

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 582

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 4/1399 (2010.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-776**

(22) Přihlášeno: **03.11.2015**

(40) Zveřejněno: **15.03.2017**

(Věstník č. 11/2017)

(47) Uděleno: **01.02.2017**

(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **15.03.2017**

(Věstník č. 11/2017)

(56) Relevantní dokumenty:

US 2012/0 107 683 A1; WO 2014/149 695 A1; US 2015/0 162 596 A1.

(73) Majitel patentu:

Contipro a.s., Dolní Dobrouč, CZ

(72) Původce:

Ing. Tomáš Kohoutek, Ph.D., Chrudim, CZ

Ing. Marek Pokorný, Ph.D., Jablonné nad Orlicí,
CZ

(74) Zástupce:

KANIA SEDLÁK SMOLA patentová kancelář,
Ing. Veronika Zemanová, Mendlovo nám. 1a,
603 00 Brno

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby kompozitního materiálu,
zejména pro aktivní katody Li-S baterií**

(57) Anotace:

Způsob výroby kompozitního materiálu zahrnující
následující kroky:

a) připraví se nano- nebo mikroporézní nosič, který
obsahuje vodivé sloučeniny uhlíku, které jsou vybrané ze
skupiny obsahující vodivé polymery, sloučeniny grafitu,
sloučeniny karbonových trubiček, sloučeniny grafenu a
polymerního materiálu s obsahem vodivé formy uhlíku,
který se uloží na kolektor,

b) připraví se roztok síry v organickém rozpouštědle,
který se přivede do emitru,

c) roztok síry v organickém rozpouštědle se deponuje ve
formě spreje z alespoň jednoho emitru (trysky) na nano-
nebo mikroporézní nosič, přičemž jednotlivé kapky
spreje mají velikost 0,001 až 99 µm.

Lze využít sprejování za použití hnacího nebo unášecího
plynu, a/nebo elektrostatického pole, nebo kombinací
těchto metod.

CZ 306582 B6

Způsob výroby kompozitního materiálu, zejména pro aktivní katody Li-S baterií

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby kompozitního materiálu, zejména pro aktivní katody, při kterém se provádí depozice síry, případně modifikované síry na a do strukturovaných nosičů – zvláště nanovláknenných a mikrovláknenných elektricky vodivých vrstev – metodou sprejování, zejména elektrostatického sprejování z roztoků. Kompozitní materiál vyrobený způsobem podle vynálezu je využitelný zejména jako aktivní katoda pro Li-S bateriové články s opakovatelným nabíjením a vybíjením.

10

Dosavadní stav techniky

15

V posledních letech společně s prudkým rozšířením přenosných elektrických a elektronických zařízení vzrostl požadavek na masové zavedení sekundárních baterií s možností opakovatelného nabíjení, a to zároveň s jejich vysokou kapacitou, přičemž v tomto odvětví stále probíhá rozsáhlý výzkum a vývoj. Lithiové baterie jsou v tomto ohledu zkoumány jako zvláště významné.

20

V současných lithiových bateriových článcích (Li-ion), se jako pozitivní elektrody uplatňují Li-CoO₂, LiMn₂O₄, jako negativní elektrody se pak používají uhlík, respektive kovové lithium. Zatímco uhlík a kovové lithium mají kapacity 370 mAh/g, respektive 3830 mAh/g, v případě pozitivních elektrod (LiCoO₂, LiM₂O₄) se tyto hodnoty pohybují znatelně níže, tj. na úrovni 110 až 140 mAh/g. Z tohoto důvodu je prováděn výzkum a vývoj v oblasti materiálů pro elektrody (katody), za účelem dosažení jejich vyšší kapacity a tedy vyšší kapacity baterií jako celku.

25

Síra je v tomto případě středem pozornosti jako materiál pro pozitivní elektrody v bateriových článcích nastupující generace (Li-S), a to díky vysoké kapacitě síry 1672 mAh/g a také energetické hustotě 2600 Wh/g. Dalšími výhodami síry je její dobrá dostupnost, díky tomu i nižší cena. Významným faktorem je též nízká toxicita síry. Naproti tomu síra má nízkou reaktivitu a je málo elektricky vodivá pro potřeby aktivních katodových materiálů a proto se používají různé způsoby, jak její vodivost zvýšit. Současné koncepční přístupy k vytváření aktivních katod v Li-S bateriových článcích zahrnují:

30

a) přidavek např. sodíku a vytvoření Na-S baterie, účinné při vyšších teplotách 300 °C a výše, pro tyto účely se použily katody typu 50 až 70 obj. % síry, 15 až 30 % obj. % uhlíku a 15 až 20 obj. % polyetylen oxidu a Na-uhlík, Na₂O jako anody a Na-solí jako elektrolyt (citace 1)

35

b) vytvoření kompozitu vodivého polymeru (např. polypyrolu apod.) a krystalické síry ve formě mikrovláken dosažených metodou zvláknování z taveniny (forced-spinning, respektive melt-spinning), výhodou tohoto aktivního materiálu bylo vytvoření Li-S baterie účinné při běžných teplotách (citace 2).

40

c) vytvoření směsi práškové síry a práškového uhlíku zpracované mechanicko-chemickou fúzí (citace 3)

d) vytvoření velmi vodivé formy „kovové“ síry, které bylo experimentálně dosaženo uvnitř uhlíkových nanovláknů, kde enkapsulování síry probíhá za vysokých tlaků (citace 4)

45

e) vytvoření kompozitních strukturovaných materiálů síry s vodivými uhlíkovými materiály, respektive jejich částicemi, nebo jinými vhodnými přísadami a strukturami (citace 5).

50

Výše popsané postupy se ale potýkají s řadou omezení jak technologických vzhledem k případné průmyslové výrobě, tak z pohledu stability materiálů, přičemž výrobně-technologicky jsou řešeny zejména způsobem zahrnujícím lití směsi tvořené jednotlivými komponentami na pás, dále jejím

vysoušením, válcováním (kalandrem) a žiháním za účelem získání katody ve formě samonosného pásu, zejména pak pro přístupy c) a e).

- 5 Proto je úkolem vynálezu vyvinout takový způsob výroby kompozitního materiálu, zejména aktivních katod, který by byl technologicky s výhodou realizovatelný oproti dosud známým postupům a přitom by poskytoval požadované funkční vlastnosti katod, včetně chemické stability.

Úkolem vynálezu tedy je nalézt takový způsob výroby kompozitního materiálu pro aktivní katody, zvláště ve formě porézní vodivé vrstvy (též vláknenné) s povlakem nebo částicemi síry – ať již chemicky čisté nebo modifikované – přímo, tedy bez nutnosti použít prekurzory, jejichž reakcí vzniká v roztoku požadovaný materiál určený k zvláknění, bez nutnosti použít chemická činidla nebo fyzikální procesy (např. plasma) upravující povrchové vlastnosti nosičů, respektive bez nutnosti použít substituci zvlákněvaného materiálu materiálem jiným, jak je to běžné u doposud známých postupů, případně bez nutnosti použití následných procesů za účelem odstranění zbytkových rozpouštědel, např. zahřívání, dále pak sintrování, výpalu za účelem dosažení finálního složení, struktury, morfologie, fyzikálně-chemických vlastností apod.

Podstata vynálezu

20 Výše uvedený úkol je vyřešen způsobem výroby kompozitního materiálu aktivní katody pro LI-S baterie založený na depozici síry na vhodný nosič zahrnujícím následující kroky:

a) připraví se nano-, nebo mikroporézní nosič, který obsahuje vodivé sloučeniny uhlíku, které jsou vybrané ze skupiny obsahující vodivé polymery, sloučeniny grafitu, sloučeniny karbonových trubiček, sloučeniny grafénu a polymerního materiálu s obsahem vodivé formy uhlíku, a který se uloží na kolektor,

b) připraví se roztok síry v organickém rozpouštědle, který se přivede do emitoru (též trysky).

c) roztok síry v rozpouštědle na bázi aminu se sprejováním deponuje z emitoru na nano-, nebo mikroporézní nosič, přičemž jednotlivé kapky spreje mají velikost typicky 0.001 až 99 μm .

30 Emitorem se rozumí součást zařízení, na jehož výstupním ústí se formuje sprej z roztoku síry nebo modifikované síry v organickém rozpouštědle, a to buď za působení elektrostatického pole, nebo za působení hnacího plynu nebo jejich kombinací, případně za působení kombinace elektrostatického pole a vzduchu proudícího kolem trysky. Z tohoto pohledu je v této přihlášce výraz emitor, nadřazeným pojmem k výrazu tryska, přičemž výraz tryskaje případně používán pro emitor, při jehož provozu není zapotřebí vytváření elektrostatického pole (sprej je vytvářen výhradně působením hnacího plynu).

40 V kroku a) se s výhodou použije nosič ve formě vhodné velikosti a tvarem pro umístění na kolektor, který může být statický, nebo dynamický s nosičem rotujícím, nebo pohyblivým jinou formou posunu, a to v režimu polo-kontinuálním (konečný pás) nebo kontinuálním (nekonečný pás).

45 V kroku b) se s výhodou připraví roztok síry v organickém rozpouštědle na bázi aminu. Ve zvlášť výhodném provedení se v kroku b) připraví roztok síry v propylaminu s koncentrací 1 g síry na 1 až 20 ml, lépe 1,5 až 10 ml, nejlépe 1,5 až 6 ml propylaminu.

50 V kroku c) lze využít pro vznik spreje různých způsobů s nebo bez použití elektrostatického pole, tj. například způsobem (i), kdy se kapalina ve směsi s plynem působením tlaku tohoto hnacího média sprejuje z trysky, respektive způsobu (ii), kdy se kapalina ve směsi s plynem působením tlaku tohoto hnacího média sprejuje z emitoru uzemněného vůči nabitému nano-, nebo mikroporéznímu nosiči a/nebo kolektoru, přičemž tento postup zajišťuje vyšší účinnost spreje díky směřování toku kapek spreje elektrostatickým polem k nosiči, respektive způsobu (iii), který zahrnuje

vytvoření elektrostatického pole mezi emitorem a kolektorem a navíc využívá pro zvýšení výtěžnosti procesu sprejování proudu vzduchu kolem emitoru, který strhává, vysušuje a směřuje kapky spreje směrem k nosiči, respektive způsobu (iv), který pro tvorbu spreje využívá výhradně vytvoření elektrostatického pole mezi emitorem a kolektorem. Uvedenými postupy, nebo jejich kombinací lze s výhodou dosáhnout parametrů sprejování, které tuto metodu činí aplikačně využitelnou s ohledem na dosažení potřebné výtěžnosti, efektivního ovlivnění směru toku spreje při depozici, vysoušení a tříštění kapek spreje za letu pro dosažení potřebné velikosti kapek spreje, atd.

Síra může být ve formě krystalické síry nebo ve formě modifikované síry s přídavkem 0,001 až 15 mol. % příměsí vybrané ze skupiny obsahující arsen, antimon, galium, indium, selen, fluor, chlor a jód nebo jejich soli.

Roztok síry se v kroku b) přivede do trysky, resp. emitoru, který může být jehlový, at' již samostatná jehla nebo vícenásobná jehla, nebo emitoru bezjehlového typu, respektive též různé konstrukční uspořádání trysek pro provedení s využitím plynného tlakového hnacího média.

Nano- nebo mikroporézní vodivý nosič má s výhodou šířku (průměr) pórů 5 nm až 100 μm a s výhodou obsahuje vodivé sloučeniny uhlíku, přičemž vodivé sloučeniny uhlíku jsou s výhodou vybrány ze skupiny, která zahrnuje vodivé polymery, sloučeniny grafitu, sloučeniny karbonových trubiček a sloučeniny grafénu. Nano- nebo mikroporézní vodivý nosič lze například připravit elektrostatickým zvlákňováním, při kterém se vytvoří vrstva vodivých vláken, která mají průměr 5 nm až 99 μm .

