

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2016-646

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.10.2016**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.08.2018**
(Věstník č. 33/2018)

(71) Přihlašovatel:
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 přihlášky vynálezu:
**Způsob výroby kompozitního materiálu
aktivní katody Li-S baterií**

(57) Anotace:
Způsob výroby kompozitního materiálu aktivní
katody pro Li-S baterií zahrnuje kroky přípravy
nano- nebo mikroporézní nosiče, který obsahuje
vodivé sloučeniny uhlíku, a uloží se na kolektor, a
dále krok přípravy taveniny síry s obsahem alespoň
95 hmotn. % síry, která se s teplotou nad bodem
tání síry přivede do alespoň jedné trysky.

CZ 2016 - 646 A3

~~THK~~

21.05.18

- 1 -

~~V2046-64~~

Způsob výroby kompozitního materiálu aktivní katody Li-S baterií

V 646 - 2016

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby kompozitního materiálu aktivní katody, zejména pro Li-S baterie, při kterém se provádí přímá depozice síry na a do nosičů – zvláště nanostrukturovaných a mikrostrukturovaných elektricky vodivých materiálů – metodou sprejování nebo extruze taveniny síry. Kompozitní materiál vyrobený způsobem podle vynálezu je využitelný zejména jako aktivní katoda pro Li-S bateriové články s opakovatelným nabíjením a vybíjením.

Dosavadní stav techniky

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.

V současných lithiových bateriových člancích (Li-ion CITACE1, 2), se jako pozitivní elektrody uplatňují nejčastěji LiCoO_2 , $\text{Li-Mn}_2\text{O}_4$, jako negativní elektrody se pak používají uhlík, respektive kovové lithium. Zatímco uhlík a kovové lithium mají teoretické hodnoty kapacit 370 mAh / g, respektive 3830 mAh / g, v případě pozitivních elektrod (LiCoO_2 , $\text{Li-Mn}_2\text{O}_4$) se tyto hodnoty pohybují znatelně níže, tj. na úrovni 110 ± 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. Výhodou Li-ion bateriových článků je především schopnost dosahovat vysokých objemových kapacit (volumetric energy density) až 676 Wh / l, hmotnostních kapacit (gravimetric energy density) až 234 Wh / kg a vysoké stability při cyklování, tj. značně nad 400 ± 1200 cyklů (CITACE3) a to při nominálním napětí na člancích typicky $3,2 \pm 3,8$ V.

Síra je středem pozornosti bateriového výzkumu a vývoje jako materiál pro pozitivní elektrody v bateriových člancích nastupující generace (Li-S), a to díky vysoké teoretické kapacitě síry 1672 mAh / g a také vysoké teoretické energetické hustotě 2600 Wh / g (CITACE4). Dalšími výhodami síry je její dobrá dostupnost, díky tomu i nízká cena. Významným faktorem je též nízká toxicita síry a vyšší bezpečnost Li-S baterií oproti Li-ion bateriím s ohledem na jejich prudkou reakci (hoření až explozi) s kyslíkem při poškození,

např. proražení. Výkonové parametry aktuálních Li-S bateriových článků ukazují na vysokou míru konkurenceschopnosti vůči Li-ion bateriím především do budoucna. Aktuálně Li-S články dosahují objemových kapacit (volumetric energy density) na úrovni 320 Wh / l, respektive hmotnostních kapacit (gravimetric energy density) 350 Wh / kg, kde již Li-S baterie překonávají Li-ion baterie (CITACE5) a to při nominálním napětí na článcích typicky $2,1 \pm 0,2$ V.

Jistou nevýhodou naproti tomu je, že síra sama o sobě jako katoda má nízkou reaktivitu a je málo elektricky vodivá pro potřeby aktivních katodových materiálů lithiových baterií. Proto se používají různé způsoby tvorby kompozitů za účelem zvýšení vodivosti. Přistupuje se tedy k přípravě kompozitních katod, kde síra je součástí takového kompozitu společně s dalšími materiály, nejčastěji vodivými sloučeninami uhlíku, respektive dalšími funkčními přísadami. Další nevýhodou Li-S bateriových článků je tvorba meziproduktů vícestupňové bateriové reakce $S \rightarrow Li_2S$ (CITACE6).

V současné době jsou použitelné způsoby výroby aktivních katod v Li-S bateriových článcích principiálně (nikoli však výlučně) následující:

- 1) Metoda lití břechky s obsahem síry a částic vodivých sloučenin uhlíku (vodivé sloučeniny uhlíku jsou především grafit, označovaný často jako "carbon black", dále pak aditiva ve formě karbonových nanotubic, grafenu, derivátů fluorenu apod., "slurry"
 - a) varianta s rozpouštědlem a disperzí síry a částic grafitu v roztoku (CITACE7)
 - b) varianta „suché“ břechky, kdy směs obsahuje částice síry, plastifikátor a uhlíkové částice, respektive mikro a nanovlákná, jedná se o způsob bez rozpouštědla. (CITACE8)
- 2) Metoda impregnace vodivého strukturovaného uhlíkového nosiče sírou z roztoku, "bath / impregnation"
 - a) varianta s impregnací nano / mikrovláknových uhlíkových textilií (pletenin) pomocí namáčení v disperzi síry v roztoku. (CITACE9)
 - b) varianta s impregnací nano / mikrovláknových uhlíkových textilií (pletenin) pomocí spreje částic síry z roztoku. (CITACE10)
- 3) Metoda infiltrace vodivého strukturovaného uhlíkového nosiče sírou z taveniny, "melt infiltration"
 - a) varianta s infiltrací nano / mikrostrukturovaných uhlíkových bloků nebo textilií pomocí taveniny síry sublimací, tj. varianta bez použití roztoků. (CITACE11)

Kromě výše zmíněných metod existuje řada dalších postupů, jejichž použití pro výrobu kompozitních katod pro Li-S bateriové články je perspektivní nebo pro účely průmyslového uplatnění zatím spíše minoritní. Mezi tyto způsoby mj. patří: tvorba core-shell částic uhlík / síra, kde síra tvoří povlak uhlíkových mikro, nebo nano / mikročástic; dále použití karbonových nanotrubic, sloučenin grafénu, nebo derivátů fluorenu jako substituce za grafitický uhlík; dále metody tvorby kompozitů na bázi nano / mikrovláken metodami zvláknování z taveniny (laser-spinning, forced spinning), apod.

Obecným cílem postupů používaných pro výrobu aktivních katodových materiálů Li-S baterií je tedy zvýšit vodivost síry především přidavkem vodivých sloučenin uhlíku, a to při vysokém procentním zastoupení síry, která se účastní vlastní bateriové reakce. V praxi se dosahuje procentního zastoupení síry vůči celkové hmotnosti katody typicky v rozmezí, 25 až 70 %, respektive i výše pro některé typy kompozitů. Hodnoty plošné hmotnosti síry v kompozitních katodách pro Li-S baterie jsou nejčastěji $1 \text{ až } 10 \text{ mg} / \text{cm}^2$. S rostoucím aktivním povrchem katodových materiálů pak roste efektivita a rychlost chemických bateriových reakcí a efektivita a rychlost přenosu nositelů proudu. Jako nosičů v katodách Li-S baterií se proto s výhodou dají použít materiály na bázi uhlíkových sloučenin s vysokým specifickým povrchem, tj. nad $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$.

Úkolem vynálezu je nalézt takový způsob výroby kompozitního materiálu pro aktivní katody Li-S baterií, zvláště ve formě porézního vodivého nosiče / vrstvy (též vlákenné) s vrstvou, povlakem (nebo částicemi) síry, který byl dosažen přímým postupem, tj. bez nutnosti použít prekurzory, jejichž reakcí vzniká například 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 síry materiálem jiným a naopak, případně bez nutnosti použití následných procesů za účelem odstranění zbytkových rozpouštědel, strukturních templátů např. sintrováním nebo výpalem, případně zcela bez nutnosti použít rozpouštědel, a vedl k dosažení finálních kompozitních katod s požadovaným složením, strukturou, morfologií, mechanickými, elektro-chemickými a dalšími fyzikálně-chemickými vlastnostmi.

Podstata vynálezu

Výše uvedený úkol je vyřešen způsobem výroby kompozitního materiálu založeným na depozici síry na a do vhodného nosiče zahrnujícím následující kroky:

21.05.18

- a) použije se nebo se připraví nano- nebo mikroporézní elektricky vodivý nosič na bázi vodivých sloučenin uhlíku, případně dalších vodivých aditiv, např. organických nebo anorganických sloučenin, který se uloží na kolektor (statický, nebo rotující, nebo posuvný diskontinuální nebo kontinuální pás),
- b) připraví se tavenina síry, která se při teplotách nad ^{teplotou} ~~bod~~ tání síry přivede do trysky,
- c) tavenina síry se sprejuje nebo extruduje z trysky ve formě vrstvy (depozitu) na a do nano- nebo mikroporézního nosiče a dojde v něm a na něm k vytvoření vrstvy (depozitu) síry, přičemž jednotlivé kapky taveniny síry ve spreji mají velikost typicky 0,001 až 99 μm .

V případě extruze se nanáší obvykle nikoli však výlučně kontinuální vrstva, případně parciální vrstva případně kapky taveniny síry.

S výhodou se vrstva (depozit) síry připravený v kroku c) následně zahřeje při kontinuálním (též diskontinuálním) procesu výroby nad ^{teplotu} ~~bod~~ tání síry, přičemž při tomto procesu přetavení vrstvy síry dojde k impregnaci celého nosiče sírou, tj. ke vzniku homogenního povlaku síry na povrchu a v objemu nosiče a ke vzniku finálního kompozitního materiálu s vhodnými materiálovými vlastnostmi pro použití jako katod pro Li-S sekundární bateriové články.

Tryskou se rozumí součást zařízení, na jejímž výstupním ústí se formuje při dosažení mezních hodnot tlaku taveniny síry sprej, respektive při nižších než mezních hodnotách tlaku taveniny dochází k extruzi (vytlačování) taveniny síry tryskou ve formě vrstvy, parciální vrstvy nebo kapek taveniny. Hnacími silami (ústrojími) pro vytváření tlaku taveniny síry jsou obvykle systémy pneumatické (s využitím tlakového hnacího plynu), nebo elektrické (čerpadlo), nebo elektro-mechanické (píst), nebo mechanické (píst), nebo jejich kombinace. V případně sprejování taveniny síry též může přispívat působení přídavného hnacího plynu proudícího kolem trysky.

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

V kroku b) se připraví tavenina síry zahřátím síry nad ^{teplotu} ~~bod~~ tání síry (CITACE12), tj. obvykle nad 120 °C. V provedení výhodném pro sprej taveniny síry se hodnoty teploty taveniny pohybují obvykle v rozmezí 120 ^{až} 159,6 °C. V provedení výhodném pro extruzi síry se hodnoty teploty taveniny pohybují obvykle v rozmezí 159,6 ^{až} 230 °C, kdy dochází ke

zvýšení viskozity taveniny síry vlivem částečné polymerizace jejích strukturních jednotek. Kinetiku tohoto děje ukazuje Obr. 1.

V kroku c) lze využít pro vznik vrstvy (depozitu) síry na nosič dvou různých způsobů, tj. například způsobu (i), kdy se tavenina síry působením tlaku hnacího média nebo ústrojí přímo sprejuje z trysky na nosič, respektive způsobu (ii), kdy se tavenina síry působením tlaku hnacího média nebo ústrojí extruduje (vytlačuje) z trysky na nosič ve formě unášené vrstvy. Hnacím médiem se míní stlačený plyn u pneumatických hnacích ústrojí a dále působení tlaku dosaženého elektrickým, nebo elektro-mechanickým nebo mechanickým hnacím ústrojím, případně jiným hnacím ústrojím.

Uvedenými postupy, nebo jejich kombinací lze s výhodou dosáhnout parametrů vhodných pro dosažení spreje z taveniny síry, respektive pro extruzi z taveniny síry. Oba způsoby výroby zde uvedené jsou si blízké technickým řešením při provedení a využívají řadu společných technologických kroků a prvků zařízení, např. přípravu taveniny síry, její dávkování a dopravu k trysce, používají trysku (optimalizované konstrukce pro každý způsob výroby), využívají tlak (specifických hodnot pro sprej a pro extruzi) hnacího média (ústrojí) pro dosažení podmínek spreje nebo extruze taveniny, atd. Jak metoda spreje, tak metoda extruze síry z taveniny – pro vytváření vrstev síry na nosiči – umožňuje dosažení potřebné výtěžnosti, efektivity při procesu depozice vrstev síry, možnosti ovlivnění a řízení parametrů depozice vrstev síry pro využití těchto metod pro výrobu zmíněných kompozitních materiálů (kátod) v průmyslovém měřítku.

