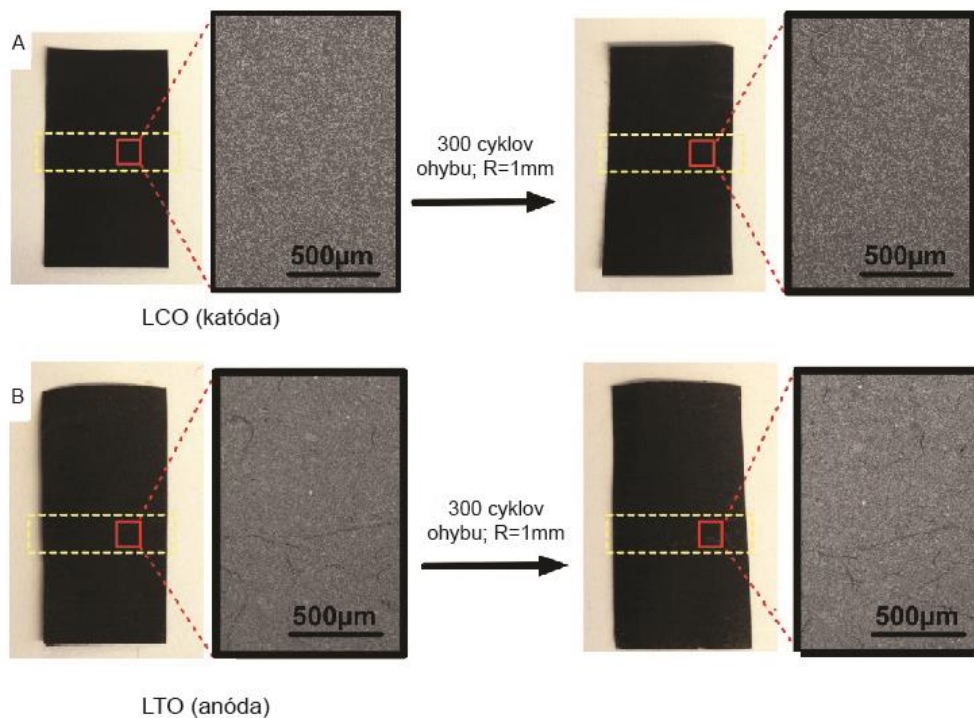
9.1.1.1. Princíp SEM

Pri SEM vzniká obraz prostredníctvom zväzku elektrónov, ktoré sú emitované elektrónovým delom (volfrámové vlákno). Zväzok elektrónov je elektromagnetickými cievkami bodovo zaostrený na vzorku a pomocou skenovacích cievok postupne riadok po riadku skenuje povrch vzorky. U SEM metódy elektróny cez vzorku neprechádzajú, ale interagujú s povrchom vzorky. Výsledok interakcie je v každom bode zaznamenávaný pomocou vhodného detektora. V praxi sú najčastejšie zaznamenávané tzv. sekundárne elektróny, ktoré sú vyrazené z atómov dopadajúcimi primárnymi elektrónmi. Signál je ďalej elektronicky spracovávaný a v riadiacom počítači je z neho nakoniec bod po bode zostavovaný obraz [33] [34].

9.1.1.2. Využitie SEM pre charakterizáciu akumulátorov

V prípade flexibilných batérií je nutné aby použité vodivé pasty pre zápornú a kladnú elektródu mali vysokú pevnosť a mechanickú integritu v prípade opätovného ohýbania. V publikácii od skupiny autorov Abhinav M. Gaikwad , Brian V. Khau , Greg Davies a spol je

vyhodnocovaná mechanická stabilita použitých elektródových materiálov na základe použitej testovacej analýzy SEM. Ako elektródové materiály boli použité LCO katóda a LTO anóda, ktoré boli nanášané na vlákňitú membránu. Na obrázku č. 7 sú znázornené snímky elektródových materiálov pred a po mechanickom namáhaní, v tomto prípade sa jednalo o ohyb. Počet ohybov bol 300 a polomer ohybu 1 mm [35].



Obrázok 7: SEM analýza elektródových materiálov pred a po uskutočnení mechanického namáhania pod napätím; **A**: LCO katóda a **B**: LTO anóda s použitím kolektoru CNT [34]

Z mikroskopických snímok SEM analýzy je možné pozorovať, že v prípade oboch elektród nedochádzalo k žiadnemu popraskaniu alebo delaminácii povrchu vodivých pást, čo dokazuje vynikajúce mechanické vlastnosti zosílených elektród membránou. Neuspokojivého výsledku dosiahli LCO a LTO elektródy vytlačené na tenkých kovových fóliách, kedy dochádzalo k delaminácii a popraskaniu v priebehu niekoľkých cyklov ohýbania. [35]

Ďalšie metódy využívané pre analýzu akumulátorov sú znázornené v tabuľke č. 3.

Tabuľka 2: Používané metódy pre analýzu akumulátorov [32]

Metóda	Účel
SEM-EDX	určenie kryštalografickej štruktúry a morfológie elektródových komponentov a separátorov na úrovni mikrometrov
TEM-EDX-EELS-ED	stanovenie kryštalografickej štruktúry, prvkov a stavových a štruktúrálnych analýz pozitívnych a negatívnych aktívnych materiálov elektród na úrovni nanometrov
XRD	určenie kryštalografickej štruktúry pozitívnych a negatívnych aktívnych materiálov elektród
Reflexia EELS	štruktúrálna analýza povrchu elektródy

2. Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti diplomovej práce bolo zhotovenie akumulátorov na báze organických elektródových materiálov. Príprava pozostávala z tlače jednotlivých komponentov a výbere vhodných elektródových materiálov pre zhotovenie funkčných akumulátorov.

Bolo zvolené vrstvené usporiadanie článku akumulátoru, tzn. že jednotlivé komponenty akumulátoru boli usporiadané nad sebou. Tlač prebiehala na poloautomatickom sieťotlačovom stroji EB Printing Machine S – 200 HF a na automatickom kotúčovom R2R sieťotlačovom stroji GM_SC-330. Ako substrát bola zvolená fólia Melinex ST506 100 μA , ktorá sa vyznačuje vysokou geometrickou stabilitou.

Elektródové materiály boli na báze organických zlúčenín o rôznych koncentráciách obsiahnutých látok. Ako anódový materiál boli použité chinoidné látky – antrachinon, poly(1,5-antrachinon), 2,5-di(p-fenylendiamin)p-benzochinon metansulfonát a reakčný produkt p-benzochinonu a pyrrolu, ktoré boli homogenizované polymérnym pojidlom a vodivými uhlíkovými časticami za vzniku tlačovej formulácie. Katóda bola na báze referenčného katódového materiálu o rôznych koncentráciách.

Počas experimentu boli zhotovené 3 série akumulátorov, ktoré sa od seba líšili použitými anódovými materiálmi. Tieto vzorky boli provizórne zapuzdrené do závitového držiaku (navrhnutého doc. Ing. Tomášom Syrovým, Ph.D.), ktorý bol zhotovený pomocou 3D tlačiarne – Formlabs Form 2. Použitý elektrolyt pre prvé 3 série akumulátorov pozostával z 1M vodného roztoku lítnej soli. Z nameraných dát boli vybrané vzorky s najlepšimi charakteristikami, ktoré boli následne zhotovené ako finálna verzia tlačených akumulátorov, ktoré boli pripravené sieťotlačou v režime tlače R2R. Pre tieto vzorky bol pripravený gélový elektrolyt EL 1 a EL 2. Postup zhotovenia a zapuzdrenie jednotlivých akumulátorov je popísaný v kapitole č. 2.5.

Pomocou potenciostatu PalmSens4 s príslušným softvérom PS Trace boli pri 1. až 3. sérii merané cyklická votametria (CV) a vnútorný odpor (EIS).

Pri 4. sérii akumulátorov boli merané vybíjacie a nabíjacie charakteristiky pomocou potenciostatu ORIGINALYS ORIGAFLEX – OGF500 so zdrojom ORIGAFLEX-OGFPWR.

2.1. Použité zariadenia

V tejto kapitole sú uvedené všetky zariadenia, ktoré boli použité pri spracovaní experimentálnej časti diplomovej práce.

- pre vyvolanie pozitívnej predlohy potrebnej k tvorbe sieťotlačovej formy bola použitá osvitová jednotka CDI Spark 2120 flexo CTP od výrobcu ESKO
- pre zasychanie čerstvo nenesenej svetlocitlivej emulzie bola použitá teplovzdušná sušiareň od firmy Finish v.o.s.
- pre uschovanie a prenos vzoriek bola pomocou rezacieho ploteru Mimaki Cutter, CFL 605 RT vytvorená krabička vybraná z katalógov v programe Artios Cad. Povrch krabičky bol polepený fóliou potlačenou na tlačovom zariadení HP Latex 335
- na vytvrdenie netlačiacich miest a finálny doosvit sieťotlačovej formy bola použitá osvitová jednotka FA3 od spoločnosti Finish v.o.s.
- jednotlivé komponenty akumulátoru boli tlačené pomocou sieťotlačového stroja:
 - CDI Spark 2120 flexo CTP od výrobcu ESKO
 - GM_SC-330 (rýchlosť tlače 0,40 m/min)
- vrstva dielektrika bola vytvrdená v UV tunely s UV strednotlakovou Hg lampou AEROTERM HandStar 185/120cf
- viskozita vybraných tlačových formulácií bola meraná pomocou Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Middleboro MA, USA
- meranie vybíjajúcich a nabíjajúcich charakteristík bolo pomocou zariadenia:
 - Hardware PalmSens4 s príslušným software PS Trace (CV, eis)
 - ORIGALYS ORIGAFLEX – OGF500 so zdrojom ORIGAFLEX-OGFPWR
- na úpravu voľnej povrchovej energie potláčaného materiálu s možnosťou úpravy napätia na elektródach v intervale 400-800 V s krokom 50 V bolo použité zariadenie Lab Treator typ ASL – 400 – TUM od firmy Ahlbrandt System GmbH

2.2. Použité tlačové formulácie

Pre každú zo sérií akumulátorov boli použité formulácie Ag a C šarža (2018_05_22_2, 2019_04_15_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.), na ktoré boli následne tlačené elektródové materiály, ktorých zloženie je popísané nižšie

1. séria akumulátorov

Pre kladnú elektródu boli použité formulácie:

K₄ I: tlačová formulácia pozostáva z katódového materiálu K4 a polymérneho pojidla P1. Pomer pojidlo:katódový materiál je 1:13, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D)

K₄ II a K₄ III: tlačové formulácie pozostávajú opäť z katódového materiálu K4 a polymérneho pojidla P1 s rozdielom pomeru pojidlo:katódový materiál. Pre K₄ II bol pomer pojidlo:katódový materiál 1:11 a pre K₄ III bol pomer 1:9, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D)

Pre zápornú elektródu boli použité formulácie:

A₂ I: tlačová formulácia obsahuje anódový materiál A2 – Antrachinon (DEZA), a polymérne pojidlo P1. Pomer pojidlo:anódový materiál je 1:8, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D)

A₂ II a A₂ III: tlačová formulácia pozostáva z rovnakých komponentov ako A₂ I s rozdielom pomeru pojidlo:anódový materiál. V prípade A₂ II je pomer pojidlo:anódový materiál 1:7 a u A₂ III je pomer 1:6, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

2. séria akumulátorov

Pre druhú sériu akumulátorov bola modifikovaná kladná elektródová pasta K₄ II na:

K₄ II a: tlačová formulácia s obsahom katódového materiálu K4 a polymérneho pojidla P1. Pomer pojidlo:katódový materiál je 1:11, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

K₄ II b: tlačová formulácia pozostáva z katódového materiálu K4 a polymérneho pojidla P2 v pomere pojidlo:katódový materiál 1:11, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

Pre zápornú elektródu boli použité formulácie:

A₃ I a: formulácia predstavovala anódový materiál A3 – poly(1,5-antrachinon) (COC s.r.o.) a polymérne pojidlo P1 v pomere pojidlo:anódový materiál 1:8, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

A₃ I b: tlačová formulácia s obsahom anódového materiálu A3 – poly(1,5-antrachinon) (COC s.r.o.) a polymérneho pojidla P2. Pomer pojidlo:anódový materiál je 1:8, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

3. *séria akumulátorov*

Tretia séria akumulátorov predstavovala elektródové pasty:

A₄ I a: anódový materiál 2,5-di(p-fenylendiamin)p-benzochinon metansulfonát (Ústav makromolekulární chemie AC ČR v.v.i.), polymérne pojidlo P2. Pomer pojidlo:anódový materiál 1:10, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

A₅ I a: anódový materiál – reakčný produkt p-benzochinonu a pyrrolu (Ústav makromolekulární chemie AC ČR v.v.i.), polymérne pojidlo P2. Pomer pojidlo:anódový materiál 1:10, šarža 2019_03_01_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

Pre 4. sériu bol modifikovaný anódový materiál A₂ II na A₂ II b. Táto tlačová formulácia obsahuje anódový materiál A2 – antrachinon (DEZA) a polymérne pojidlo P2. Pomer pojidlo:anódový materiál je 1:8, šarža 2019_04_17_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

Pre 1. – 3. sériu akumulátorov bol použitý vodný elektrolyt na báze Li + iontov, šarža 2019_02_18_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

Pre 4. sériu akumulátorov bol použitý gélový elektrolyt typu:

EL1: vodný gélový elektrolyt na báze Li-iontov EL1, gelotvorný polymér P3, šarža 2019_04_08_1 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

EL2: vodný gelový elektrolyt na báze Li⁺ iontov EL2, gelotvorný polymer P4, šarža 2019_04_08_2 (doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.)

2.3. Príprava tlačovej formy

Ako prvé boli pripravované sieťotlačové formy s odlišnou hustotou PES sieťoviny – 120, 55 a 43 vl./cm pre prvú sériu batérií. Pre druhú sériu batérií boli pripravené sieťotlačové formy s hustotou sieťoviny 120, 24 a 77 vl./cm a pre tretiu sériu batérií boli pripravené sieťotlačové formy s hustotou sieťoviny 77 a 43 vl./cm.

Na zhotovenie sieťotlačovej formy boli použité pomôcky:

- sieťotlačový rám s napnutou sieťovinou
- odmasťovací roztok
- svetlocitlivá emulzia
- korýtko na nanášanie svetlocitlivej emulzie
- fotocitlivá predloha
- sušiaci jednotka
- osvitová jednotka

Spôsob prípravy sieťotlačovej formy bol nasledovný:

Sieťotlačová forma bola opláchnutá vodou a na celú jej plochu, z oboch strán, bol nanesený odmasťovací roztok, ktorého úlohou je zabezpečiť pevné ukotvenie fotocitlivej emulzie a predĺžiť tak jej životnosť. Po pár minútach bol odmasťovací roztok dôkladne opláchnutý vodou a sieťotlačová forma bola vysušená. Na odmastené sito bola pomocou korýtka nanesená svetlocitlivá emulzia – trikrát z tlačovej strany a dvakrát zo sterbovej strany. Po každom nanesení bola sieťotlačová forma vysušená v sušiarňi po dobu 20 minút pri teplote 35 °C. Ďalším krokom bola montáž pozitívnej fotocitlivej predlohy na emulziou pokrytú sieťovinu. Pre vytvrdenie netlačiacich miest nasledoval osvit, ktorého doba ožiarenia bola závislá od hustoty sieťoviny. Doby expozície jednotlivých tlačových foriem sú uvedené v tabuľke č. 4. Po expozícii boli tlačové miesta vymyté vodou a netlačiace miesta boli vytvrdené. Ako posledný krok nasledoval doosvit vysušenej sieťotlačovej formy z oboch strán. Od nanášania svetlocitlivej emulzie až po samotný osvit bola príprava sieťotlačovej formy vykonaná v temnej miestnosti.

Tabuľka 4: Doba expozície ku hustote sieťoviny sieťotlačových foriem

Hustota sieťoviny [vl./cm]				
120	55	43	24	77
Doba expozície [s]				
90	120	370	140	150

2.4. Tlač jednotlivých komponentov akumulátoru

1. séria akumulátorov

Pre prvú sériu akumulátorov bol použitý poloautomatický sieťotlačový stroj (EB Printing Machine S-200 HF), na ktorom boli vytlačené všetky komponenty článku akumulátoru.

Ako prvé sa na zvolený substrát tlačila vrstva kolektoru na báze striebornej kompozitnej pasty Ag, na ktorú sa následne po jej vysušení tlačili dve vrstvy uhlíka systémom mokrá do mokrej. Potlačené vzorky boli opäť vložené do sušiarne po dobu 10 minút pri teplote 120 °C, rovnako ako aj pri vrstve Ag. Pre tlač vrstiev Ag bola použitá sieťotlačová forma s hustotou sieťoviny 120 vl./cm a pre uhlíkovú vrstvu bola použitá sieťovina s hustotou sieťoviny 55 vl./cm.