Jinými slovy, bylo tedy zjištěno, že velmi dobré funkční vlastnosti vykazuje nano- nebo mikrovláknenný materiál se souvislým nebo nesouvislým povlakem síry, uvnitř nebo na povrchu nano- nebo mikroporézního nosiče.

Nevýhodou a nezbytným krokem přípravy at' již kompaktních nebo strukturovaných vrstev anorganických materiálů – včetně sloučenin síry – různými metodami z roztoků (např. spin-coating, dip-coating, spray-coating, doctor-blade nebo screen-printing, ink-printing, atd.) je nutnost použití procesů následujících po vlastní depozici vrstvy materiálu, a to za účelem odstranění zbytkových rozpouštědel z vrstvy materiálu (citace 9), např. zahříváním (rozklad) nebo jinými procesy (UV-světlem, plasmaticky, chemickou reakcí), respektive nutnost sušení gelu, sintrování kompozitních materiálů za účelem odstranění těkavé složky apod. Tyto procesy mohou vést k strukturním a dalším změnám v připraveném materiálu, stejně jako příliš vysoký obsah zbytkových rozpouštědel může negativně ovlivňovat vlastnosti připraveného materiálu vzhledem k dané aplikaci. Přímá depozice bez nutnosti dalšího zpracování by znamenala zásadní pokrok v oblasti přípravy sloučenin síry, respektive i dalších anorganických sloučenin metodami mokré cesty, tj. z roztoků.

Z pohledu výše popsaných postupů s řadou omezení jak technologických, tak z pohledu stability materiálů se vynález zejména, nikoli však výlučně zaměřuje na přípravu sirných povlaků nebo částic síry, respektive modifikované síry metodou sprejování respektive elektrostatického sprejování z roztoků do a na vodivé strukturované nosiče s mimořádně vysokým specifickým povrchem, tj. nano-, a mikrovláknenných vrstev polymerů, respektive vrstev vodivých sloučenin uhlíku.

Z pohledu chemické, morfologické a mechanické stability se chemicky čistá síra, která snadno podstupuje strukturní změny krystalické fáze (citace 6) považuje za nestabilní a modifikovaná síra se považuje za fázi stabilnější.

Jako vhodná, respektive stabilní (pro bateriové aplikace) forma síry je zde také zvažována síra ve stavu polymerním, amorfně-polymerním případně též amorfním (skelném). Polymerní síry lze dosáhnout například kryogenním mletím, nicméně stabilita této formy síry je omezena pouze na nízké teploty a při běžných teplotách přechází zpět do formy síry krystalické, pro praktické pou-

žití limitované. Amorfne-polymerní síry lze dosáhnout přidavkem některých příměsí (jod, selen, arsen, antimon...). Preferován je v tomto případě arsen, který již od 0,2 mol. % udržuje síru stabilní ve skelně-polymerní fázi i při zvýšených teplotách (do 80 °C), přičemž u 5 mol. % arsenu v síře se předpokládá, že 20 obj. % obsažené síry je za zvýšených teplot v ryze polymerním stavu (citace 7). S vyšším přidavkem arsenu, tj. v oblasti 15 až 30 mol. % arsenu (i více) se dosahuje velmi stabilní skelné fáze. Tato skla náleží mezi skupinu tzv. chalkogenidových skel (citace 8).

Vysoký aktivní povrch elektrod je důležitým parametrem, který předpokládá jako výhodné použití strukturovaných materiálů v aktivních katodových materiálech. Například v případě konvenčního použití práškové síry jako aktivního katodového materiálu ve směsi s vodivým uhlíkem, kde se jedná o směs částic materiálů s typickými průměry v řádu mikrometrů, vyžaduje objemové zastoupení obou materiálů poměr přibližně 1:1, aby mohly katodové reakce probíhat efektivně, a to s ohledem na rychlost chemických reakcí na elektrodě a také schopnosti elektrody účinně odvádět vzniklé nositele proudu. V případě použití síry ve formě povlaků nebo částic nanesených na vodivé strukturované nano-, a mikrovláknenné nosiče se předpokládá, že díky použití elektrody s porézní třídimensionální morfologií a s tím souvisejícím vysokým efektivním povrchem, mohou probíhat chemické reakce na elektrodě efektivně již při nižším obsahu síry (5 %), anebo v případě stejného obsahu síry budou probíhat rychleji a se zvýšenou celkovou účinností, a to díky efektivnějšímu využití a interakci síry nebo modifikované síry s elektrolytem, respektive efektivnějšímu přenosu nositelů proudu.

Procesy vedoucí k tvorbě nano-, a mikrovláken z roztoků jsou obvykle elektrostatické zvlákňování (electro-spinning) (citace 10) a odstředivé zvlákňování (forced-spinning, respektive melt-spinning) (citace 2, 11, 12). Metoda elektrostatického zvlákňování pro tvorbu nano-, nebo mikrovláknenných materiálů využívá dvou elektrod připojených k opačnému elektrickému potenciálu. V základním uspořádání jedna z těchto elektrod slouží k dávkování zvlákňovaného roztoku a k jeho tvarování do zakřivených tvarů s malým poloměrem křivosti. Za tímto účelem se nejčastěji využívá tenká kapilární jehla. Při působení sil vysokého elektrického pole dochází ke vzniku tzv. Taylorova kužele a zároveň k tvorbě vlákna, které je elektrostatickými silami přitahováno k druhé, protilehlé a opačně nabitě elektrodě sloužící právě k zachytu letících vláken. Vlákná na této druhé elektrodě pak vytvářejí souvislou vrstvu složenou z náhodně uspořádaných vláken o malém průměru (obecně desítek nanometrů až několik mikrometrů i desítek mikrometrů). Aby k samotné tvorbě vlákna v silném elektrickém poli vůbec došlo, je nutné dodržet několik podmínek týkajících se fyzikálně chemických vlastností zvlákňovaného roztoku, okolních podmínek a geometrie elektrod. Touto technikou lze docílit ukládání vláken na kolektor také v preferovaném směru a vytvářet vrstvy složené z jednoose uspořádaných vláken. Touto metodou lze získat vláknenné vrstvy, které z praktického hlediska obsahují zanedbatelný obsah rozpouštědel a nemusí se zde uplatňovat post-procesní operace. Odstředivé zvlákňování využívá nejčastěji tenkou kapilární jehlu, která ovšem rychle rotuje ve směru, jehož osa je kolmá na osu jehly. V případě, že odstředivá síla, působící na kapku zvlákňovaného roztoku v ústí kapilární jehly, je větší než síly kapilární, dochází k tažení roztoku směrem od osy rotace jehly k okolnímu povrchu, na kterém se již ztuhlá vlákna zachytávají. Uvedená vlákna vznikají oběma metodami také při zvlákňování z tavenin materiálů, tyto procesy jsou ale z důvodu roztavení výchozího materiálu způsobující jeho destrukci v řadě případů nevhodující.

Depoziční metodou komplementární k metodě elektrostatického zvlákňování z roztoku je elektrostatické sprejování z roztoku (citace 13). Tato metoda využívá výše popsaného uspořádání pro elektrostatické zvlákňování, liší se však podmínkami přípravy, kdy při procesu nedochází k zvlákňování materiálu obsaženému v roztoku, ale k tvorbě spreje ve formě kapek roztoku s rozměry v nanometrech až mikrometrech, které jsou elektrostatickým polem směřovány a deponovány na kolektor. Tato metoda může obecně vést k tvorbě kontinuálních vrstev, nebo k depozici materiálu z roztoku do strukturovaných nosičů, přičemž tento princip je dle tohoto vynálezu s výhodou uplatněn pro vytvoření povlaků nebo částic síry, respektive modifikované síry na vláknenné strukturované vodivé nosiče – vrstvy vodivých polymerů respektive vodivých sloučenin uhlíku.

Použití elektrostatického sprejování síry, respektive modifikované síry z roztoků aminů, kde na emitoru (trysce) se formující kapka roztoku (nebo film roztoku atd. – dle typu emitoru) je působením elektrostatického pole rozprášena do formy spreje tvořeného kapkami s průměrem v řádu jednotek, desítek, stovek nanometrů případně i mikrometrů (dle podmínek depozice a použitého materiálu), se ukazuje jako mimořádně výhodné pro deponování materiálu obsaženého v roztoku do a na povrch strukturovaných nosičů. Tato metoda je schopna realizovat efektivní depozici síry do strukturovaných vodivých nosičů a stává se tak kompetitivní metodou pro infiltrování síry do strukturovaných vodivých nosičů k metodám chemické depozice z parní fáze (různé varianty metody CVD – Chemical Vapour Deposition) ať již s uzavřeným nebo otevřeným cyklem, které se jeví jako velmi efektivní pro přípravu aktivních katod s vysokým obsahem síry pro Li-S baterie založených na deponování síry do a na strukturované vodivé nosiče (citace 14). Na rozdíl od CVD metod, kde je použito prekurzorů a jejich rozkladu, ať již tepelně, plasmaticky nebo jinak, dává použití elektrostatického sprejování možnost deponovat síru, respektive modifikovanou síru, přímo, na konstrukčně jednodušších a cenově dostupnějších zařízeních, dále umožňuje rozsáhlou změnu složení materiálů síry a také dosažení relativně vyšších depozičních rychlostí a výtěžnosti procesu depozice síry.

Použití sprejování a elektrostatického sprejování síry, respektive modifikované síry, pro infiltrování do strukturovaných materiálů obecně, respektive pro přípravu aktivních katodových materiálů pro bateriové články Li-S na bázi vodivých nanovláknenných nebo mikrovláknenných vrstev s povlakem nebo částicemi síry, je unikátní metodou vedoucí k unikátním funkčním kompozitním materiálům.

Metodou elektrostatického sprejování z roztoků jsou dle vynálezu vytvořeny povlaky – ať již souvislé nebo nesouvislé – anebo naneseny částice (agregáty) chemicky čisté síry, respektive chemicky a strukturně modifikované síry, na nano-, a mikrostrukturované vodivé nosiče, též nano-, a mikrovláknenné vrstvy vodivých polymerů anebo sloučenin uhlíku. Výsledkem tohoto procesu jsou nové kompozitní materiály, tj. síra ve formě povlaků nebo částic deponovaná do a na vodivý vláknenný nosič – vodivé vláknenné vrstvy polymerů, respektive vodivé vláknenné vrstvy sloučenin uhlíku, přičemž tento proces lze se stejným účinkem použít i pro síru chemicky a strukturně modifikovanou, které jsou využitelné jako aktivní katodové materiály pro bateriové články typu lithium-síra (Li-S), využívajících vysokou elektrickou kapacitu a energetickou hustotu síry jako katody.

Síra se zde vyskytuje ve formě krystalické chemicky čisté síry s čistotou 99 mol. % i vyšší, respektive ve formě skelně-polymerní síry, tj. s přídavkem až 5 mol. % arsenu anebo vyšším. Stabilizace struktury (obr. 1), chemických a mechanických vlastností síry arsenem a dosažení skelně-polymerní fáze (citace 7) je v tomto případě dosaženo přídavkem arsenu, v principu však lze použít i dalších příměsí jako je antimon, selen, jod, apod. Syntéza těchto sloučenin síry a syntézní kroky nutné k tomuto účelu jsou popsány v literatuře (citace 8).

Nano-, a mikrovláknenné vrstvy vodivých polymerů s přídavkem vodivých sloučenin uhlíku (nosiče) s typickým průměrem vláken 80 až 1000 nm, případně vyšším, zde slouží jako příklady strukturovaných porézních nosičů s třídimensionální vnitřní morfologií a vysokým specifickým povrchem. Tyto polymerní vláknenné nosiče reprezentují pro případ tohoto patentu zástupce vodivých nano-, submikro-, a mikrovláknenných materiálů (citace 10,11), co se týká morfologie. Obdobné materiály lze v principu připravit použitím řady zvláknovacích metod, mj. elektrostatickým zvláknováním z roztoků nebo tavenin anebo metodami založenými na vstřikovávání, tažení, zahřívání, nebo pyrolýze prekurzorů (též vláknenných), použití na templátech založených procesů apod.