Tavenina síry vzniká roztavením krystalické síry nebo jiné formy chemicky čisté síry, nebo síry s obsahem chemických příměsí do 5 ^{o.tn.} hm% i výše, optimálně však do 0,5 ^{o.tn.} hm%. Chemickými příměsemi se rozumí následující chemické prvky: Fe, Al, C, Ge, Sb, As, Cl, F, I, Se, Mo, W, Ti, Ta, Nb, a další. Lze je též považovat za nečistoty, tj. zbytky po rafinaci síry. Některé příměsi mohou ale přispívat ke strukturní stabilizaci síry.

Tavenina síry se v kroku b) přivede do trysky, která může nabývat různých konstrukčních uspořádání optimalizovaných pro sprej síry z taveniny, respektive pro extruzi síry z taveniny, a to za účelem dosažení vrstvy síry na nosiči, jejímž přetavením dochází ke zlepšení impregnace nosiče požadovaného složení, tvaru, velikosti, morfologie a fyzikálně-chemických vlastností. Krok přetavení vrstvy síry není nezbytně nutný.

Pro impregnaci nosiče sírou lze s výhodou využít topnou desku umístěnou za nosič nebo infračervený zářič. Zahřátí vrstvy (depozitu) síry za účelem jejího přetavení a vytvoření homogenního povlaku síry na povrchu a v objemu nosiče tedy vede ke vzniku materiálově

homogenní kompozitní katody pro Li-S baterie. Mezi kroky depozice vrstvy a jejím případným přetavením je časová prodleva odpovídající rychlosti posuvu nosiče, tj. rychlosti depozice vrstvy síry. Obvyklá homogenizační teplota dosahuje 150 °C. Ve statickém uspořádání se doba nutná k impregnaci nanesené vrstvy síry do nosiče pohybuje v řádu jednotek sekund (2 až 10 sekund) např. pro případ vzniku kompozitu s 50 hm^ol% síry. V režimu kontinuálním, je doba nutná k impregnaci takového depozitu delší – vlivem ochlazování nosiče při posuvu – a pohybuje se v řádu desítek sekund a mění se s rychlostí depozice vrstev síry a jejich tloušťkou. Tomu musí odpovídat délka úseku ohřevu na výrobní lince. Dobu působení ohřevu lze zkracovat zvýšením výkonu topného systému a zaručit tak, že doba nutná z impregnaci nosiče vrstvou síry zůstane v časovém intervalu vhodném pro kontinuální výrobu takového kompozitního materiálu.

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 organické polymery, sloučeniny grafitu, sloučeniny karbonových trubiček, fluorenu a sloučeniny grafenu. Nano- nebo mikroporézní vodivý nosič má s výhodou formu pásu, respektive tkané nebo netkané textilie nebo pleteniny.

Ve výhodném provedení nano- nebo mikroporézní nosič obsahuje nano- nebo mikrovláknennou textilií s póry o velikosti 5 nm až 100 μm, zejména textilií z uhlíkových vláken s obsahem alespoň 99 hm^ol% uhlíku..

Rovněž je výhodné, když jsou vodivé sloučeniny uhlíku nano- nebo mikroporézního nosiče vybrány ze skupiny obsahující vodivé organické polymery, uhlíková vlákna s obsahem alespoň 99 hm^ol% uhlíku, sloučeniny grafitu, sloučeniny karbonových trubiček, fluorenu a sloučeniny grafenu a jejich kombinace.

V případě materiálů vhodných pro katody Li-S baterií, bylo tedy zjištěno, že velmi dobré funkční vlastnosti vykazují nano- nebo mikroporézní materiály se souvislým nebo nesusvislým povlakem síry, uvnitř nebo na povrchu nano- nebo mikroporézního nosiče. Vysoký aktivní povrch nosičů elektrod je důležitým parametrem, který předpokládá jako výhodné použití strukturovaných materiálů (nosičů) pro účely výroby aktivních katodových materiálů. Například v případě konvenčního použití práškové síry jako aktivního katodového materiálu ve směsi s vodivým grafitickým 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.

Nevýhodou a nezbytným krokem přípravy at' již kompaktních nebo strukturovaných vrstev anorganických materiálů – včetně sloučenin síry – různými metodami z roztoků (např. spin-coating, bath, dip-coating, spray-coating, doctor-blade nebo screen-printing, ink-printing, atd.) je nutnost použití rozpouštědel samotných s nutností nakládat s rozpouštědly (a chemickými činidly), realizovat vlastní proces rozpouštění a následně po depozici realizovat procesy, které mají za cíl odstranit z vrstev deponovaných materiálů zbytková rozpouštědla (CITACE13), např. zahříváním, tepelným rozkladem, nebo jinými procesy (UV-světlem, plasmaticky, chemickou reakcí), respektive nutností sušení gelu, sintrování materiálů 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 síry na nosič by znamenala zásadní pokrok v oblasti přípravy kompozitních katodových materiálů na bázi sloučenin síry.

Z pohledu výše popsaných postupů s řadou omezení jak technologických, tak z pohledu stability materiálů se vynález zejména, nikoli však výlučně zaměřuje na přípravu vrstev síry na a v nosičích, respektive vytváření povlaků síry nebo částic síry metodou sprejování, respektive extruze síry z taveniny přímo do a na vodivé strukturované nosiče s vysokým specifickým povrchem, tj. nano- a mikroporézní (nano- a mikrovláknenné) vrstvy vodivých sloučenin uhlíku.

Kromě síry ve stavu krystalickém – strukturně odpovídajícím procesu přípravy – je jako vhodná, respektive stabilní (pro bateriové aplikace) forma síry považována síra ve stavu polymerním (CITACE14), respektive amorfně-polymerním případně též amorfním (CITACE15). 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. Polymerní síry lze také dosáhnout v tavenině při teplotách nad 159,6 °C (CITACE 7), přičemž s postupnou polymerizací strukturních jednotek síry dochází ke změnám (růstu) hodnot viskozity v tavenině síry, čehož lze využít pro cílené ovlivnění (řízení) podmínek depozice vrstev sprejem, respektive extruzí taveniny síry z trysky.

V případě použití síry ve formě povlaků nebo částic nanesených na vodivé nano- a mikroporezní (též vláknenné) nosiče se předpokládá, že díky použití elektrody s třídimensionální vnitřní 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 s elektrolytem, respektive díky efektivnějšímu přenosu nositelů proudu.

Pro impregnaci nano- a mikroporézních (též vláknových) uhlíkových nosičů byla dříve též použita metoda elektrostatického nebo pneumatického sprejování síry z roztoků v organických aminech (CITACE10). Zmíněné depoziční metody, tj. sprej síry z roztoků aminů, kde na trysce se formují kapky roztoku síry a působením elektrostatického pole nebo účinkem tlaku dosaženého pneumatickým ústrojím a tlakem hnacího plynu jsou rozprášeny na nosič formou spreje tvořeného kapkami s průměrem v řádu jednotek, desítek, stovek nanometrů případně i mikrometrů (dle podmínek depozice a použitého materiálu), se ukázaly jako výhodné pro deponování síry obsažené v roztoku do a na povrch nano- a mikroporézních polymerních a uhlíkových nosičů a principiálně jsou nejbližší způsobu dle tohoto vynálezu, tj. spreji (extruzi) síry z taveniny. Společnými prvky obou způsobů mohou být – hlavně v režimu spreje – tvorba kapek spreje na ústí trysky, použití hnacího ústrojí pro přivedení kapaliny (ať již roztoku nebo taveniny) k trysce, konstrukční uspořádání depozice, tj. s použitím trysky a kolektoru s nosičem, atd. Rozdíl je v použití, respektive nutnosti použití rozpouštědla. Sprej (extruze) z taveniny použití rozpouštědel nevyžaduje, čímž z procesu výroby kompozitních katod pro Li-S baterie odpadá řada technologických kroků, např. nutnost nakládat s rozpouštědly jako chemikáliemi, nutnost vlastního rozpouštění síry v rozpouštědle, respektive nutnost zařadit do výroby technologické kroky, při kterých dochází buď k samovolnému nebo nucenému (např. zahřívání nebo jiným procesem) odstraňování rozpouštědla z vrstvy síry (depozitu) na a v nosiči. Použití spreje (extruze) síry z taveniny tryskou je tak přímočarý a jednoduchý způsob výroby, přičemž materiálově vyžaduje pouze použití vlastní síry (chemicky čisté, respektive s příměsemi) bez úprav a vlastního materiálu nosiče. Podobně jako metody spreje z roztoku disponuje výhodou, že není třeba k dosažení finálního kompozitního materiálu katod používat prekursorů nebo strukturní templáty, post-procesní substituce materiálů, nebo procesy typu tepelného rozkladu, sintrování pro vznik finálního kompozitu atd.

Použití sprejování nebo extruze taveniny síry tryskou do nano- a mikroporézních materiálů obecně, respektive pro přípravu aktivních katodových materiálů pro bateriové články Li-S na bázi vodivých nanovláknových nebo mikrovláknových vrstev s vrstvou, povlakem nebo částicemi síry, je unikátní metodou vedoucí k unikátním funkčním kompozitním materiálům.

Metodou sprejování nebo extruze taveniny síry jsou dle vynálezu vytvořeny vrstvy (depozity) nebo povlaky vláken (vlákenných vrstev) – ať již souvislé nebo nesouvislé - anebo nanoseny částice (agregáty) chemicky čisté síry (nebo případně síry s příměsemi prvků, viz výše), na a do nano- a mikroporézních vodivých nosičů, též nano- a mikrovláknenných vrstev sloučenin uhlíku (nebo organických polymerů). Výsledkem těchto procesů výroby jsou nové kompozitní materiály, tj. síra ve formě vrstev (depozitů), povlaků nebo částic deponovaná na povrch nebo do objemu vodivého vláknenného nosiče - vláknenné vrstvy sloučenin uhlíku, respektive vodivých vláknenných vrstev vodivých polymerů, přičemž tento proces lze se stejným účinkem použít i pro síru chemicky nebo strukturně modifikovanou, které jsou využitelné jako aktivní katodové materiály pro sekundární nabíjecí / vybíjecí bateriové články typu lithium-síra (Li-S), využívajících vysokou elektrickou kapacitu a energetickou hustotu síry jako materiálu katody, tj. pro katodové reakce bateriového článku (CITACE16).

Nano- a mikroporézní vrstvy nosičů na bázi vodivých sloučenin uhlíku, tj. grafitických uhlíkových vláken (případně vodivých polymerů) jsou zde reprezentovány použitím mikrovláknenných uhlíkových textilií, respektive mikrovláknenných uhlíkových textilií upravených přidavkem vysoce elektricky vodivých aditiv, například sloučenin grafenu. Vysoce vodivými aditivy v tomto smyslu mohou být variantně mikročástice grafitu (carbon black), uhlíkové nanotrubičky (CNT), sloučeniny fluorenu, částice některých vodivých uhlíkatých polymerů, ve formě fyzikálně nebo chemicky vázané na mikrovláknna nosiče. Tyto vláknenné nosiče a aditiva reprezentují pro případ tohoto vynálezu zástupce vodivých nano-, submikro- a mikroporézních materiálů vhodných jako nosiče (obecně komponenty) kompozitních katod Li-S baterií. Obrázek 2 pak dokumentuje elektrickou vodivost použitých nosičů. Obrázek 3 ukazuje Ramanovské (vibrační) pásy odpovídající strukturním jednotkám materiálu nosiče, respektive kompozitní katody dosažené sprejem síry z taveniny na takový nosič.

Vynález, tedy způsob výroby nového kompozitního materiálu, respektive materiály a jejich vlastnosti po depozici vrstev (depozitů) síry (Obr. 4), povlaků nebo částic síry na povrchu a do objemu nano- a mikroporézních (vlákenných) nosičů metodou sprejování nebo extruze z taveniny síry, je dokumentován dvěma řadami experimentů, tj. přípravou kompozitních materiálů sprejem a extruzí taveniny síry tryskou. Vnitřní morfologie nosičů, respektive upravených nosičů (impregnace grafénem) a kompozitních katod je dokumentována pomocí snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu na Obr. 5. Obrázek

6 pak ukazuje výsledky analýzy mapování prvků napříč nosičem a kompozitními materiály katod, tj. dokumentuje přítomnost a rozložení síry v kompozitech.

