

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA POLYGRAFIE A FOTOFYZIKY

Příprava tenkovrstvých baterií se zinkovou anodou
Andrea Fulierová

Bakalářská práce
2017

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

Fabrication of thin film zinc anode based batteries
Andrea Fulierová

Bachelor's thesis
2017

Prehlásenie

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

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

V Pardubiciach dňa 3. júla 2017.

Andrea Fulierová

Pod'akovanie

Rada by som pod'akovala vedúcemu mojej bakalárskej práce, pánovi Ing. Tomášovi Syrovému, PhD., za jeho trpezlivosť, ochotu a cenné rady ktoré mi poskytol počas spracovania mojej práce. Taktiež by som chcela pod'akovať mojej rodine, za morálnu a finančnú podporu, bez ktorej by nebolo možné vytvoriť túto prácu.

Abstrakt

Táto bakalárska práca je zameraná na prípravu tenkovrstvých batérií so zinkovou anódou. V teoretickej časti sú popisované základné vlastnosti batérií, ich možnosti usporiadania a taktiež sú popisované jednotlivé komponenty, z ktorých sa batéria skladá. Ďalej sú v tejto práci popisované vybrané druhy batérií so zinkovou anódou. Experimentálna časť tejto práce pozostávala z tlače jednotlivých komponentov batérie využívajúc technológiu sieťotlače a finálneho zapúzdenia batérie. Ďalej nasledovalo meranie a vyhodnotenie jednotlivých parametrov batérií.

Kľúčové slová

tlačená elektronika, tenkovrstvé batérie, primárne batérie, Zn anóda

Abstract

This dissertation is aimed at developing thin film batteries with zinc anode. In the theoretical part it describes basic properties of batteries, their possibilities of adjustment and individual components, which the battery is made of. Further in the dissertation selected makes of batteries with zinc anode are being described. The experimental part of my dissertation consists of printing individual battery components using serigraphy technology and final encasement of the battery. The next step was to measure and evaluate individual parameters of batteries.

Key words

Printed electronics, thin film batteries, primary batteries, Zn anode

1. Obsah

1. Základné vlastnosti batérií.....	11
1.1 Usporiadanie batérií.....	12
1.1.1 Horizontálne usporiadanie	12
1.1.2 Vertikálne usporiadanie.....	13
1.1.3 Multičlánkové usporiadanie.....	14
2. Elektrochemické články	15
2.1 Primárne články - batérie.....	15
2.2 Sekundárne články - akumulátory	16
3. Elektrochemický dej.....	18
3.1 Elektrické vlastnosti	18
4. Základné komponenty tlačených batérií	20
4.1 Substrát.....	20
4.1.1 Polymérne materiály	20
4.1.2 Tenké sklá.....	22
4.1.3 Kovové fólie.....	22
4.2 Elektrolyt	22
4.3 Elektródy	23
4.3.1 Tlačové formulácie pre tlač elektródových vrstiev.....	25
4.3.2 Zn/MnO ₂ batéria.....	25
4.3.3 Primárna zinkovo-strieborná batéria.....	27
4.3.4 Primárna zinkovo-vzduchová batéria.....	28
4.4 Separátor.....	30
5. Experimentálna časť.....	31
5.1 Príprava sieťotlačovej formy	31
5.2 Príprava batérií	33
5.2.1 Usporiadanie batérie	33
5.2.2 Tlač jednotlivých komponentov článku.....	33
5.2.3 Nanesenie elektrolytu a zapuzdrenie batérie.....	35

5.3 Charakteristické vlastnosti zhotovených batérií.....	36
5.3.1 Meranie napätia v závislosti na čase - samovybíjanie	36
5.3.2 Meranie vybíjacích charakteristík.....	37
6. Záver	49
7. Použitá literatúra	50

Zoznam skratiek

ESR – ekvivalentný sériový odpor (Equivalent Series Resistance)

PVC – poly(vinylchlorid)

PET – poly(etyléntereftalát)

PI – polyimid

PDMS – poly(dimetylsiloxán)

RMS – stredná kvadratická hodnota drstnosti

EIS – elektrochemická impedančná spektroskopia

GD – galvanostatické merania

OCV – napätie naprázdno (Open circuit voltage)

XPS – röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

SEM – skenovacia elektrónová mikroskopia

PVDF-HFP – poly(vinylidénfluorid-ko-hexafluórpropylén)

NMP – n-metyl-2-pyrolidón

BMIM + Tf⁻ – 1-butyl-3-metylimidazolium trifluórmétánsulfonát

PVDF – poly(vinylidénfluorid)

PVA – poly(vinylalkohol)

PEO – poly(etylenglykol)

PAA – kyselina peroxyoctová

Úvod

V súčasnej dobe patrí tlačená elektronika k najviac sa rozvíjajúcim odvetviám elektronického priemyslu. Jedná sa o kombináciu výrobkov s určitými výrobnými procesmi, vlastnosťami a funkčnosťami. Elektronické obvody sa tlačia na rôzne materiály substrátov, predovšetkým plasty, ako sú napr. polyvinilchlorid, polyetylentereftalát, polyimid. Ďalšími používanými materiálmi zvyknú byť aj papier a textílie. Ako vodivé vrstvy sa používajú vodivé farby a atramenty na báze organických a anorganických zlúčenín. K tlači sa používajú ako hárkové, tak aj kotúčové tlačové stroje, ktoré umožňujú hromadnú výrobu. Výhodou použitia tlačových technológií je výroba tenkých a ľahkých elektronických komponentov na pružnom substráte. Z množstva spôsobov využitia možno spomenúť napr. tenké flexibilné batérie, inteligentné vodivé textílie, plastové fotovoltaické články, inteligentné obaly, OLED, RFID štítky a mnoho ďalších. [1]

Veľkému záujmu sa teší vývoj tlačených batérií. Pod pojmom tlačená batéria si možno predstaviť zdroj energie, ktorý je uložený do ultratenkých flexibilných obalov. Hrúbka tlačenej batérie nepresahuje jeden milimeter a jej plošná hmotnosť býva nižšia ako jeden gram. Batérie taktiež neobsahujú ortuť, takže sú šetrné k životnému prostrediu. Najvyužívanejšou technikou pre tlač batérii je sieťotlač, ktorá umožňuje nanášať pomerne veľké množstvo tlačovej pasty. Vlastnosti batérií možno ovplyvniť napr. použitými chemikáliami, výberom substrátov, počtom zapojených článkov, zvolenou tlačovou technológiou a spôsobom tlače.