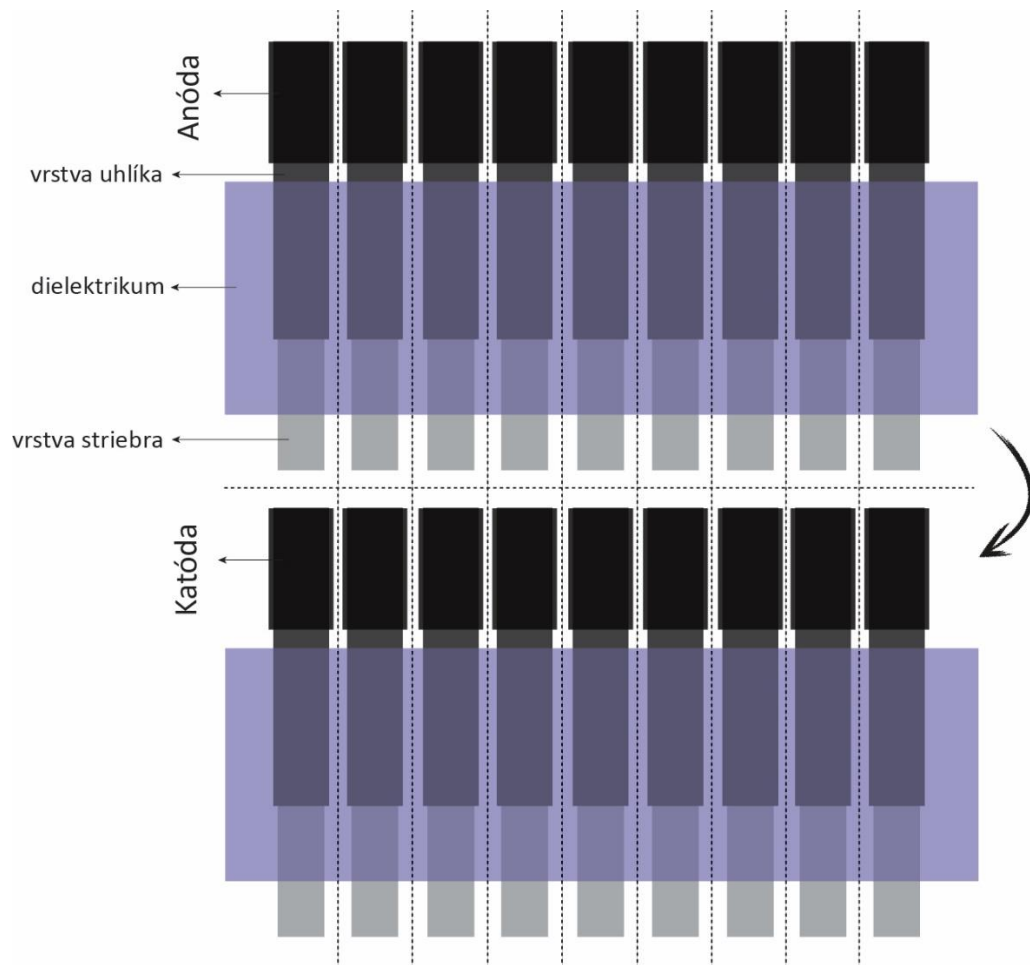
Aby nedochádzalo ku kontaktu častíc s nábojom z dvoch opačne nabitých elektród, bola vytlačená vrstva UV dielektrika, ktorá zabráňovala kontaktu elektrolytu poločlánku mimo oblasť elektródového materiálu. Po vytvrdení dielektrika boli potlačené substráty zväžené. Sieťotlačová forma pre dielektrikum bola s hustotou sieťoviny 55 vl./cm.

Následne boli vytlačené kladná a záporná elektróda, ktorých pomer zložiek je uvedený v tabuľke č. 6. Pre elektródové vrstvy bola použitá sieťotlačová forma s hustotou sieťoviny 43 vl./cm.

2. až 3. séria akumulátorov

Postup prípravy bol rovnaký ako aj pri prvej sérii akumulátorov s rozdielom použitých elektródových materiálov, ktorých pomer obsiahnutých zložiek je uvedený v tabuľke č. 17. V prípade 2. série akumulátorov boli použité rovnaké sieťotlačové formy ako aj pri 1. sérii akumulátorov. Pri 3. sérii bola v prípade tlače elektródových vrstiev použitá sieťotlačová forma s hustotou sieťoviny 24 vl./cm.

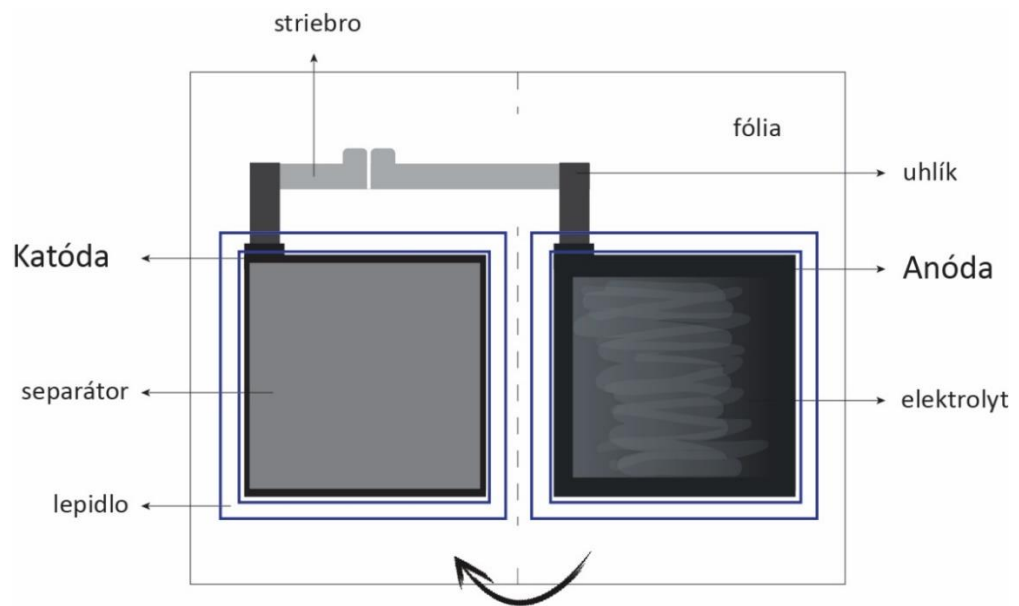
Na obrázku č. 8 je zobrazený nákres usporiadania jednotlivých komponentov akumulátoru po tlači pre 1., 2. a 3. sériu akumulátorov. Na jednom substráte boli vytlačené jednotlivé komponenty pre 9 článkov akumulátoru.



Obrázok 8: Schematické zobrazenie usporiadania akumulátorov a jeho komponentov na jednom tlačovom substráte

4. séria akumulátorov

V prípade 4 série akumulátorov sa jednalo o vybrané kombinácie elektródových materiálov z predošlých meraní. Výber bol na základe najlepších výsledkov, čo sa týka kapacity, stability akumulátoru a veľkosti vnútorného odporu. V tabuľke č. 21 sú uvedené vybrané elektródové materiály s príslušnou hmotnosťou pre danú vzorku, typ elektrolytu a jeho navážka. Okrem zápornej elektródy, boli jednotlivé komponenty akumulátoru vytlačené na sieťotlačovom stroji GM_SC-330 a vrstvy anódy boli vytlačené na EB Printing Machine S-200 HF. Elektródové materiály boli tlačene cez sieťotlačovú formu s hustotou sieťoviny 43 vl./cm a zvyšné komponenty akumulátoru boli tlačene cez sieťotlačovú formu s hustotou sieťoviny 77 vl./cm. Použité komponenty pre 4. sériu akumulátorov a ich usporiadanie je zobrazené na obrázku č. 9.

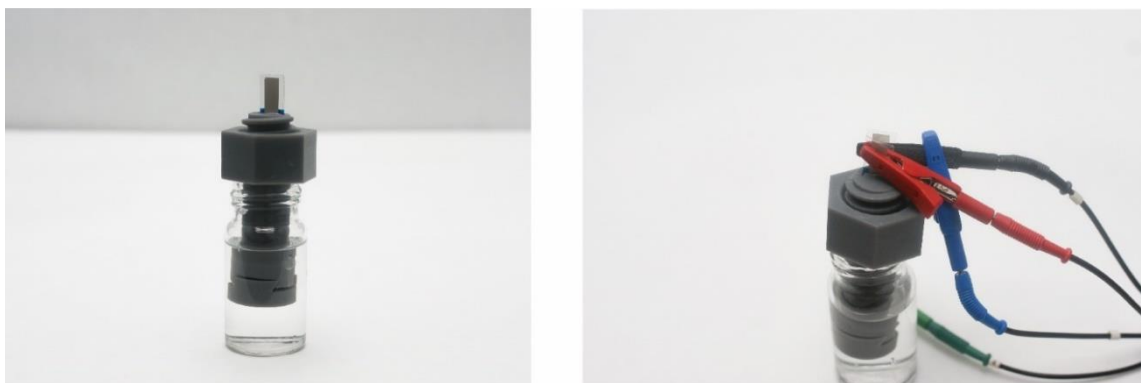


Obrázok 9: Schematické zobrazenie usporiadania jednotlivých komponentov akumulátoru pred jeho zapuzdrením

2.5. Zapuzdrenie akumulátorov

1. až 3. séria akumulátorov

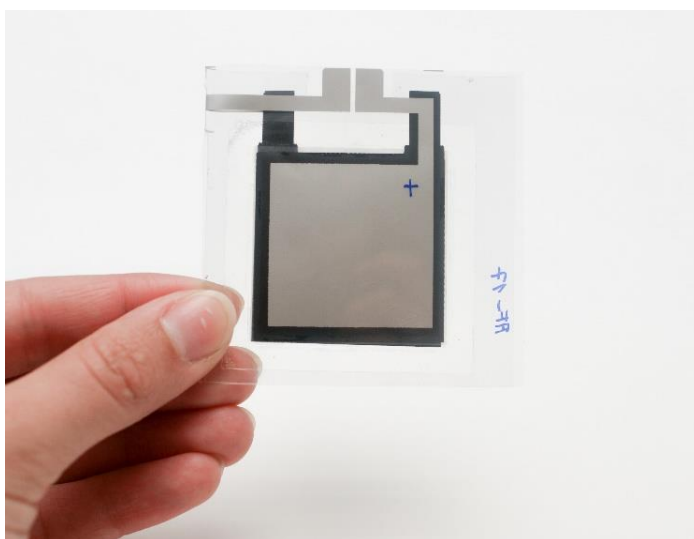
Pre prvú sériu akumulátorov bol na 3D tlačiarňi – Formlabs Form 2 zhotovený závitový držiak, ktorého úlohou bolo držať katódu a anódu v požadovanej pozícii. Po vytlačení jednotlivých komponentov bol medzi elektródové vrstvy vložený filtračný papier slúžiaci ako separátor, ktorý bránil kontaktu elektródových materiálov. Jednotlivé komponenty boli vložené do závitového držiaku. Takto zhotovená cela bola ponorená do vodného elektrolytu a pripravená na meranie. Závitový držiak bol zhotovený pánom doc. Ing. Tomášom Syrovým, Ph.D.



Obrázok 10: Zobrazenie zapuzdreného akumulátoru do závitového držiaku namočeného v elektrolyte

4. séria akumulátorov

V prípade štvrtej série akumulátorov bol použitý elektrolyt s gélovou konzistenciou. Po vytlačení jednotlivých komponentov článku bol pomocou injekčnej striekačky nanosený na povrch jednej z elektródových vrstiev elektrolyt v celkovom množstve 0,7 g. Na nános elektrolytu bol položený separátor o veľkosti elektródovej vrstvy. Ako separačný materiál bol použitý opäť filtračný papier. Pre lepšie zmáčanie separačnej vrstvy bola nanosená ďalšia vrstva elektrolytu. Samotné zapuzdrenie bolo pomocou tesniacej pásky po celom obvode substrátu.



Obrázok 11: Zobrazenie zapuzdreného akumulátoru 4. série

2.6. Meranie vlastností zhotovených akumulátorov

2.6.1. 1. séria akumulátorov

V prvej sérii akumulátorov boli použité elektródové pasty s označením A_{2_I} a K_{4_I}, ktoré boli neskôr modifikované polymérnym pojidlom. Ako elektrolyt bol použitý vodný roztok 1M lítnej soli. Nastavené parametre CV pre vybrané akumulátory sú uvedené v tabuľke č. 5.

Tabuľka 5: Nastavenie parametrov merania CV

Nastavené parametre merania CV	
Vložený potenciál [V]	1,5
Rýchlosť scanu [V/s]	0,03
Počet cyklov	30

V tabuľke č. 6 sú zobrazené vybrané elektródové pasty pre 1. sériu akumulátorov a ich pomer obsiahnutých zložiek.

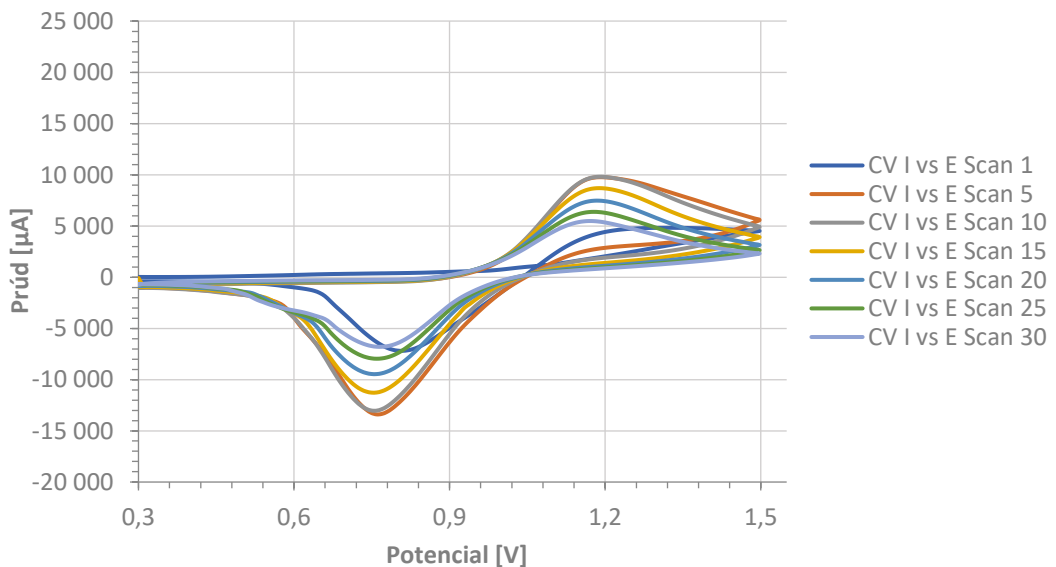
Tabuľka 6: Zastúpenie jednotlivých materiálov a ich pomer v pripravených formuláciách

Katóda	Modifikovaná katóda (pojidllo:katóda)	Anóda	Modifikovaná anóda (úpjidllo:anóda)
K _{4_I}	1:13 (pojidllo P1)	A _{2_I}	1:8 (pojidllo P1)
K _{4_II}	1:11 (pojidllo P1)	A _{2_II}	1:7 (pojidllo P1)
K _{4_III}	1:9 (pojidllo P1)	A _{2_III}	1:6 (pojidllo P1)

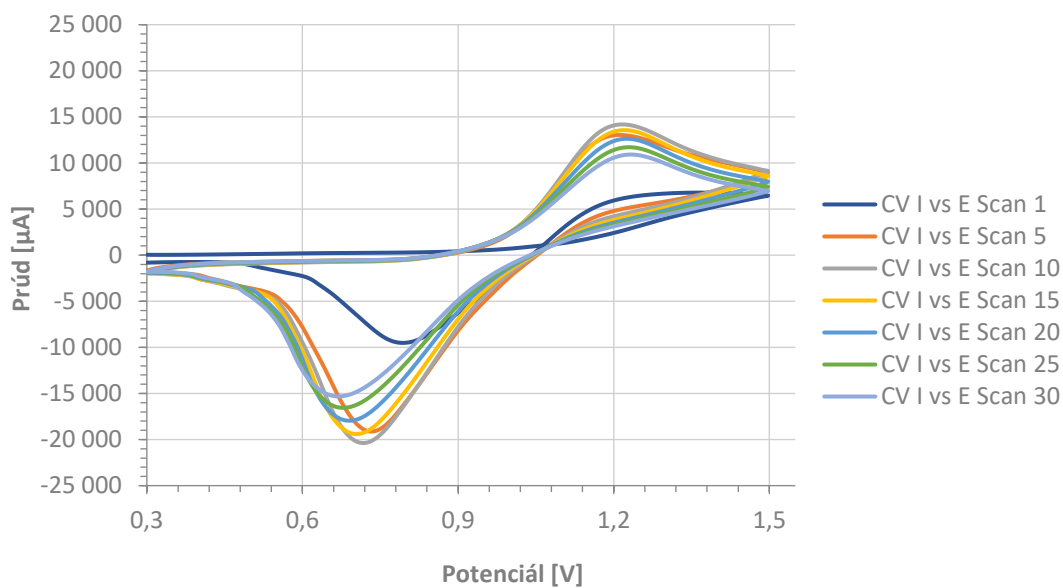
2.6.1.1. Cyklická voltametria (CV) 1. série akumulátorov

Pri cyklickej voltametrii sú sledované pomerne malé zmeny napätia a prúdov, z tohto dôvodu je nutné zabezpečiť nehybnosť jednotlivých komponentov a taktiež dbať na to aby nedochádzalo k priamemu kontaktu elektródových vrstiev. Pomocou tejto metódy bola skúmaná CV zvolených elektródových materiálov pri laboratornej teplote. Vybrané elektródové materiály boli rôzne kombinované a následne porovnávané. Na základe získaných výsledkov bola vybraná kombinácia elektród pre finálne série akumulátorov. Parametre CV boli nastavené úmyselne pomerne agresívne a to tak, že nabitie resp. vybitie článku sa vykonalo za 100 sekúnd, čo predstavuje 72 C. Daný test v podstate predstavuje urýchlený test stability, ktorý jednoducho a hlavne rýchlo otestuje dané elektródové materiály. Z daného testu možno vyčítať, ktoré materiály dosahujú vyššiu kapacitu, či stabilitu.