Pro přípravu vodivých mikrovlákněných uhlíkových nosičů se používá s výhodou (nikoli však výlučně) postup, při kterém se uplatňuje nejprve oxidace a následně pyrolýza (karbonizace) vláken polyakrylonitrilu (PANI) za vzniku vysoce čistých uhlíkových vláken, respektive aktivovaných uhlíkových vláken. Aktivovaná uhlíková vlákna jsou materiály s enormně vysokými hodnotami specifického povrchu, typicky nad $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ materiálu. Takové materiály se s výhodou uplatňují též v bateriových aplikacích, kde vysoký aktivní povrch elektrod zvyšuje mj. efektivitu a rychlost bateriových reakcí. Vzhledem k porozitě vlákněných nosičů, se zde uplatňuje proces kalandrování, tj. komprese a zhuštění vrstev, mimo jiné též za účelem snížení tloušťky vrstvy nosiče na úroveň stovek mikrometrů, požadované pro vrstevnaté katodové materiály Li-S baterií. Jako vodivých aditiv se pak s výhodou používá některých výše zmíněných sloučenin uhlíku – grafitu, grafenu, uhlíkatých nanotubic, fluorenu a jejich derivátů. Principiálně lze použít také některé anorganické sloučeniny, které lze považovat za strukturní analoga sloučenin uhlíku. Příkladem jsou anorganické sloučeniny tzv. grafénového typu (graphene-like structures) jako jsou sulfidy, selenidy a teluridy molybdenu, wolframu, niobu, antimonu, cínu, titanu, tantalu apod. Mikrovlákněné uhlíkové nosiče použité zde v příkladných provedeních používají jako aditiv sloučeniny grafenu deponovaných na mikrovlákně z lázně ve formě disperze.

Typická tloušťka nano- a mikroporézních vlákněných vrstev nosičů dosahuje obvykle $0,08 \text{ až } 1,0 \text{ mm}$ po kompresi. Morfologie nano- a mikrovlákněných vodivých nosičů může zahrnovat jak vrstvy s náhodně orientovanými vlákny, tak s preferenčně orientovanými vlákny, respektive u tkanin a pletenin se svazky vláken uspořádaných dle zvolené osnovy (obr. 5).

Typické hodnoty vodivosti použitých vrstev komerčních mikrovlákněných nosičů Kynol ACC 507-20 byly stanoveny měřením jejich Volt-Ampérové charakteristiky (obr. 2) v řádu $\sigma \approx 0,09 \text{ až } 0,22 \text{ mS/cm}$ pro tkaniny s průměrným průměrem vláken $10 \text{ }\mu\text{m}$ a tloušťkou nosiče mezi $400 \text{ až } 800 \text{ }\mu\text{m}$ před kompresí (kalandrováním), respektive $200 \text{ až } 450 \text{ }\mu\text{m}$ po kompresi. Tvorba povlaku principiálně spočívá v tvorbě spreje, tedy kapek taveniny s průměry v desítkách a stovkách nanometrů, případně též jednotkách, desítkách a stovkách mikrometrů, na vzniklých na trysce vlivem vytvoření potřebného tlaku taveniny v důsledku působení hnací síly (tlaku), respektive hnací energie dodávané hnacím ústrojím, tj. pneumatickým (hnací plynné médium), elektrickým (čerpadlo), elektromechanickým nebo

mechanickým (píst), apod. Vytvořený sprej je následně směřován na povrch a do objemu nano- a mikroporézních vrstev vodivých nosičů umístěných na kolektoru (pásu). Kapky taveniny přivedené na nosič se při tomto procesu rozprostřou do vrstvy, povlaku, agregátů nebo částic na površích jednotlivých vláken nosiče, respektive ulpí na povrchu vláken těchto nosičů ve formě vrstvy (též s vnitřní strukturou) nebo agregátů, přičemž procesem depozice lze ovlivnit, zda vznikne na vláknech souvislá nebo nesouvislá vrstva, povlak, respektive částice (agregáty) síry. Podmínkami depozice se myslí zejména teplota taveniny, vzdálenost trysky a kolektoru (pásu), dávkování taveniny a viskozita taveniny síry, viz chování taveniny síry při teplotách $120 \pm 159,6$ °C a nad $159,6$ °C (CITACE12).

Viskozita síry v tavenině je zásadním parametrem umožňujícím ve svém důsledku řízenou extruzi taveniny síry tryskou, respektive sprej taveniny síry tryskou. Tavenina síry v rozmezí teplot přibližně $120 \pm 159,6$ °C, tj. při teplotách blízkých ^{teplotě} tání síry, je relativně málo viskózní a umožňuje realizovat s výhodou, nikoli však výlučně, depozici vrstev síry sprejem z taveniny. Pro extruzi je však viskozita taveniny síry v tomto rozmezí teplot spíše nízká a tedy pro technologii vytlačování méně vhodná. Pro extruzi taveniny síry tryskou však lze s výhodou, nikoli však výlučně, využít vlastností taveniny při teplotách nad $159,6$ °C, kdy dochází k tzv. polymerizaci strukturních jednotek síry v tavenině, která se projevuje zásadním růstem viskozity taveniny síry, též teplotně závislým, a to v teplotním rozmezí 159 ± 230 °C ^{teplotě} dobře kontrolovatelným a vhodným pro extruzi taveniny síry tryskou. Polymerizace kruhu a řetězců síry v taveninách při teplotách nad $159,6$ °C je dána především spojováním osmičlenných kruhů síry, tzv. jednotek S_8 a lineárních řetězců síry, tzv. katena-síry, případně i dalších strukturních jednotek síry. Vznik delších a větších strukturních jednotek v tavenině síry pak způsobuje vyšší viskozitu taveniny síry při teplotách nad $159,6$ °C, přičemž se jedná o dynamickou rovnováhu – jde o teplotně a časově závislý děj.

Způsob výroby kompozitního materiálu, tedy proces depozice síry na nosič 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 nosičů, 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 vrstev síry, respektive impregnace nano- a mikroporézních nosičů sprejem nebo extruzí z taveniny síry je veden při teplotách nad ^{teplo} ~~pod~~ tání síry, tj. většinou nad 120 °C a bez nutnosti využívat tepelných a jiných aktivačních procesů a činidel (např. zahřívání, ozáření světlem, použití plasmu, chemické reakce) před, v průběhu ani po depozici za účelem úpravy/aktivace povrchů nosičů.

Zaplnění nosiče sírou ovlivňuje přenos nositelů proudu vzniklých při katodové reakci vodivým nano- a mikroporézním nosičem. Pro efektivní funkci kompozitu síra a vodivý strukturovaný nosič je důležité, aby míra zaplnění nosiče sírou dosahovala řádově desítek ^{otn.} ~~hm~~ %. V případě použití popisovaných kompozitních materiálů jako aktivních katodových materiálů Li-S baterií lze uvažovat pouze případ vyšší míry zaplnění vodivého strukturovaného nosiče sírou, tj. v desítkách ^{otn.} ~~hm~~ %, s výhodou 30-70 ^{otn.} ~~hm~~ % a více, tj. vůči celkové hmotnosti elektrody (katody). Míra celistvosti povlaku síry na nosičích a též výsledná hodnota obsahu síry v nosiči se řídí především tlakem taveniny směřující síru k trysce, tj. dávkováním a rychlostí pohybu pásu kolektoru s nosičem vzhledem k trysce.

Popsané procesy vedou k vytvoření nových kompozitních materiálů výhodných pro použití jako pozitivní (katodové) aktivní materiály v sekundárních opakovatelně se nabíjecích bateriích Li-S (lithium-síra) s kapalinovými, nekapalinovými, respektive s pevnolátkovými elektrolyty.

Pro zdokumentování elektro-chemických vlastností kompozitních katod vzniklých sprejováním nebo extruzí síry na a do vodivých uhlíkových nano- a mikroporézních nosičů byl jako typový příklad nosiče zvolen tkaný mikrovláknenný aktivovaný uhlíkový nosič Kynol ACC 507-20. Příklad 1 dokumentuje možnost úpravy mikrovláknenných nosičů Kynol ACC 507-20 pomocí impregnace uhlíkových mikrovláken grafenem, coby vysoce vodivým uhlíkovým aditivem pro dosažení zvýšené elektrické vodivosti nosiče a jeho strukturní modifikaci na nano- a mikroporézní (strukturovaný) nosič. Obsah síry v testovaných kompozitních katodách byl 35-70 ^{otn.} ~~hm~~ %. Dosažené výsledky charakterizace Li-S bateriových článků obsahujících dosažené kompozitní katody, tj. cyklické vlastnosti – kapacita, napětí na článcích, a dále vybíjecí profily, jednoznačně prokazují schopnost připravených kompozitních materiálů s nosiči Kynol ACC 507-20 a sírou (dle ^{tr} ~~Příkladu~~ 2-4 a ^{tr} ~~Příkladu~~ 5) principiálně fungovat pro účely použití jako aktivní katodové materiály v bateriových článcích Li-S typu. Uspořádání a podmínky při měření elektro-chemických vlastností Li-S bateriových cel obsahujících kompozitní katody Kynol ACC 507-20 a síra jsou uvedeny v ^{tr} ~~Příkladu~~ 6.

Ze známých způsobů, které jsou principiálně blízké způsobu výroby kompozitních katod dle tohoto vynálezu, lze jmenovat metodu „melt-spinningu“, respektive „forced-spinningu“ (citace). Tato metoda využívá taveninu směsi síry a polypyrol – coby vodivou sloučeninu uhlíku. Proces vede k dosažení vrstvy kompozitních mikrovláken síra/polypyrol s typickým průměrem vláken v desítkách mikrometrů (CITACE17). Tato vlákna jsou extrudována z trysky díky působení odstředivé síly, která vytlačuje taveninu z jehly vykonávající rotační pohyb. Nejedná se tedy o metodu impregnační, ale o metodu vzniku kompozitních vláken. Proces je spíše diskontinuální ve smyslu tvorby souvislé vrstvy například na ubíhající pás. Dalším způsobem – popsáným zde (CITACE4) – je metoda nanesení práškové síry na strukturovaný nosič na bázi mikrovláken uhlíku a zatavení prášku do struktury nosiče. Zde je obdobně řešen proces zatavením depozitu prášku síry do nosiče, nicméně vlastní metoda nánosu prášku síry na nosič v popsaném případě odpovídá jednorázovému laboratornímu testu a tedy nelze ji považovat za standardně realizovatelnou průmyslovou výrobní technologii – jedná se tedy spíše o laboratorní postup. Dalším způsobem, který lze s jistotou označit za impregnační, podobně jako způsob dle vynálezu, je metoda infiltrace strukturovaného nosiče na bázi uhlíku z lázně, respektive typicky disperzí práškové síry ve vodě (nebo dalším případném rozpouštědle / dispergačním činidlu). Tato metoda se principiálně nabízí, neboť umožňuje průmyslovou výrobu kompozitních katod síry / nosič, nicméně oproti způsobu dle vynálezu se liší použitím rozpouštědla (dispergačního činidla). Tato metoda je nejpodobnější metodám přípravy kompozitních katod pro Li-S baterie založených na lití břechky – ať již mokré nebo systému bez rozpouštědla.

Tento podstatný fakt se týká bez rozdílu všech výrobních procesů, které pracují s rozpouštědly, plastifikátory, dispergačními činidly, atd. Způsob dle vynálezu naopak v některých případech – u vysokých plnění sírou (= koncentrací) – může vyžadovat technologický krok přetavení depozitu síry za účelem vytvoření homogenních povlaků síry uvnitř uhlíkového nosiče, též z důvodu snazšího následného zpracování, např. manipulace, skladování, řezání katod na požadovaný rozměr atd.