Tenké flexibilné batérie možno aplikovať do elektronických pohľadníc, čipových platobných kariet s obmedzenou platnosťou, k meraniu telesných funkcií a pod. [1]

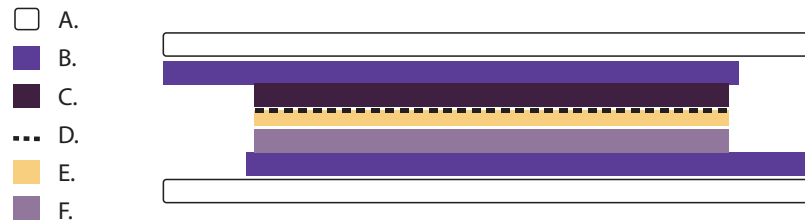
1. Základné vlastnosti batérií

Batéria je samostatný chemický zdroj energie, u ktorej dochádza k samovoľnej alebo riadenej elektrochemickej reakcii. Takzvanou oxidáciou a redukciou dochádza k premene chemickej energie, obsiahnutej v jej aktívnych materiáloch priamo na elektrickú energiu. [2] Elektrický prúd môže prechádzať dvomi možnými smermi - prirodzeným, tzn. od kladnej elektródy k zápornej (stav pri vybíjaní) a vynúteným, tzn. od zápornej elektródy ku kladnej (stav pri nabíjaní). [3]

Základnou elektrochemickou jednotkou batérie je článok. Batéria obsahuje jeden alebo viac článkov zapojených sériovo alebo paralelne, v závislosti od požadovaného výstupného napätia a prúdu. Každý článok je tvorený dvomi priestorovo oddelenými elektródami (kladnou katódou a zápornou anódou) a elektrolytom, ktorý je s nimi v priamom kontakte. [2]

Článok je tvorený súčasťami, ktorými sú:

- A. Substrát slúži na zapuzdrenie článkov
- B. Kolektor slúži ako zberač nábojov z anódy, resp. katódy.
- C. Anóda je reaktant, ktorý uvoľňuje záporne nabité elektróny do vonkajšieho obvodu a počas elektrochemickej reakcie u nej dochádza k oxidácii.
- D. Elektrolyt je iónový vodič, ktorý slúži ako médium prenosu nábojov medzi katódou a anódou. Väčšinou sa používa v kvapalnom skupenstve, avšak možno ho použiť aj v tuhej, pastovitej alebo gelovej konzistencii. [2]
- E. Separátor vytvára bariéru medzi katódou a anódou a zároveň umožňuje voľný tok nábojov medzi elektródami. [4]
- F. Katóda je reaktant, ktorý prijíma uvoľnené elektróny z vonkajšieho obvodu a počas elektrochemickej reakcie sa redukuje. [3]



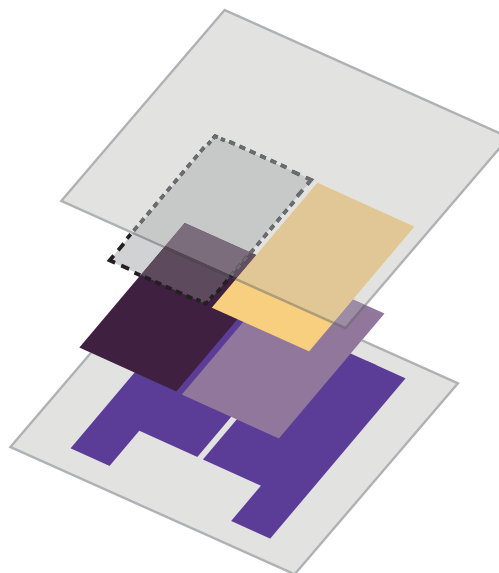
Obrázok 1 - Schématické zobrazenie tenkej flexibilnej batérie

1.1 Usporiadanie batérií

Podľa usporiadania jednotlivých vrstiev sa tlačené batérie rozdeľujú na plošné (horizontálna štruktúra), vrstvené (vertikálna štruktúra) a multičlánkové usporiadanie.

1.1.1 Horizontálne usporiadanie

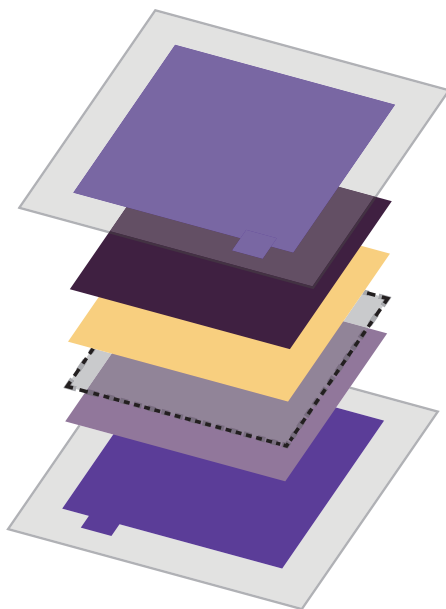
Horizontálna štruktúra má elektródy v rovnakej rovine so separátorom a elektrolytom, ktorý spája vrcholy elektród. Tieto články zvyčajne trpia vysokou impedanciou kvôli väčšej efektívnej separačnej vzdialenosti medzi dvomi elektródami. To vedie k nerovnomernému rozdeleniu prúdu, čo môže byť pri vysokých výbojoch dobíjajúcich batérií problémom. Hustota energie horizontálneho článku je nižšia kvôli väčšiemu podielu elektrolytu a zapuzdreniu článku. [5]



Obrázok 2 - Plošné usporiadanie tenkej flexibilnej batérie

1.1.2 Vertikálne usporiadanie

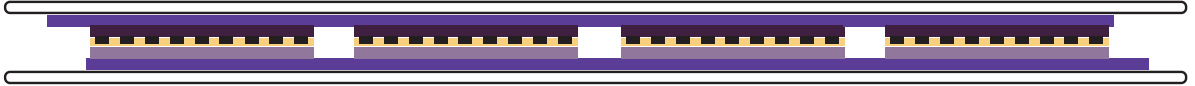
Vo vertikálnej štruktúre článkov sú jednotlivé komponenty usporiadané nad sebou. Ide o ideálne usporiadanie, ktoré zapríčiňuje vyššiu energetickú hodnotu, kvôli kompaktnejšiemu objemu. Konfigurácia vertikálnych systémov, tiež umožňuje rovnomernejšie rozdelenie prúdu. Na druhej strane, každá vrstva musí byť tlačaná na predchádzajúcu vrstvu, čo komplikuje daný proces výroby. Keďže sa článok skladá z minimálne piatich vrstiev, každá vrstva článku musí byť kompatibilná s predošlou vrstvou, na ktorú je potláčaná. Nesmie teda dôjsť k rozpusteniu predošlej vrstvy. Tlačené vrstvy by mali byť schopné odolávať jednotlivým krokom spracovania a jednotlivé vrstvy musia byť vytlačené rovnomerne, nakoľko nerovnomernosť jednej vrstvy môže spôsobiť vyčnievanie cez separátor, čo vedie ku skratu batérie. [5]



Obrázok 3 - Vrstvené usporiadanie tenkej flexibilnej batérie

1.1.3 Multičlánkové usporiadanie

Pri multičlánkovom usporiadaní sa jedná o sériové zapojenie ľubovoľného množstva článkov za sebou. Takýmto zapojením článkov sa dosahuje väčšieho napätia. Pri zapojení napr. 4 článkov je batéria schopná poskytnúť až 6 V. Na obrázku 4 je možné vidieť schématicky znázornené zapojenie 4 článkov do série. [5]



Obrázok 4 - Schématicky znázornené usporiadanie 4 článkov do série

2. Elektrochemické články

Slúžia k premene chemickej energie na energiu elektrickú. Na základe využiteľnosti rozdeľujeme články na primárne a sekundárne.