Vynález, tedy depozice a infiltrování povlaků nebo částic síry nebo modifikované síry do strukturovaných vláknenných nosičů metodou sprejování a elektrostatického sprejování z roztoků aminů, je dokumentován (obr. 2 až 4) na třech typech nosičů (vodivých vláknenných vrstev) získaných metodami elektrostatického zvláknování z roztoků, eventuálně extruzí vláken z prekurzorů, oxi-

5 dáci, pyrolýzou (karbonizací), eventuálně vyleptáním ze směsi, apod.: (i) mikrovláknenných vodi-
 vých vrstev PEO/PPY(CB), kde PEO je poly-etylen oxid, PPY je poly-pyrol a CB je carbon
 black, s typickým průměrem vláken ≈ 1000 nm a (ii) sub-mikrovláknenných vodivých vrstev o-
 PAN/PPY(CB), kde o-PAN je oxidovaný poly-acrylo-nitril, PPY je poly-pyrol a CB je carbon
 20 black, s typickým průměrem vláken ≈ 300 nm, (iii) sub-mikrovláknenných vodivých vrstev o-
 PAN/PPY(CB), kde o-PAN je oxidovaný poly-acrylo-nitril, PPY je poly-pyrol a CB je carbon
 black, s typickým průměrem vláken ≈ 80 nm.

10 Pro přípravu roztoků, respektive disperzi jednotlivých komponent se pro systém PEO/PPY(CB)
 používá jako rozpouštědlo CHCl_3 (chloroform), respektive DMF (di-metyl-form amid) pro sys-
 téem PAN-PPY(CB). Směs PPY/CB je v obou rozpouštědlech pouze dispergovatelná (též s použi-
 tím ultrazvukové lázně). PEO je v chloroformu, stejně tak jako PAN v DMF zcela rozpustné.

15 Složení vláknenných nosičů (i) a (ii) jsou připravena tak, že obsahují vláknotvornou komponentu,
 tj. PEO, respektive PAN ve směsi s vodivou sloučeninou uhlíku, což je v daném příkladu PPY s
 20 hmotn. % vodivého uhlíku (CB). Poměr výchozích roztoků, tj. PEO k PPY(CB), stejně jako
 PAN k PPY(CB) je 1 : 2 (obj. %), přičemž koncentrace výchozích roztoků PEO byla 3 obj. % (v
 chloroformu), PAN pak 10 obj. % (v di-metyl-formamidu) a PPY(CB) 3 obj. % (v chloroformu,
 respektive v di-metyl-formamidu). Obsah CB v PPY je 20 hmotn. %. CB (derivát grafitu) je v
 20 použitých rozpouštědlech nerozpustný, tvoří s ním disperzi a procesem zvláknování je zakompo-
 nován do vznikajícího vlákna za vzniku vodivé kompozitní vlákenné vrstvy, je zde tedy nosite-
 lem vodivosti. Nosič (iii) opět typově reprezentuje vodivé vlákenné vrstvy, kde poměr o-PAN k
 PPY(CB) je 1 : 2 (obj. %), podmínky depozice vedeny odlišně za účelem získání vláken s nižším
 25 průměrem.

25 Pro přípravu kompozitních vodivých vláknenných nosičů lze použít širokou paletu vodivých slou-
 čenin uhlíku včetně grafitu a jeho chemicky i strukturně modifikovaných derivátů, uhlíkových
 nano-trubic (CNT – carbon nanotubes) a jejich chemicky i strukturně modifikovaných derivátů,
 grafénu (Graphene) a jeho chemicky i strukturně modifikované deriváty, analogicky též pro jiné
 30 aplikace anorganické sloučeniny tzv. grafénového typu (graphene-like structures) jako jsou sul-
 fidy, selenidy a teluridy molybdenu, wolframu, niobu, antimonu, cínu, titanu, tantalů apod.

35 Vzhledem k porositě vláknenných nosičů, se zde uplatňuje proces kalandrování, tj. komprese a
 zhuštění vrstev, mimo jiné též za účelem snížení tloušťky vrstvy nosiče na úroveň stovek mikro-
 metrů, požadované pro vrstevnaté katodové materiály. Typická tloušťka nano-, a mikrovlákn-
 enných vrstev nosičů dosahuje obvykle 0,08 až 1,0 mm po kompresi. Proces kalandrování se nic-
 méně uplatňuje s výhodou též jako proces následující po depozici síry, respektive modifikované
 síry, děje se obvykle při teplotách 80 až 130 °C a přispívá ke zvýšení homogenity deponované
 síry v substrátu. Na základě vhodně provedeného procesu lze docílit zalísování síry, která při
 40 depozici nebyla infiltrována do objemu nosiče, ale na jeho povrch. Proces kalandrování tak pozi-
 tivně přispívá k pozdější vyšší efektivitě využití síry, respektive modifikované síry při chemic-
 kých reakcích odehrávajících se na katodách Li-S bateriových článků.

45 Morfologie vláknenných vodivých nosičů může zahrnovat jak vrstvy s náhodně orientovanými
 vlákny, anebo s preferenčně orientovanými vlákny. Vysoké míry uspořádání vláken lze v případě
 potřeby dosáhnout úpravou podmínek depozice vláknenných vrstev vodivých nosičů.

50 Depozice vláknenných nosičů je popsána v příkladech 1 až 3. Typické hodnoty vodivosti vrstev
 vláknenných nosičů byly stanoveny měřením jejich Volt-Ampérové charakteristiky (obr. 5) v řádu
 $\sigma \approx 0,015$ mS/cm pro systém PEO/PPY(CB), $\sigma \approx 0,0063$ mS/cm pro systém o-PAN/PPY(CB),
 respektive $\sigma \approx 0,018$ mS/cm pro systém o-PAN/PPY(CB) s 80 nm vlákny, a to na vrstvách s
 tloušťkou 0,08 až 1,0 mm po kompresi.

55 Tvorba povlaku principiálně spočívá v tvorbě spreje, tedy kapek roztoku s průměry v jednotkách,
 desítkách a stovkách nanometrů, případně též jednotkách a desítkách mikrometrů, na emitoru

vlivem působení elektrostatického pole a jejich následného směřování na povrch a do objemu strukturovaných vrstev vodivých nosičů umístěných na kolektoru, přičemž přípustné je též provedení s tlakovým plynem jako hnacím médiem pro tvorbu kapek spreje a bez uplatnění elektrostatického pole. Kapky roztoku přivedené na vlákenný nosič vodivého polymeru se při tomto procesu rozprostou po površích jednotlivých vláken, přičemž procesem depozice lze ovlivnit, zda vznikne na vláknech souvislý, nebo nesouvislý povlak, respektive částice (agregáty) síry nebo modifikované síry, především pak volbou podmínek depozice (urychlovací napětí mezi emitorem a kolektorem, vzdálenost emitoru a kolektoru, dávkování roztoku, okolním prostředím atd.) a koncentrací (viskozitou) roztoku síry nebo modifikované síry.

Sprejování a elektrostatické sprejování síry, respektive modifikované síry na strukturované nano- a mikrovláknenné nosiče, se děje z roztoků aminů, respektive preferován je propylamin. Tvorba povlaků a částic chemicky čisté síry do vodivých vlákenných vrstev nosičů sírou je popsána v příkladu 4, respektive v příkladu 5 pro modifikovanou sírou.

Způsob výroby kompozitního materiálu, tedy proces depozice síry a modifikované síry je veden přímo a nevyžaduje použití prekurzorů, jejichž chemickou reakcí v roztoku by se dosahovalo vlastního materiálu, který by byl následně deponován. Předmětem sprejování jsou tedy přímo vlastní materiály, jejichž chemické složení a výsledné vlastnosti lze měnit a ovlivňovat potřebným způsobem ve fázi jejich syntézy. Tímto postupem je možno zaručit požadovanou čistotu katodových materiálů bez případných negativních efektů pocházejících z přítomnosti nežádoucích příměsí jako reziduí prekurzorů, např. anorganických solí, organokovových sloučenin, zbytků organických sloučenin, apod.

Samotný proces depozice je veden za laboratorní teploty a bez nutnosti využívat tepelných a jiných aktivačních procesů a činidel (např. zahřívání, ozáření světlem, použití plasmy, chemické reakce) před, v průběhu ani po depozici – a to jak za účelem úpravy/aktivace povrchů nosičů, vlastností materiálů v roztocích, nebo disperzích, chemické reakce v roztocích, případně dosažení výsledné struktury, morfologie a fyzikálně-chemických vlastností jak materiálu nosiče, tak síry např. žháním, spékáním (sintrováním), tepelným rozkladem, působením plasmy, nebo externě vyvolanou chemickou reakcí atd. Použití těchto procesů nicméně není v principu vyloučeno.

Při vytváření povlaku chemicky a strukturně modifikované síry jsou typickými příměsemi arsen, antimon, jod, selen a další prvky, které jsou v původním materiálu rovnoměrně obsaženy a rozprostřeny. Chemické složení a vlastnosti výchozího materiálu lze měnit ve fázi jeho syntézy a zásadně tak ovlivňovat jeho vlastnosti, např. modifikovat strukturně síru krystalickou do stavu skelně-polymerního. Použití propylaminu je výhodné vzhledem k jeho nízké teploty varu, považuje fyzikální a chemické vazby ke sloučeninám síry, tvorbě roztoků sloučenin síry s nano-koloidní povahou a průměry klastrů rozpuštěných sloučenin síry v jednotkách nanometrů v širokém rozsahu koncentrací (platí pro systém S–As), respektive jeho schopnosti uvolňovat se samovolně, při procesu depozice, anebo post-procesními postupy, ze sloučenin síry v míře, kdy obsah jeho reziduí lze považovat za zanedbatelný ve vztahu k ovlivnění fyzikálně-chemických vlastností materiálu a praktickému použití (citace 15–17).

Proces sprejování a elektrostatického sprejování lze využít k nanášení povlaků nebo částic síry nebo modifikované síry na a do strukturovaného vodivého nosiče (též vlákenného) a lze ho optimalizovat pro požadované aplikace volbou vhodné kombinace parametrů procesu depozice, tj. elektrostatického napětí mezi emitorem a kolektorem, typu emitoru, vzdálenosti emitoru a kolektoru, rychlosti dávkování a viskozity roztoku síry v propylaminu (případně dalších aminech).

Zaplnění nosiče sírou ovlivňuje přenos nositelů proudu vzniklých při katodové reakci vodivým vlákenným nosičem. Na druhou stranu, pro efektivní funkci kompozitu síra a vodivý strukturovaný nosič je důležité, aby míra zaplnění nosiče sírou dosahovala řádově desítek hmotn.%. V případě použití popisovaných kompozitních materiálů jako aktivních katodových materiálů Li–S baterií lze uvažovat pouze případ vyšší míry zaplnění vodivého strukturovaného nosiče sírou,

nebo modifikovanou sírou, tj. v desítkách hmotn. %, s výhodou 50 hmotn. % a více, tj. vůči hmotnosti elektrody.

Míra celistvosti povlaku síry a modifikované síry na vlákenných vodivých polymerních nosičích se řídí především koncentrací (viskozitou) roztoku, urychlovacím napětím, délkou depozice. Stabilní roztoky síry lze tvořit již od koncentrací 100 mg pevné látky rozpuštěné v 1 ml rozpouštědla, tj. v případě propylaminu.

Způsobem podle vynálezu lze dosáhnout vlákně morfologie vodivých nosičů. S rostoucím aktivním povrchem katodových materiálů pak roste efektivita a rychlost chemických reakcí a efektivita a rychlost přenosu nositelů proudu.

Proces vede k vytvoření nových kompozitních materiálů výhodných pro použití jako pozitivní (katodové) aktivní materiály v sekundárních bateriích Li-S (lithium-síra) s kapalinovými, nekapalinovými, respektive s pevným látkovým i elektrolyty.