Vhodnost způsobu dle tohoto vynálezu pro průmyslové použití při výrobě katod Li-S baterií spočívá zejména v (i) přímé depozici (impregnaci) sprejem nebo extruzí síry nebo síry s vhodně zvolenými příměsemi na a do nano- a mikroporézního vodivého nosiče na bázi sloučenin uhlíku, respektive modifikovaných sloučenin uhlíku; (ii) metoda dosahuje výsledných katod bez použití rozpouštědel – tedy bez možné kontaminace katod zbytky rozpouštědel, bez nutnosti uplatňovat výrobní kroky souvisejícími s použitím rozpouštědel,

plastifikátorů, nebo dispergačních činidel, nebo kroků vedoucích k jejich odstranění. Stejně tak umožňuje použití nosičů bez nutnosti je chemicky, fyzikálně, mechanicky upravovat před depozicí síry; (iii) způsob dle vynálezu umožňuje dosažení vysoké výtěžnosti procesu depozice síry, dobré řiditelnosti tohoto procesu pomocí změn procesních parametrů – tlak, teplota (viskozita) taveniny, dávkování, rychlost posunu nosiče (posuvu pásu); (iv) způsob dle vynálezu umožňuje depozici vrstev síry na nosič bezkontaktním způsobem, kdy žádná součást depozičního zařízení nemusí být v kontaktu s nosičem; (v) způsob dle vynálezu umožňuje pro výrobu výhodnou depozici vrstvy síry na nosič v režimu kontinuálním, tj. na kolektoru typu ubíhající (posuvný) konečný a nekonečný pás; (vi) způsob dle vynálezu umožňuje převedení z laboratorního do poloprovozního a následně do provozního (průmyslového) měřítka pouhým zvětšením kapacity laboratorního zařízení – nevyžaduje tedy vývoj principiálně nové techniky.

Klíčovým materiálem pro Li-S katody je kromě síry účastníci se bateriové reakce zejména nosič. Ten zajišťuje elektrickou vodivost kompozitní katody, tvoří materiálový „skelet“ vlastní katody, zejména proto, že při bateriové reakci dávající proud, tj. ve fázi vybíjení, dochází k postupnému rozpouštění síry elektrolytem, a to až ze 100 %. Ve fázi nabíjení pak nosič slouží pro vyloučení síry v pevné fázi právě v jeho struktuře. Na nosič jsou tedy kladeny specifické nároky, a to jak na jeho mechanickou a chemickou stabilitu v elektrolytu, respektive při průchodu proudu, při změnách objemu bateriových článků při nabíjení a vybíjení, tak například na velikost měrného povrchu, morfologii a složení materiálu nosiče, tj. jeho porozitu a velikost stavebních strukturních jednotek, vnitřní povrchovou hrubost, a dále na jeho elektrickou vodivost. Výsledkem vývoje v posledním období jsou optimalizované materiály na bázi vodivých sloučenin uhlíku, které jsou zejména tyto: (i) mikro a nanočástice uhlíku (grafitické, grafenové a jiné), (ii) různé formy nano- a mikroporézních materiálů na bázi vláknenných uhlíkových nosičů s průměry vláken od desítek nanometrů po desítky mikrometrů, případně modifikované dalšími přísadami, (iii) nano- a mikro porézní nosiče na bázi vodivých polymerů nebo vysoce vodivých uhlíkových sloučenin, tj. polypyrol, polyakrylonitril, sloučenin grafitového a grafenového typu nebo sloučenin na bázi fluorenu atd. Záměrem tohoto vývoje je dosažení optimalizovaného nosiče, který kompozitní katodě poskytne vyváženou kombinaci výše zmíněných vlastností s cílem zaručit vysoké elektrické kapacity baterií při dosažení dlouhodobé stability elektrochemických vlastností baterií při cyklování. Kapacita a celkový výkon se u bateriových

článků tohoto typu dosahuje vrstvením systémů katod, respektive celých článků do bateriových bloků.

Pro účely tohoto vynálezu definujeme metody spreje a extruze jako komplementární z pohledu uplatněných tlaků (hnacího ústrojí) při depozicích vrstev síry z taveniny tryskou. Spreje lze obecně dosáhnout na ústí trysky až při určitých nenulových hodnotách tlaku kapaliny (též taveniny), respektive tlaku vyvíjeném pneumaticky nebo jinak ve sprejovacím / extruzním zařízení. Mezní hodnoty tlaku, při kterém lze dosáhnout efektivního vytvoření spreje, závisí na konstrukci vlastní trysky a také na reologických vlastnostech (zejména viskozitě) kapaliny (též taveniny), kterou sprejujeme. Optimalizované trysky pro sprej umožňují dosažení spreje při hodnotách tlaků ve sprejovacím / extruzním zařízení, respektive na ústí trysky, v rozmezí $0,1^{42} \text{ až } 0,3 \text{ MPa}$ a výše. Jako extruzi pak tedy definujeme fázi před dosažením těchto mezních hodnot tlaků, tj. pro tlak větší než 0 a menší než $0,3 \text{ MPa}$, kdy dochází k vytlačování kapaliny (též taveniny) tlakem hnacího ústrojí ve sprejovacím / extruzním zařízení a nelze dosáhnout spreje. Pro optimalizovaný proces spreje, respektive pro optimalizovaný proces extruze se volí konstrukčně výhodné řešení a konstrukce trysek, jejich tvar a průchodnost, atd.

V případě spreje / extruze taveniny síry lze s výhodou využít faktu, že tavenina síry při teplotách nad ~~bodem~~^{teplotou} tání síry až do teploty $159,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ má nižší (řádově nižší) viskozitu než tavenina síry při teplotách nad $159,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy dochází k polymerizaci strukturních jednotek síry a vzniku polymerní síry v tavenině, což vede k zásadnímu zvýšení viskozity taveniny. Proto z pohledu teplot taveniny síry lze s výhodou uplatnit sprej taveniny síry při teplotách taveniny ve sprejovacím / extruzním zařízení od 120 do $159,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, respektive extruzi taveniny síry při ustálených teplotách nad $159,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy volbou ustálené teploty – s přihlédnutím ke kinetice procesu polymerizace – lze dále řídit viskozitu taveniny síry při teplotách nad $159,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, tj. lineárně ji zvyšovat až do teplot $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, s praktickým omezením teploty nad úrovní 260°C z důvodu možného vzplanutí síry.

Proces spreje (též extruze) z taveniny síry může technologicky vést, zejména pro vyšší koncentrace síry v kompozitních katodách, k dosažení vrstev (depozitů) síry nejen v nosičích (objemu), ale i na nosičích (na povrchu). Z principiálních požadavků na fungování katod v Li-S bateriích takový depozit na povrchu nosiče není překážkou, nicméně z důvodů další zpracovatelnosti při výrobě vlastního bateriového článku to tak být může, například z důvodu horších mechanických vlastností katod s povlaky síry na povrchu, atd. Proto po depozici síry může následovat krok homogenizace rozprostření vrstvy síry z povrchu do vnitřní struktury

(objemu) nosiče, který se s výhodou realizuje jako „přetavení“ depozitu síry působením ohřevu, tedy tepelného děje. Tento proces může být s výhodou realizován formou ohřevu kontaktním přenosem tepla z jeho zdroje, většinou plotýnky, nebo zářiče infračerveného záření, tedy bezdotykově sáláním tepelné energie. S výhodou se směr působení tepla v podstatě shoduje se směrem depozice síry, tedy nosič je s výhodou ohříván z té strany, na kterou byla síra původně deponována.

Objasnění výkresů

Obr. 1 ukazuje kinetický diagram ustavení rovnovážného obsahu polymerní síry v tavenině síry při teplotách taveniny síry nad $T = 159,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z grafu je patrné, že pro rozsah teplot $T = 159,6 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, je ustavení rovnovážného stavu otázkou desítek sekund, respektive maximálně jednotek minut, což je příznivé pro praktické využití tohoto jevu, např. pro proces extruze taveniny sírou při vyšších viskozitách.

Obr. 2 ukazuje V-A (Volt-Ampérovou) charakteristiku vodivých nosičů na bázi aktivovaných mikrovláknenných vrstev - tkaných textilií ze 100% aktivovaných uhlíkových vláken Kynol ACC 507-20, respektive dokumentují nárůst jejich vodivosti po impregnaci grafenem. Impregnace grafitických mikrovláknenných nosičů grafenem zde slouží za příklad možností pro zvýšení elektrické vodivosti mikrovláken uhlíkové textilie pomocí vysoce vodivých sloučenin uhlíku za vzniku nano- a mikro strukturovaného materiálu nosiče.

Obr. 3 ukazuje Ramanova spektra vodivých nosičů na bázi aktivovaných mikrovláknenných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20, respektive těchto nosičů impregnovaných grafenem v porovnání se spektrem kompozitní katody obsahující 50 hmot.% síry a neupravený nosič na bázi aktivovaných mikrovláknenných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20. V Ramanovských spektrech těchto materiálů se objevují charakteristické pásy grafitického uhlíku v oblasti $1000 \text{ }^{\circ}\text{cm}^{-1} \rightarrow 1750\text{ }^{\circ}\text{cm}^{-1}$, respektive Ramanovské pásy strukturních jednotek síry v oblasti $155 \text{ }^{\circ}\text{cm}^{-1} \rightarrow 495\text{ }^{\circ}\text{cm}^{-1}$ u vzorku kompozitní katody.

Obr. 4 Fotografie dokumentují a porovnávají morfologii vrstev (depozitů) síry deponovaných na vodivé nosiče na bázi aktivovaných mikrovláknenných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20, a to a) pro sprej vrstvy síry z taveniny síry, respektive b) pro extruzi vrstvy síry z taveniny síry.

Obr. 5 ukazuje snímky zaznamenané rastrovacím elektronovým mikroskopem (a) morfologii vodivého nosiče na bázi aktivovaných mikrovláknenných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20, (b) morfologii vodivého nosiče na bázi aktivovaných mikrovláknenných

vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 impregnovaného 20 hm^{otn.}% grafenu, (c) kompozitní katodu na bázi aktivovaných mikrovlákných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 s obsahem 50 hm^{otn.}% síry dosaženou sprejem síry z taveniny síry, respektive (d) kompozitní katodu na bázi aktivovaných mikrovlákných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 impregnovaných 20 hm^{otn.}% grafenu s obsahem 50 hm^{otn.}% síry dosaženou sprejem síry z taveniny síry.

Obr. 6 ukazuje mapy prvků ze snímků zaznamenaných skenovacím elektronovým mikroskopem (a) pro kompozitní katodu na bázi aktivovaných mikrovlákných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 s obsahem 50 hm^{otn.}% síry dosaženou sprejem síry z taveniny síry, respektive (b) pro kompozitní katodu na bázi aktivovaných mikrovlákných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 impregnovaných 20 hm^{otn.}% grafenu s obsahem 50 hm^{otn.}% síry dosaženou sprejem síry z taveniny síry. Ze snímků je v obou případech patrný homogenní povlak síry dosažený na uhlíkových mikrovlákných nosiče.

Obr. 7 ukazuje cyklické vlastnosti (cycling performance) Li-S článků s kompozitními katodami na bázi aktivovaných mikrovlákných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 s obsahem 50 hm^{otn.}% síry dosaženou sprejem síry z taveniny síry.

Obr. 8 ukazuje cyklické vlastnosti (cycling performance) Li-S článků s kompozitními katodami na bázi aktivovaných mikrovlákných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 s obsahem 70 hm^{otn.}% síry dosaženou extruzí síry z taveniny síry.

Obr. 9 ukazuje vybíjecí charakteristiku (rate capability) Li-S článků s kompozitními katodami na bázi aktivovaných mikrovlákných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 s obsahem 50 hm^{otn.}% síry dosaženou sprejem síry z taveniny síry.

Obr. 10 ukazuje vybíjecí charakteristiku (rate capability) Li-S článků s kompozitními katodami na bázi aktivovaných mikrovlákných vrstev (tkaných textilií) Kynol ACC 507-20 s obsahem 70 hm^{otn.}% síry dosaženou extruzí síry z taveniny síry.

Příklady provedení vynálezu

Vynález je dále popsán pomocí příkladných provedení, přičemž příklad 1 se týká úpravy vodivého mikrovlákného uhlíkového nosiče pomocí impregnace vysoce vodivými sloučeninami uhlíku, příklady 2 až 4 se týkají způsobu depozice síry na nosič sprejem z taveniny síry, například na nosič z příkladu 1, příklad 5 se týká způsobu depozice síry na nosič extruzí z taveniny síry, například na nosič z příkladu 1, příklad 6 uvádí proceduru impregnace vrstvy síry do nosiče působením ohřevu a příklad 7 uvádí příkladný postup

měření elektro-chemických vlastností kompozitního materiálu vyrobeného způsobem podle vynálezu.

K příkladu 1: Použití nano- a mikroporézních vodivých vrstev nosičů, respektive vláknenných vodivých uhlíkových vrstev není zvláště limitováno co do rozměrů, nakládání a zpracování, ať už jsou použity ve formě vláknenné vrstvy nebo jinak konstruovaného nosiče umístěného na statickém, rotujícím, semi-kontinuálním nebo kontinuálním kolektoru.