2.1 Primárne články - batérie

Sú taktiež často nazývané batérie. Ide o články ktoré majú obmedzené množstvo reaktantov a nie je možné ich znovu použiť.

Princíp fungovania primárnych článkov spočíva v uvoľnení elektrónov z anódy, ktoré následne prechádzajú elektrolytom smerom ku katóde. Článkom prechádza elektrický prúd po dobu, kým elektródy nevyčerpajú všetky svoje reaktanty. V prípade ich vyčerpania to znamená koniec životnosti batérie. [6]

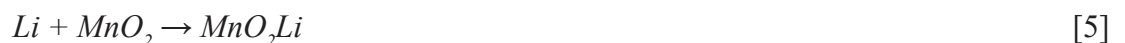
Články možno rozdeliť podľa prítomnosti chemických prvkov na:

Alkalické batérie (1,5 V)



Alkalické batérie majú množstvo negatívnych vlastností vrátane prevencie tvorby dendritov z amalgamácie zinku. V súčasnosti sú všetky batérie bez obsahu ortute. [7]

Lítiové batérie (3,0 V)



Lítiové batérie poskytujú najvyšší štandardný potenciál, nízky vnútorný odpor a dlhú životnosť. [7]

Zinkovo-vzduchové batérie (1,4 V)



Jedná sa o elektrochemický systém s najvyššou celkovou energetickou hodnotou. Keď je

zariadenie vypnuté, batéria sa stáva neaktívna a proces vybíjania sa zastaví. Za týchto podmienok sa pozitívna elektróda a záporná elektróda dostávajú do rovnováhy. [7]

Striebro-oxidové batérie (1,5 V)



Striebro-oxidové batérie sa vyznačujú vysokým obsahom energie, dobrou skladovateľnosťou ale naproti alkalickým batériám je cena nákladov pomerne vysoká. [7]

2.2 Sekundárne články - akumulátory

Priebeh reakcie je rovnaký ako u primárnych článkov s tým rozdielom, že po vyčerpaní reaktantov je možné článok dobiť a opakovateľne použiť. Proces opätovného nabíjania je opačný ako vybíjanie. Externý zdroj priameho elektrického prúdu dodáva anóde elektróny a odstraňuje ich z katódy po dobu, kým sa článok nenabije. Podľa použitého elektrolytu rozdeľujeme akumulátory na kyslé a alkalické. [6]

Medzi najznámejšie sekundárne články patria:

Lítium-iónové batérie (3,7 V)



Lítium-iónové fungujú na princípe výmeny lítiových iónov, ktoré sa interkalujú medzi kladnými a zápornými elektródami. V súčasnosti sú najpoužívanejšími batériami a to vďaka ich relatívnej bezpečnosti a pomerne vysokej hustote energie. [8]

Nikel-metal hydridové batérie (1,2 V)



Nikel-metal hydridové batérie sa vyznačujú relatívne veľkou kapacitou a schopnosťou dodávať pomerne veľký prúd, pričom náklady na ich výrobu sú pomerne nízke. Problematická je u nich toxicita použitých materiálov. [8]

Pokiaľ ide o odolnosť, dobíjateľné systémy prinášajú lepšie výsledky. Naopak energetická hustota primárnych článkov je zvyčajne značne vyššia ako hustota sekundárnych batérií. [7]

3. Elektrochemický dej

Po zapojení batérie k pracovnému zaťaženiu dochádza k premene chemickej energie na energiu elektrickú. Tieto deje majú charakter oxidačno-redukčných reakcií. Elektrolyt zabezpečí rozpustenie iónových zlúčenín a umožní migráciu iónov, potrebných pre dané typy reakcií. Prítomnosťou dvoch rozdielnych elektród dochádza k usporiadanému pohybu nabitých častíc k opačne nabitým elektródam. Anóda reaguje pri uzatvorení okruhu s elektrolytom prostredníctvom oxidačnej reakcie, tzn. zvýšenie oxidačného stavu v dôsledku odtrhnutia elektrónov, ktoré putujú do vonkajšieho obvodu, smerom ku katóde. V katóde prebieha dej redukčný, tzn. zníženie oxidačného stavu v dôsledku prijatia elektrónov. Anóda teda elektróny odovzdáva a katóda ich prijíma. [9]

3.1 Elektrické vlastnosti

Kapacita batérie udáva množstvo náboja, ktoré je batéria schopná prijať (pri nabíjaní) alebo odovzdať (pri vybíjaní) za jednotku času. Jednotkou je ampérhodina [Ah] a v prípade menších batérií miliampérhodina [mAh]. Kapacita batérie závisí od použitých materiálov a zapojenia článkov.

Napätie batérie sa udáva vo voltoch [V] alebo minivoltoch [mV]. Hodnota napätia závisí na použitých materiáloch v článku a od počtu článkov batérie. Pri vybíjaní a nabíjaní dosahuje napätie rozdielnych hodnôt.

Teoretické napätie batérie je modifikované Nernstovou rovnicou, ktorá berie do úvahy neštandardný stav reakčnej zložky. Používaním alebo samovybíjaním sa elektrochemický rovnovážny potenciál časom mení. Nominálne napätie je teda určené chemickým zložením, tj. elektrochemickými potenciálmi anódy a katódy v ktoromkoľvek danom časovom bode. [2]

Skutočné napätie bude vždy nižšie ako teoretické napätie v dôsledku polarizácie a straty odporu batérie a závisí od zaťažovacieho prúdu a vnútornej impedancie článku. Tieto faktory závisia od kinetiky elektród a teda sa menia s teplotou, stavom náboja, vekom a počtom článkov. [10]

Vnútornej odpor vyjadruje, v akej miere materiál elektród, ale aj elektrolyt, zabraňuje

prechodu nabitých častíc v článku. Jednotkou je ohm [Ω]. Čím je vnútorný odpor nižší, tým vyšší prúd možno odoberať. Hodnota vnútorného odporu závisí na type použitého materiálu, vlastnostiach elektrolytu, počte článkov v batérii a jej konštrukcii. Hodnoty sa môžu meniť v závislosti od teploty prostredia, veku batérie apod. [2]

Prúd je definovaný usporiadaným pohybom nosičov náboja. Množstvo, ktoré batéria môže odovzdať, je priamo závislá od interného ekvivalentného sériového odporu (ESR) batérie. Prúd, ktorý vyteká z batérie, musí prejsť cez ESR, čo zníži napätie svorkovnice batérie o množstvo rovnajúce sa ESR vynásobenému nárazovým prúdom. Ešte dôležitejšie je, že prúd prúdiaci cez ESR spôsobí rozptýlenie energie v batérii. To môže viesť k výraznému ohrevu batérie pri vysokých rýchlostiach výboja. Ni-Cd aj Ni-MH batérie majú extrémne nízke hodnoty ESR (oveľa nižšie ako 0,1 Ω), čo znamená, že ESR nie je takmer žiadnym obmedzením maximálneho vybíjacieho prúdu v prípade týchto článkov. [11]

Energia batérie je vyjadrená vo watthodinách [Wh]. Jedná sa o súčin kapacity a aktuálneho napätia batérie. Udáva koľko wattov je batéria schopná odovzdať v určitom čase.