Pro zdokumentování elektro-chemických vlastností kompozitních katod vzniklých sprejováním síry nebo modifikované síry do vodivých strukturovaných nosičů byl jako typový příklad zvolen systém PEO/PPY(CB), přičemž obsah síry, respektive modifikované síry v testovaných kompozitních katodách byl 15 hmotn. %. Dosažené výsledky, tj. cyklické vlastnosti, vybíjecí profily a vybíjecí charakteristika, jednoznačně prokazují schopnost připravených kompozitních materiálů PEO/PPY(CB) + síra (dle Příkladu 1 a 4), respektive PEO/PPY(CB) + modifikovaná síra (dle příkladu 1 a 5), principiálně fungovat pro účely použití jako aktivní katodové materiály v bateriových článcích Li-S typu. Obdobným způsobem jsou též zdokumentovány a ověřeny elektro-chemické vlastnosti kompozitních materiálů o-PAN/PPY(CB) + modifikovaná síra, kde obsah síry dosahoval až 30 hmotn. %, připravených způsobem dle Příkladu 3 a 6. Uspořádání a podmínky při měření elektrochemických vlastností Li-S cel obsahujících kompozitní katody PEO/PPY(CB) a síra, respektive PEO/PPY(CB) a modifikovaná síra jsou uvedeny v Příkladu 7.

30 Objasnění výkresů

Obr. 1 ukazuje Ramanova spektra chemicky čisté síry, síry s příměsí 5 mol. % arsenu a síry s příměsí 15 mol. % arsenu. Přídavek arsenu do čisté síry se projeví vznikem nových Ramanovských pásů odpovídajících vibracím vazby As-S v pyramidálních strukturních jednotkách $\text{AsS}_{3/2}$ (pás u $\nu = 344 \text{ cm}^{-1}$), respektive strukturních jednotkách realgarového typu As_4S_4 (pás u $\nu = 364 \text{ cm}^{-1}$). Přídavek arsenu do čisté síry zvyšuje míru zesíťování strukturní sítě materiálu a mění krystalickou fázi síry čisté na amorfne-polymerní až amorfni (skelnou), příkladem je výše uvedené složení síry s obsahem 15 mol. % arsenu, které je též eutektikem v systému S-As.

Obr. 2 ukazuje (a) morfologii vlákně vrstvy PEO/PPY(CB) (1:2), (b) vrstvy PEO/PPY(CB) s nespojitým povlakem modifikované síry, (c) lineární sken mapování prvku na vlákne PEO/PPY(CB) (1:2) s obsahem 15 hmotn.% modifikované síry, respektive (d) EDX spektrum zachycující přítomnost síry, arsenu, uhlíku a kyslíku na vlákne PEO/PPY(CB) (1:2) s částicemi modifikované síry.

Obr. 3 ukazuje (a) morfologii vlákně vrstvy o-PAN/PPY(CB) (1:2), (b) vrstvy o-PAN/PPY(CB) s nespojitým povlakem modifikované síry, (c) mapování prvků na vláknech o-PAN/PPY(CB) (1:2) s obsahem 30 hmotn.% modifikované síry, respektive (d) EDX spektrum zachycující přítomnost povlaku síry, arsenu, uhlíku a kyslíku na o-PAN/PPY(CB) (1:2) vláknech.

Obr. 4 ukazuje (a) morfologii vlákně vrstvy o-PAN/PPY(CB) (1:2), (b) vrstvy o-PAN/PPY(CB) se souvislým povlakem modifikované síry, (c) EDX spektrum zachycující přítomnost povlaku síry, arsenu, uhlíku na o-PAN/PPY(CB) (1:2) vláknech.

Obr. 5 ukazuje V–A (Volt–Ampérovou) charakteristiky vodivých vlákenných nosičů, tj. vrstvy PEO/PPY(CB), vrstvy o–PAN/PPY(CB), respektive o–PAN/PPY(CB) s 80 nm vlákny, s vypočtenými hodnotami vodivosti jednotlivých nosičů vztažených na tloušťku vrstev.

5 Obr. 6 ukazuje cyklické vlastnosti (cycling performance) Li–S článků s kompozitními katodami PEO/PPY(CB) a síra (a), respektive PEO/PPY(CB) a modifikovaná síra (b). Vybíjecí kapacita je vztažená na hmotnost elektrody, respektive síry v ní obsažené, pro porovnání se uvádí dva různé vzorky pro síru a dva pro modifikovanou síru, označené v grafech indexy (1,2).

10 Obr. 7 znázorňuje vybíjecí profily (discharge profiles) Li–S článků s kompozitními katodami PEO/PPY(CB) a síra (a), respektive PEO/PPY(CB) a modifikovaná síra (b).

Obr. 8 znázorňuje vybíjecí charakteristiku (rate capability) Li–S článků s kompozitními katodami PEO/PPY(CB) a síra, respektive PEO/PPY(CB) a modifikovaná síra při měnících se zatíženích C, kde $C = 1672 \text{ mA/g}$ síry zaznamenaná do 50 nabíjecích a vybíjecích cyklů.

15 Obr. 9 znázorňuje cyklickou voltametrii (cyclic voltametry) Li–S článků s kompozitními katodami PEO/PPY(CB) a síra (a), respektive PEO/PPY(CB) a modifikovaná síra (b).

20 Obr. 10 ukazuje cyklické vlastnosti (cycling performance) Li–S článku s kompozitní katodou o–PAN/PPY(CB) s typickým průměrem vláken 80 nm a modifikované síry. Vybíjecí kapacita je vztažená na hmotnost elektrody, respektive modifikované síry v ní obsažené. Vzorek byl připraven dle Příkladu 6.

25 Obr. 11 znázorňuje vybíjecí profily (discharge profiles) Li–S článku s kompozitní katodou o–PAN/PPY(CB) s typickým průměrem vláken 80 nm, a modifikované síry. Vzorek byl připraven dle Příkladu 6.

30 Příklady uskutečnění vynálezu

Vynález je dále popsán pomocí příkladných provedení, přičemž příklady 1 až 3 se týkají výroby mikro–, a nano vlákenného nosiče, příklady 4 až 6 se týkají způsobu depozice síry, resp. modifikované síry na nosič, například na nosič z příkladu 1 nebo 2, a příklad 7 uvádí příkladný postup měření elektro–chemických vlastností kompozitního materiálu vyrobeného způsobem podle vynálezu.

40 K příkladům 1 až 2: Nano–, a mikrovláknenné vrstvy vodivých polymerů mohou být deponovány metodou elektrostatického zvlákňování z roztoku na vodivé substráty vyrobené například z kovů (měď, platina, ocel, nikl, hliník), uhlíku, respektive vodivých tenkých vrstev deponovaných na vodivé nosiče, respektive přímo na kolektory různých tvarů.

45 Je potřeba správně zvolit vzdálenost emitoru a kolektoru. Je-li příliš malá, nemusí dojít k vytvoření spreje výboje, je-li naopak příliš velká, nedochází k překonání povrchového napětí kapky. Optimální vzdálenost kolektoru a emitoru (jehly) je 7 až 15 cm.

50 Dále je potřeba správně zvolit intenzitu elektrostatického pole. Je-li příliš nízká, nedochází k překročení mezní hodnoty pro tvorbu vlákna z kapky, je-li naopak příliš velká, nedojde k vytvoření stabilního výboje. Optimální napětí mezi jehlou a kolektorem je 35 až 45 kV pro vlákenné vrstvy PEO/PPY(CB), respektive 17 až 24 kV pro vlákenné vrstvy o–PAN/PPY(CB). Hodnoty platí pro depozice při hodnotách dávkování, teploty a vlhkosti uvedených v následujících příkladech.

55 Dosažení nano–, a mikrovláknenných vrstev vodivých polymerů, respektive vlákenných vodivých uhlíkových vrstev není zvláště limitováno co do rozměrů, nakládání a zpracování, ať už jsou

dosaženy ve formě vláknenné vrstvy na statickém, rotujícím, semi-kontinuálním nebo kontinuálním kolektoru (typický s rozměry 1 až 60 cm).

- 5 Pro dosažení tlouštěk vodivých vláknenných nosičů do 0,08 až 1 mm, bylo použito metody kalandrování, tj. oboustranné stlačení materiálu mezi válci, při běžné, respektive zvýšené teplotě. Kalandrování nosiče se s výhodou provede před depozicí síry, stejně jako po její depozici, a to z důvodu dosažení vyšší homogenity rozptřeni a zalisování síry, respektive modifikované síry v/do katodovém materiálu.
- 10 Optimalizace depozice nano- a mikrovláknenných vrstev vodivých polymerů se provádí změnou parametrů depozice, jako jsou:
- (i) koncentrace zvlákněvaného materiálu v roztoku, včetně volby vhodného rozpouštědla, přičemž koncentrace roztoku ovlivňuje jeho viskozitu a také jeho povrchové napětí,
 - (ii) rozdíl napětí vloženého mezi emitor a kolektor a umožňujícího vznik stabilního výboje při depozici,
 - 15 (iii) vzdálenost a typ emitoru a kolektoru, což ovlivňuje intenzitu elektrostatického pole na kolektoru, respektive má vliv i na odpařování zbytkového rozpouštědla z formujících se nanovláken,
 - (iv) efektivní plocha a typ kolektoru, které ovlivňují intenzitu elektrostatického pole, zachycení vláken na kolektoru, tloušťku vrstev,
 - 20 (v) volba statického nebo dynamického kolektoru (rotačního) pro dosažení nanovláken ve formě nanovláknenné vrstvy s náhodně uspořádanými vlákny, nebo orientovanými vlákny (s různým stupněm uspořádání), případně volba kontinuálního kolektoru,
 - (vi) typ a konstrukční řešení emitoru (jehly), případně též vícenásobné jehly, nebo bezjehlového emitoru.
 - 25 (vii) rychlost dávkování ovlivňující rychlost tvorby kapky a ve svém důsledku tloušťku nanovláknenné vrstvy,
 - (viii) délka trvání procesu depozice ovlivňující tloušťku dosažené nanovláknenné vrstvy,
 - (ix) použití aditiv za účelem ovlivnění schopnosti materiálu tvořit nanovláknena, použití funkčních materiálů za účelem ovlivnění fyzikálně-chemických vlastností deponovaných vláknenných vrstev.
 - 30

Příklad 1:

- 35 Pro přípravu vláknenných vodivých nosičů PEO/PPY(CB) bylo použito komerčně dostupné laboratorní zařízení pro elektrostatické zvláknění, respektive sprejování 4SPIN® LAB1 (www.4spin.info). Nosiče byly deponovány ze směsi PEO (Sigma Aldrich, CAS no. 25322–61–3) a PPY(CB) (Sigma Aldrich, CAS no. 30604–81–0) v chloroformu připravené v objemovém poměru 1:2, přičemž výchozí koncentrace roztoku byla pro PEO 3 hmotn. % a pro disperzi PPY(CB) 3 hmotn. %, kde obsah CB je 20 hmotn. %. Disperze PPY(CB) byla z důvodu zvýšení homogenity sonikována v ultrazvukové vaně. Vláknenné nosiče byly deponovány z jehly (jako emitoru) a směřovány na rotující kolektor s 50 ot./min. V tomto uspořádání vznikaly vláknenné vrstvy s neuspořádanými vlákny. Roztok (disperze) směsi polymerů byl dávkován v množství 50 µl/min, při urychlovacím napětí 40 kV a se vzdáleností mezi emitorem a kolektorem 10 cm. Doba depozice 45 byla 30 minut, typická vlhkost 25 až 50 ± 5 % RH a teplota 25 °C. Typický průměr vláken takto připraveného vláknenného vodivého nosiče byl 1000 nm.