Optimalizace výroby nano- a mikroporézních vodivých vrstev nosičů se provádí za účelem dosažení:

- (i) vyšší elektrické vodivosti nosiče, respektive výsledného kompozitu – nosič/síra. Přitom též záleží na obsahu síry vůči celkové hmotnosti kompozitního materiálu (katody). Ta se dosahuje použitím elektricky vodivějších materiálů nosiče, nebo přidáním vysoce vodivých aditiv v jistém procentním obsahu vůči celkové hmotnosti výsledného nosiče.
- (ii) vyššího měrného povrchu materiálů nosiče – ať již snížením dimenze strukturních jednotek / bloků nosiče, například snížením průměrů vláken nosiče v případě nano- a mikrovláknenných; nebo úpravou povrchu stavebních jednotek / bloků nosiče, například aktivováním povrchu uhlíkových vláken za vzniku nano- a mikroporů na povrchu původních neupravených vláken; nebo přidavkem strukturních nebo morfologických aditiv zaručujících dosažení vyššího měrného povrchu upraveného nosiče.
- (iii) vyšší hrubosti povrchu nosiče, kdy se preferuje dosažení spíše vyšší hrubosti strukturních jednotek / bloků, respektive celého (vnitřního / vnějšího) povrchu nosiče. Zde spíše než proces aktivace povrchu například vláknenných nosičů se uplatňuje přidavek strukturních nebo morfologických aditiv zaručujících dosažení celkově vyšší povrchové hrubosti materiálu nosiče. Další možností je vytváření přídavné strukturní a morfologické hrubosti přímou depozicí vhodných materiálů, například ve formě uhlíkových nanotubic z plynné fáze – uplatnění CVD metod nebo impregnace nosiče grafenem a jinými vhodnými materiály z kapalné fáze na povrch strukturních jednotek / bloků nosičů zaručujících zvýšení celkového povrchu nosiče. Další možností je vytváření přídavné strukturní a morfologické hrubosti sekundárně, například depozicí povlaků vhodných anorganických a organických sloučenin na povrchu strukturních jednotek / bloků tvořících povrch nosiče tak, že následná chemicky, fyzikálně nebo jiným způsobem provedená přeměna těchto povlaků na jejich fragmenty zaručuje dosažení zvýšení celkové hrubosti povrchu takto upraveného nosiče, respektive jeho vnitřních strukturních bloků.

(iv) optimální tloušťky nosiče. Toho se dosahuje vlastním výrobním postupem zaručujícím zvolenou tloušťku vrstvy nosiče; použitím kalandrování před, případně po impregnaci nosiče sírou za účelem dosažení snížení tloušťky vrstvy nosiče až hodnotám požadovaným; vrstvením nebo jinou kombinací materiálů dosažených v jednodimenzionální (vláknenné, částicové), dvoudimenzionální (vrstevnaté), nebo třídimenzionální (objemové) formě vytvářejících výsledný nosič jako kompozit složený z těchto stavebních jednotek / bloků.

Příklad 1:

Pro přípravu kompozitních katod Li-S baterií dle vynálezu bylo jako příkladných materiálů nosičů využito a) vodivých mikrovláknenných uhlíkových textilií Kynol ACC 507-20 s obsahem 99,99 až 100 hm^{o t n.}% čistého uhlíku – reprezentujících příklad mikroporézního nosiče, respektive b) vodivých mikrovláknenných uhlíkových textilií Kynol ACC 507-20 impregnovaných nano- a mikročásticemi grafenu – reprezentujících příklad nano- a mikroporézní nosiče pro katody Li-S baterií. Pro impregnaci mikrovláknenných uhlíkových nosičů byla využita metoda namáčení nosiče v lázni obsahující disperzi grafenu v IPA (isopropylalkohol). Jako další a alternativní metoda impregnace byla použita metoda nanášení disperze nanočástic grafenu pomocí multikanalové pipety, tj. dávkovacího zařízení pro přesné dávkování kapalin umožňující homogenní dávkování disperze grafenu v IPA na textilii uloženou na pohyblivý pás. Jako další a alternativní dispergační činidla byla též použita THF (tetrahydrofuran) a DMF (dimethylformamid). Stabilní disperze částic grafenu (Sigma Aldrich, CAS no. 231-955-3) bylo dosaženo sonikováním prášku grafenu v dispergačním činidle po dobu 30 minut v ultrazvukové lázni za ambientní teploty. V závislosti na koncentraci grafenu v disperzi činil výsledný obsah grafenu až 20 hm^{o t n.}% z celkové hmotnosti takto upraveného mikrovláknenného nosiče. Po impregnaci vodivých mikrovláknenných uhlíkových nosičů grafenem následoval krok sušení po dobu 30 min při teplotě 60 až 80 °C za účelem odstranění zbytků dispergačních činidel. Tento krok může v některých případech, tj. zejména u některých typů nosičů na bázi tzv. aktivovaných uhlíkových vláken s extrémně vysokým měrným povrchem – nad 1000 m² / g, být málo účinný a proto může být následován výpalem nosiče v redukční atmosféře při teplotách nad 300 °C po dobu 30 minut i více. Efekt přítomnosti mikro a nanočástic grafenu na vlastnosti nosiče se předpokládá několikrát: zvýšení elektrické vodivosti nosiče (viz ⁵obrázek 2), zvýšení povrchové hrubosti mikrovláken uhlíkového nosiče, zvýšení měrného povrchu mikrovláken uhlíkového nosiče (zaleží na použitém vlákně nosiče), atd.

Obecně je nosič s výhodou připraven z polymerního materiálu s obsahem vodivé formy uhlíku nebo přímo z uhlíkového materiálu, přičemž tento materiál má mikro- nebo nanoporézní povrch a též i vnitřní strukturu, tj. obsahuje póry o šířce / průměru jednotek nanometrů až stovek mikrometrů. Nano- nebo mikroporézní nosič může být z kompaktního materiálu nebo z vlákenného materiálu. Ve zvlášť výhodném provedení je nosič tvořen vrstvou nano- nebo mikrovláken z polymerních nebo uhlíkových materiálů s obsahem dalších materiálů jako vysoce vodivých forem uhlíku (deriváty a funkční analogy grafenu, uhlíkové nanotrubičky, sloučeniny fluorenu), tedy vláken majících průměr o velikosti desítek nanometrů až desítek mikrometrů. Nano- nebo mikroporézní nosič je tedy s výhodou elektricky vodivý.

K příkladům 2 až 5:

Při depozici síry ať již sprejem nebo extruzí z taveniny tryskou dle příkladů 2 až 5, se s výhodou použije nano- nebo mikroporézních vodivých nosičů, např. z příkladu 1. Depozici síry lze provádět s využitím zařízení umožňujících vytvoření homogenní taveniny síry (ohřevem). Jsou schopny z výchozího materiálu v pevné fázi – nejčastěji ve formě práškové síry připravit taveninu, dále pak transportovat taveninu síry vyhřívanými součástmi zařízení směrem k trysce = hnací ústrojí a zaručit vlastní proces depozice vrstev síry sprejováním, respektive extruzí. Hnací ústrojí může principiálně využívat pohon pneumatický, tj. nejčastěji stlačeným plynem, elektrický (čerpadlo), elektro-mechanický (píst), alternativně též ryze mechanický, nebo jejich kombinací. Při vlastním postupu depozice se nosič uloží na kolektor, do trysky se přivede tavenina síry, načež se uvedená tavenina síry deponuje buď formou spreje, nebo formou extruze na porézní vodivý nosič umístěný na kolektor, typicky statický (deska), rotující (válec), nebo pohyblivý pás, tj. diskontinuální a kontinuální kolektor (typů pohyblivý konečný nebo nekonečný pás). Po vlastní depozici síry se může uplatnit proces přetavení depozitu síry do vnitřní struktury nosiče za účelem dosažení vyšší homogenity složení kompozitních materiálů katod, úpravy tloušťky katod, respektive úpravy mechanických vlastností katod pro následné procesy výroby bateriových článků. Po vlastní depozici síry nebo po, respektive místo procesu přetavení depozitu síry, se může uplatnit proces kalandrování katod za účelem dosažení vyšší homogenity složení katod, úpravy tloušťky katod, respektive úpravy mechanických vlastností katod pro následné procesy výroby bateriových článků.

Příklad 2:

Pro přípravu vrstev (depozitů), povlaků, respektive částic chemicky čisté síry do a na vodivé nano- a mikroporézní nosiče, bylo použito komerčně dostupné laboratorního zařízení pro sprejování z taveniny – sprejovací pistole TR-60 LCD (Reka Co.) vybavená tryskou pro optimalizovaný sprej z taveniny (Spraying Systems Co.). Chemicky čistá síra byla ve formě taveniny deponována z trysky pomocí tlaku pneumatického hnacího systému a vytvořený sprej byl směřován na nosič umístěný na kolektor, tj. statický (typu deska) nebo rotující (typu válec), nebo diskontinuální a kontinuální kolektor typu pohyblivý konečný nebo nekonečný pás. V tomto uspořádání se sprej skládal z kapek taveniny s velikostí desítek a stovek nanometrů, respektive jednotek a desítek mikrometrů a byl směřován na vodivé nosiče připevněné na kolektor. Tavenina byla dávkována v množství 1 ± 1000 ml/min, při tlaku 0,2 až 0,8 MPa, a při vzdálenosti mezi tryskou a kolektorem 1 ± 50 cm, a teplotách taveniny v rozmezí $119 \pm 159,6$ °C. Rychlost pohybu nosiče vůči trysce, tj. rychlost depozice byla $0,1 \pm 20$ m/min, případně i více, při typické vlhkosti 25 ± 50 RH s nepřesností měření ± 5 RH a teplotě 25 °C. Typické zaplnění nosičů sírou (poměr hmotnosti síry k hmotnosti nosiče včetně síry) bylo ovlivněno především délkou depozice, tlakem hnacího plynu ve hnacím ústrojí, dávkováním na trysce, vzdáleností trysky a kolektoru, též typem a rychlostí posuvu kolektoru, respektive vzájemného posuvu trysky a kolektoru, ztrátami procesu depozice. Dále pak plošnou hmotností použitého nosiče na bázi vodivých mikrovláken uhlíkových textilií. Tímto postupem byly například připraveny kompozitní katody pro Li-S baterie se zastoupením 35 hmotn. % síry při následujících podmínkách depozice síry z taveniny sprejem: šíře pásu 10 cm nosiče, teplota taveniny 140 °C, tlak hnacího plynu 0,4 MPa, dávkování 100 ml / min, vzdálenosti trysky a kolektoru 25 cm, rychlost depozice 20 m/min, a při typické vlhkosti 25 ± 50 RH a teplotě 25 °C.

Příklad 3:

Pro přípravu vrstev (depozitů), povlaků, respektive částic chemicky čisté síry do a na vodivé nano- a mikroporézní nosiče, bylo použito komerčně dostupné laboratorního zařízení pro sprejování z taveniny – sprejovací pistole TR-60 LCD (Reka Co.) vybavená tryskou pro optimalizovaný sprej s plochým paprskem (Spraying Systems Co.) Chemicky čistá síra byla ve formě taveniny deponována z trysky pomocí tlaku pneumatického hnacího systému a vytvořený sprej byl směřován na nosič umístěný na kolektor, tj. statický (typu deska) nebo rotující (typu válec), nebo diskontinuální a kontinuální kolektor typ pohyblivý konečný nebo nekonečný pás. V tomto uspořádání se sprej skládal z kapek taveniny s velikostí jednotek,

desítek a stovek nanometrů, respektive jednotek mikrometrů a byl směřován na vodivé vláknenné nosiče připevněné na kolektor. Tavenina byla dávkována v množství 1×1000 ml/min, tlaku $0,2 \text{ až } 0,8$ MPa, a při vzdálenosti mezi tryskou a kolektorem $1 \text{ až } 50$ cm, a teplotách taveniny v rozmezí $119 \text{ až } 159,6$ °C. Rychlost depozice byla $0,1 \text{ až } 20$ m/min i více, při typické vlhkosti $25 \text{ až } 50 \pm 5$ RH a teplotě 25 °C. Typické zaplnění nosičů sírou (poměr hmotnosti síry k hmotnosti nosiče včetně síry) bylo ovlivněno především délkou depozice, tlakem hnacího plynu ve hnacím ústrojí, dávkováním na trysce, vzdáleností trysky a kolektoru, též typem a rychlostí posuvu kolektoru, respektive vzájemného posuvu trysky a kolektoru, ztrátami procesu depozice. Dále pak plošnou hmotností použitého nosiče na bázi vodivých mikrovláken uhlíkových textilií. Tímto postupem byly například připraveny kompozitní katody pro Li-S baterie se zastoupením $50 \text{ hmot. \%}$ síry při následujících podmínkách depozice síry z taveniny sprejem: šíře pásu 10 cm nosiče, teplota taveniny 140 °C, tlak hnacího plynu $0,4$ MPa, dávkování 100 ml/min, vzdálenosti trysky a kolektoru 25 cm, rychlost depozice 10 m/min, a při typické vlhkosti $25 \text{ až } 50 \pm 5$ RH a teplotě 25 °C.