Energetická hustota sa udáva vo watthodinách na jednotku hmotnosti [Wh/kg] alebo na jednotku objemu [Wh/l].

Výkonová hustota udáva výkon batérie na jednotku hmotnosti [W/kg] alebo na jednotku objemu [W/l].

Skladovanie batérie udáva dobu, po ktorú je možné batériu skladovať. U každej batérie dochádza k samovoľnému vybíjaniu, bez ohľadu na použité materiály a chemické zloženie vodivých vrstiev. Taktiež k tomu prispieva doba starnutia, ale aj vonkajšie vplyvy, ako je napr. okolitá teplota prostredia. Výnimkou sú tzv. rezervné batérie, ktoré sú počas skladovania neaktívne. [2]

Nabíjací/vybíjací prúd závisí na kapacite a vlastnostiach batérie.

Životnosť batérie sa vyjadruje počtom nabíjacích a vybíjacích cyklov, ktoré by batéria mala zvládnuť. Taktiež je závislá od spôsobu nabíjania a vybíjania.

Pamäťový efekt je jav, kedy si článok zapamätá stav pred začiatkom dobíjania. Prejavom tohto efektu je vznik druhého vybíjacieho stupňa a je možné ho odstrániť plným vybitím batérie. [12]

4. Základné komponenty tlačných batérií

4.1 Substrát

Pri zhotovovaní tenkých flexibilných batérií, je tlačový substrát využívaný aj ako ochranné puzdro integrovaných obvodov. Základným účelom ich zapuzdrenia je zlepšenie životnosti zariadenia tým, že ho chráni pred nepriaznivými environmentálnymi podmienkami ako je vlhkosť, ožarovanie a mechanické poškodenie.

Požiadavky, ktoré musí zvolený substrát spĺňať sú: vysoký elektrický odpor, dobrá priľnavosť, odolnosť voči tepelným a mechanickým šokom, ako aj odolnosť voči vlhkosti a rozpúšťadlám. V závislosti od požadovaných fyzikálnych vlastností ako je prevádzková teplota, mechanická pevnosť apod., môžu byť ako podkladový materiál použité polymérne či kovové materiály, rôzne typy papiera alebo tkaniny. [13]

Pri tenkovrstvových batériách dochádza k zníženiu tvorby plynu kvôli malému zaťaženiu aktívnych materiálov. Preto je možné použiť veľmi tenké fólie, ktoré sú pružnejšie a pomôžu znížiť celkovú hrúbku zapuzdrenia. Na zapuzdrenie batérie je možné použiť organické aj anorganické materiály.

Materiály používané v organických elektronických technológiách sa dajú rozdeliť do troch hlavných skupín: organické dielektriká, organické polovodiče a organické kovy. Väčšina polymérov sú elektrické izolanty. Preto sa často používajú v organickej aj anorganickej elektronike ako enkapsulátory a dielektrické materiály. [14]

Najčastejšie používané materiály pre flexibilné substráty sú rozdelené do troch hlavných skupín: polymérny materiál, tenké sklá a kovové fólie.

4.1.1 Polymérne materiály

Polyméry sú často používanými materiálmi tlačných obvodov. Môžu vykazovať rôzne mechanické, elektrické a optické vlastnosti v závislosti na podmienkach syntézy a chemických vlastnostiach komponentov.

Výhodou polymérnych filmov je vysoká flexibilita, nízka cena, vysoká optická priepustnosť a možnosť spracovania pomocou roll-to-roll technológie. Na druhej strane, medzi

nevýhody patrí nízka tepelná a rozmerová stálosť a často nežiadúca vysoká priepustnosť vody a kyslíku.

Medzi často používané polymérne filmy patria poly(vinylchlorid) (PVC), polyetylén, polypropylén, poly(etyléntereftalát) (PET), polyimid (PI), poly(dimetylsiloxán) (PDMS) atď.

PVC spolu s polyetylénom a polypropylénom je najvýznamnejším predstaviteľom skupiny vinylových polymérov. Je rozšírený vďaka pomerne lacnému spôsobu výroby a jeho vlastnostiam. PVC sa spracováva buď bez zmäkčovadiel, len so stabilizátormi, mazivami a modifikátormi na tvrdé výrobky, alebo so zmäkčovadlami na výrobky polotuhé až elastické. Jednou z predností PVC je chemická odolnosť, predovšetkým voči neoxidujúcim kyselinám, ale aj zásadám. Jeho odolnosť však klesá so vzrastajúcim stupňom zmäkčenia polyméru a zvyšujúcou sa teplotou. Z organických rozpúšťadiel odoláva polyvinylchlorid nasýteným uhlíkovodíkom a alkoholom, bobtná v ketónoch, aromatických a chlórovaných rozpúšťadlách. Ďalšou dôležitou požiadavkou je odolnosť voči ohňu, ktorú PVC spĺňa. [15]

PET sa ako svojimi vlastnosťami, tak aj svojim použitím nápadne líši od všetkých zvyšných polyesterov. Príčinou je zachovanie pružnosti pri veľmi nízkych teplotách (až $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) a zároveň odoláva aj vyšším teplotám (až $130\text{ }^{\circ}\text{C}$). PET fólia sa taktiež vyznačuje vynikajúcimi elektroizolačnými vlastnosťami, minimálnou priepustnosťou vlhkosti a plynov, dobrou spracovateľnosťou a vysokým bodom topenia (okolo $255\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nevýhodou je vyššia cena. [15]

PI taktiež nazývaný ako Kapton® je taktiež jedným z najbežnejšie používaných materiálov v oblasti flexibilnej elektroniky. PI je vhodný materiál pre produkty vyžadujúce vysoký stupeň tepelnej a rozmerovej stálosti (až $500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Okrem toho ponúka vysokú elektrickú a chemickú odolnosť, je ľahký a pružný, čo z neho robí ideálny substrát pre spracovanie obvodov. Poskytuje zvýšenú adhéziu farby a je vhodný na produkciu obrazu s vysokým rozlíšením. [16]

PDMS je veľmi flexibilný materiál, ktorý je vhodný na zapuzdrenie batérie na krátku dobu a to z dôvodu priepustnosti vzduchu a vlhkosti, čo môže spôsobiť napr. vysušenie elektrolytu. [17]

4.1.2 Tenké sklá

V prípade, ak sklená doska dosiahne hrúbky pod 100 μm , stáva sa flexibilnou. Sklenené fólie s hrúbkou 30 μm sa dajú vyrobiť metódou drowdraw. Výhodou týchto substrátov je, že si zachovávajú svoje pôvodné vlastnosti, ako napr. optická priepustnosť > 90 %, hladký povrch s drsnosťou $\text{RMS} \leq 1 \text{ nm}$, tepelná tolerancia až do 600 °C, vysoká rozmerová stálosť, nízky koeficient tepelnej rozťažiteľnosti, nepriepustnosť vody a kyslíku, odolnosť voči chemikáliám a poškrabaniu. Nevýhodou je, že sklenený substrát je krehký a ťažko sa s ním manipuluje. [17]

4.1.3 Kovové fólie

Aby sa docielilo flexibilných vlastností materiálu, musí byť hrúbka substrátu menšia ako 125 μm . Výhodou kovových substrátov je vysoká odolnosť voči korózii a prenikaniu chemikálií, rozmerová a tepelná stálosť a vysoká tepelná húževnatosť (okolo 1000 °C). [18]