Příklad 2:

- 50 Pro přípravu vláknenných vodivých nosičů o-PAN/PPY(CB) bylo použito komerčně dostupné laboratorní zařízení pro elektrostatické zvláknění, respektive sprejování 4SPIN® LAB1 (www.4spin.info). Nosiče byly deponovány ze směsi PAN (Sigma-Aldrich, CAS no. 25014–41–

9) a PPY(CB) (Sigma Aldrich, CAS no. 30604–81–0) v di-metyl-formamidu připravené v objemovém poměru 1:2, přičemž výchozí koncentrace roztoku byla pro PAN 10 hmotn. % a pro disperzi PPY(CB) 3 hmotn. %. Disperze PPY(CB) byla z důvodu zvýšení homogenity sonikována v ultrazvukové vaně. Vláknenné nosiče byly deponovány z jehly (jako emitoru) a směřovány na rotující kolektor s 50 ot./min. V tomto uspořádání vznikaly vláknenné vrstvy s neuspořádanými vlákny. Roztok (disperze) směsi polymerů byl dávkován 35 $\mu\text{l/min}$, při urychlovacím napětí 20 kV a vzdáleností mezi emitorem a kolektorem 10 cm. Doba depozice byla 30 minut, typická vlhkost 25 až 50 $\pm$ 5%RH a teplota 25 $^{\circ}\text{C}$. Typický průměr vláken takto připraveného vláknenného vodivého nosiče byl 300 nm. Takto připravené nosiče byly stabilizovány v žíhací peci při běžné atmosféře při teplotě 230 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hodiny.

Příklad 3:

Pro přípravu vláknenných vodivých nosičů o-PAN/PPY(CB) bylo použito komerčně dostupné laboratorní zařízení pro elektrostatické zvlákňování, respektive sprejování 4SPIN[®] LAB1 (www.4spin.info). Nosiče byly deponovány ze směsi PAN (Sigma-Aldrich, CAS no. 25014–41–9) a PPY(CB) (Sigma Aldrich, CAS no. 30604–81–0) v di-metyl-formamidu připravené v objemovém poměru 1:2, přičemž výchozí koncentrace roztoku byla pro PAN 10 hmotn. % a pro disperzi PPY(CB) 3 hmotn. %. Disperze PPY(CB) byla z důvodu zvýšení homogenity sonikována v ultrazvukové vaně. Vláknenné nosiče byly deponovány z jehly (jako emitoru) a směřovány na rotující kolektor s 50 ot./min. V tomto uspořádání vznikaly vláknenné vrstvy s neuspořádanými vlákny. Roztok (disperze) směsi polymerů byl dávkován 35 $\mu\text{l/min}$, při urychlovacím napětí 20 kV a vzdáleností mezi emitorem a kolektorem 10 cm. Doba depozice byla 30 minut, typická vlhkost 65 až 90 $\pm$ 5 %RH a teplota 25 $^{\circ}\text{C}$. Typický průměr vláken takto připraveného vláknenného vodivého nosiče byl 80 nm. Takto připravené nosiče byly stabilizovány v žíhací peci při běžné atmosféře při teplotě 230 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hodiny.

Obecně je nosič s výhodou připraven z polymerního materiálu s obsahem vodivé formy uhlíku, přičemž tento materiál má mikro-, nebo nanoporézní povrch a též i vnitřní strukturu, tj. obsahuje póry o šířce/průměru jednotek nanometrů až desítek mikrometrů. Nano-, nebo mikroporézní nosič může být z kompaktního materiálu nebo z vláknenného materiálu. Ve zvlášť výhodném provedení je nosič tvořen vrstvou nano-, nebo mikrovláken z polymerního materiálu s obsahem vodivé formy uhlíku, tedy vláken majících průměr o velikosti desítek nanometrů až desítek mikrometrů. Jak je zřejmé z výše uvedených příkladů je s výhodou nano-, nebo mikroporézní nosič vyrobený ze směsi obsahující polypyrol, CB a vláknotvornou složku.

Nano-, nebo mikroporézní nosič je tedy s výhodou vodivý. Pro některé aplikace však může být vhodný i nevodivý nosič.

K příkladům 4 a 5:

Depozice síry, případně modifikované síry na nosiče z příkladů 1 až 3, případně na jiné nano-, nebo mikroporézní vodivé nosiče, lze provádět v zařízení pro elektrostatické sprejování (využitelné rovněž pro elektrostatické zvlákňování pro výrobu nosičů). Při tomto postupu se nosič uloží na kolektor, do emitoru se přivede roztok síry v rozpouštědle na bázi aminu, mezi kolektorem a emitorem se vytvoří urychlovací napětí, načež se uvedený roztok síry v rozpouštědle z emitoru deponuje formou spreje na porézní vodivý nosič.

Rozpouštědlem na bázi aminu je u všech příkladů sprejování s výhodou propylamin, případně butylamin nebo hexylamin, v méně výhodných provedeních lze použít i etylendiamin nebo hydrazin, případně směsí roztoků na bázi různých aminů.

Je zapotřebí zvolit správnou vzdálenost emitoru a kolektoru. Je-li příliš krátká, může sprej dopadat na nosiče příliš mokrá a zaslepovat jejich povrch, čímž se snižuje efektivita tvorby povlaků a částic síry, respektive modifikované síry do a na vodivé vlákenné nosiče. Jeli tato vzdálenost příliš velká může docházet k předčasnému zasychání spreje, což má opět za následek snížení účinnosti tvorby povlaků a částic síry, respektive modifikované síry do a na vodivé vlákenné nosiče.

Rovněž je potřeba zvolit správnou intenzitu elektrostatického pole. Je-li příliš nízká, nedochází k překročení mezní hodnoty pro tvorbu spreje z roztoku na emitoru. Optimální napětí mezi emitorem a kolektorem je 20 až 55 kV pro roztoky síry a modifikované síry v propylaminu. Hodnoty platí pro depozice při hodnotách dávkování, teploty a vlhkosti dle níže uvedených příkladů. Jednotlivé kapky spreje mají velikost 1 nm až 9 μ m.

Příklad 4:

Pro přípravu povlaků, respektive částic chemicky čisté síry do a na vodivé vlákenné nosiče, bylo použito komerčně dostupné laboratorního zařízení pro elektrostatické zvlákňování, respektive sprejování 4SPIN® LABI (www.4spin.info). Chemicky čistá síra byla ve formě roztoku v propylaminu s koncentracemi 1g síry/1,5 až 10 ml rozpouštědla deponována z jehly (jako emitoru) a sprej byl směřován na statický nebo rotující nebo kontinuální kolektor. V tomto uspořádání se sprej skládal z kapek roztoku s velikostí jednotek, desítek a stovek nanometrů, respektive jednotek mikrometrů a byl elektrostatickým polem směřován na vodivé vlákenné nosiče připevněné na kolektor. Roztok byl dávkován v množství 5 až 30 μ l/min, při urychlovacím napětí 25 až 50 kV a vzdálenosti mezi emitorem a kolektorem 20 cm. Doba depozice byla 10 až 50 minut, typická vlhkost 25 až 50 $\pm$ 5 RH a teplota 25 °C. Typické zaplnění nosičů sírou (poměr hmotnosti síry k hmotnosti nosiče včetně síry) bylo ovlivněno především délkou depozice, dále pak urychlovacím napětím mezi emitorem a kolektorem, dávkováním a vzdáleností emitoru a kolektorů, též typem emitoru a kolektoru.

Příklad 5:

Pro přípravu povlaků, respektive částic chemicky a strukturně modifikované síry (s přídavkem arsenu až 5 mol. % a výše) do a na vodivé vlákenné nosiče, bylo použito komerčně dostupné laboratorního zařízení pro elektrostatické zvlákňování, respektive sprejování 4SPIN® LABI (www.4spin.info). Chemicky modifikovaná síra byla ve formě roztoku v propylaminu s koncentracemi 1g modifikované síry/1,5 až 10 ml rozpouštědla deponována z jehly (jako emitoru) a sprej byl směřován na statický nebo rotující nebo kontinuální kolektor. V tomto uspořádání se sprej skládal z kapek roztoku s velikostí jednotek, desítek a stovek nanometrů, respektive jednotek mikrometrů a byl elektrostatickým polem směřován na vodivé vlákenné nosiče připevněné na kolektor. Roztok byl dávkován v množství 5 až 30 μ l/min, při urychlovacím napětí 25 až 50 kV a se vzdáleností mezi emitorem a kolektorem 20 cm. Doba depozice byla 10 až 50 minut, typická vlhkost 25 až 50 $\pm$ 5 RH a teplota 25 °C. Typické zaplnění nosičů modifikovanou sírou (poměr hmotnosti modifikované síry k hmotnosti nosiče včetně modifikované síry) bylo ovlivněno především délkou depozice, dále pak urychlovacím napětím mezi emitorem a kolektorem, dávkováním a vzdáleností emitoru a kolektorů, též typem emitoru a kolektoru, a koncentrací roztoku.

Při depozici se tedy do emitoru přivádí roztok síry v organickém rozpouštědle, s výhodou v rozpouštědle na bázi aminu, nejlépe v propylaminu. Síra může být ve formě krystalické síry nebo ve formě modifikované síry s přídavkem 0,001 až 15 mol. % příměsí vybrané ze skupiny obsahující arsen, antimon, galium, indium, selen, fluor, chlor a jód nebo jejich soli. Zvláště výhodné mohou být chloridy, fluoridy a jodidy arsenu, antimonu, galia, india, selenu.

Příklad 6:

Pro přípravu povlaků, respektive částic chemicky a strukturně modifikované síry (s přídavkem arsenu až 5 mol. % a výše) do a na vodivé vlákenné nosiče, byla použita komerčně dostupná sprejovací pistole (Airbrush pistole AFC-101A) s hnacím plynným médiem ve formě stlačeného vzduchu. Chemicky modifikovaná síra byla ve formě roztoku v propylaminu s koncentrací 1 g modifikované síry/1,5 až 10 ml rozpouštědla deponována z trysky pistole (0,35 mm) a sprej byl směřován na rotující kolektor. V tomto uspořádání se sprej skládal z kapek roztoku s velikostí desítek a stovek nanometrů, respektive jednotek a desítek mikrometrů a byl směřován na vodivé vlákenné nosiče připevněné na kolektor. Roztok byl dávkován v množstvích 1 až 10 ml/min, vzdálenost mezi emitorem (tryskou) a kolektorem byla 20 cm. Doba depozice byla 1 až 20 minut, typická vlhkost 25 ± 5 RH a teplota 25 °C. Typické zaplnění nosičů modifikovanou sírou (poměr hmotnosti modifikované síry k hmotnosti nosiče včetně modifikované síry) bylo ovlivněno především délkou depozice, dále dávkováním hnacím plynem, vzdáleností, tvarem a přískrcením emitoru (trysky) a kolektorů, též typem emitoru (trysky) a kolektoru a koncentrací roztoku.

Při depozici tryskou, kde hnacím médiem je tlakový vzduch, je možné dosáhnout násobně vyšší efektivity, respektive výtěžnosti procesu sprejování, při optimalizaci podmínek spreje. Tento typ depozice lze v principu s výhodou kombinovat s působením elektrostatického pole, které umožňuje směřovat tok kapek spreje na kolektor, zásadně přispívá k rychlejšímu odpařování rozpouštědla, zásadně přispívá též ke zmenšování kapek spreje, což je vhodné pro deponování materiálu do porézních nosičů.

Příklad 7:

Uspořádání pro měření elektro-chemických vlastností katod tvořených kompozity PEO/PPy(CB) a síra nebo PEO/PPy(CB) a modifikovaná síra, respektive o-PAN/PPy(CB) a síra nebo modifikovaná síra, zahrnovalo přípravu měřicí cely, která sestávala z výše zmíněných kompozitních katod, separační membrány na bázi polyolefinu (polypropylen), anody ve formě vrstvy kovového lithia a elektrolytu obsahujícího LiNO_3 ve směsi rozpouštědel DME(di-metoxi-etan)/DOL-(1,3-di-oxolan) v poměru 1:1 objemově. Příprava cely se odehrávala v gloveboxu s argonovou atmosférou, s koncentrací kontaminujících látek menší než 1 ppm. Před měřením elektro-chemických vlastností byly cely zapečetěny, tj. měření probíhala bez přístupu vzduchu a vzdušné vlhkosti.