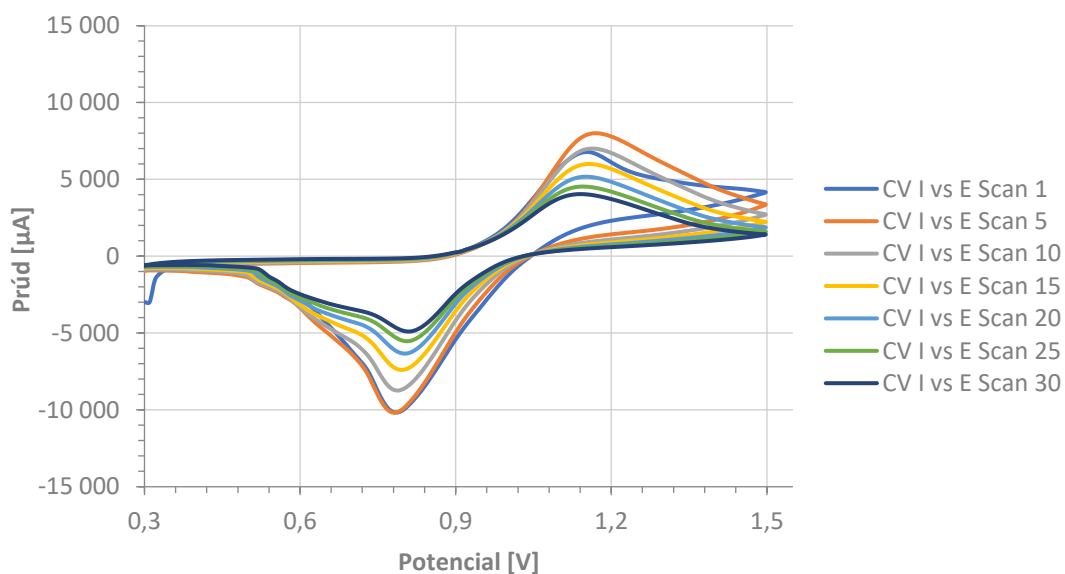
Medzi prvými boli merané akumulátory s elektródovými materiálmi A₂_I v kombinácii s K₄_I, K₄_II a K₄_III. V danej sérii bol hľadaný optimálny pomer katódového materiálu k pojidlu. V grafoch č. 1, 2 a 3 sú znázornené priebehy CV vybraných akumulátorov s cyklami 5, 10, 15, 20, 25 a 30. Merané akumulátory boli pred spustením merania namočené 20 minút v elektrolyte. Pre každý zvolený pár boli merané 2 až 3 vzorky. V grafoch sú uvedené reprezentácie danej kombinácie.



Graf 1: CV akumulátoru s elektródovými materiálmi A₂_I, K₄_I (A)



Graf 2: CV akumulátoru s elektródovými materiálmi A_2_I , K_4_II (B)



Graf 3: CV akumulátoru s elektródovými materiálmi A_2_I , K_4_III (C)

Z grafov je možno vidieť, že v priebehu cyklovania, vznikol jeden oxidačný a jeden redukčný pík pre jeden cyklus. Hodnoty nameraných pík hovoria o vlastnostiach skúmaného vzorku. Dosaiahnuté oxidačné a redukčné maximá pre každý cyklus sú uvedené v tabuľke č. 7, 8 a 9.

Tabuľka 7: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_{2_I} v kombinácii s katódou, K_{4_I}

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A _{2_I} s K _{4_I} (A)	1	0,74	0,81
	5	1,19	0,76
	10	1,19	0,76
	15	1,19	0,76
	20	1,18	0,76
	25	1,18	0,77
	30	1,17	0,77

Tabuľka 8: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_{2_I} v kombinácii s katódou, K_{4_II}

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A _{2_I} s K _{4_II} (B)	1	0,64	0,79
	5	1,21	0,74
	10	1,21	0,72
	15	1,22	0,71
	20	1,23	0,70
	25	1,23	0,69
	30	1,23	0,68

Tabuľka 9: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_{2_I} v kombinácii s katódou, K_{4_III}

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A _{2_I} s K _{4_III} (C)	1	1,15	0,79
	5	1,17	0,79
	10	1,16	0,79
	15	1,16	0,80
	20	1,15	0,81
	25	1,15	0,81
	30	1,14	0,81

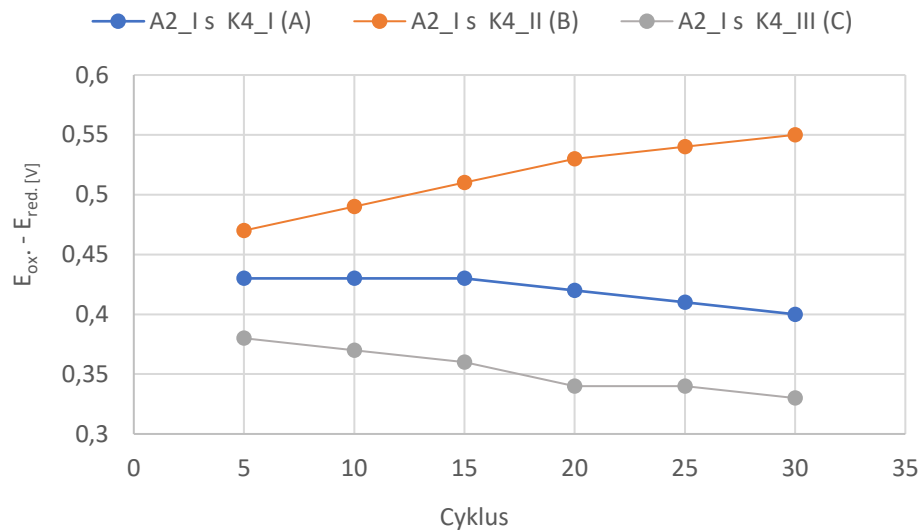
Ako je možné vidieť z uvedených dát, v prípade prvého cyklu sú pri vzorkách s elektródovými materiálmi A₂_I, K₄_I (A) a A₂_I s K₄_II (B) hodnoty prúdu relatívne nízke. Dôvodom je, že merané vzorky neboli dostatočne zmáčané elektrolytom. Po vložení potenciálu akumulátor ešte prijímal určité množstvo elektrolytu až do jeho nasýtenia. V grafe (C), kde boli použité elektródové materiály A₂_I s K₄_III je hodnota prúdu pre prvý cyklus o niečo vyššia ako pri predošlých vzorkách, čo hovorí o tom že elektródové materiály boli spočiatku lepšie zmáčané elektrolytom. Namerané hodnoty prúdu prvých cyklov nie sú zahrnuté do hodnotenia nárastu/poklesu hodnôt prúdu s počtom cyklov.

Z uvedených dát možno vyčítať, že v oxidačnej oblasti dochádzalo pri vzorkách s elektródovými materiálmi A₂_I, K₄_I (A) a A₂_I s K₄_II (B) k zvyšovaniu hodnôt prúdu po 10. cyklus a pri vzorke C dochádzalo k nárastu prúdu len po 5. cyklus. Následne hodnoty prúdu klesali až po posledný cyklus. Naopak pri redukčných píkoch sa hodnoty prúdu s počtom cyklov zvyšovali. Najvyšší prúd dosiahla vzorka s elektródovými materiálmi A₂_I; K₄_II (B), čo hovorí o tom, že v danej vzorke bolo najviac materiálu zapojeného do redoxného procesu.

Vnútorý odpor akumulátoru je daný vzdialenosťou medzi oxidačnými a redukčnými maximami. Čím menší rozdiel medzi píkmi, tým obecné menší vnútorný odpor je v danom vzorku. Najnižší rozdiel oxidačných a redukčných maxim a teda najnižší vnútorný odpor dosiahla vzorka s použitými elektródovými materiálmi A₂_I; K₄_III (C), ktorých rozdiel medzi píkmi bol po ustálení vzorky 0,34 V. Dôvodom nižšieho vnútorného odporu môže byť väčšia koncentrácia polymérnych látok v katódovom materiály, ktoré zabezpečujú lepší kontakt vodivých častíc.

Reverzibilita redox procesov vzoriek

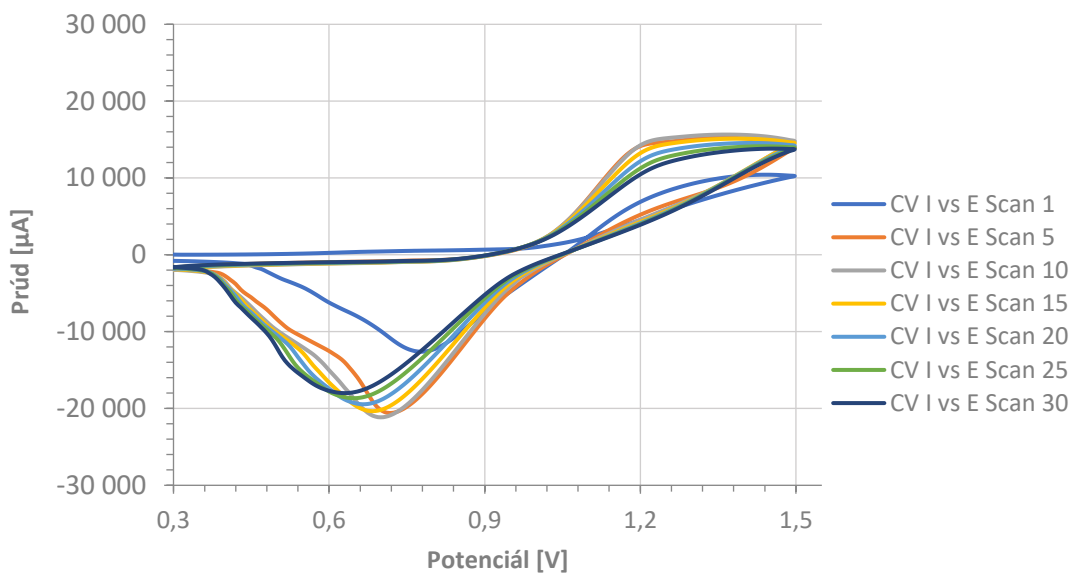
Hodnota reverzibility redox procesov je daná zmenou výšky pík a rozdielom napätia medzi píkmi. Čím menší rozdiel výšky medzi píkmi, tým je reverzibilita daného obvodu väčšia. Vysoká reverzibilita predstavuje väčšiu stabilitu meranej vzorky.



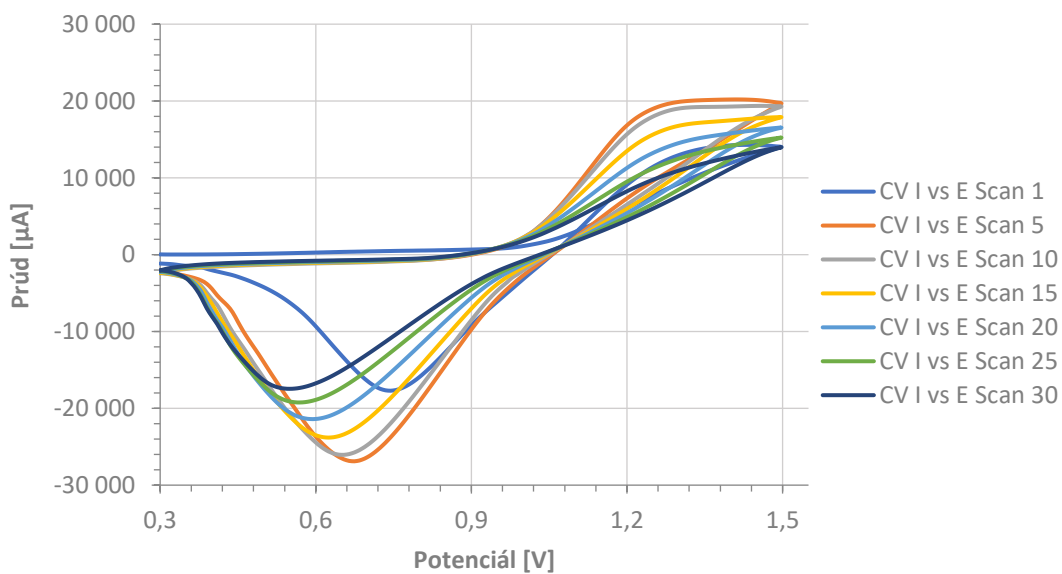
Graf 4: Závislosť $E_{ox} - E_{red}$ na počte cyklov pre vzorky A_2_I s K_4_I , A_2_I s K_4_II a A_2_I s K_4_III

Najlepšiu stabilitu dosahovala vzorka s elektródovými materiálmi A_2_I ; K_4_II (B), kde zmena prúdu jednotlivých píkov sa s narastajúcim počtom cyklov líšila najmenej a to ako v oxidačnej tak aj redukčnej oblasti. Zároveň aj tieto kombinácie poskytovali najväčšie prúdové odozvy a teda do elektródových dejov bolo zapojené najväčšie množstvo elektródového materiálu.

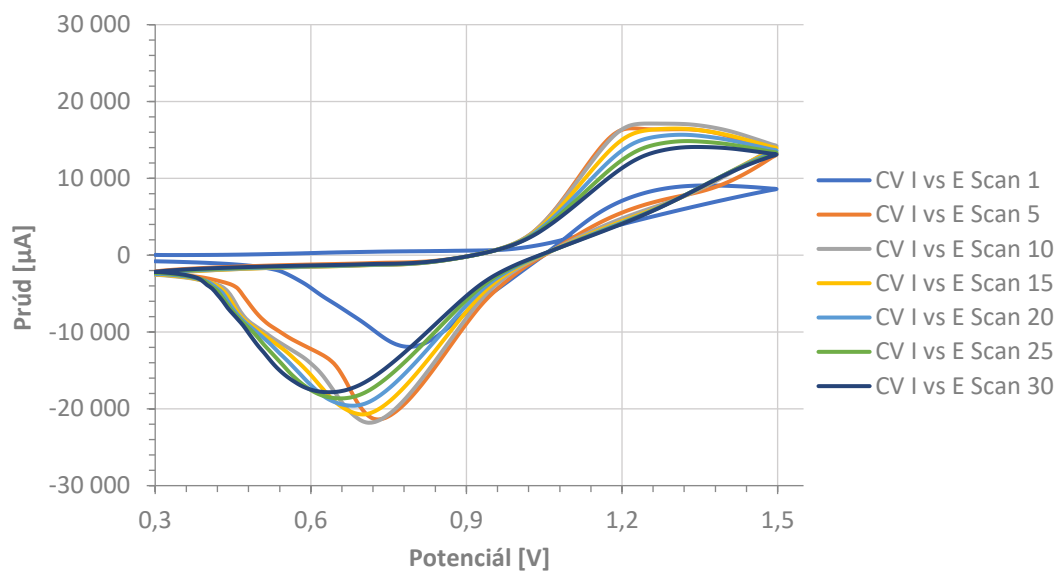
Následne boli zmerané rovnaké charakteristiky CV pre zvolenú kombináciu elektródových materiálov A_2_II s K_4_I , K_4_II a K_4_III . Každá zo vzoriek bola pred samotným meraním namočená 20 minút v elektrolyte. Výsledky merania pre 1., 5., 10., 15., 20., 25. a 30. cyklus sú zobrazené v sérii grafov č. 5, 6 a 7.