Ďalšou možnosťou sú *kompozitné materiály* ako napr. hliníkové fólie s vrstvou plastu. Táto kombinácia materiálov je vhodná pre batérie s dlhou životnosťou. Laminovaná fólia pozostáva z tenkého kovového filmu (zvyčajne z hliníku), ktorý je na oboch stranách laminovaný tenkou vrstvou plastu. Strana, ktorá je v kontakte s elektródou batérie, je laminovaná pomocou teplom utesniteľného plastu, ako je polypropylén/polyetylén, a vonkajšia strana vrecka je laminovaná polymérom odolným proti poškrabaniu, ako je napríklad nylon alebo PET. Hrúbka hliníkovej fólie v laminovanom vrecku je dimenzovaná v závislosti od tlaku, ktorý bude mať vrecko v dôsledku vytvárania plynu počas počiatkových cyklov. [19]

4.2 Elektrolyt

Jedná sa o vodič prvej alebo druhej triedy, v závislosti od spôsobu vedenia elektrického prúdu. U vodičov prvej triedy vedú elektrický prúd elektróny a u vodiča druhej triedy sa jedná o ióny. Pri navrhovaní flexibilných batérií, zohráva výber elektrolytu veľkú úlohu. Je dôležité zohľadňovať viacero faktorov a to napr. použité materiály pre jednotlivé komponenty, ich chemické zloženie a iné.

Vlastnosti, ktoré by mal každý elektrolyt spĺňať je vysoká vodivosť a predovšetkým

čo najviac neutrálne pH. Ak je použitý elektrolyt so zásaditým pH, môže dôjsť k oslabeniu chemických reakcií.

Pre batérie Zn/MnO₂ sa často využíva elektrolyt KOH a NH₄Cl. KOH je vodný roztok vysoko koncentrovaného hydroxidu draselného (> 30 % hmotn.) obsahujúci gelové činidlo, ako je karboxymethyl celulóza, polyakrylát sodný alebo kyselina polyakrylová. Dôležitou formuláciou elektrolytu je oxid zinočnatý, ktorým je nasýtený. Niekedy dochádza k presýteniu elektrolytickou anodizáciou zinku v roztoku hydroxidu draselného. V prípade potreby je možné pridať niektoré anorganické alebo organické inhibítory. [20]

Leclancheho článok obsahuje vodný roztok NH₄Cl zmiešaný s chloridom zinočnatým ako typickú elektrolytickú formuláciu (26 % hmotn. chlorid amónny, 8,8 % hmotn. chlorid zinočnatý). Prídavok chloridu zinočnatého zabraňuje tvorbe povlakov (crust) s chloridom amónnym a ovplyvňuje rýchlosť tvorby gélovej pasty. Rozpustené soli zinku poskytujú mieru ochrany proti korózii v prípade elektrolytov KOH a NH₄Cl (zníženie o 60–80 %) tým, že posúvajú korózný potenciál na viac anódových hodnôt. [21]

4.3 Elektródy

Materiály elektród sú dostupné vo forme prášku (nutnosť ďalšieho spracovania) alebo suspenzie. Zámerom rôznych výskumov elektródových pást je nájsť optimalizované pasty vhodné pre tlač. Častice elektród sú suspendované vo viacerých kombináciách spojív a rozpúšťadiel.

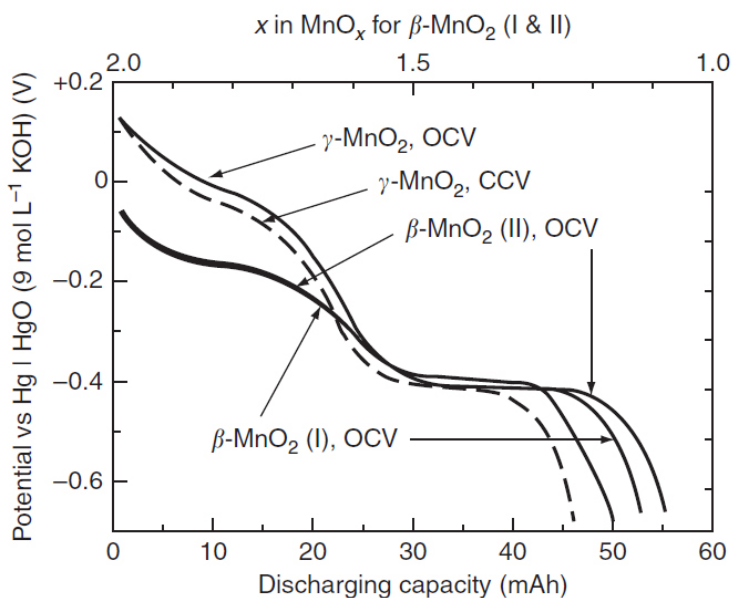
Negatívny elektródový materiál - anóda

Často využívanými sú zinkovo-uhlíkové články. Kedysi bola anóda tvorená zo zliatiny na bázy zinku, ktorá zvyčajne obsahovala určité množstvo olova (pre zlepšenie kvality tvárnenia) a kadmia (pre spevnenie zliatiny), ktoré zároveň pôsobili ako inhibítory korózie. Dnes sa však množstvo legujúcich zlučenín obsiahnutých v zinkovej anóde znížilo (0,2–0,4 % olova, 0,03–0,06 % kadmia), alebo úplne vypustilo z dôvodu ochrany životného prostredia. Tieto obmedzenia sú však rozhodujúce u článkov obsahujúcich chlorid zinočnatý a to z dôvodu nadmernej tvorbe plynného vodíku. Alternatívnou náhradou môže byť napr. gálium, indium, cín, bizmut a to buď

ako zliatina, alebo ako rozpustená soľ pridaná do elektrolytu. Dnes sa inhibítory pridávajú buď priamo do elektrolytu, alebo počas náteru papierového separátora. [20]

Pozitívny elektródový materiál – katóda

Ako katódová elektróda sa často používa oxid manganičitý (MnO_2). Charakteristické vlastnosti závisia od individuálnej kryštalickej štruktúry, rôzneho stupňa hydratácie a aktivity oxidu manganičitého. Potenciály oxidu manganičitého sú navyše ovplyvnené pH elektrolytu. Väčšina zinkovo-uhlíkových batérií je obmedzená katódou. V prípade bežných batérií sa aplikujú štyri rôzne typy oxidu manganičitého: (NMD alfa a beta štruktúra), aktivovaný oxid manganičitý (AMD), chemicky syntetizovaný oxid manganičitý (CMD, delta štruktúra) a elektrolytický oxid manganičitý (EMD, gama štruktúra). Ako je vidieť na obrázku 5, potenciál spôsobený $\gamma\text{-MnO}_2$ je vyšší ako potenciál β -typu, čo naznačuje, že $\gamma\text{-MnO}_2$ je výhodnejší a preto je v prípade batérií Zn/MnO_2 žiadanejší. Je zrejmé, že potenciál MnO_2 nie je konštantný, ale klesá so zvyšujúcim sa stupňom výboja, čo je v rozpore s konštantným potenciálom pozorovaným v elektródach HgO/Hg a AgCl/Ag . [20]