Kapacita a stabilita připravených Li-S článků obsahujících kompozitní katody PEO/PPy(CB) a síra, nebo PEO/PPy(CB) a modifikovaná síra, respektive o-PAN/PPy(CB) a síra nebo modifikovaná síra, byla testována na zařízení BASYTEC CTS. Typický článek byl měřen při konstantním zatížení C/10, kde $C = 1672 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ síry v rozsahu napětí 1,8 až 2,6 V, případně při zatížení C/10 // C/10; C/5 // C/5; C/2 // C/5; 1C // C5 v rozsahu napětí, tj. 1,4 až 2,6 V, což platilo zejména pro vyšší zatížení článku 1C a 2C, kde se již uplatňuje zvýšená polarizace na katodách. Cyklická voltametrie byla měřena v rozsahu 1,8 až 2,6 V se skenovací rychlostí 50 $\mu\text{V/s}$.

Ačkoli byla popsána řada příkladných provedení, je zřejmé, že odborník z dané oblasti snadno nalezne další možné alternativy k těmto provedením. Proto rozsah vynálezu není omezen na tato příkladná provedení, ale spíše je dán definicí přiložených patentových nároků.

Průmyslová využitelnost

Způsobem podle vynálezu se na a do strukturovaných vodivých nosičů deponují povlaky čisté síry, nebo chemicky a strukturně modifikované síry – ať již souvislé nebo nesouvislé, anebo částice – přímo, a to bez nutnosti použití prekurzorů anebo chemických, fyzikálních, tepelných, povrchových, mechanických a jiných úprav a procesů před, v průběhu a po depozici za účelem zís-

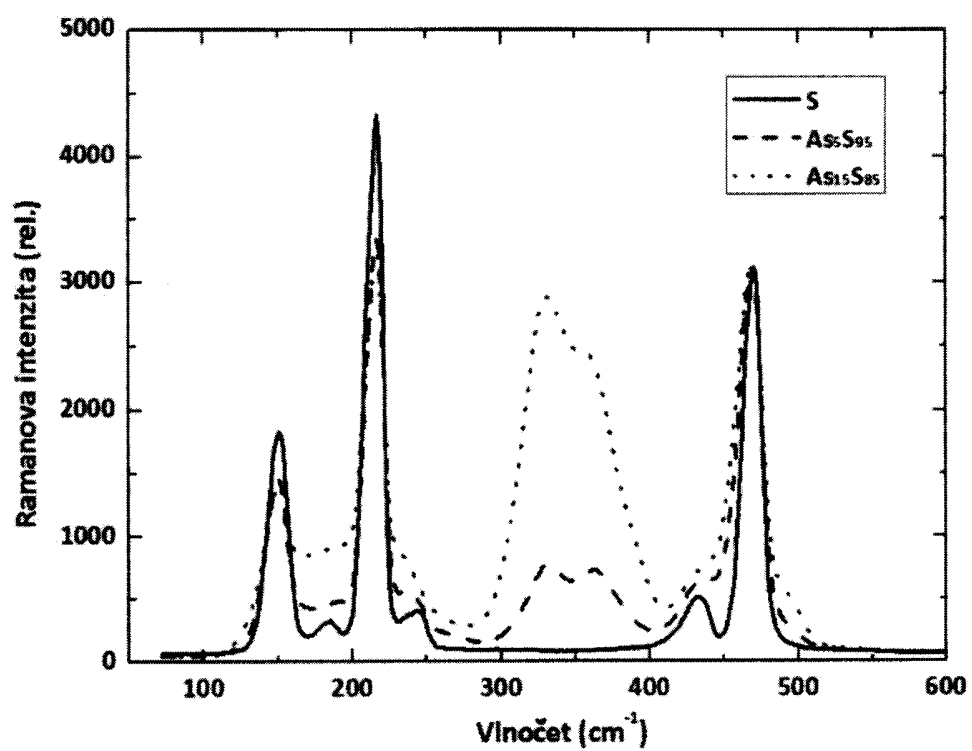
kání finálního stavu připravovaných kompozitních materiálů, přičemž síru lze modifikovat a ovlivňovat její fyzikálně-chemické vlastnosti ve fázi syntézy. Vznikají tak nové kompozitní materiály využívající vysokou vybíjecí kapacitou a energetickou hustotu síry vhodné svými elektrochemickými vlastnostmi pro využití jako aktivní katody v sekundárních bateriových článcích typu Li-S (lithium-síra) s kapalinovými, nekapalinovými, respektive s pevně látkovým i elektrolyty a možností opakovatelného nabíjení a vybíjení.

Reference:

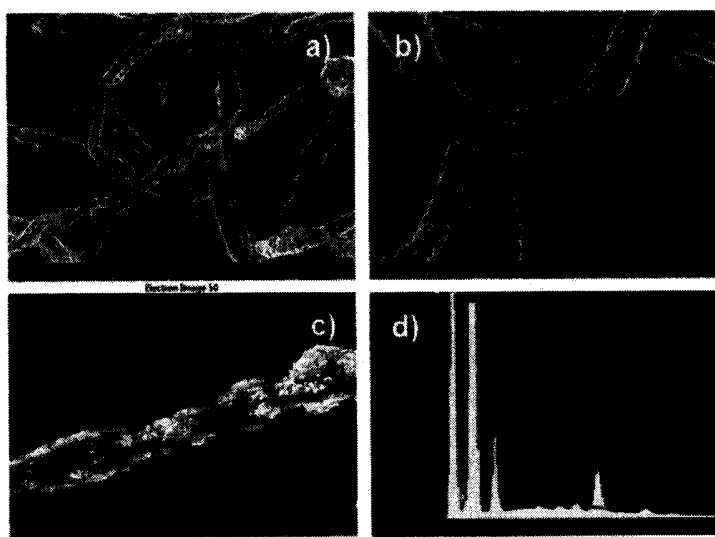
- 1) R. Silvey. „Performance characteristics of Na-S cells for low earth orbit applications“, IEEE Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium, 1990, p. 34.
- 2) Japanese Patent Application, JP2011222389 (A) – „Composite consisting of sulfur and conductive polymer“, 2011.
- 3) S. Kinoshita. K. Okuda. N. Machida, M. Naito, T. Sigematsu, All-solid-state lithium battery with sulfur/carbon composites as positive electrode materials, Solid State Ionics 256, 2014, 97.
- 4) T. Fujimori, A. Morelos-Gomez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tomanek, K. Kaneko, „Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes“, Nat. Commun. 4, 2013, 2162.
- 5) D.W. Wang, Q. Zeng., G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I. R. Gentle. G. Q. M. Lu. „Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: status and prospects“, J. Mater. Chem. A, 1, 2013, 9382.
- 6) R. Steudel, ed. Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I (Topics in current chemistry). Springer 2004, ISBN 3-540-40191-1.
- 7) K. S. Andrikopoulos, A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos, Rounding effects on doped sulfur's living polymerization: The case of As and Se, Phys. Rev. B 72. 2005, 014203.
- 8) Z. Borisova, Glassy Semiconductors, Plenum Press. New York, 1981. ISBN 0306406098.
- 9) S. Song, J. Dua, C. B. Arnold, „Influence of annealing conditions on the optical and structural properties of spin-coated As₂S₃ chalcogenide glass thin films“, Opt. Express 18(6), 2010, 5472.
- 10) US Patent Application, US 1975504 (A) – „Process and apparatus for preparing artificial threads“, 1934.
- 11) US Patent Application, US20050136253 (A) – „Rotary spinning processes for forming hydroxyl polymer-containing fibers“, 2005.
- 12) US Patent Application, US20120135448 A1 Methods and devices for the fabrication of 3d polymeric fibers“, 2012.
- 13) C. H. Park, J. Lee, Electrospayed Polymer Particles: Effect of the Solvent Properties, J. Appl. Pol. Sci. 114. 2009, 430.
- 14) S. Dorfer. M. Hagen. H. Althues. J. Tubke, S. Kaskel, J.M. Hoffmann. Chem. Commun. 48, 2012, 4097.
- 15) T. Kohoutek, T. Wagner, M. Frumar, A. Chrissanthopoulos, O. Kostadinova, S. N. Yannopoulos. J. Appl. Phys. 103(6), 063511 (2008).
- 16) S. S. Song, J. Dua, C. B. Arnold, Opt. Express 18(6), 2010, 5472.
- 17) J. Orava, T. Kohoutek, T. Wagner, Deposition techniques for chalcogenide thin films in Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications, Woodhead publishing, 2014.

PATENTOVÉ NÁROKY

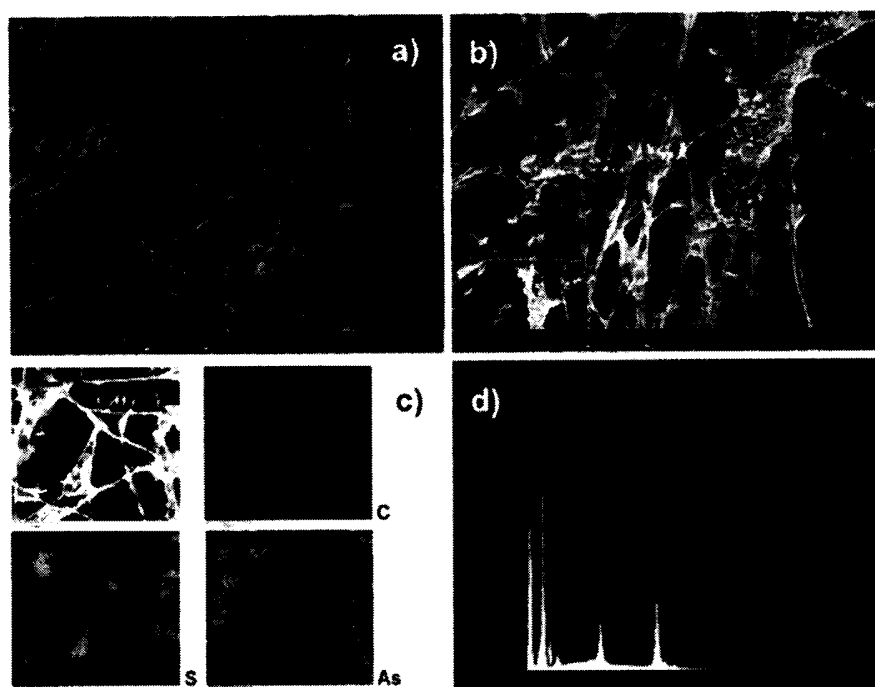
- 5 1. Způsob výroby kompozitního materiálu aktivní katody pro Li-S baterie zahrnující následující kroky:
- a) připraví se nano-, nebo mikroporézní nosič, který obsahuje vodivé sloučeniny uhlíku, které jsou vybrané ze skupiny obsahující vodivé polymery, sloučeniny grafitu, sloučeniny karbonových trubiček, sloučeniny grafénu a polymerního materiálu s obsahem vodivé formy uhlíku, a který se
- 10 uloží na kolektor,
- b) připraví se roztok síry nebo modifikované síry v organickém rozpouštědle, který se přivede do alespoň jednoho emitru,
- c) roztok síry v organickém rozpouštědle se deponuje ve formě spreje z alespoň jednoho emitru na nano-, nebo mikroporézní nosič, přičemž jednotlivé kapky spreje mají velikost 0,001 až
- 15 99 μm .
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že v kroku c) se mezi emitorem a kolektorem a/nebo nano-, nebo mikroporézním nosičem vytvoří urychlovací napětí o velikosti 5 až 70 kV pro vedení spreje ve směru na nano-, nebo mikroporézní nosič.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že v kroku c) se vytváří proud plyn-
ného hnacího média, obtékající emitor a proudící ve směru na nano-, nebo mikroporézní nosič.
4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že v kroku c) se roztok síry nebo modifikované síry v organickém rozpouštědle přivádí do výstupního ústí emitru za pomoci tlakového plynu tvořícího hnací médium.
5. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že v
25 kroku a) se nano-, nebo mikroporézní nosič uloží na kolektor uzpůsobený buď pro statický, nebo dynamický provoz a roztok síry se pak v kroku c) deponuje v režimu statickém, rotačním, semi-kontinuálním nebo kontinuálním.
6. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že v kroku b) se připraví roztok síry v organickém rozpouštědle na bázi aminu.
- 30 7. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že v kroku b) se připraví roztok síry v propylaminu s koncentrací 1 g síry na 1 až 20 ml, lépe 1,5 až 10 ml, nejlépe 1,5 až 6 ml propylaminu.
8. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že síra je ve formě čisté krystalické síry nebo ve formě modifikované síry s přídavkem 0,001 až 15 mol.
35 % příměsí vybrané ze skupiny obsahující arsen, antimon, galium, indium, selen, fluor, chlor a jód nebo jejich soli.
9. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že nano-, nebo mikroporézní vodivý nosič má šířku nebo průměr pórů 5 nm až 100 μm .
- 40 10. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že vodivé sloučeniny uhlíku jsou vybrány ze skupiny, která zahrnuje vodivé polymery, sloučeniny grafitu, sloučeniny karbonových trubiček a sloučeniny grafénu.
11. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že nano-, nebo mikroporézní vodivý nosič se připraví elektrostatickým zvlákňováním, při kterém se
45 vytvoří vrstva vodivých vláken, která mají průměr 1 nm až 99 μm .