Graf 5: CV akumulátoru s elektródovými materiálmi A_2_{II} , K_4_I (D)



Graf 6: CV akumulátoru s elektródovým materiálom A_2_{II} , K_4_{II} (E)



Graf 7: CV akumulátoru s elektródovým materiálom A_{2_II}, K_{4_III} (F)

Výsledkom CV pre dané vzorky bol opäť jeden oxidačný a jeden redukčný pík pre prvý cyklus. Namerané hodnoty oxidačných a redukčných maxim sú zobrazené v tabuľke č. 10, 11 a 12.

Tabuľka 10: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_{2_II} v kombinácii s katódou K_{4_I}

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A _{2_II} s K _{4_I} (D)	1	0,79	0,81
	5	1,27	0,73
	10	1,29	0,72
	15	1,30	0,71
	20	1,32	0,70
	25	1,33	0,68
	30	1,35	0,67

Tabuľka 11: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_{2_II} v kombinácii s katódou K_{4_II}

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A _{2_II} s K _{4_II} (E)	1	-	0,77
	5	1,32	0,70
	10	1,34	0,69
	15	1,36	0,67
	20	1,39	0,64
	25	1,42	0,62
	30	-	0,60

Tabuľka 3: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_{2_II} v kombinácii s katódou K_{4_III}

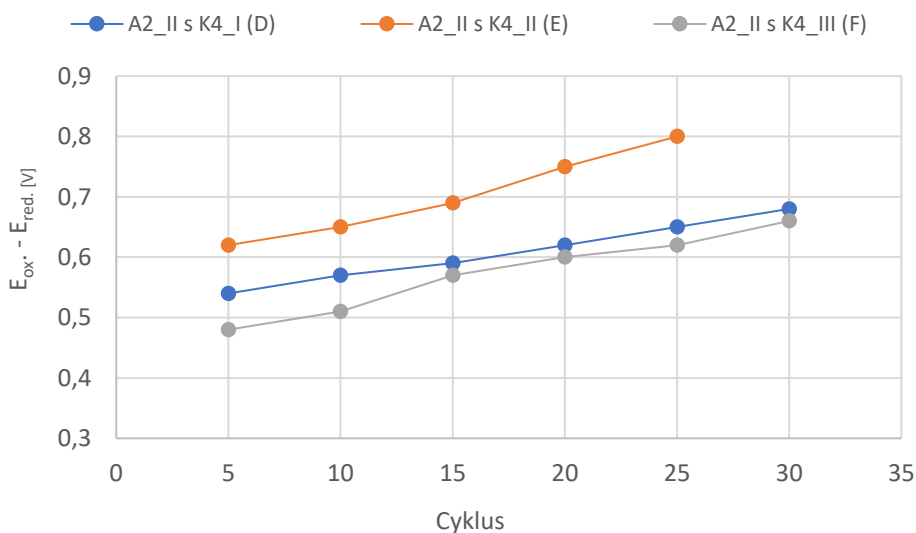
Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A _{2_II} , s K _{4_III} (F)	1	0,83	0,81
	5	1,22	0,74
	10	1,24	0,73
	15	1,29	0,72
	20	1,31	0,71
	25	1,32	0,70
	30	1,34	0,68

Pri prvom cykle u vzoriek s elektródovými materiálmi A_{2_II} s K_{4_II} (E) a A_{2_II} s K_{4_III} (F) nevznikol v oxidačnej oblasti žiadny výrazný pík a teda neboli namerané žiadne hodnoty prúdu. Pri vzorke D boli namerané veľmi nízke hodnoty prúdu. V porovnaní s redukčnou oblasťou, kde dochádzalo s počtom cyklov k nárastu prúdu, v oxidačnej oblasti dochádzalo k nárastu prúdu len do určitého počtu cyklov. V prípade vzoriek s elektródovými materiálmi A_{2_II} s K_{4_I} (D) a A_{2_II} s K_{4_II} (E) bol nárast len po 10 cyklus a pri vzorke F po 20 cyklus.

Najnižší rozdiel oxidačných a redukčných maxim a teda najnižší vnútorný odpor dosiahla vzorka s použitými elektródovými materiálmi A_{2_II}; K_{4_III} (F), ktorých rozdiel medzi píkmi bol po ustálení vzorky 0,60 V. Opäť sa jednalo o vzorku s obsahom väčšieho množstva

polymérnej látky. Najvyššie prúdové odozvy celkovo vykázali vzorky s K4_II, čo vypovedá o najvyššej aktivite elektródových materiálov.

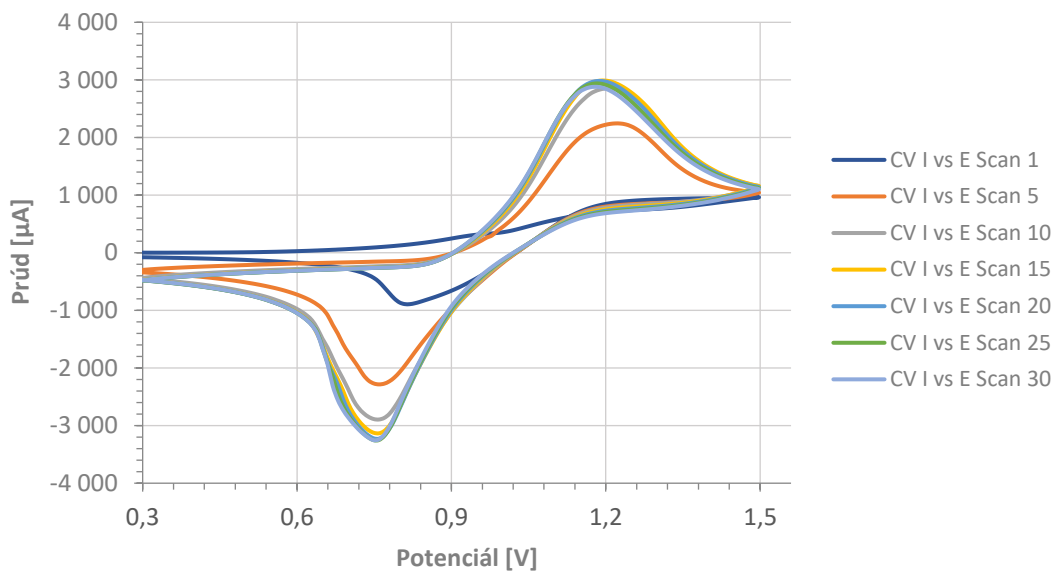
Reverzibilita redox procesov vzoriek



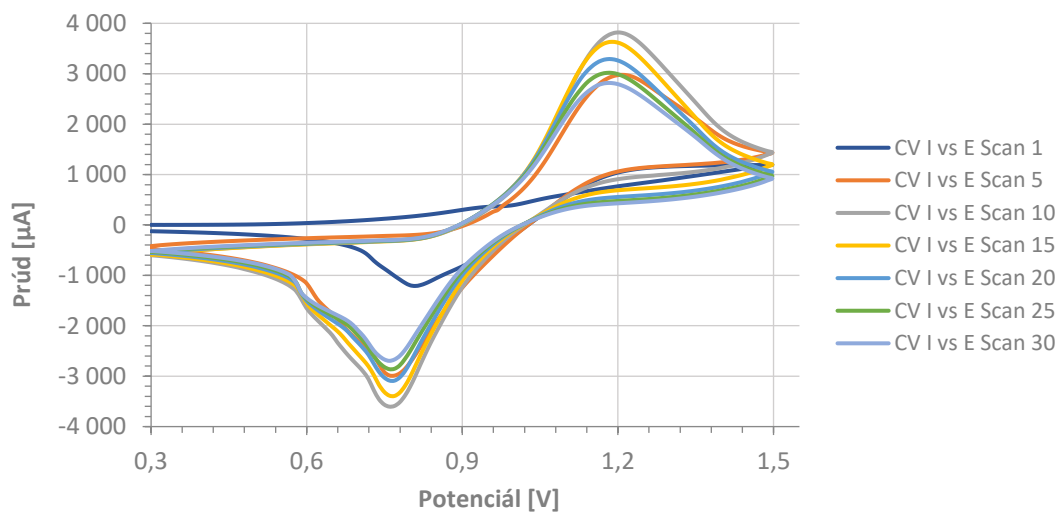
Graf 8: Závislosť $E_{ox} - E_{red}$ na počte cyklov pre vzorky A_2_{II} s K_4_I , A_2_{II} s K_4_{II} a A_2_{II} s K_4_{III}

Dobrú stabilitu vykazovala vzorka s elektródovým materiálom A_2_{II} , K_4_{III} (F), kde hodnoty rozdielov medzi pekami boli najnižšie. Najhoršie z 3 meraných vzoriek dopadla vzorka s elektródovými materiálmi A_2_{II} ; K_4_{II} (E), ktorá vykazovala najnižšiu stabilitu a najvyšší vnútorný odpor. Naopak jej nameraná maximálna hodnota prúdu bola najvyššia s rozdielom až 5 000 μA .

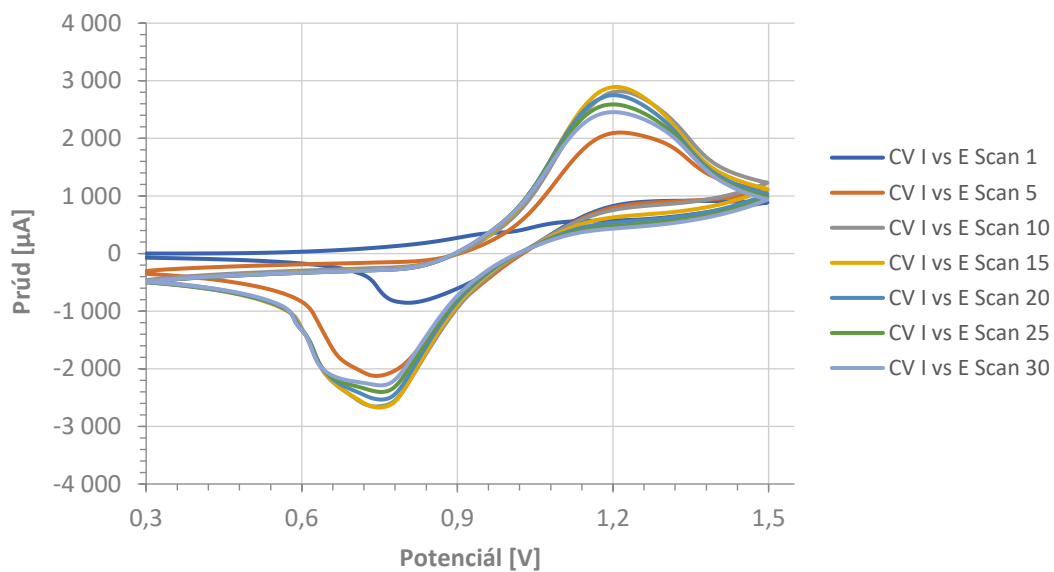
Poslednou kombináciu elektródových materiálov z 1. série boli anóda A_2_{III} s katódou K_4_I , K_4_{II} a K_4_{III} . Parametre merania CV boli rovnaké ako u predošlých meraní. Vzorky pred samotným meraním boli na 10 minút ponorená do elektrolytu. Výsledky merania CV sú zobrazené v sérii grafov č. 9, 10 a 11.



Graf 9: CV akumulátoru s elektródovými materiálmi A_2_{III} , K_4_I (G)



Graf 10: CV akumulátoru s elektródovými materiálmi A_2_{III} , K_4_{II} (H)



Graf 11: CV akumulátoru s elektródovými materiálmi A_2_III , K_4_III (I)

Rovnako, ako pri predošlých vzorkách, boli výsledkom CV oxidačný a redukčný pík pre jeden cyklus, ktorých hodnoty maxim píkov pre 1., 5., 10., 15., 20., 25. a 30. cyklus sú zobrazené v tabuľke č. 13, 14 a 15.

Tabuľka 4: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_2_III v kombinácii s katódou K_4_I

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A_2_III s K_4_I (G)	1	1,15	0,82
	5	1,22	0,77
	10	1,20	0,77
	15	1,19	0,77
	20	1,19	0,76
	25	1,18	0,76
	30	1,18	0,76

Tabuľka 5: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_{2_III} v kombinácii s katódou K_{4_II}

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A _{2_III} s K _{4_II} (H)	1	0,94	0,81
	5	1,21	0,78
	10	1,20	0,77
	15	1,19	0,77
	20	1,18	0,77
	25	1,18	0,77
	30	1,18	0,76

Tabuľka 6: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre použitú anódu A_{2_III} v kombinácii s katódou K_{4_III}

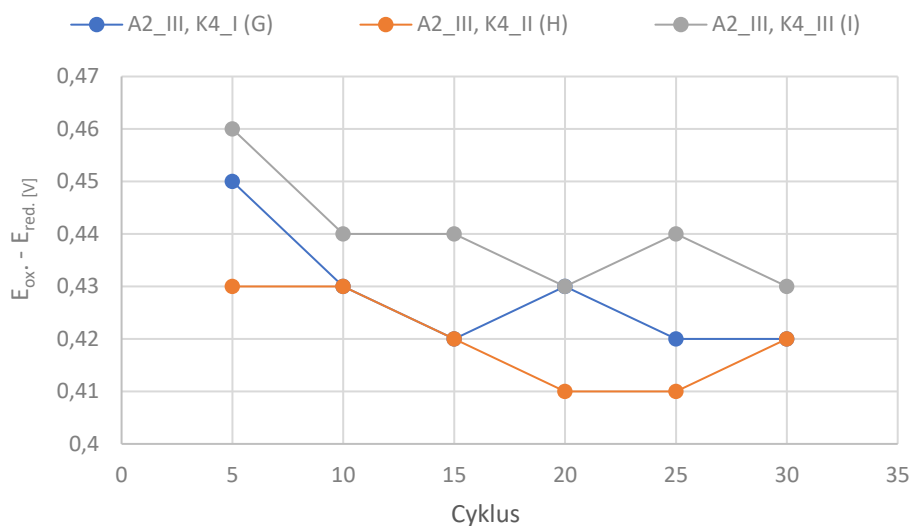
Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]		Potenciál – red. max. [V]
A _{2_III} s K _{4_III} (I)	1	1,03	1,10	0,80
	5	1,21		0,75
	10	1,21		0,77
	15	1,21		0,77
	20	1,20		0,77
	25	1,20		0,76
	30	1,20		0,77

Pri vzorkách s elektródovým materiálom A_{2_III}, K_{4_I} (G) a A_{2_III}, K_{4_III} (I) bol v oxidačnej oblasti zaznamenaný nárast prúdu po 15. cyklus. Následný pokles prúdu bol relatívne malý. Pri vzorke s elektródovým materiálom A_{2_III}, K_{4_II} (H) došlo k nárastu prúdu len po 10 cyklus. V prípade redukčnej oblasti dochádzalo pri vzorkách s označením (G) a (H) k miernemu nárastu prúdu počas celej doby merania. Pri vzorke I došlo k poklesu prúdu a nasledovnému zvýšeniu približne pri 10 cykle merania.

Najnižší vnútorný odpor dosahovala vzorka H s kombináciou elektródových materiálov A_{2_III} a K_{4_II}, s rozdielom oxidačných a redukčných maxim po ustálení 0,41 V. Tieto hodnoty

sa však od zvyšných vzoriek líšili minimálne. Naopak dané kombinácie anódy a katódy vykazovali najvyššie hodnoty prúdov a aj dobrú stabilitu.

Reverzibilita redox procesov vzoriek



Graf 12: Závislosť $E_{ox} - E_{red}$ na počte cyklov pre vzorky A_{2_III} s K_{4_I} , A_{2_II} s K_4

Rozdiel hodnôt medzi píkmi od prvého po tridsiaty cyklus bol v prípade vzorky s elektródovým materiálom A_{2_III} , K_{4_I} (G) najnižší a preto možno batériu považovať za najstabilnejšiu.

Z analýzy vybraných vzoriek bolo vyhodnotené, že z pohľadu celkových dosiahnutých parametrov, ktoré predstavujú prúdovú odozvu, stabilitu, či hodnotu vnútorného odporu sú najvýhodnejšími materiálmi na báze K_{4_II} a A_{2_II} . Tie boli následne použité pri príprave 4. série akumulátorov.