Obrázok 5 - Potenciál otvoreného elektrického obvodu a potenciál výbijania β - a $\gamma\text{-MnO}_2$ pri konštantnom prúde s rôznymi podmienkami vybijania pri 9 mol l⁻¹ KOH a 23 °C [20]

Oxid manganičitý má len ľahké polovodičové vlastnosti. Aby sa zlepšila jeho elektrická vodivosť, pridáva sa do neho chemicky inertný grafit, alebo acetylénové sadze. Dôležitou vlastnosťou uhlíka je tiež jeho absorpčné správanie voči elektrolytu. Taktiež poskytuje stlačiteľnosť a pružnosť pri spracovaní katódovej zmesi. V súčasnosti sa acetylénové sadze používajú hlavne ako vodivá prísada. Grafit sa používa len ojedinele. Články obsahujúce acetylénovú čiernu zvyčajne poskytujú vynikajúcu prerušovanú prevádzku, zatiaľ čo články s grafitom dobre fungujú pri vysokých prúdoch, alebo pri kontinuálnej záťaži. [20]

4.3.1 Tlačové formulácie pre tlač elektródových vrstiev

Na vytvorenie batérie boli vyvinuté tlačené anódy, katódy a vrstvy elektrolytu. Pre vrstvy anódy a katódy sú nevyhnuté vhodné elektródové materiály, ktoré je možné vytlačiť. Na tento účel je potrebné vyvinúť elektródy, ktoré sú obsiahnuté aktívnou látkou, ktorá plní funkciu spojiva a zároveň je vhodná pre tlač. [22]

Požadované kritéria pre použité elektródy sú: vysoké napätie v otvorenom obvode v elektrolyte KOH, nízka miera korózie, minimálna polarizácia elektród, vysoká účinnosť využitia materiálu, vplyv na životné prostredie, nižšie náklady na materiál. [23]

Na vyhodnotenie výkonnosti, rýchlosti a životnosti batérií sa používa elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS), ktorá sa taktiež používa na určenie odolnosti elektrolytu a odolnosti voči polarizácii celkového vnútornému odporu. Galvanostatické merania (GD) sa vykonávajú na určenie napätia v otvorenom obvode (OCV), percentuálneho využitia a vnútorného odporu. Chemické zloženie elektródových vrstiev pred a po vybíjaní je merané pomocou röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (XPS). [24]

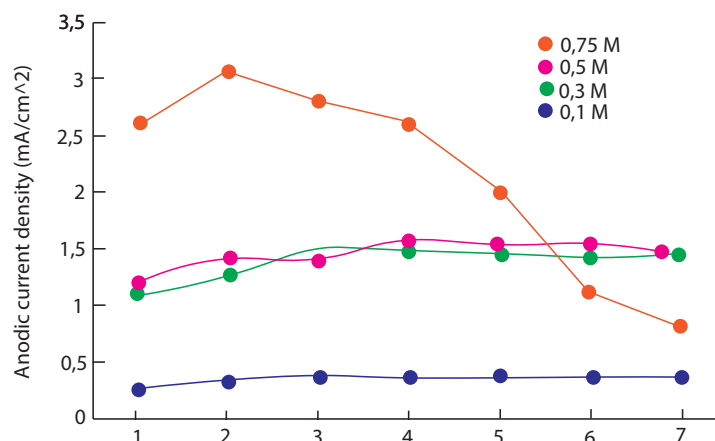
4.3.2 Zn/MnO₂ batérie

Batérie z oxidu manganičitého a zinku sú najbežnejšie komerčne dostupné batérie a to vďaka ich nízkym výrobným nákladom, vysokej kapacite a ich nulovému obsahu ortute. Pre splnenie vyššie uvedených spomínaných kritérií sa pripravili vysoko porézne a dendritové elektrolytické zinkové prášky. Vo všeobecnosti je požadovaná čistota zinku alebo zliatin zinku 99,99 %. [22]

Prostredníctvom skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a röntgenovej difrakcie (XRD) sú študované charakteristické vlastnosti elektrolytických práškov zinku. Zinkové prášky sa môžu použiť aj v mnohých iných zinkových batériových systémoch, ako sú Zn - AgO, Zn - Ni a Zn - vzduchové články atď. Elektrochemický výkon článku je skúmaný metódou impedančnej spektroskopie a experimentami s galvanostatickým výbojom. [22]

Elektrody sú zložené z práškov, aditív, bežného polymérneho spojiva a rozpúšťadla, ktoré ovplyvňujú viskozitu pasty. Ako polymérne spojivá a rozpúšťadlá sú použité poly(vinylidénfluoridhexafluórpropylén), (PVDF-HFP, Kynar Flex 2801) a n-metyl-2-pyrolidón (NMP, Sigma Aldrich). Elektroda zinku pozostáva z 95 % hmotn. zinočnatého prášku (Alfa-Aesar) a 5 % hmotn. PVDF-HFP. Elektrody oxidu manganičitého (MnO_2) obsahovali 90 % hmotn. aktivovaného MnO_2 prášku (Alfa Aesar), 6 hmotn. vodivého plniva acetylénovej sadze (Alfa Aesar) a 4 % hmotn. PVDF-HFP. Gélový elektrolyt sa skladá zo zmesi 1:1 PVDF-HFP a 0,5 M roztoku trifluórmétánsulfonátu zinočnatého rozpusteného v iónovej kvapaline 1-etyl-3-methylimidazoliumtrifluórmétánsulfonátu (BMIM^+Tf). Iónové kvapaliny sú používané kvôli ich jedinečným vlastnostiam, vrátane zanedbateľného tlaku par, vysokej elektrochemickej a teplotnej stability a dobrému transportu iónov. [22]

Elektrochemické vlastnosti elektrolytu boli optimalizované, vzhľadom na koncentráciu zinočnatých solí v rozmedzí 0–0,75 M. Na stanovenie stability elektrochemického potenciálu elektrolytu sa použila cyklická voltmetria. Pri všetkých koncentráciách vykazovali elektrolyty zanedbateľnú hustotu prúdu a preto boli stabilné medzi 0 a 3 V vzhľadom k zinku. Dané potenciálové okno je dostatočné na prevádzkové napätie batérie medzi 1–2 V. Pridaním soli k iónovým kvapalinám vedie k zníženiu iónovej vodivosti, čo je spojené so zvýšením viskozity elektrolytu s rastúcou koncentráciou. Zatiaľ, čo prúdová hustota vykazuje rastúci trend s vyššími koncentraciami zinočnatých solí v iónovej kvapaline, články už nevykazujú reverzibilné správanie Zn/Zn^{2+} nad 0,5 M (obrázok 6). Z týchto vlastností sa zistilo, že 0,5 M koncentrácia zinočnatých solí v $\text{BMIM} + \text{Tf}$ má najžiadanejšie elektrochemické a fyzikálne vlastnosti. [22]



Obrázok 6 - Opakované rozpúšťanie zinku v elektrolyte o koncentrácii pod 0,5 M zinočnatých solí [22]