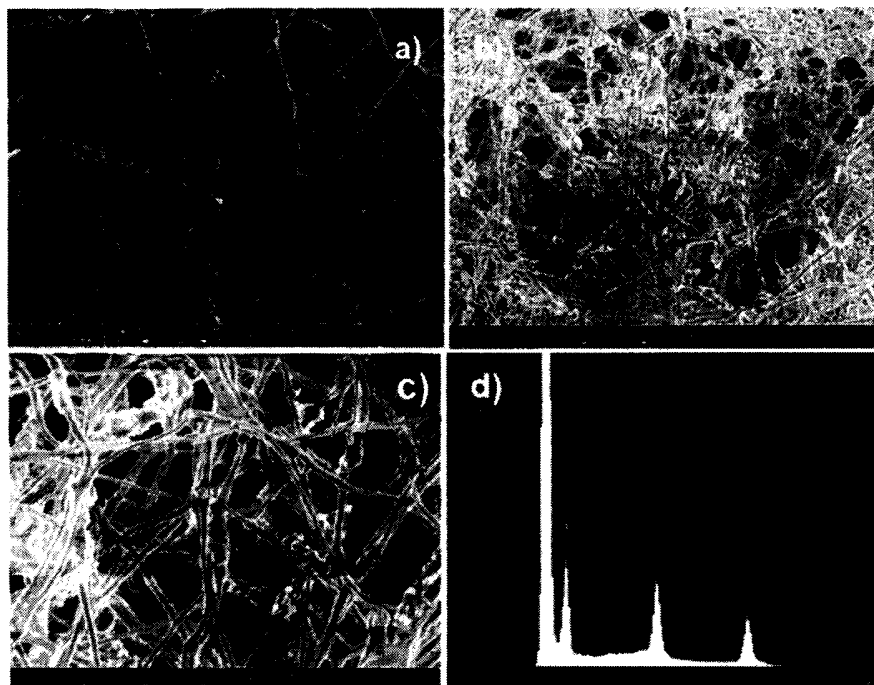
Obr. 1



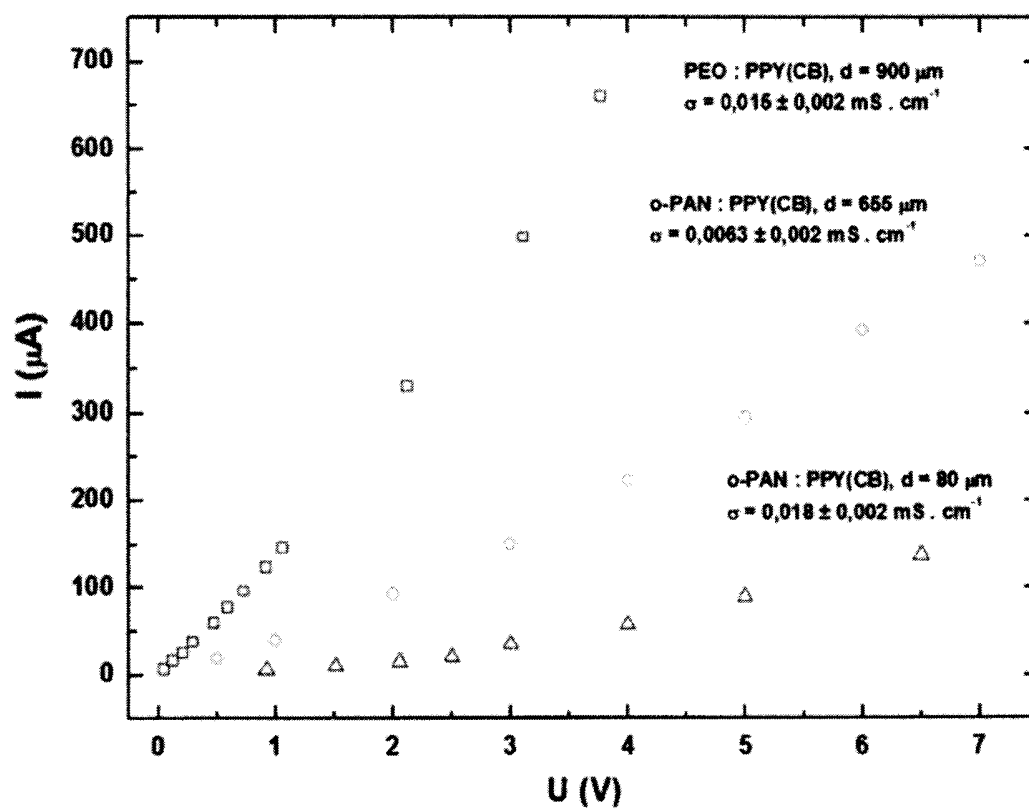
Obr. 2



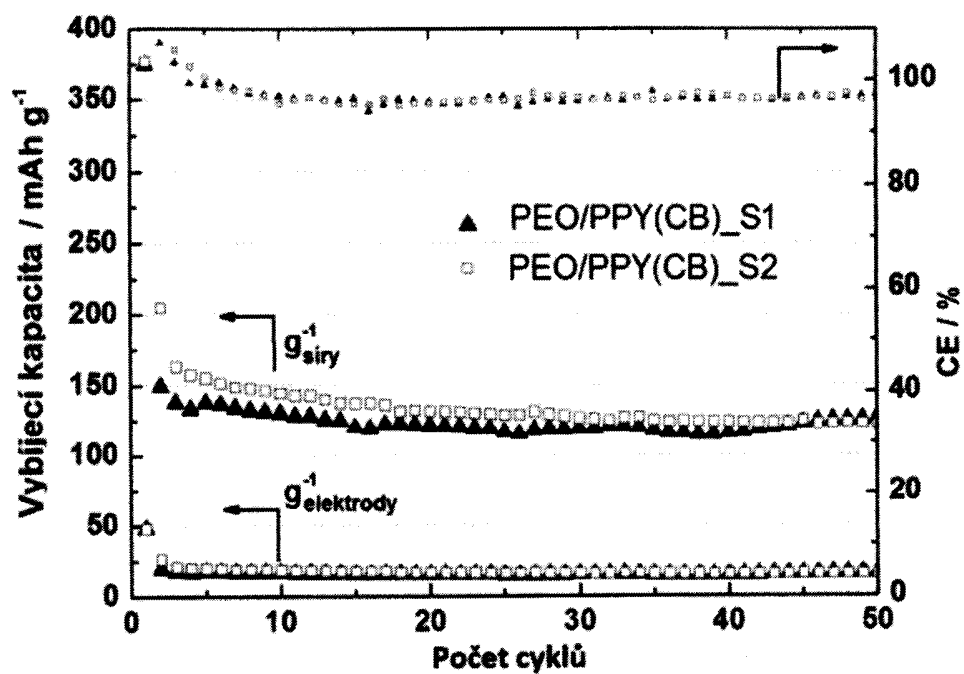
Obr. 3



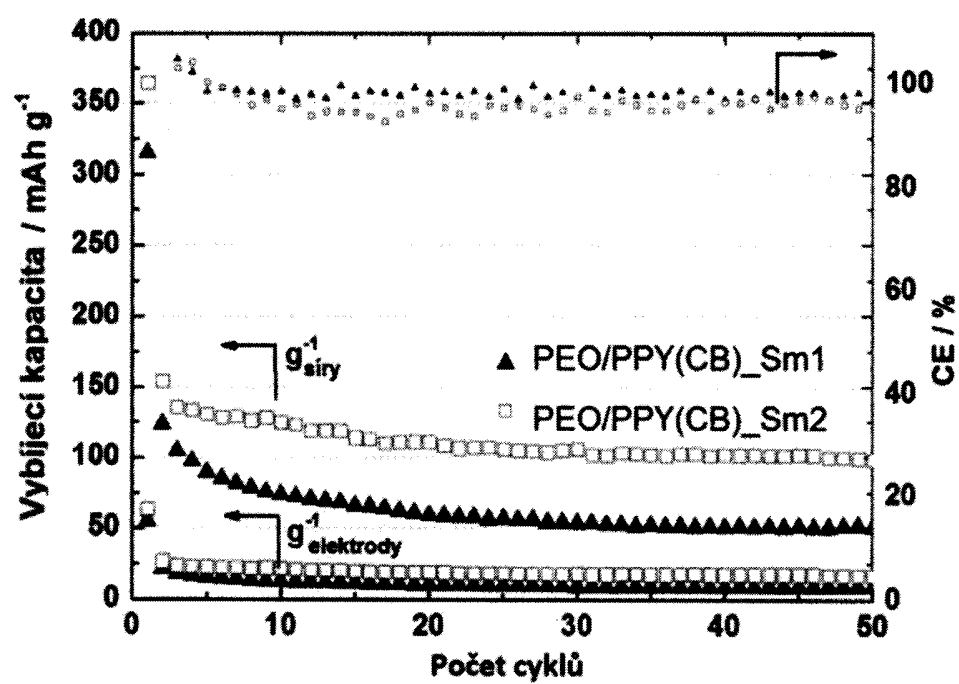
Obr. 4



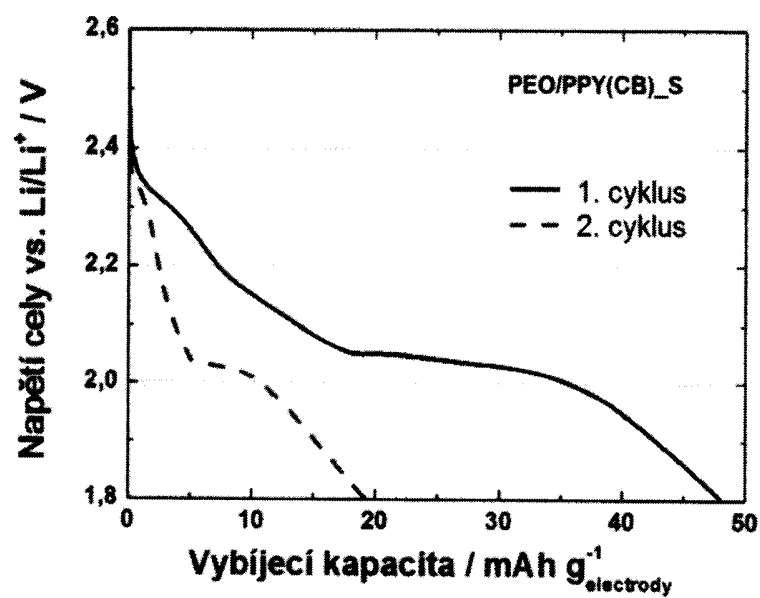
Obr. 5



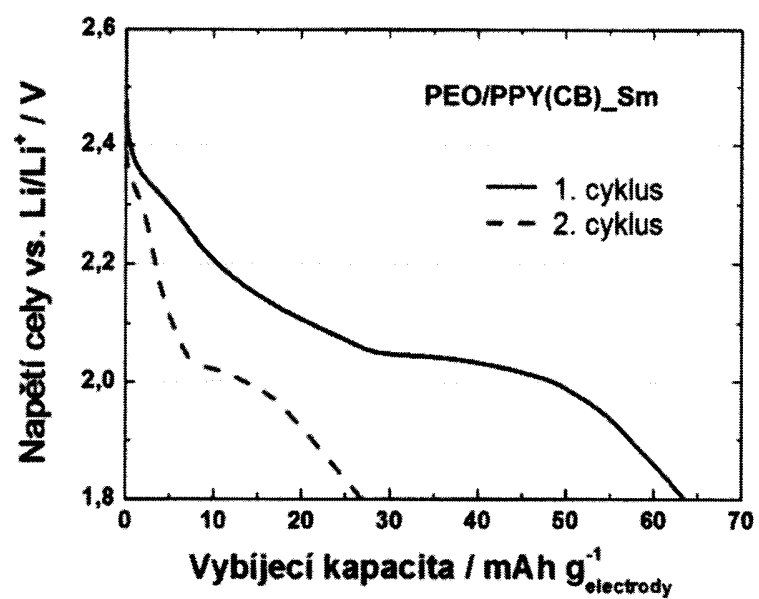
Obr. 6(a)