2.6.2. 2. séria akumulátorov

V druhej sérii akumulátorov boli použité anódové materiály na báze poly(1,5-antrachinon) (PAQ) a ako katóda boli použité modifikácie elektródovej pasty z prvej série - K_{4_II} . Ako elektrolyt bol použitý vodný roztok 1M lítnej soli. Nastavené parametre CV pre vybrané akumulátory sú uvedené v tabuľke č. 16.

Tabuľka 7: Nastavenie parametrov merania CV

Nastavené parametre merania CV	
Vložený potenciál [V]	1,5
Rýchlosť scanu [V/s]	0,03
Počet cyklov	30

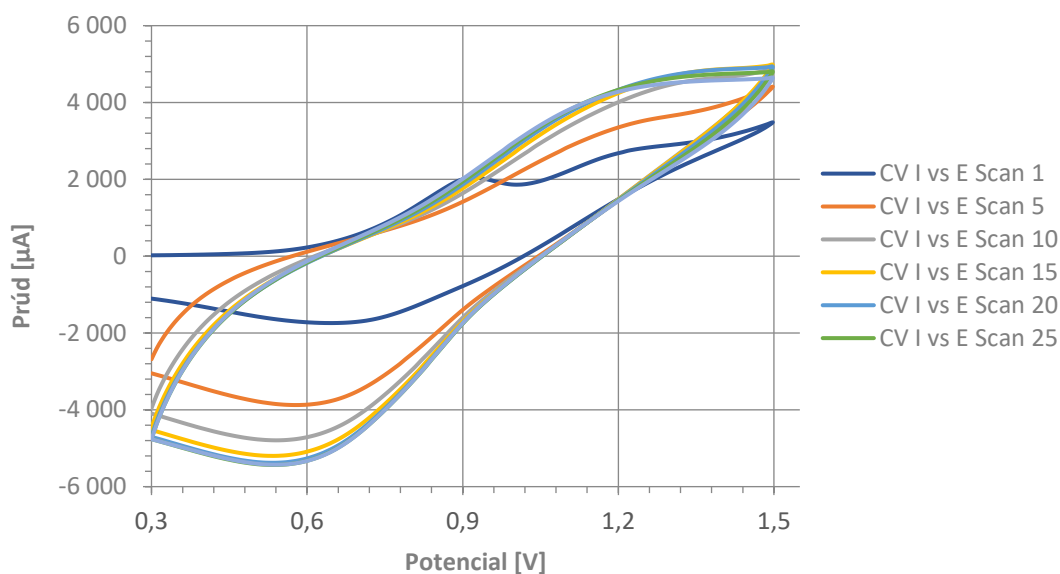
V tabuľke č. 17 sú zobrazené vybrané elektródové materiály pre 2. sériu akumulátorov a ich pomer obsiahnutých zložiek.

Tabuľka 8: Zastúpenie jednotlivých materiálov a ich pomer v pripravených formuláciách

Katóda	Modifikovaná katóda (pojidlo:katóda)	Anóda	Modifikovaná anóda (pojidlo:anóda)
K _{4_II_a}	1:11 (pojidlo P1)	A _{3_I_a}	1:8 (pojidlo P1)
K _{4_II_b}	1:11 (pojidlo P2)	A _{3_I_b}	1:8 (pojidlo P2)

2.6.2.1. Cyklická voltametria (CV) 2. série akumulátorov

Medzi prvými boli merané akumulátory v kombinácii elektródových materiálov A_{3_I_a} a K_{4_II_a}. V grafe č 11 je znázornený priebeh CV vybraného akumulátoru s cyklami 5, 10, 15, 20, 25 a 30. Zhotovený akumulátor bol pred meraním namočený 20 minút v elektrolyte.



Graf 13: CV akumulátora s použitými elektródovými materiálmi $A_{3_I_a}$, $K_{4_II_a}$ (A)

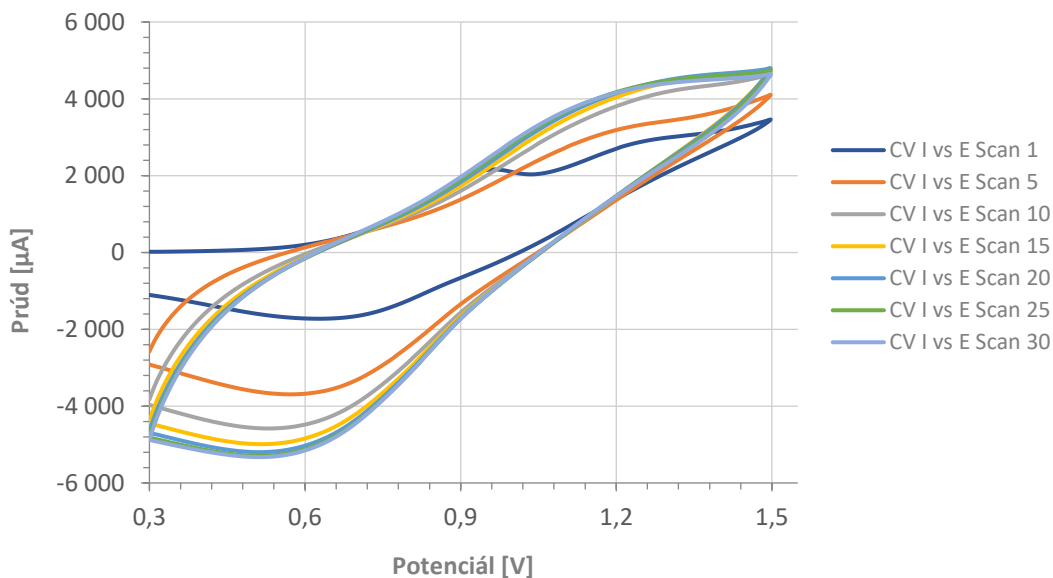
Z grafu možno pozorovať relatívne odlišný tvar kriviek CV ako u predošlej série. To je dané zmenou anódového materiálu, ktorý bol v danom prípade PAQ. Namerané cykly vykazujú oxidačný a redukčný dej a hodnoty ich oxidačných a redukčných maxim sú zobrazené v tabuľke č. 18.

Tabuľka 9: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre anódu $A_{3_I_a}$ v kombinácii s katódou $K_{4_II_a}$

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]		Potenciál – red. max. [V]
$A_{3_I_a}$, $K_{4_II_b}$ (A)	1	0,91	0,24	-
	5	1,19		0,75
	10	1,24		0,72
	15	1,20		0,70
	20	1,16		0,69
	25	1,14		0,68
	30	1,11		0,67

Pri prvom cykle boli namerané 2 píky v oxidačnej oblasti, ktorých hodnoty sa po 10 cyklus zvyšovali. V prípade redukčnej oblasti dochádzalo s počtom cyklov k jeho znižovaniu. Rozdiel maxim oxidačných a redukčných pík po ustálení je 0,46 V.

Ďalšou zvolenou kombináciou elektródových materiálov boli anóda A_{3_I_a} s katódou K_{4_II_b}, kde bolo použité polymérne pojidlo P2, ktoré umožnilo lepšie tlačové chovanie. Postup prípravy a merania bol rovnaký ako u predošlej vzorky.



Graf 14: CV akumulátora s použitými elektródovými materiálmi A_{3_I_a}, K_{4_II_b} (B)

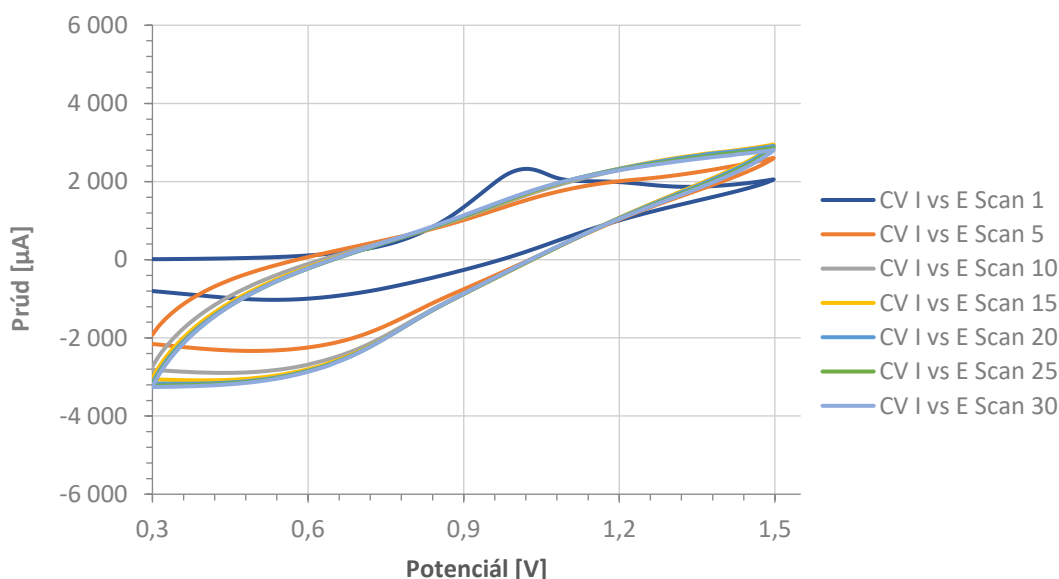
Z grafu možno vidieť, že priebeh jednotlivých cyklov je podobný ako pri predošlej vzorke, kde namiesto katódy K_{4_II_b} bola použitá K_{4_II_a} z čoho možno usúdiť, že zmena pojidla nemala žiadny vplyv na výsledné charakteristiky. Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke č. 19.

Tabuľka 10: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre anódu A_{3_I_a} v kombinácii s katódou K_{4_II_b}

Graf	Cyklus	Potenciál – ox. max. [V]		Potenciál – red. max. [V]
A _{3_I_a} , K _{4_II_b} (B)	1	0,96	1,25	0,79
	5	1,20		0,74
	10	1,21		0,72
	15	1,18		0,70
	20	1,14		0,69
	25	1,13		0,68
	30	1,10		0,67

Z uvedených hodnôt je možné pozorovať mierny pokles prúdu s nárastom počtu cyklov a to ako pri oxidačnom, tak aj redukčnom deji. Rozdiel nameraných hodnôt maxim oxidačných a redukčných pík bol v ustálenom stave 0,43 V.

Poslednou uvedenou kombináciou elektródových materiálov boli anóda A_{3_I_b} s katódou K_{4_II_b}. Na grafe č. 13 je znázornený priebeh CV vybraného akumulátora s cyklami 5, 10, 15, 20, 25 a 30. Zhotovený akumulátor bol pred meraním namočený 20 minút v elektrolyte.



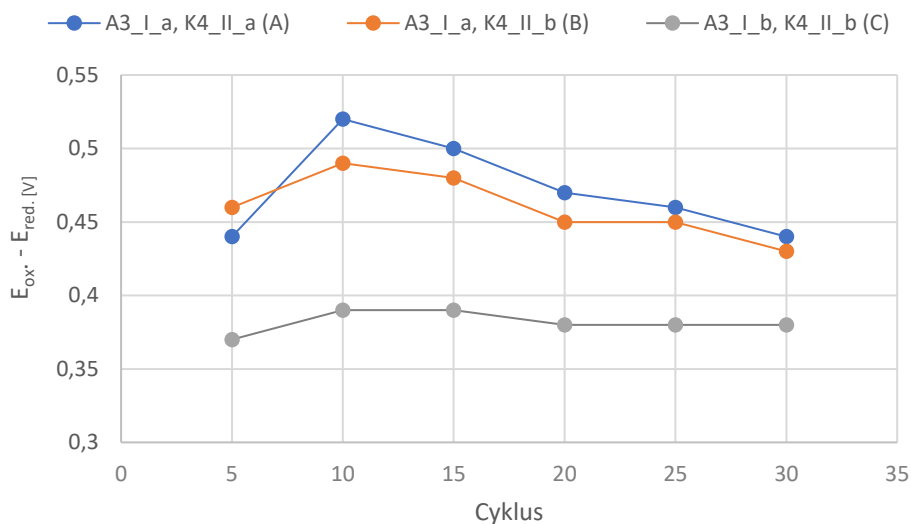
Graf 15: CV akumulátora s použitými elektródovými materiálmi A_{3_I_b}, K_{4_II_b} (C)

Z grafu možno pozorovať podobný priebeh ako u predošlých dvoch vzorkách s rozdielom maximálneho dosiahnutého prúdu a taktiež došlo k rýchlejšiemu ustáleniu vzorky. Namerané hodnoty danej vzorky sú uvedené v tabuľke č. 20.

Tabuľka 20: Hodnoty nameraných oxidačných a redukčných maxim pre anódu A₃I_b v kombinácii s katódou K₄II_b

Graf	Cyklus	Potenciál –ox. max. [V]	Potenciál – red. max. [V]
A ₃ I_b, K ₄ II_b (C)	1	0,96	0,79
	5	1,07	0,70
	10	1,07	0,68
	15	1,06	0,67
	20	1,04	0,66
	25	1,03	0,65
	30	1,02	0,64

Reverzibilita redox procesov vzoriek



Graf 16: Závislosť $E_{ox} - E_{red}$ na počte cyklov pre vzorky A₃I_a s K₄II_a, A₃I_a s K₄II_b a, A₃I_b s K₄II_b

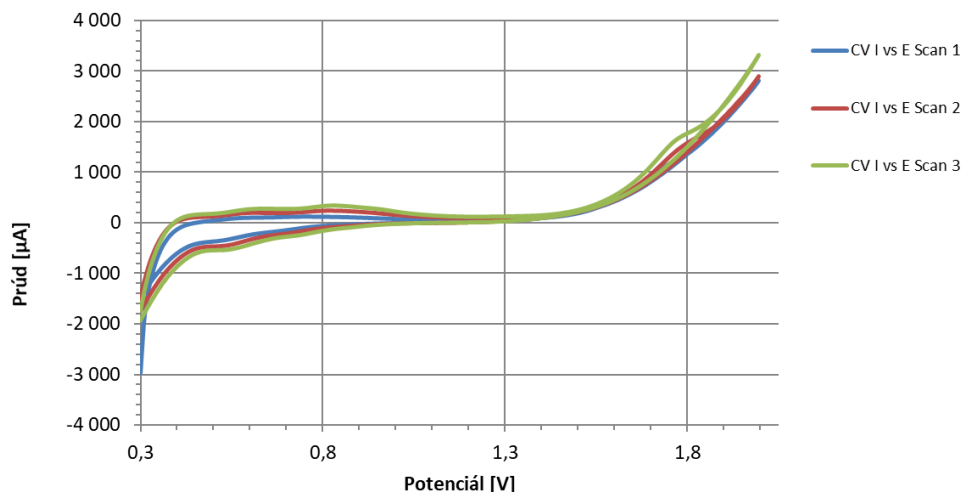
Z nameraných dát možno pozorovať nižšie hodnoty prúdu ako u predošlých vzoriek no naopak stabilita tohto vzorku bola o niečo lepšia. Rozdiel nameraných hodnôt maximálnych oxidačných a redukčných pík bol v ustálenom stave 0,37 V.

2.6.3. 3. séria akumulátorov

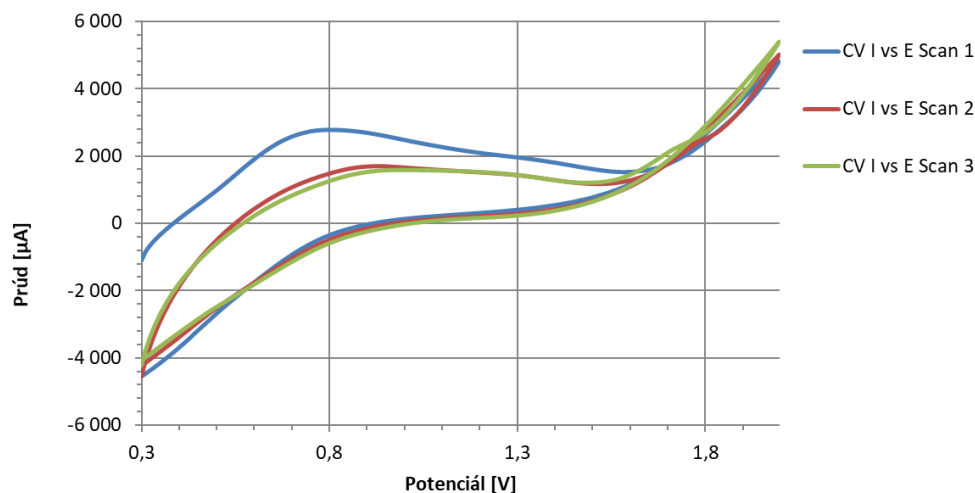
V tretej sérii akumulátorov boli použité elektródové pasty s označením A₄_I a A₅_I (anóda) a K₄_II_b (katóda). Ako elektrolyt bol použitý vodný roztok 1M lítnej soli.