Kopolyméry PVDF-HFP sa často používajú v gélových elektrolytoch kvôli ich schopnosti zostať štruktúrne robustným materiálom pri absorpcii veľkých objemov kvapaliny. Možno tvrdiť, že iónová vodivosť gélového elektrolytu sa v porovnaní s vlastnosťami kvapalného elektrolytu zanedbateľne znižuje a preto je vhodný pre batérie, ktoré vyžadujú vysokú výkonnosť. [22]

4.3.3 Primárna zinkovo-strieborná batéria

Systém strieborno-zinkových batérií je obzvlášť atraktívny pre tlač kvôli jeho vlastnostiam, ako je vysoké špecifická energia (200 Wh kg^{-1}) a dobrá energetická hustota (750 Wh dm^{-3}) a stálosť na vzduchu. Na druhej strane, nevýhodou týchto batérií sú vysoké náklady samotného oxidu strieborného, no i napriek tomu sú tieto batérie vhodným kandidátom pre systém tlačných batérií. [23]

Pri strieborno-zinkových batériách sa používa stabilnejší, menej alkalický, rozpustný oxid strieborný (Ag_2O). Pre obe elektródy Ag_2O a Zn môžu byť použité dva druhy polymérneho spojiva a to konkrétne polyvinylidénfluorid (PVDF) a polyvinylalkohol (PVA). PVDF je hydrofóbny inertný polymér. PVA obsahuje hydroxylové skupiny, ktoré majú schopnosť uľahčiť transport hydroxidových iónov na povrchu elektródy. Poskytuje mechanickú stabilitu prostredníctvom iónového zosieťovania Na^+ iónov s hydroxylovou funkčnou skupinou polyméru. Taktiež treba spomenúť, že použitie acetylénových sadzí nevedie k predpokladanému

zníženiu vnútorného odporu, alebo k zvýšenému využitiu Ag_2O , avšak ich pridaním môže viesť k zvýšenej colombickej účinnosti sekundárnych Ag-Zn batérií. [23]

Optimalizácia Ag_2O elektód

Vysokého využitia Ag_2O sa dosiahlo použitím nízkeho podielu PVA ako spojiva. Jedným z vysvetlení zníženého využitia je to, že PVA ako polymérne spojivo je oxidované na ketón, ktorý spôsobuje redukciu Ag_2O v prítomnosti hydroxidových iónov. Naopak pri použití PVDF spojiva sa spozorovalo nízke využitie Ag_2O . Toto nízke využitie bolo pripísané nízkej mechanickej stabilite polyméru v alkalickom prostredí. PVDF je hydrofóbny polymér a na rozdiel od PVA nemôže iónovo zosieťovať s iónmi Na^+ alkalického elektrolytu. Pridanie acetylénových sadzí nezlepšilo využiteľnosť Ag_2O a ani nevedlo k zníženiu vnútorného odporu článku, podobne ako tomu bolo aj v prípade PVA spojiva. [23]

Optimalizácia Zn elektód

Podobne, ako pri AgO elektródach sa použilo PVA a PVDF spojivo s prísadou acetylénovej sadze. Formulácia obsahujúca 1 % PVA, 2 % PVA/3 % acetylénové sadze a 2 % PVDF vykazovali všetky podobný vnútorný odpor a OCV (napätie v otvorenom obvode). Pridanie acetylénovej sadze nemalo významný vplyv na využitie zinku. 1 % PVA spojivo dosahovalo najvyššie využitie zinku. [23]

Ako spojovací materiál do elektródových pást so zložením $\text{H}_2\text{O}:\text{KOH}:\text{PEO}$ v pomere 50:25:25 môže byť použitý polyetylenglykol (PEO) a methylcelulóza. PEO má schopnosť iónového zosieťovania v alkalickom elektrolyte so sodíkovými iónmi.

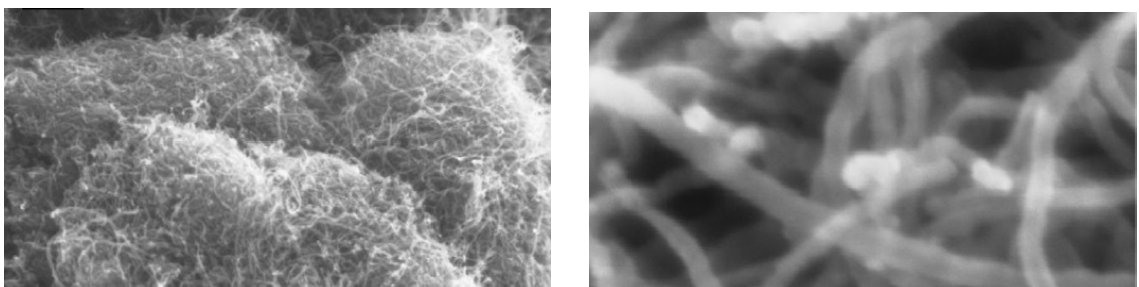
Elektrolyty s vyššou molekulovou hmotnosťou PEO ($M_v = 600\,000$) vykazujú nižšiu hodnotu vnútorného odporu v porovnaní s nižšou molekulovou hmotnosťou PEO elektrolytov ($M_w = 12\,000$). To môže byť spôsobené zvýšeným podielom vody v elektrolyte. [23]

4.3.4 Primárna zinkovo-vzduchová batéria

V zinkovo-vzduchových batériách sa katóda často vyrába z pórovitého uhlíka, kde kyslík reaguje s vodou a vytvára OH^- . Je dôležité zabezpečiť permeabilitu a difúziu vzduchu

a taktiež vodivosť elektród. Tradičné uhlíkové elektródy nie sú flexibilné, nakoľko uhlík sa za podmienok ohýbania znehodnocuje. Jedným z možných riešení tohto problému je, že pri výrobe sa do uhlíkovej peny pridá viac spojív, čo môže viesť k zvýšeniu elektrického odporu. Ďalším spôsobom je aplikácia spevňovacej vrstvy na už existujúcu uhlíkovú penu. [24]

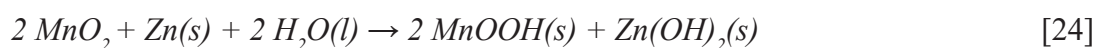
Ako vodivá prísada na zvýšenie vodivosti elektródy sa do anódy pridali viacvrstvové uhlíkové nanotrúbice. Z dôvodu hydrofóbných vlastností viacvrstvových uhlíkových nanotrúbic sa jednotlivé trubice môžu nahromadiť a tak vyplniť medzery medzi ostatnými časticami, čo vedie k vytvoreniu vodivých sietí. Nahromadené zhluky viacvrstvových uhlíkových nanotrúbic sú vhodnejšie než väčšie častice napr. grafit. Na porovnanie je na obrázku 7 uvedená vzorka čistených viacvrstvových uhlíkových nanotrúbic. Zvyčajne sú uhlíkové nanotrúbice zamotané a zoskupené do väčších zhlukov. Bolo tiež pozorované, že tieto čistené viacvrstvové uhlíkové nanotrúbice boli približne 20 nm široké. Spojivové polyméry spájali navzájom častice elektródy, aby sa zachovala pružnosť. [24]



Obrázok 7 - SEM obrázky elektródy (vzorky MWCNT) [25]