Příklad 4:

Pro přípravu vrstev (depozitů), povlaků, respektive částic chemicky čisté síry do a na vodivé nano- a mikroporézní nosiče, bylo použito komerčně dostupné laboratorního zařízení pro sprejování z taveniny – sprejovací pistole TR-60 LCD (Reka Co.) vybavená tryskou pro optimalizovaný sprej s plochým paprskem (Spraying Systems Co.) Chemicky čistá síra byla ve formě taveniny deponována z trysky pomocí tlaku pneumatického hnacího systému a vytvořený sprej byl směřován na nosič umístěný na kolektor, tj. statický (typu deska) nebo rotující (typu válec), nebo diskontinuální a kontinuální kolektor typu pohyblivý konečný nebo nekonečný pás. V tomto uspořádání se sprej skládal z kapek taveniny s velikostí jednotek, desítek a stovek nanometrů, respektive jednotek mikrometrů a byl směřován na vodivé vláknenné nosiče připevněné na kolektor. Tavenina byla dávkována v množství 1×1000 ml/min, tlaku $0,2 \text{ až } 0,8$ MPa, a při vzdálenosti mezi tryskou a kolektorem $1 \text{ až } 50$ cm, a teplotách taveniny v rozmezí $119 \text{ až } 159,6$ °C. Rychlost depozice byla $0,1 \text{ až } 20$ m/min i více, při typické vlhkosti $25 \text{ až } 50 \pm 5$ RH a teplotě 25 °C. Typické zaplnění nosičů sírou (poměr hmotnosti síry k hmotnosti nosiče včetně síry) bylo ovlivněno především délkou depozice, tlakem hnacího plynu ve hnacím ústrojí, dávkováním na trysce, vzdáleností trysky a kolektoru, též typem a rychlostí posuvu kolektoru, respektive vzájemného posuvu trysky a kolektoru, ztrátami procesu depozice. Dále pak plošnou hmotností použitého nosiče na bázi vodivých

mikrovláken uhlíkových textilií. Tímto postupem byly například připraveny kompozitní katody pro Li-S baterie se zastoupením 70 ^{azn.} hm% síry při následujících podmínkách depozice síry z taveniny sprejem: šíře pásu 10 cm nosiče, teplota taveniny 140 °C, tlak hnacího plynu 0,4 MPa, dávkování 100 ml / min, vzdálenosti trysky a kolektoru 25 cm, rychlosti depozice 5 m / min, a při typické vlhkosti 25 ^{azv} 50 ± 5 RH a teplotě 25 °C.

Příklad 5:

Pro přípravu vrstev (depozitů), povlaků, respektive částic chemicky čisté síry do a na vodivé nano- a mikroporézní nosiče, bylo použito komerčně dostupné laboratorního zařízení pro sprejování z taveniny – pistole TR-60 LCD (Reka Co.), nicméně upravená pro verzi vhodnou pro extruzi taveniny síry a vybavená multikanálovou plochou tryskou optimalizovanou pro extruzi. Chemicky čistá síra byla ve formě taveniny vytlačována z trysky pomocí tlaku pneumatického hnacího systému a extrudovaná tavenina síry, tvořící se na ústí jednotlivých kanálků trysky, pak přenášena v kontaktním režimu na nosič umístěný na kolektoru, tj. rotujícím (typu válec), nebo diskontinuálním anebo kontinuálním (typů pohyblivý konečný nebo nekonečný pás). V tomto uspořádání se vrstva síry vytvářela již na ústí trysky z kapek taveniny síry vytlačovaných tlakem hnacího ústrojí. Přenášení takto vytvořené vrstvy se dělo unášením vrstvy taveniny síry z trysky na pohybující se nosič. Pro usnadnění rozprostírání vrstvy taveniny síry může být za trysku (ve směru rozprostírání taveniny) připojena stěrka. Tloušťku vrstvy formující se na trysce, respektive tloušťku vrstvy (depozitu) síry přenesené na substrát lze řídit jednak dávkováním (množstvím) vytlačované taveniny, tj. tlakem hnacího ústrojí, dále pak ji lze ovlivnit vzdáleností spodního okraje stěrky vůči substrátu, tj. spodní okraj stěrky nemusí nutně být v úrovni ústí trysky, ale může zasahovat pod úroveň ústí a tím způsobovat ztenčování vrstvy síry a/nebo zatlačování síry do nosiče. Při stabilizovaných hodnotách dávkování lze tloušťku depozitu síry dále ovlivnit rychlostí unášení vrstvy taveniny síry z trysky pohybujícím se nosičem. Tavenina byla dávkována v množstvích 1 ^{azv} 1000 ml/min, tlaku 0 ^{azv} 0,3 MPa, a v kontaktu trysky a nosiče. Vzdálenost spodního okraje stěrky a ústí trysky byla 0,5 ^{azv} 1 mm. Teplota taveniny síry byla v rozmezí 159,6 ^{azv} 230 °C, typicky však 160 ^{azv} 200 °C. Rychlost depozice byla 0,1 ^{azv} 20 m / min i více, při typické vlhkosti 25 ^{azv} 50 ± 5 RH a teplotě 25 °C. Typické zaplnění nosičů sírou (poměr hmotnosti síry k hmotnosti nosiče včetně síry) bylo ovlivněno především dávkování (tlakem hnacího plynu) v hnacím ústrojí, konstrukcí trysky, rychlostí pohybu nosiče vzhledem k trysce. Tímto postupem byly například připraveny kompozitní katody pro Li-S baterie se

zastoupením 70 hm^{otn.}% při následujících podmínkách depozice síry z taveniny sprejem: šíře pásu 10 cm nosiče, teplota taveniny 180 °C, tlak hnacího plynu 0,2 MPa, dávkování 20 ml / min, rychlost depozice 1 m / min, při typické vlhkosti 25^{a2'}50 ± 5 RH a teplotě 25 °C.

Příklad 6:

Pro impregnaci nanesených vrstev (depozitů), povlaků, respektive částic chemicky čisté síry do a na vodivé nano- a mikroporézní nosiče, bylo použito komerčního infračerveného tepelného zdroje o výkonu 300 W umístěného do kovové schránky s reflektorem, jejíž spodní okraj byl otevřený a směřoval směrem k nosiči s depozitem síry. Žáření dopadalo na obdélníkovou plochu 15 x 30 cm. Vzdálenost mezi topným tělesem a nosičem byla volitelně 5^{a2'}25 cm, což umožnilo měnit vyzařovaný výkon dopadající na vrstvu síry na nosiči. Teplota vlastního topného tělesa byla při daném výkonu na konstantní úrovni 245 °C. Pro případ statický, tj. impregnaci vrstvy síry do nosiče, který nebyl v pohybu, se doba impregnace pro kompozit obsahující 50 hm^{otn.}% síry pohybovala na úrovni cca 7^{a2'}10 s při vzdálenosti topného tělesa od nosiče 5 cm. Při tomtéž provedení, ale se vzdáleností 25 cm, se doba nutná k impregnaci depozitu síry zvýšila na cca 45^{a2'}50 s. Při tomtéž uspořádání se doba impregnace pro kompozit obsahující 70 hm^{otn.}% síry pohybovala na úrovni cca 10^{a2'}15 s při vzdálenosti topného tělesa od nosiče 5 cm, respektive 60^{a2'}70 s při vzdálenosti 25 cm.

Pro případ dynamický, tj. nosič se pohyboval pod topným tělesem rychlostí 1 m/min, bylo třeba zvýšení výkonu tělesa na 700 W, aby při vzdálenosti topného tělesa a nosiče 5 cm bylo dosaženo impregnace podobně jako pro statický případ. V témže uspořádání, ale pro rychlost pohybu nosiče 5 m/min, bylo nutné umístit za sebe 3 schránky s topnými tělesy s celkovým výkonem 3x700 W, kde ozařovaná plocha byla 15 x 30 cm. V tomto případě bylo dosaženo impregnace vrstvy síry do nosiče v míře odpovídající případu s rychlostí 1 m/min. V témže uspořádání, ale pro rychlost pohybu nosiče 20 m/min, bylo nutné umístit za sebe 7 schránek s topnými tělesy s celkovým výkonem 7x700 W, kde ozařovaná plocha byla 105 x 30 cm. V tomto případě však došlo jen k částečné impregnaci vrstvy síry do nosiče, a to v míře nižší, než v případě, kdy rychlost dosahovala 1 m/min.

Při vyšší rychlosti ubíhání nosiče totiž roste zásadně požadavek na dostatečné dimenzování topného systému sestaveného z jednotlivých topných zdrojů, respektive na výkon vlastních topných zdrojů. Pro sestavení topného systému, který kapacitně zaručí impregnaci vrstev síry do nosičů, je nutné provádět kvalifikovaný výpočet celkového výkonu, který však musí nutně zahrnovat též konkrétní konstrukční uspořádání daného zařízení

topného systému, respektive předpokládat jeho tepelné ztráty ovlivněné ochlazováním díky pohybu kolektoru, který umožňuje pohyb nosiče, dále míru tepelného zatížení nosiče a součástí zařízení topného modulu ve vztahu k teplotě a výkonu topných těles apod. Toto již vyžaduje individuální konstrukci daného topného systému pro konkrétní účely.

Příklad 7:

Uspořádání pro měření elektro-chemických vlastností kompozitních katod tvořených vodivými mikrovláknými uhlíkovými nosiči Kynol ACC 507-20 a sírou dosažených sprejem nebo extruzí taveniny síry tryskou zahrnovalo přípravu měřicí cely, která sestávala z výše zmíněných kompozitních katod, separační membrány na bázi polyolefinu (polypropylenu), anody ve formě fólie kovového lithia a elektrolytu obsahujícího 1 M LiTFSI a 0,25 M LiNO₃ ve směsi rozpouštědel DME(di-metoxy-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 výše zmíněné kompozitní katody, byla testována na zařízení BASYTEC CTS. Typický článek byl měřen při konstantním zatížení C/10 až C/1000, kde $C = 1672 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ síry v rozsahu napětí $1,8 \overset{\alpha_{2V}}{\rightarrow} 2,6$ V. Cyklická voltametrie byla měřena v rozsahu $1,8 \overset{\alpha_{2V}}{\rightarrow} 2,6$ 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 povrch a do objemu strukturovaných vodivých uhlíkových nosičů deponují vrstvy (depozity), povlaky nebo částice čisté síry, nebo chemicky a strukturně modifikované síry 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 získání 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 a nabíjecí kapacitu a energetickou hustotu síry vhodné svými elektro-chemickými vlastnostmi pro využití jako

aktivní katody v sekundárních bateriových člancích typu Li-S (lithium-síra) s kapalinovými, nekapalinovými, respektive s pevnolátkovými elektrolyty.

Reference:

- 1) J. B. Goodenough, K.-S. Park, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(4), 1167.
- 2) V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 3243.
- 3) <http://www.batteryspace.com/prod-specs/NCR18650B.pdf>
- 4) R. Elazari, G. Salitra, A. Gasuch, A. Panchenko, D. Aurbach, Adv. Mater. 2011, 23, 5641.
- 5) M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, Jens Tübke, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1401986.
- 6) R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston, S. B. Brummer, J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, 39, 1761.
- 7) US patent application, US8846248 B2, 2014.
- 8) S. Thieme, J. Brückner, I. Bauer, M. Oschatz, L. Borchardt, H. Althues, S. Kaskel, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 9225.
- 9) S. Dörfler, M. Hagen, H. Althues, J. Tübke, S. Kaskel, M. J. Hoffmann, Chem. Commun., 2012, 48, 4097–4099.
- 10) Czech Patent Application, PV 2015 – 776, 2015.
- 11) <http://www.nature.com/articles/srep14949>
- 12) B. Meyer, Elemental Sulfur, Chemical Reviews, 1976, 76(3), 367-388.
- 13) US patent application, US8828575 B2, 2014.
- 14) J. H. Karchmer, Ed., "Analytical Chemistry of Sulfur and Its Compounds". Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1970.
- 15) K. S. Andrikopoulos, A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos, Phys. Rev. B 72, 2005, 014203.
- 16) Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 3018.
- 17) Japanese Patent Application, JP2011222389 (A), 2011.