2.6.3.1. Cyklická voltametria (CV) 3. série akumulátorov

Po zmeraní CV pre kombináciu elektródových materiálov A₄_I a A₅_I s K₄_II_b bohužiaľ nebola dosiahnutá očakávaná elektrochemická aktivita, a preto bolo od ich ďalšieho testovania upustené aj vzhľadom k malému množstvu východiskových vzoriek chemických zlúčenín. Na grafoch č. 15 a 16 sú zobrazené priebehy CV pre kombináciu elektródových materiálov A₄_I s K₄_II_b a A₅_I s K₄_II_b s vloženým potenciálom 2 V pri skenovacej rýchlosti 0,005 V/s, kde aj pri týchto nízkych rýchlostiach nebola nameraná žiadna výrazná redox aktivita článku, rovnako ako v neuvedených skenoch 0,03 V/s. Zhotovené vzorky boli pred meraním ponorené 20 min. v elektrolyte.



Graf 17: V akumulátoru s elektródovými materiálmi A₄_I; K₄_II_b



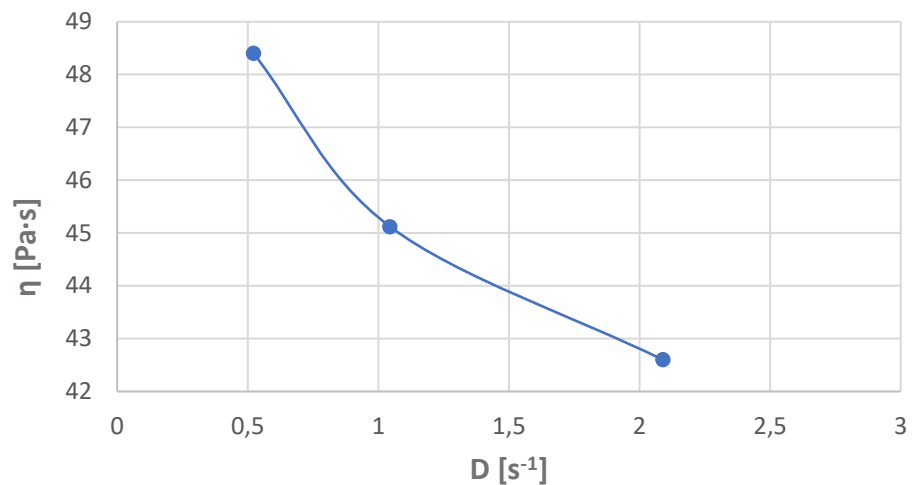
Graf 18: CV akumulátoru s elektródovými materiálmi A_{5_I} ; $K_{4_II_b}$

2.7. Merané vlastnosti zhotovených akumulátorov 4. série

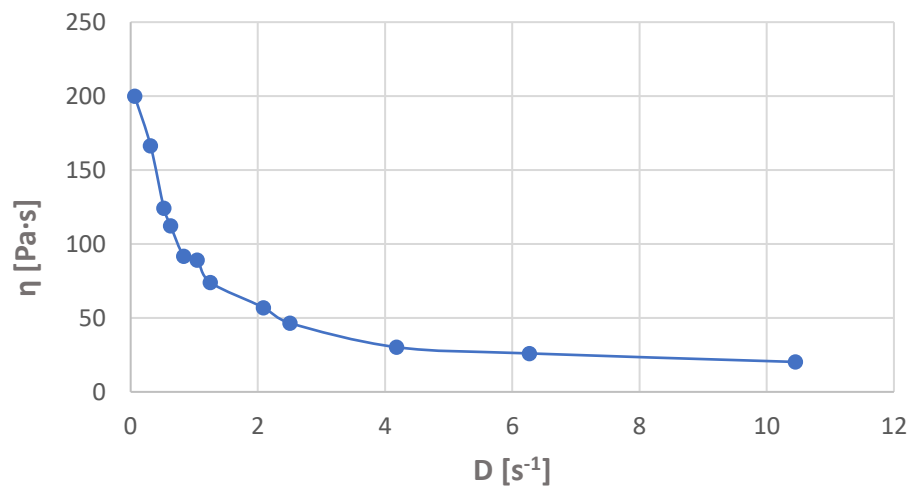
2.7.1. Viskozita použitých materiálov pre 4. sériu akumulátorov

Pre 4. sériu akumulátorov bola zmeraná viskozita jednotlivých vodivých pást, ktoré boli pripravené vo väčšom množstve pre prípravu väčšieho množstva vzoriek tlačených akumulátorov. Meranie bolo vykonané pomocou rotačného viskozimetru Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Middleboro MA a to za laboratornej teploty. Použitý viskozimeter pracuje na princípe merania sily, ktorá je potrebná k otáčaniu rotačného telesa ponorného do meranej látky. Pre meranie použitých elektródových pást bola vybraná vretena typu 64 LV4.

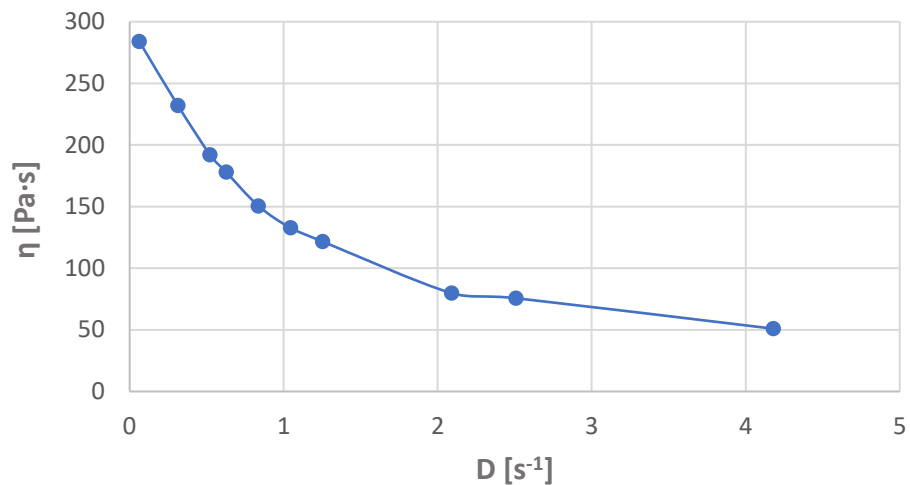
V nasledujúcej sérii grafov s číslom 19 až 23 je zobrazená zdanlivá dynamická viskozita jednotlivých pást v závislosti na šmykovej rýchlosti.



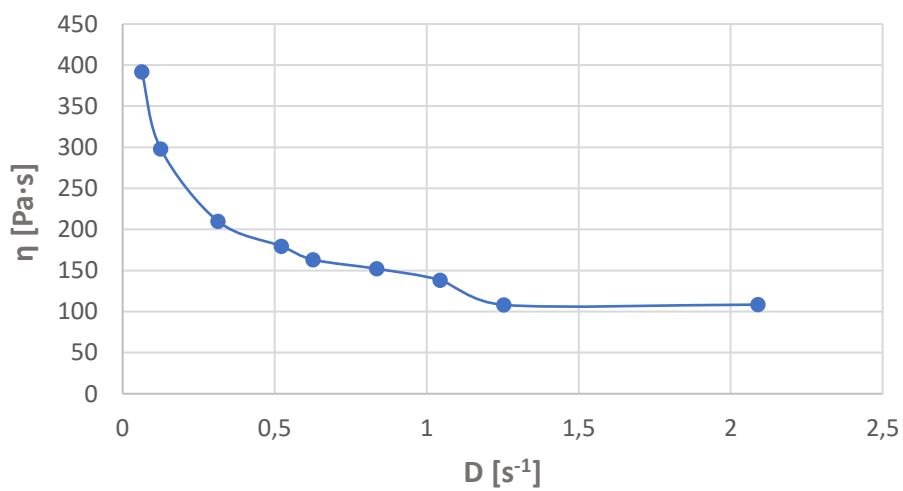
Graf 19: Závislosť zdanlivej dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre formuláciu A_{2_II_b}



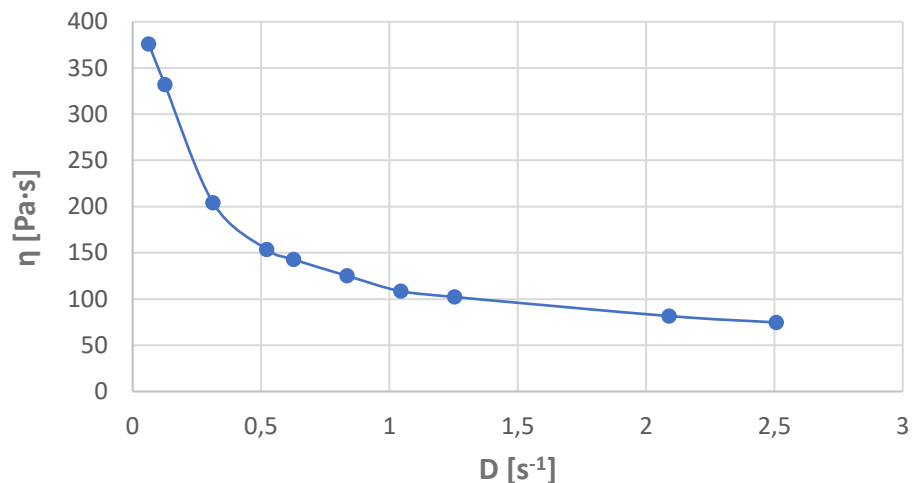
Graf 20: Závislosť zdanlivej dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre formuláciu A_{3_I_b}



Graf 21: Závislosť zdanlivej dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre formuláciu K₄_II_b



Graf 22: Závislosť zdanlivej dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre formuláciu C



Graf 23: Závislosť zdanlivej dynamickej viskozity na šmykovej rýchlosti pre formuláciu Ag

So zvyšujúcou sa šmykovou rýchlosťou dochádza ku zmene zdanlivej dynamickej viskozity. Z grafov možno pozorovať, že pri všetkých meraných látkach dochádzalo k znižovaniu viskozity so zvyšujúcou sa šmykovou rýchlosťou. Merané látky majú teda pseudoplastické chovanie.

2.7.2. Parametre akumulátorov 4. série

Na základe nameraných a spracovaných dát CV 1. až 3. série akumulátorov boli vybrané elektródové materiály s komplexne najvýhodnejšími charakteristikami, čo sa týka prúdovej odozvy a taktiež stability počas cyklovania.

V tabuľke č. 21 sú predstavené anódové materiály pre 4. sériu akumulátorov s priradeným počtom nánosov elektródových materiálov a ich váhou. V prípade katódového materiálu bol pre 4. sériu použitý elektródový materiál s označením K₄_II_b, ktorého navážka pre všetky vzorky bola konštantná (0,130 g). V tabuľke č. 21 sú taktiež uvedené navážky elektrolytu pre každú batériu. S výnimkou batérie AF_2, a AF_06 bol použitý elektrolyt EL_2 a pri zvyšných batériách bol použitý elektrolyt typu EL_1, ktorý preukázal lepšie výsledky pri meraní.

Tabuľka 21: Počet elektródových materiálov a priemerná hmotnosť nánosu [g] 4. séria akumulátorov

Akumulátor	Anóda	Hmotnosť anódy [g]	Počet vrstiev anódy	Elektrolyt	Hmotnosť nánosu elektrolytu [g]
AF_01	A ₂ _II_b	0,118	III	EL_1	0,716
AF_02	A ₂ _II_b	0,125	III	EL_2	0,653
AF_05	A ₃ _I_b	0,084	II	EL_1	0,701
AF_06	A ₃ _I_b	0,187	II	EL_2	0,607
AF_07	A ₂ _II_b	0,103	III	EL_1	0,678
AF_08	A ₂ _II_b	0,080	III	EL_1	0,710
AF_09	A ₂ _II_b	0,107	III	EL_1	0,652
AF_10	A ₂ _II_b	0,275	III	EL_1	0,702
AF_11	A ₂ _II_b	0,237	III	EL_1	0,651
AF_12	A ₃ _I_b	0,070	II	EL_1	0,699
AF_13	A ₃ _I_b	0,068	II	EL_1	0,727
AF_14	A ₃ _I_b	0,099	III	EL_1	0,685
AF_15	A ₃ _I_b	0,099	III	EL_1	0,653
AF_16	A ₃ _I_b	0,067	II	EL_1	0,694

2.7.3. Merané charakteristiky zhotovených akumulátorov 4. série

Pre 4. sériu akumulátorov boli vyhodnocované namerané dáta z galvanostatického merania, tj. priebeh nabíjania/vybíjania pri konštantnom prúde 400 μ A, ktoré reprezentujú grafy napätia článku v závislosti na hodnote vloženého/odobraného elektrického náboja. Namerané dáta jednotlivých batérií boli medzi sebou porovnávané v závislosti od použitých materiálov a od ich hmotnosti.

Ďalej boli vyhodnocované závislosti špecifickej kapacity článkov na počte cyklov a Coulombická účinnosť dosiahnutá u vybraných článkov.

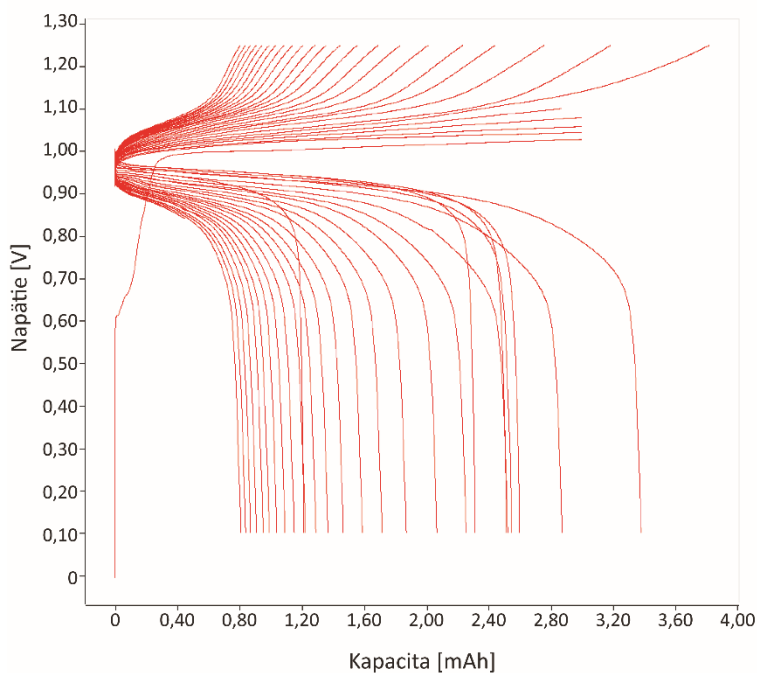
Meranie prebiehalo na novo zhotovených akumulátoroch, kde bolo nutné nastaviť vhodnú prúdovú záťaž. Taktiež v prípade prvých cyklov dochádza k formátovaniu článku a zaktivovaniu materiálov akumulátoru, čo ovplyvňuje výsledky prvých cyklov. Vhodná prúdová záťaž bola následne použitá aj na ďalšie články a to 400 μ A pre akumulátory AF_7

až AF_16. Meranie vybíjajúcich a nabíjajúcich charakteristík a definovanie podmienok merania boli urobené na ORIGINALYS ORIGAFLEX – OGF500 so zdrojom ORIGAFLEX-OGFPWR.

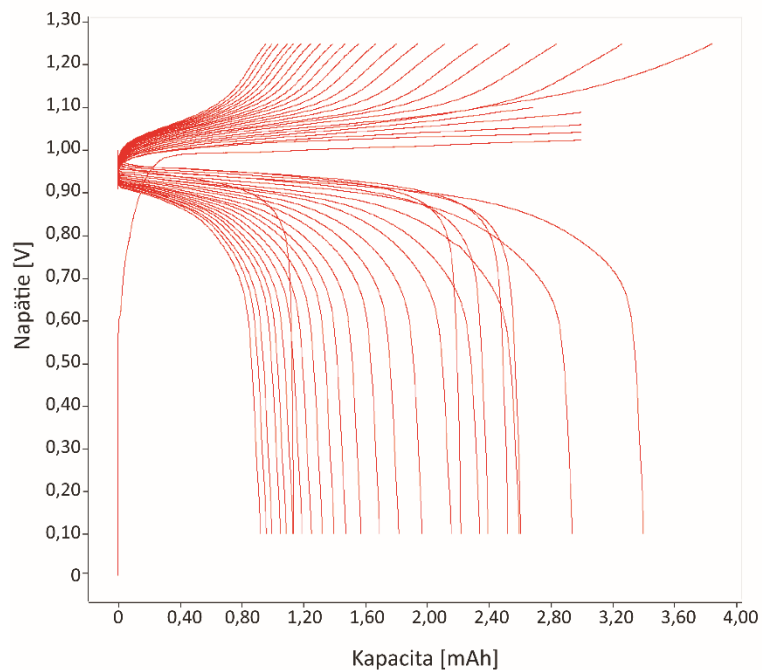
2.7.4. Kapacita zhotovených akumulátorov

Pri meraní metódou nabíjania a vybíjania boli získané závislosti napätia článkov na kapacite. Spomedzi akumulátorov, ktoré sa od seba líšili použitým anódovým materiálom boli vybrané 3 vzorky, ktoré sa od seba líšili hmotnosťou anódového materiálu.