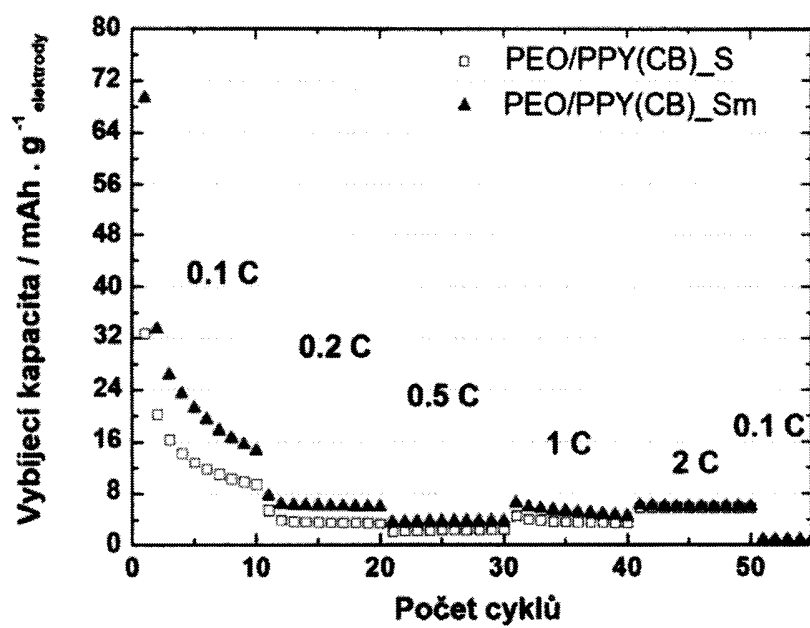
Obr. 6(b)



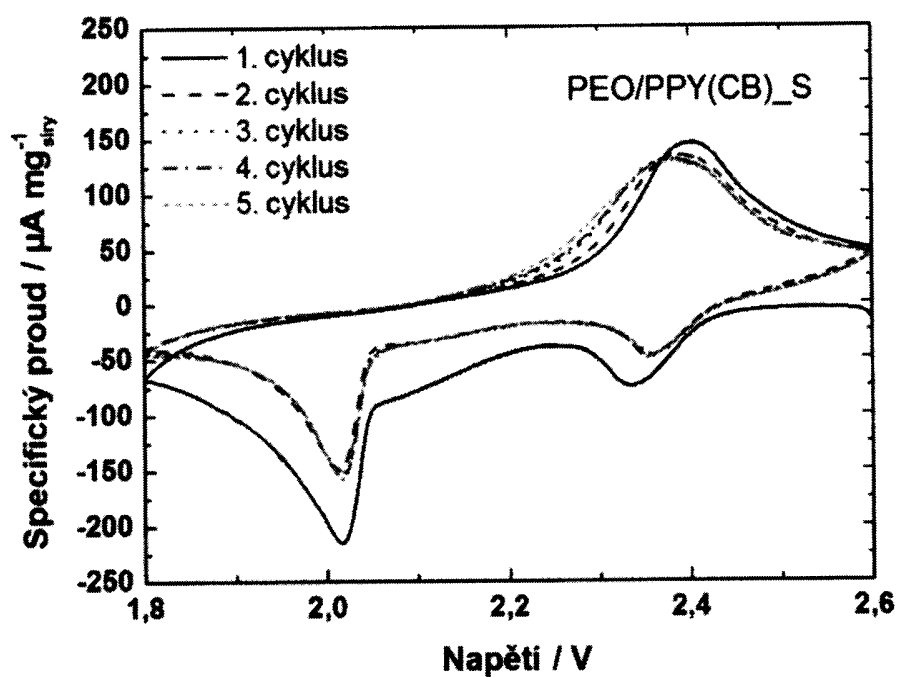
Obr. 7(a)



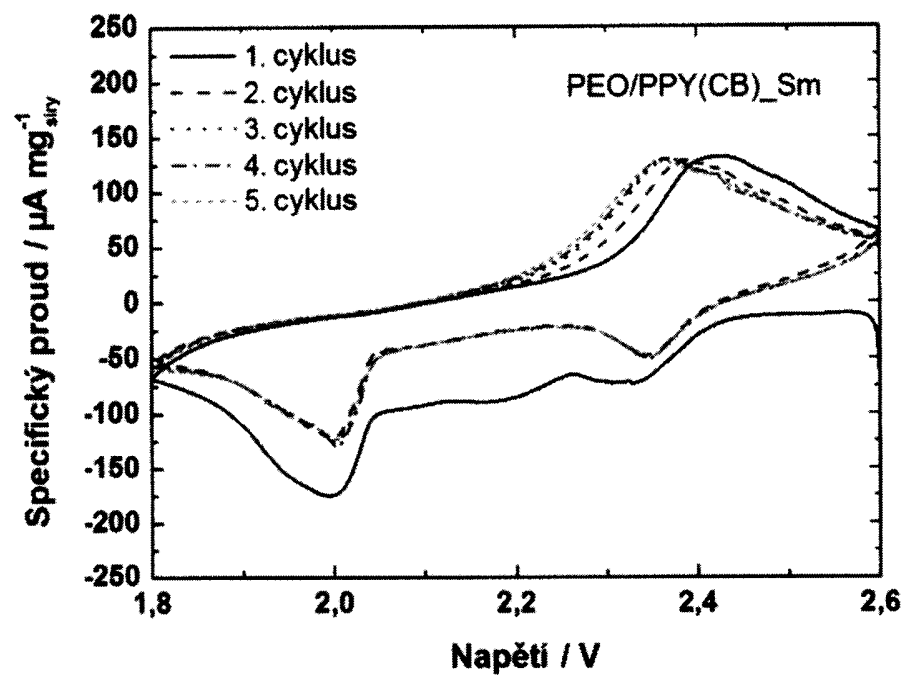
Obr. 7 (b)



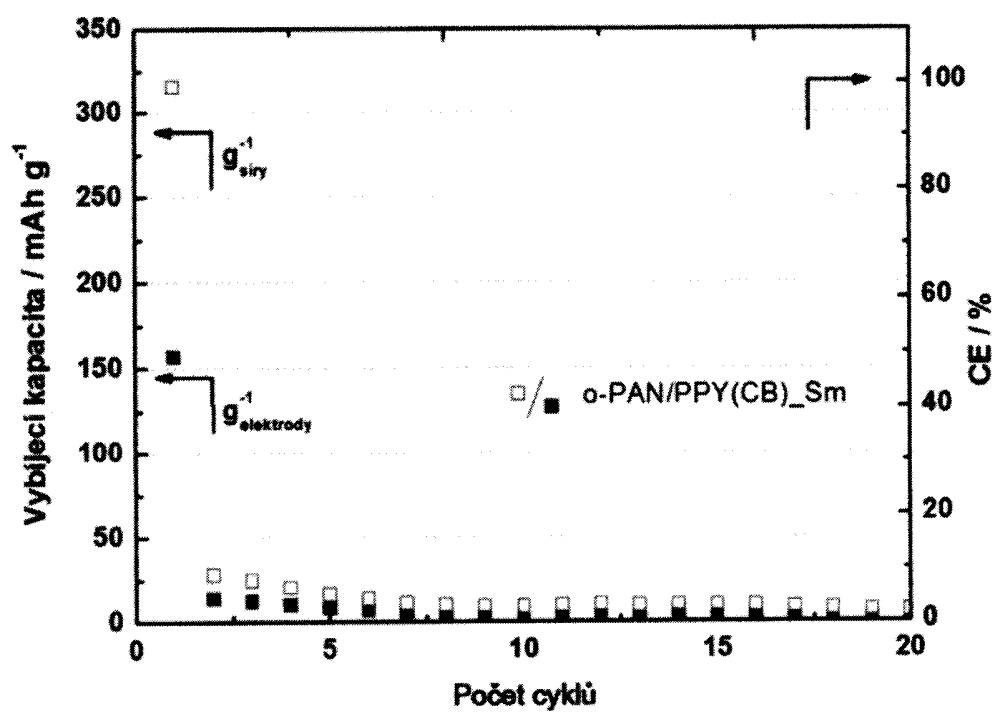
Obr. 8



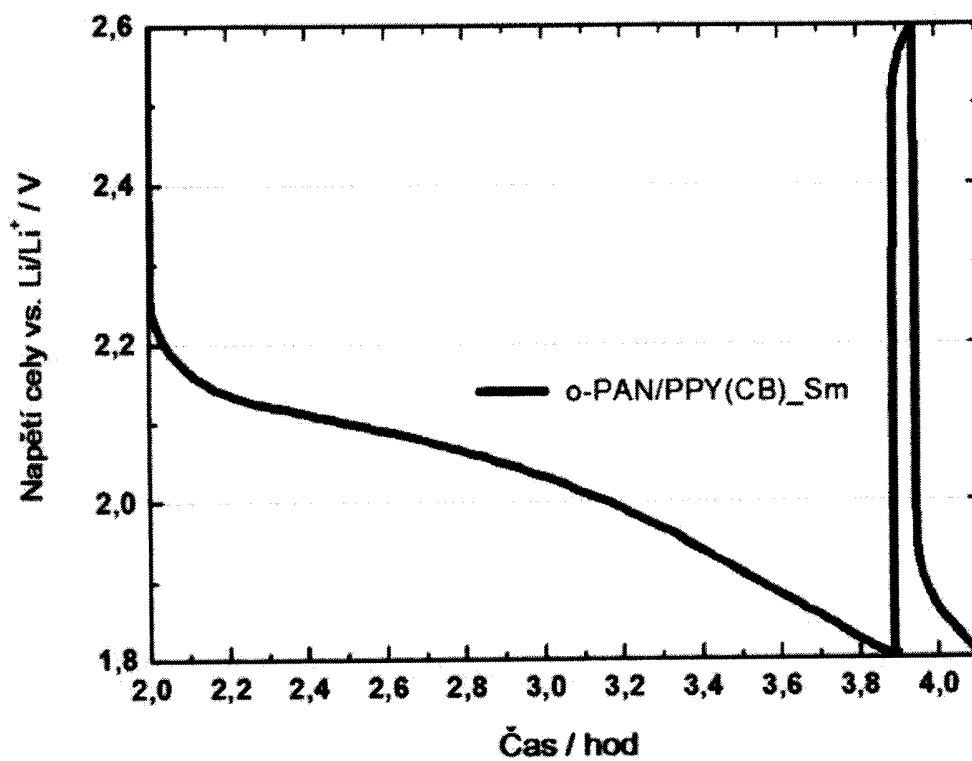
Obr. 9(a)



Obr. 9(b)



Obr. 10



Obr. 11

Konec dokumentu