~~TLK~~

21.05.18

- 27 -

~~PV 2016-646~~

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby kompozitního materiálu aktivní katody, ~~zejména pro~~ Li-S baterie, zahrnující následující kroky:
 - a) připraví se nano- nebo mikroporézní nosič, který obsahuje vodivé sloučeniny uhlíku, a uloží se na kolektor,
 - b) připraví se tavenina síry s obsahem alespoň 95 ^{otn.} hm % síry, která se s teplotou nad bodem tání síry přivede do alespoň jedné trysky, ~~vyznačující se tím, že~~
 - c) tavenina síry se deponuje tryskou na a do nano- nebo mikroporézního nosiče.
2. Způsob podle nároku 1, ~~vyznačující se tím, že~~ tavenina síry přiváděné v kroku c) do trysky má teplotu v rozmezí 120 až 159,6 °C, lépe 130 až 150 °C, přičemž se deponuje ve formě kapalného spreje.
3. Způsob podle nároku 1, ~~vyznačující se tím, že~~ tavenina síry přiváděné v kroku c) do trysky má teplotu v rozmezí 159,6 až 230 °C, lépe 160 až 200 °C, přičemž se deponuje extruzí, s případně navazujícím roztíráním deponované taveniny síry stěrkou.
4. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, ~~vyznačující se tím, že~~ nano- nebo mikroporézní nosič obsahuje nano- nebo mikrovláknitou textilií s póry o velikosti 5 nm až 100 µm, zejména textilií z uhlíkových vláken s obsahem alespoň 99 ^{otn.} hm % uhlíku..
5. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, ~~vyznačující se tím, že~~ jsou vodivé sloučeniny uhlíku nano- nebo mikroporézního nosiče vybrány ze skupiny obsahující vodivé organické polymery, uhlíková vlákna s obsahem alespoň 99 ^{otn.} hm % uhlíku, sloučeniny grafitu, sloučeniny karbonových trubiček, fluorenu a sloučeniny grafenu a jejich kombinace.
6. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, ~~vyznačující se tím, že~~ v kroku a) se nano- nebo mikroporézní nosič impregnuje mikročásticemi grafenu.

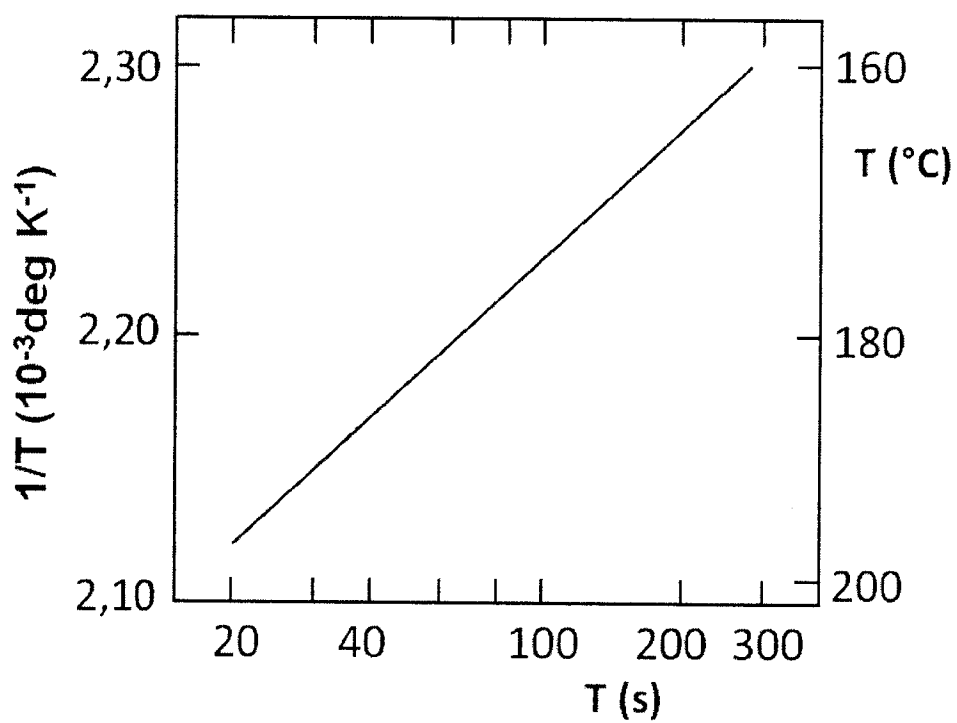
7. Způsob podle nároku 6, ~~vyznačující se tím, že~~ se nano- nebo mikroporézní nosič impregnuje namáčením v lázni obsahující disperzi grafénu, zejména v lázni obsahující isopropylalkohol a/nebo tetrahydrofuran a/nebo dimethylformamid.
8. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, ~~vyznačující se tím, že~~ nosič s depozitem síry připravený v kroku c) se následně v kroku d) zahřeje nad ^{teplotu} ~~bod~~ tání síry pro zvýšení homogenity povlaku síry na a v nano- nebo mikroporézním nosiči.
9. Způsob podle nároku 8, ~~vyznačující se tím, že~~ se nano- nebo mikroporézní nosič v kroku d) zahřeje na teplotu 116 až 245°C, lépe na teplotu 130 až 160°C, zejména na teplotu 145 až 155°C, na dobu 2 až 120 sekund, zejména 7 až 70 sekund.
10. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, ~~vyznačující se tím, že~~ se nano- nebo mikroporézní nosič před a / nebo po kroku a) kalandruje, pro dosažení žádané tloušťky nosiče.