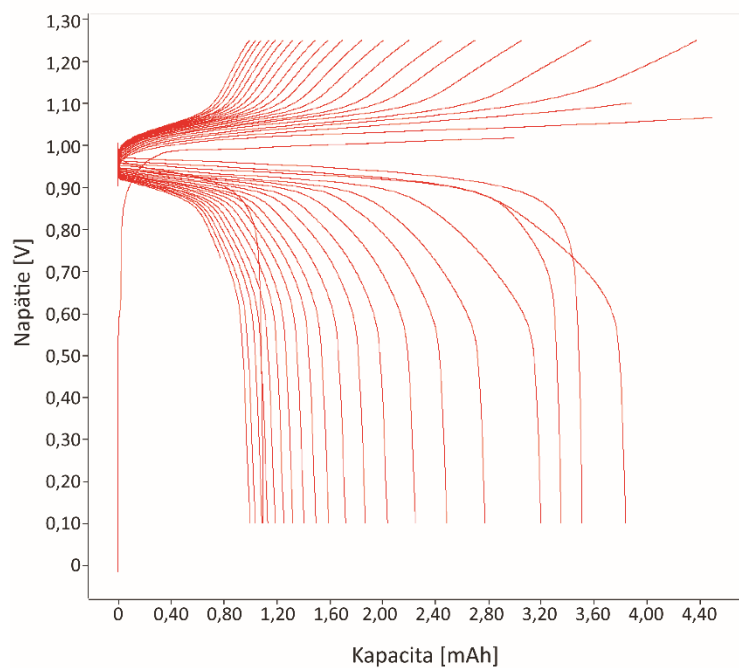
Najlepšie výsledky spomedzi akumulátorov s použitým elektródovým materiálom A₂ II_b, teda na báze antrachinonu, dosiahli batérie AF_08, AF_09 a AF_11, ktorých navážka anódového materiálu bola v poradí 0,080 g; 0,107 g; a 0,237 g, nakoľko predstavovali 3, resp. 2 tlačové vrstvy. Vybíjacie a nabíjacie charakteristiky článkov sú zobrazené na grafoch č. 24, 25 a 26.



Graf 24: Závislosť napätia [V] na dodanom/odobranom elektrickom náboji [mAh] pre akumulátor AF_08



Graf 25: Závislosť napätia [V] na dodanom/odobranom elektrickom náboji [mAh] pre akumulátor AF_09



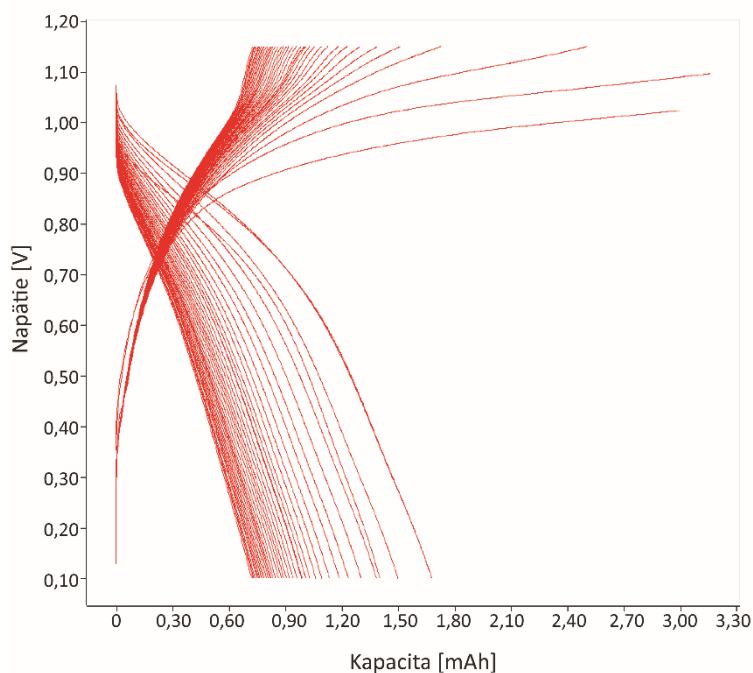
Graf 26: Závislosť napätia [V] na dodanom/odobranom elektrickom náboji [mAh] pre akumulátor AF_11

Z uvedených obrázkov je zrejmé, že akumulátor AF_11 dosiahol najvyšších hodnôt spomedzi uvedených vzoriek a to s maximálnou hodnotou kapacity ~3,90 mAh a navážkou

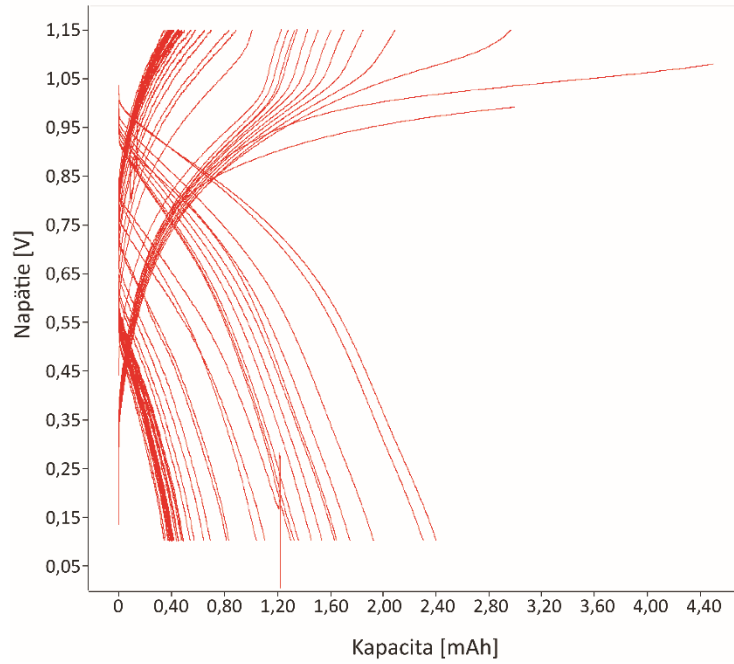
anódového materiálu 0,237 g. Vzorky AF_08 a AF_09 dosiahli rovnakú hodnôu maximálnej kapacity a to ~3,40 mAh, kedy rozdiel ich navážok bol 25 %. Pri vzorkách AF_08 a AF_09 bol pokles kapacity od AF_11 o 12 %. Z nameraných dát možno usúdiť, že využitie elektródového materiálu je v prípade slabšej vrstvy výrazne účinnejšie, čo dokazuje aj graf č. 29 so špecifickou kapacitou.

V prípade akumulátoru AF_11 boli hodnoty napätia pri nabíjaní ~0,98 V a v prípade vybíjania ~0,94 V, tj. rozdiel 0,04 V. V prípade vzorky AF_09 sú hodnoty napätia takmer totožné s AF_11. Pre vzorku AF_08 boli hodnoty napätia pri vybíjaní ~0,93 V a pri nabíjaní ~0,99. V prípade všetkých troch vzoriek sa nabíjacie a vybíjacie plota nijak výrazne nelíšili.

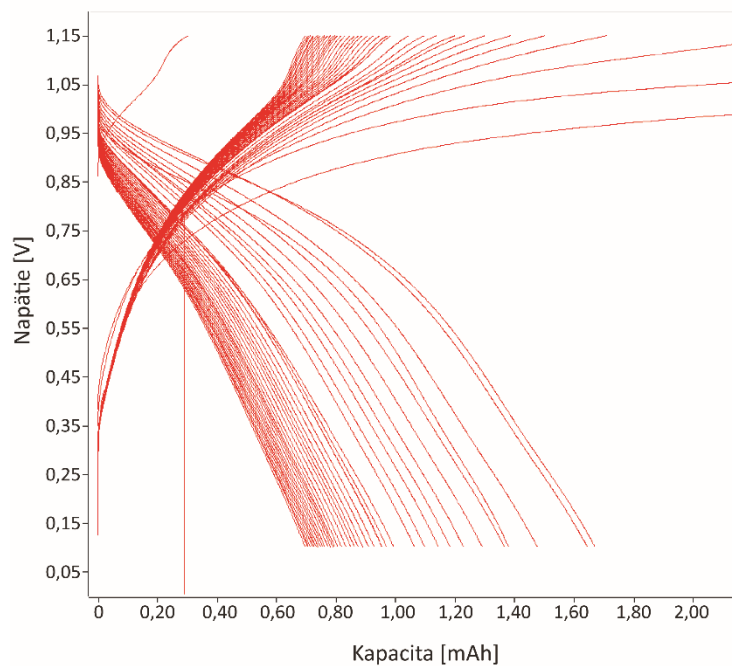
Medzi ďalšími boli vybrané akumulátory AF_12, AF_14 a AF_16 s použitým anódovým materiálom A₃I_b, ktoré boli na báze PAQ s polymérnym pojidlom P2, kde navážka anódového materiálu pre AF_12 bola 0,070 g; AF_14 bola 0,099 g a pre AF_16 to bolo 0,067 g. Vybíjacie a nabíjacie charakteristiky článkov sú zobrazené v sérii grafov č. 26, 27 a 28.



Graf 27: Závislosť napätia [V] na dodanom/odobranom elektrickom náboji [mAh] pre akumulátor AF_12



Graf 28: Závislosť napätia [V] na dodanom/odobranom elektrickom náboji [mAh] pre akumulátor AF_14



Graf 29: Závislosť napätia [V] na dodanom/odobranom elektrickom náboji [mAh] pre akumulátor AF_16

Z uvedených grafov je opäť možné pozorovať rozdielne hodnoty meranej kapacity vybraných vzoriek. Najlepšie výsledky dosiahla vzorka s najväčším nánosom anódového

materiálu a to AF_14 s maximálnu dosiahnutou kapacitu ~2,5 mAh. Vzorky AF_12 a AF_16 dosiahli rovnakú maximálnu kapacitu, tj. ~1,7 mAh, čo je o 32 % nižšia nameraná kapacita ako pri vzorke AF_14. Rozdiel navážky anódového materiálu vzoriek AF_16 a AF_12 bol len 4%, čo vysvetľuje rovnaké hodnoty nameranej maximálnej kapacity. Opäť je z nameraných dát zrejmé, že akumulátor s menším nánosom elektródového materiálu dokázal lepšieho využitia aktívneho materiálu, čo dokazuje aj graf č. 30 so špecifickou kapacitou.

Z nameraných dát možno usúdiť, že najväčšiu kapacitu dosahovali akumulátory s anódovým materiálom A₂_II_b, ktoré aj keď sa najviac líšili navážkou anódového materiálu, ich rozdiel kapacít bol najmenší, čo je pravdepodobne spojené s horšou účinnosťou využitia elektródového materiálu so silnejšou vrstvou elektródy.

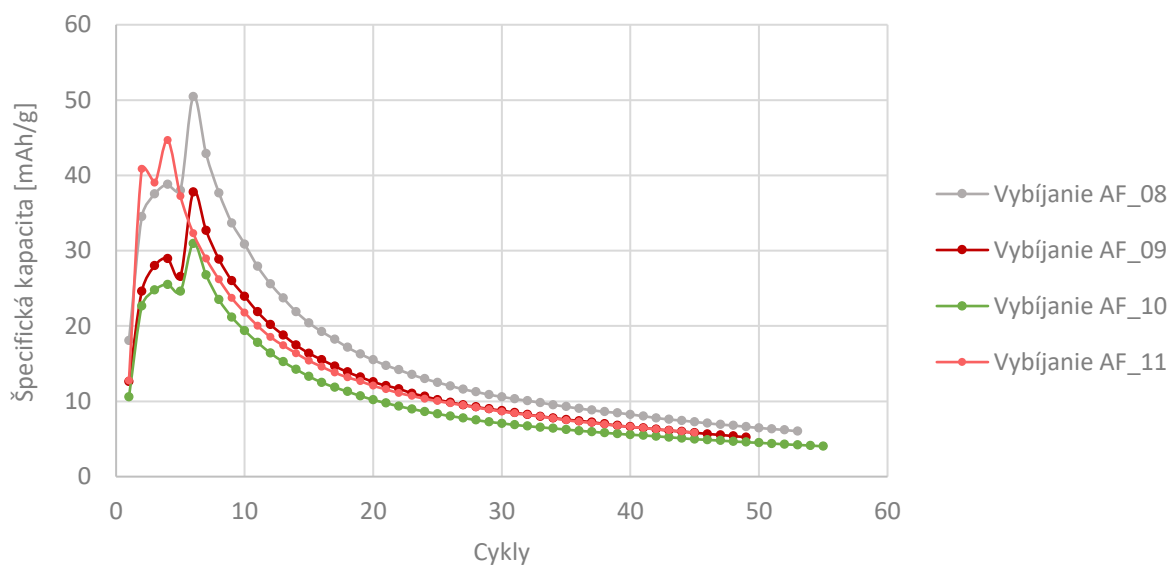
Z uvedených priebehov jednotlivých akumulátorov, resp. elektródových materiálov, je možné vidieť, že ako pri nabíjacej, tak aj vybíjacej časti dochádza k viditeľnému rozdielu napätia. Hodnoty napätia nabíjajúcich a vybíjajúcich plat vykazujú rozdiel 0,17 V v prípade vzoriek AF_12 a AF_14 a pri vzorke AF_16 bol rozdiel 0,16 V. Akumulátor AF_11 vykazoval najnižší rozdiel napätia zo všetkých meraných vzoriek a jeho vybíjacie a nabíjacie plata mali podobný priebeh. Podobných hodnôt dosiahol aj akumulátor s rovnakým anódovým materiálom. V prípade rozdielov napätia dopadli akumulátory AF_14 a AF_16 najhoršie, čo je pravdepodobne dané hodnotou ich vnútorného odporu.

2.7.5. Špecifická kapacita zhotovených akumulátorov

Zo zhotovených akumulátorov boli vybrané vzorky s rovnakým anódovým materiálom, ktoré boli medzi sebou porovnávané.

V prípade akumulátorov s anódovým materiálom A₂_II_b boli vybrané dve a dve vzorky, ktoré sa od seba líšili navážkou anódového materiálu. Navážky elektródových materiálov pre každú batériu sú zobrazené v tabuľke č. 21. Z nameraných dát bola zhotovená závislosť špecifickej kapacity [mAh/g] na počte cyklov, na ktorých bolo možné vidieť aký priebeh a stabilitu vybrané akumulátory predstavovali.

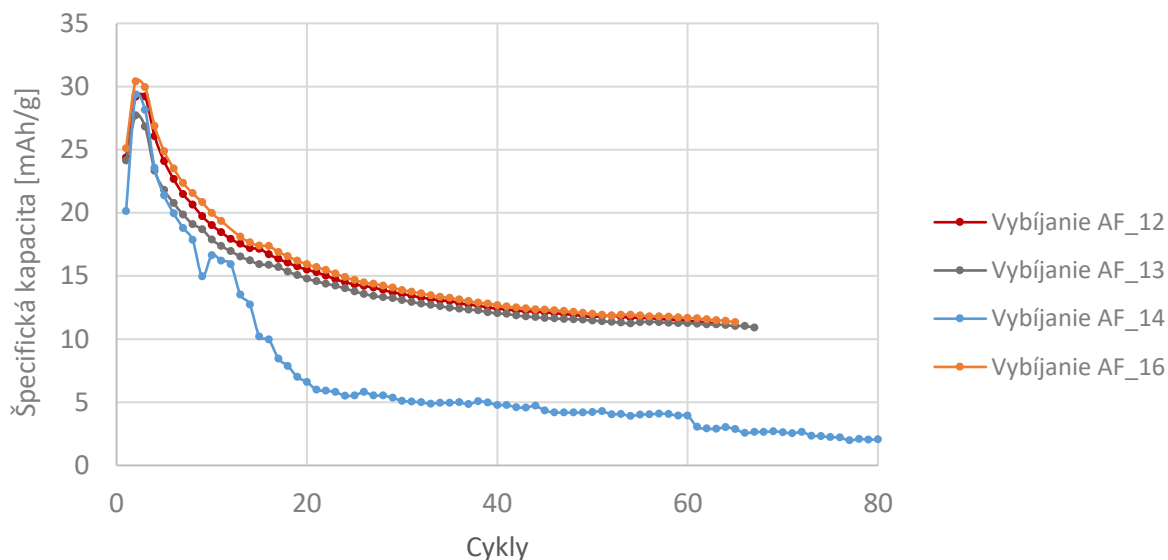
Na grafoch č. 29 a 30 sú zobrazené batérie AF_08, AF_09, AF_10 a AF_11 s anódovým materiálom na báze antrachinonu - A₂_II_b v závislosti špecifickej kapacity na počte cyklov pri vybíjaní.



Graf 30: Závislosť špecifickej kapacity na počte cyklov pre akumulátory s anódovým materiálom A2_II_b v stave vybíjania

Z uvedeného grafu môžeme vidieť ako sa menila špecifická kapacita s narastajúcim počtom cyklov. Pri všetkých z meraných akumulátorov dochádzalo pri prvých cykloch k nárastu špecifickej kapacity no približne po 6. cykle došlo k jej poklesu. Pri posledných cykloch bol pokles voči maximálnej hodnote špecifickej kapacity približne o 88 %, 86 %, 87 % a 87 % v poradí pre vzorky AF_08, AF_09, AF_10 a AF_11. Z nameraných dát je taktiež zrejmé, že so zvyšujúcou sa hmotnosťou anódového materiálu dochádza k poklesu špecifickej kapacity. Tieto výsledky sa zhodujú s výsledkami meranej kapacity.

Ďalšou skupinou akumulátorov sú AF_12, AF_13, AF_14 a AF_16 s elektródovým materiálom A3_I_b, teda PAQ s polymérnym pojidlom P2. Okrem vzorky AF_14 sa nijak výrazne nelíšili nánosom anódového materiálu.



Graf 31: Závislosť špecifickej kapacity na počte cyklov pre akumulátory s anódovým materiálom A₃_I_b v stave vybíjania

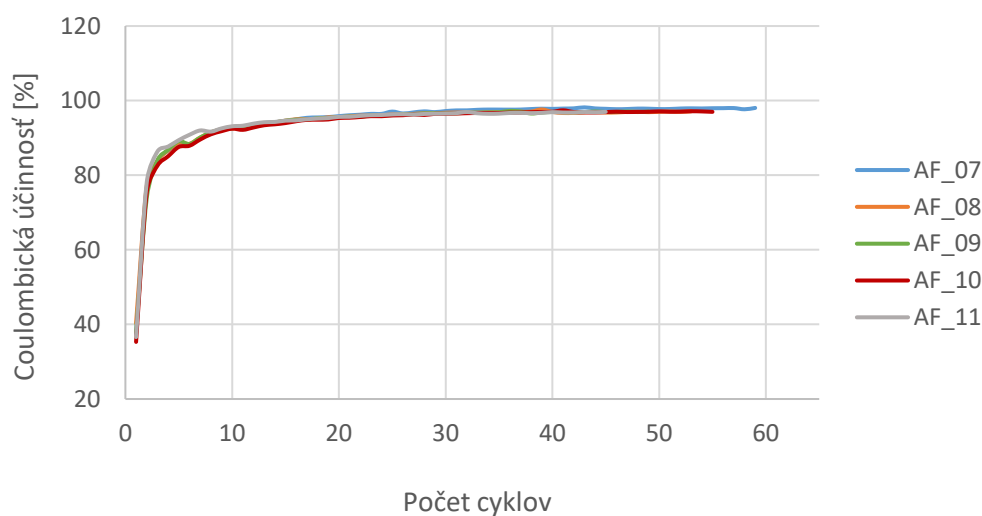
Ako pri predošlých dátach možno pozorovať pri prvých cykloch nárast špecifickej kapacity a následne jej pokles s narastajúcim počtom cyklov. Na rozdiel od predošlých akumulátorov s anódovým materiálom A₂_II_b bol tento pokles od maximálnej hodnoty špecifickej kapacity po posledný cyklus o 62 %, 61 %, 94 % a 63 % v poradí pre batérie AF₁₂, AF₁₃, AF₁₄ a AF₁₆. Približne po 15. cykle bol pokles špecifickej kapacity o polovicu menší. Hodnoty nameranej špecifickej kapacity sa od seba nijak výrazne nelíšili, až na vzorku AF₁₄, ktorej hmotnosť anódového materiálu bola vyššia ako pri zvyšných akumulátoroch. Aj keď akumulátor AF₁₄ predstavoval najvyššiu hmotnosť aktívneho materiálu, jeho špecifická kapacita bola najnižšia, čo pravdepodobne súvisí s nízkou účinnosťou využitia elektródového materiálu pri silnejšej vrstve nánosu. V prípade stability vykazovala táto séria najlepšie výsledky s výnimkou vzorky AF₁₄.

Na základe spracovaných dát je možné vidieť, že v prípade stability dosahovali najlepších výsledkov akumulátory s anódovým materiálom A₃_I_b, ktorých pokles špecifickej kapacity bol po ustálení v priemere 33 %. Najvyššie hodnoty nameranej špecifickej kapacity dosiahli batérie zo série s anódovým materiálom (PAQ), tj. A₃_I_b.

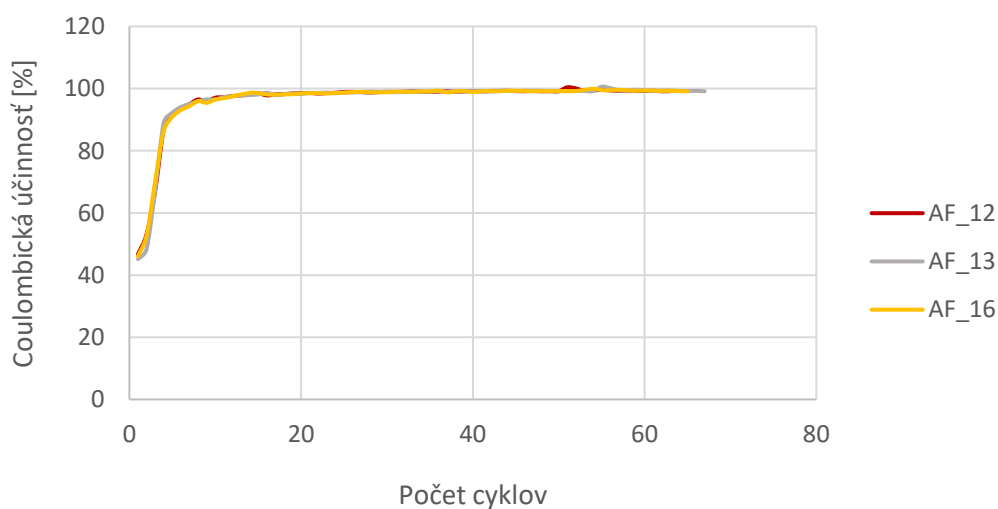
2.7.6. Coulombická účinnosť

Z nameraných a spracovaných dát možno posúdiť, ktoré z batérií vykazovali najlepšiu Coulombickú účinnosť.

Na grafoch č. 31 a 31 je zobrazená Coulombická účinnosť akumulátorov s anódovým materiálom A₂_II_b a A₃_I_b. Akumulátory boli vybrané na základe predošlých výsledkov merania.



Graf 32: Coulombická účinnosť vybraných akumulátorov s anódovým materiálom A₂_II_b



Graf 33: Coulombická účinnosť vybraných akumulátorov s anódovým materiálom A₃_I_b

Z grafu č. 31 je zrejmé, že všetky články vykazovali podobnú účinnosť v rámci cyklovania a postupne narastali k hodnote 98 %. V prípade druhého grafu bol priebeh takmer rovnaký, hodnoty účinnosti v rámci cyklovania narástli až k hodnote 99 % .

3. Záver

Cieľom tejto práce bolo oboznámenie sa s prípravou flexibilných akumulátorov na báze organických zlúčenín pripravovaných pomocou sieťotlačovej techniky. V tejto práci boli zhotovené prvé 3 série akumulátorov, ktoré sa líšili použitým elektródovým materiálom a slúžili pre screeningový prieskum katódových a anódových materiálov a pre výber ich optimálneho zloženia. Jednotlivé komponenty článku boli vytlačené na sieťotlačovom stroji s použitím rôznej hustoty sieťoviny, ktoré zabezpečili dokonalý prenos tlačovej formulácie na substrát v požadovanom množstve nánosu. Po výtlační jednotlivých komponentov na substrát boli jednotlivé články skladané pomocou závitového držiaku (pripraveného doc. Ing. Tomášom Syrovým Ph.D.).

Z týchto provizórne pripravených článkov bola vyhodnocovaná cyklická voltametria, ktorých výsledky nám pomohli vybrať najlepšie spolu fungujúce kombinácie elektródových materiálov, ktoré následne boli použité pre prípravu finálnej verzie akumulátorov, resp. 4. sériu.

Ako najlepšia tlačová formulácia pre kladnú elektródu bol vybraný elektródový materiál s označením K4_II_b, ktorý pozostával z katódového materiálu K4 a polymérneho pojidla P2. Pre zápornú elektródu bol vybraný elektródový materiál s označením A₂_II_b, ktorý bol na báze antrachinonu, ďalej A₃_I_b na báze polyantrachinonu s polymérom pojidlom P2.

Pomocou potenciostatu boli namerané dáta z galvanostatického merania, tzn. nabíjacie a vybíjacie charakteristiky pri konštantnom prúde 400 μ A a následne bola vyhodnotená kapacita, špecifická kapacita a Coulombická účinnosť.

Vyhodnocovanie bolo vykonávané na základe použitého anódového materiálu a hmotnosti vybraných akumulátorov.

V prípade vyhodnocovania kapacity boli vybrané vzorky s anódovým materiálom A₂_II_b a A₃_I_b, ktoré sa od seba líšili hmotnosťou spomínaného materiálu. Zo spracovaných dát bolo možné vidieť, že najnižšie hodnoty kapacity dosahovali vzorky s anódovým materiálom A₃_I_b, ktoré predstavovali nižší nános anódového materiálu a tak možno tvrdiť, že tieto vzorky vykazovali lepšiu schopnosť využitia aktívneho materiálu, čo bolo neskôr potvrdené aj pri vyhodnocovaní závislosti špecifickej kapacity na počte cyklov.

Pomocou tejto závislosti bolo taktiež možné pozorovať pokles špecifickej kapacity so zvyšujúcim sa počtom cyklov. Z nameraných dát vykazovali najvyššie hodnoty špecifickej

kapacity a stabilnejší priebeh akumulátory s anódovým materiálom A_{3_I_b}. Z hľadiska základnej predstavy o reprodukovateľnosti prípravy akumulátora s elektródou A_{3_I_b} možno konštatovať, že dané články s podobnou váhou anódy vykazovali menej než 3% relatívnu smerodajnú odchýlku špecifickej kapacity po 15 cykle.

Na základe vybraných elektródových materiálov boli zhotovené funkčné flexibilné akumulátory, ktoré sú určené na krátkodobu používané zariadenia s nízkym odberom energie.

4. Použitá literatura

- [1] Marconi, Skoro vše o akumulátorech a nabíjení: Aneb letem světem startovacích akumulátorů. 2008 [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: http://www.motola.cz/UserFiles/Diskuzni_clanky/akumulatory.pdf
- [2] Elektrické akumulátory obecně. Definice [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: <http://www.battex.info/elektricke-akumulatory-obecne/definice>
- [3] Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část) [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1-cast/>
- [4] Pan Yuede, Advanced materials for stable Li-S and Li-organic batteries. Doctor of Philosophy thesis, Institute for Superconducting & Electronic Materials, University of Wollongong. 2017
- [5] Jiří Libich, Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015.
- [6] Ivana Bukáčková, Modifikace katodového materiálu na bázi niklu a manganu pro Li-ion články. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014
- [7] David Linden, Thomas B. Reddy, Handbook Of Batteries. Third Edition. New York: McGraw-Hill Professional. 2001. ISBN 0-07-135978-8
- [8] Akumulátory Li-ion a jejich nabíjení [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: <https://www.belza.cz/charge/liion1.htm>
- [9] Lithium-Ion State of Charge (SoC) measurement [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: <https://www.powertechsystems.eu/home/tech-corner/lithium-ion-state-of-charge-soc-measurement>
- [10] Jakub Pelinka, Solid Electrolyte Interface vrstvy v primárních člancích. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická. 2018
- [11] Matthew Bede Pinson, Martin Z. Bazant, Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction. Journal of The Electrochemical Society. 2013; vol. 160

- [12] Sheng Shui Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2007; vol. 164
- [13] Hun Lee, Meltem Yanilmaz, Ozan Toprakci, Kun Fu, Xiangwu Zhang, A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*. 2014; vol. 12
- [14] Love, Corey T., Thermomechanical analysis and durability of commercial micro-porous polymer Li-ion battery separators. *Journal of Power Sources*. 2011; Vol. 196
- [15] Michal Kaňa, Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody lithium-iontového akumulátoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. 2018
- [16] Yanliang Liang, Zhanliang Tao, Jun Chen, Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced energy materials*. 2012; vol. 2
- [17] Zhiping Song, Yumin Qian, Mikhail L. Gordin, Duihai Tang, Terrence Xu, Minoru Otani, Hui Zhan, Haoshen Zhou, Donghai Wang, Polyanthraquinone as a Reliable Organic Electrode for Stable and Fast Lithium Storage. *Angewandte Chemie. International edition*. 2015; vol. 54
- [18] Masaru Yao, Hiroshi Senoh, Miho Araki, Tetsuo Sakai, Kazuaki Yasuda, Organic Positive-Electrode Materials Based on Dialkoxybenzoquinone Derivatives for Use in Rechargeable Lithium Batteries. *ECS Transactions*. 2010; vol. 28
- [19] Hiroshi Senoh, Masaru Yao, Hikari Sakaebe Kazuaki Yasuda, Zyun Siroma, A two-compartment cell for using soluble benzoquinone derivatives as active materials in lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta*. 2011; vol. 56
- [20] Alina Oltean, Organic negative electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries. Licentiate thesis
- [21] Zhiping Song, Yumin Qian, Mikhail L. Gordin, Duihai Tang, Terrence Xu, Minoru Otani, Hui Zhan, Haoshen Zhou, Donghai Wang, Polyanthraquinone as a Reliable Organic Electrode for Stable and Fast Lithium Storage. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015; vol. 54
- [22] Jian Xiea, Qichun Zhang, Recent progress in rechargeable lithium batteries with organic materials as promising electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016; vol. 4

- [23] Michal Kaňa, Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. 2016
- [24] Milan Šikuda, Záporné elektrodové materiály v lithium-iontovém akumulátoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. 2015.
- [25] Libor Nejedlý, Studium vlivu příměsových látek na vlastnosti elektrodových materiálů lithno-iontových baterií. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. 2009
- [26] Cyklická voltametrie [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [27] Ondřej Čech, Elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. 2015
- [28] Francois Beguin, Elzbieta Frackowiak, Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. New York : CRC Press, 2009. ISBN 978-1420053074
- [29] Makovička, Záporná elektroda lithných sekundárních článků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. 2008
- [30] BU-914: Battery Test Summary Table [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_914_battery_test_summary_table
- [31] Linda Romano, Improving Performance and Safety of Lithium-Ion Batteries: Characterizing Materials and Interfaces [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: <https://www.eag.com/resources/whitepapers/improving-performance-safety-lithium-ion-batteries-characterizing-materials-interfaces>
- [32] Physical Analysis of Lithium-ion Battery Electrodes in Non-air Atmosphere [online]. [cit.2019-05-09]
Dostupné z: <https://www.kobelcokaken.co.jp/en/example/f/index.html>
- [33] Zdeňka Hájková, Pavla Bauerová, Antonín Fejfar, Miroslav Šlouf, Elektronový mikroskop – klíč k odhalení tajemství mikro- a nanosvěta . Chemické listy. 2018; vol. 112

[34] Abhinav M., Gaikwad, Brian V., Khau, Greg Davies, Benjamin Hertzberg, Daniel A. Steingart, Ana Claudia Arias, A high areal capacity flexible lithium-ion battery with a strain-compliant design. *Advanced Energy Materials*. 2014

[35] S. Amelinckx, Dirk van Dyck, J. van Landuyt, Gustaaf van Tendeloo. *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. 2008