7/12

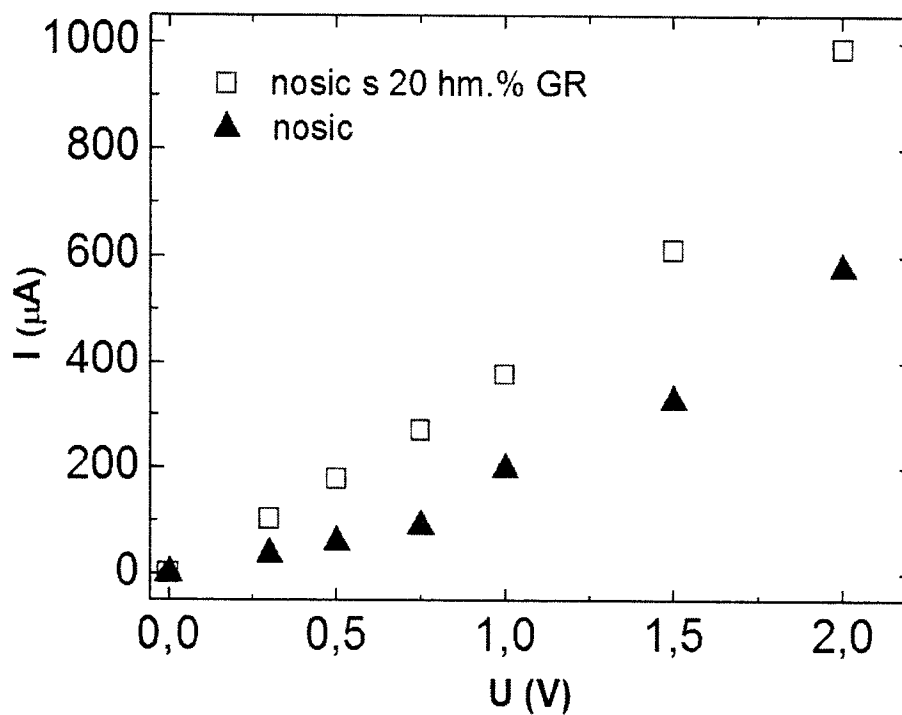
PV2016-G46

10.10.16

1/5



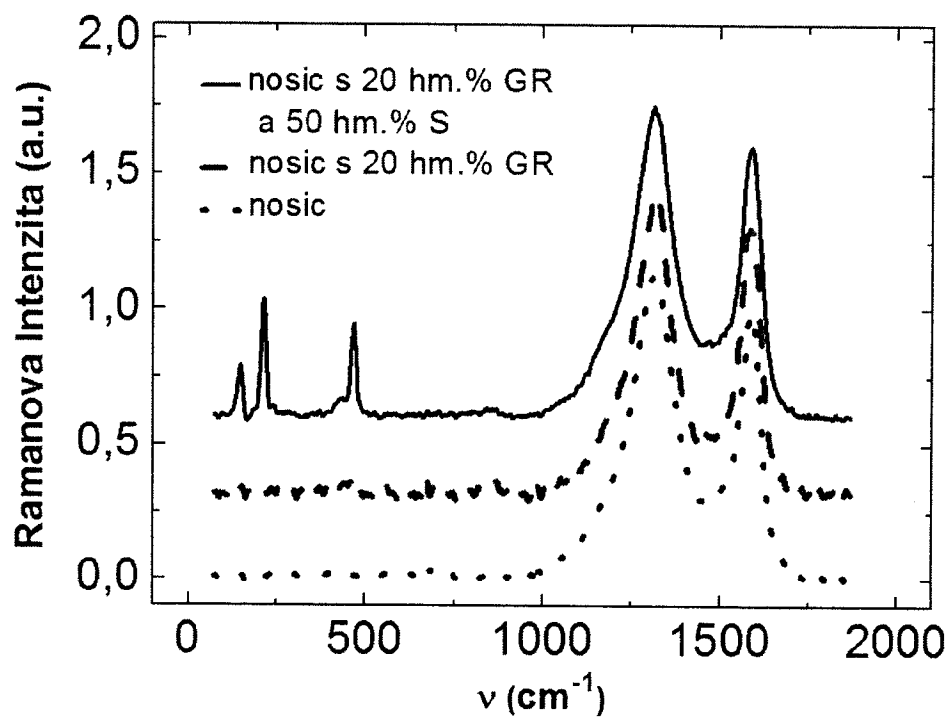
Obr. 1



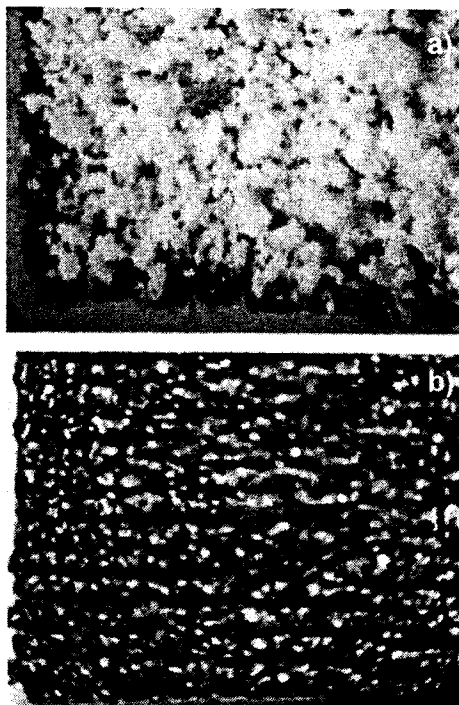
Obr. 2

2/5

100 100 100



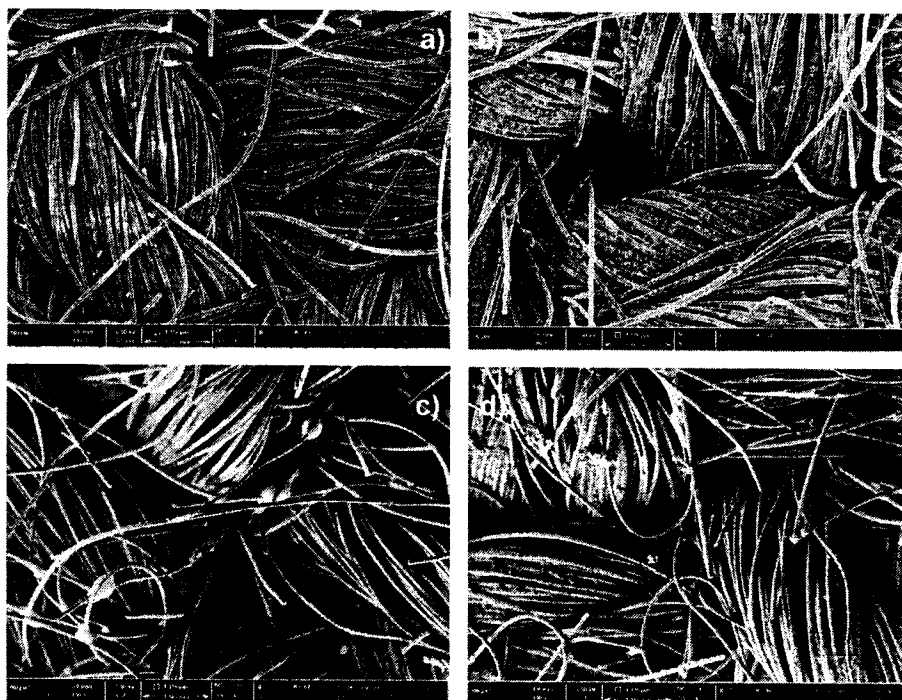
Obr. 3



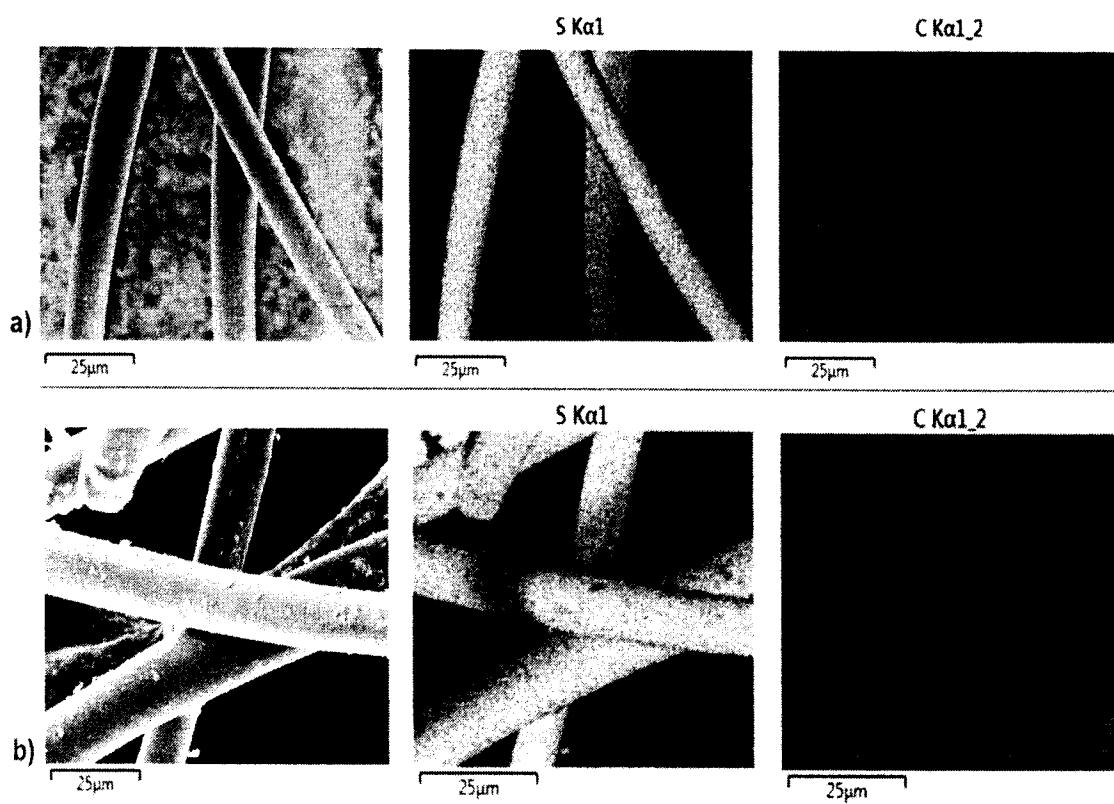
Obr. 4

3/5

11.11.2019



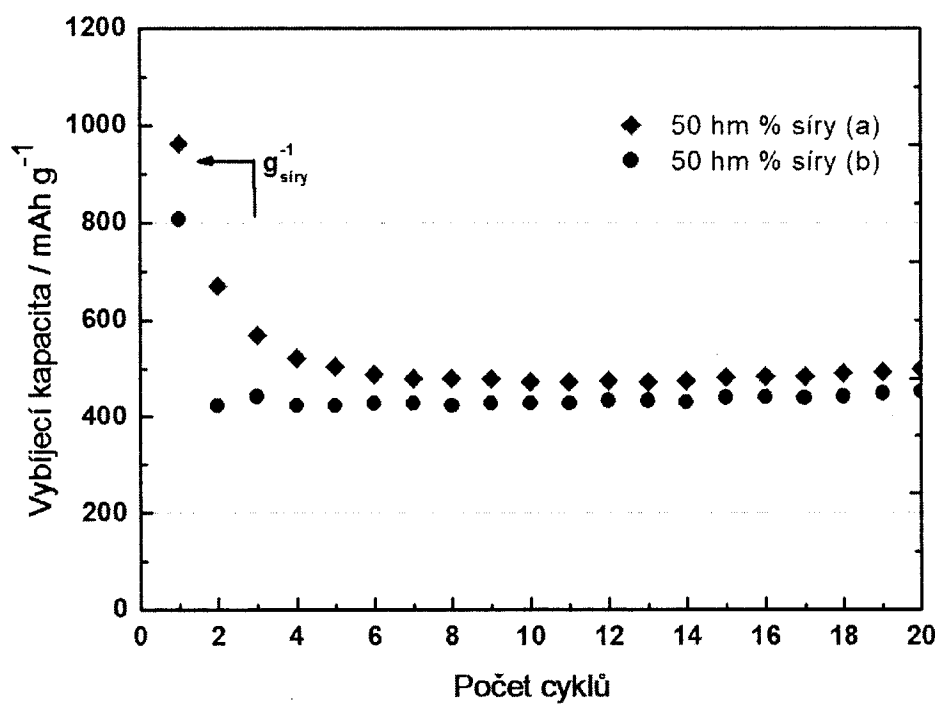
Obr. 5



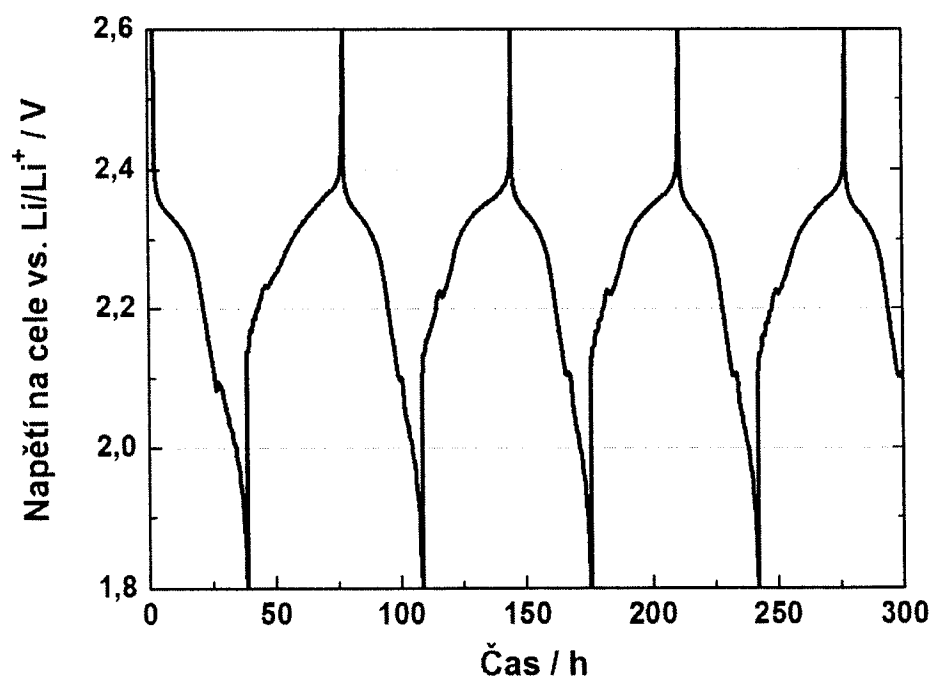
Obr. 6

4/5

20.10.2017



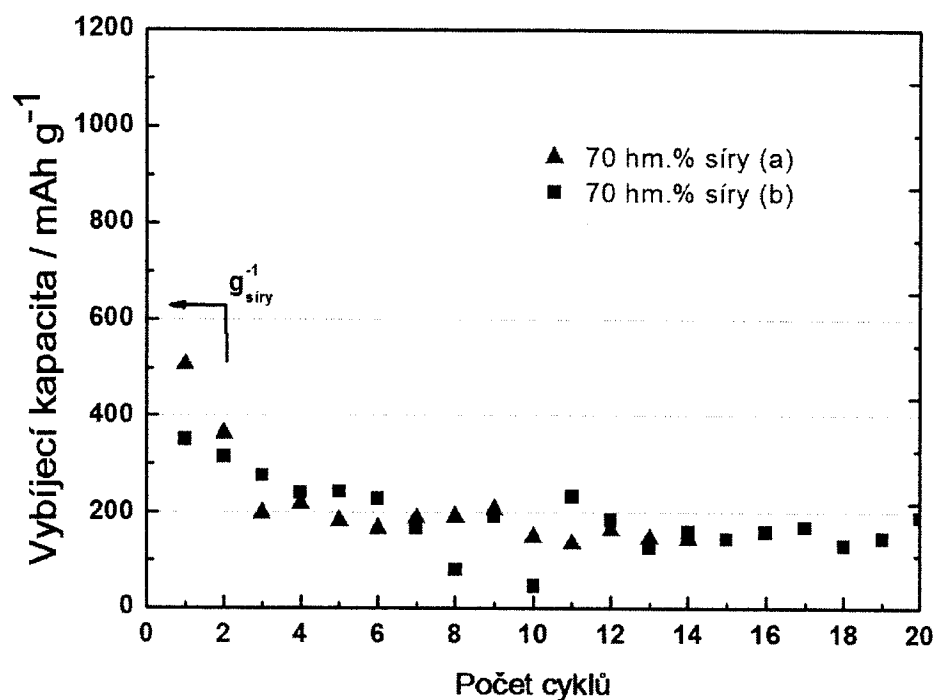
Obr. 7



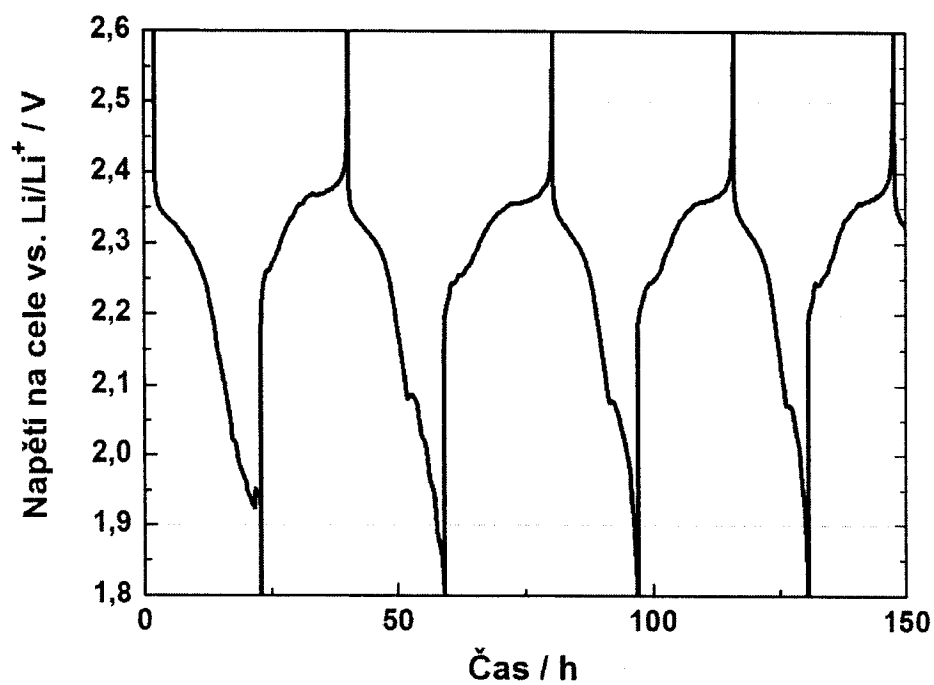
Obr. 8

5/5

20.10.2018



Obr. 9



Obr. 10