V jednej zo štúdií sa dospelo k záveru, že články s väčším obsahom viacvrstvových uhlíkových nanotrúbic mali nižšiu elektródovú odolnosť, čo viedlo k vyššiemu napätiu pôsobiacemu na vonkajší obvod. Ako sa očakávalo, vyššie množstvo viacvrstvových uhlíkových nanotrúbic zvýšilo výkon článkov, avšak dosiahnutie určitého množstva viacvrstvových uhlíkových nanotrúbic v elektróde viedlo k vzniku trhlín a rozpadu, spôsobeného povrchovým napätím vody. Hoci vyššie množstvo viacvrstvových uhlíkových nanotrúbic poskytovalo lepšiu vodivosť, vyžadovalo to tiež viac spojiva na udržanie neporušenosti a pružnosti elektród. Zvýšenie množstva viacvrstvových uhlíkových nanotrúbic a spojív v anóde tiež znížilo množstvo aktívneho zinku. Výsledkom toho

bolo, že elektródy s vysokým obsahom viacvrstvových uhlíkových nanotrubic (12 % a 16 %) vykazovali nižší výkon. [24] Reakčný mechanizmus v zinkovo-vzduchovom článku je podobný ako je tomu aj pri iných MnO_2 -zinkových batériách. Kľúčový elektrochemický proces prebiehajúci v neutrálnom síranovom elektrolyte je označovaný ako donor protónov, čo vedie k tvorbe MnOOH z MnO_2 . [24]



Na vzdušnom kyslíku by mohlo dôjsť k spätnej oxidácii Mn (III) na Mn (IV). Väčšie množstvo MnO_2 by mohlo uľahčiť reakciu, pretože MnO_2 je slabý vodič, čo vedie k vyššiemu odporu elektródy. [24]

4.4 Separátor

Je nevodivá, priepustná membrána, ktorá umožňuje pohyb nosičov náboja a oddeľuje anódu od katódy. V oblasti článkov sa bežne používa separátor obsahujúci viacero vrstiev, z ktorých aspoň jedna je membránový materiál. Táto vrstva musí byť kompatibilná s elektrolytom v článku, musí byť dostatočne permabilná na umožnenie prechodu elektrolytových iónov, no zároveň by mala minimalizovať akékoľvek procesy, alebo reakcie, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú elektrochemickú účinnosť batérie. Taktiež je dôležité, aby mal zvolený separačný materiál dobrú tepelnú stálosť a dobrú odolnosť, alebo inertnosť voči zásadám. [25]

Často používaným separačným materiálom je papier, ktorý má vynikajúcu flexibilitu, avšak mechanická pevnosť papiera je nízka a nanočastice môžu cez papier unikať a spôsobiť skrat. Sľubným separačným materiálom sú polymérne fólie, vyznačované vysokou iónovou vodivosťou a flexibilitou. Často používanými kopolymérami sú PVA a poly PAA. Výhodou týchto polymérov je, že na rozdiel od papiera dokážu udržať väčšie množstvo elektrolytu. Avšak polyméry majú tendenciu byť v neutrálnom elektrolyte mäkké. Taktiež sa musí dosiahnuť ich nehybnosti na substráte pre mechanickú pevnosť. Na vyriešenie týchto problémov bol vyvinutý papier, ktorý bol potiahnutý polymérom PAA - PVA a následne bol syntetizovaný, čo viedlo ku sieťovaniu, ktoré udržalo veľké polymérne molekuly prepojené a vytvorilo sieť, ktorá by udržala elektrolyt a zároveň zabránila prenikaniu malých častíc z elektród. [24]

5. Experimentálna časť

V tejto práci boli pomocou tlačovej techniky zhotovované tenké flexibilné batérie. Články pozostávali zo Zn anódy a MnO_2 katódy. Jednotlivé komponenty článkov boli usporiadané nad sebou (vrstvené usporiadanie). Tlač prebiehala na poloautomatickom sieťotlačovom stroji (EB Printing Machine S - 200 HF). Ako potlačaný substrát boli zvolené fólie Melinex ST504, ktoré sa vyznačujú vysokou odolnosťou voči rozpúšťadlám, vodivým atramentom a lakom.

Ako elektródy boli použité rozpúšťadlové formulácie obsahujúce zinok (použitá formulácia Zn I alebo Zn II) pre anódu a rozpúšťadlové formulácie obsahujúce MnO_2 pre katódu. Ako elektrolyt bola použitá formulácia s hlavnou iónovou prísadou na bázy ZnCl_2 . Pro meranie vybíjacích charakteristík bol použitý potenciostat ORIGINALYS ORIGAFLEX – OGF500 so zdrojom ORIGAFLEX-OGFPWR.

5.1 Príprava sieťotlačovej formy

Pomôcky

Na zhotovenie sieťotlačovej formy boli použité:

- sieťotlačový rám s napnutou sieťovinou zo syntetických vlákien
- roztok pre odmastenie sieťoviny
- svetlocitlivý roztok
- korýtko na nanášanie svetlocitlivého roztoku na sieťovinu
- upínacie zariadenie pre sieťotlačovú formu
- fotocitlivá predloha
- kontaktný kopírovací rám
- sušiaci jednotka, do ktorej sa ovrstvené rámy vkladajú vo vodorovnej polohe
- tlaková pištoľ na odstránenie nevytvrdennej svetlocitlivej vrstvy zo sieťoviny

Postup prípravy sieťotlačovej formy

Boli pripravované 3 druhy sít s hustotou sieťovín: 24, 43 a 120 vl./cm.

Pred nanesením emulzie na novo napnutú sieťotlačovú formu bola sieťovina opláchnutá.

Následne bol na celú plochu sieťoviny nanosený odmasťovací roztok a to z oboch strán. Je dôležité, aby odmastenie bolo dôkladné, pretože zabezpečuje pevné zakotvenie svetlocitlivej emulzie a jej dlhú životnosť. Po krátkej dobe pôsobenia bolo sito opláchnuté a usušené.

Na odmastené sito bola pomocou korýtka, v troch krokoch, nanosená svetlocitlivá emulzia a to dvakrát z tlačovej a raz zo stierkovej strany. Je dôležité, aby bolo rovnomerne nanosené dostatočné množstvo svetlocitlivej emulzie, inak by mohlo dôjsť k neúplnému pokrytiu a odkrytiu netlačiacich miest. Medzi jednotlivými krokmi nanášania emulzie nasledovalo sušenie pri teplote 40 °C.

Na pripravenú sieťovinu bola umiestnená nečitateľnou stranou, pozitívna fotocitlivá predloha. Následne sa sieťotlačový rám spolu s predlohou umiestnili do vákuového rámu, kde bol vykonaný osvit. Pre každú sieťotlačovú formu bola nastavená iná doba osvitu. Pre sieťotlačovú formu s hustotou sieťoviny 120 vl./cm - 150 sekúnd a pre sieťotlačovú formu s hustotou sieťoviny 43 vl./cm - 480 sekúnd. Miesta, ktoré boli osvietené sa vytvrdili a nevytvrdené miesta sa vyvolali prúdom vlažnej vody. Po vyvolaní sa sieťotlačová forma sušila v sušiackej jednotke.

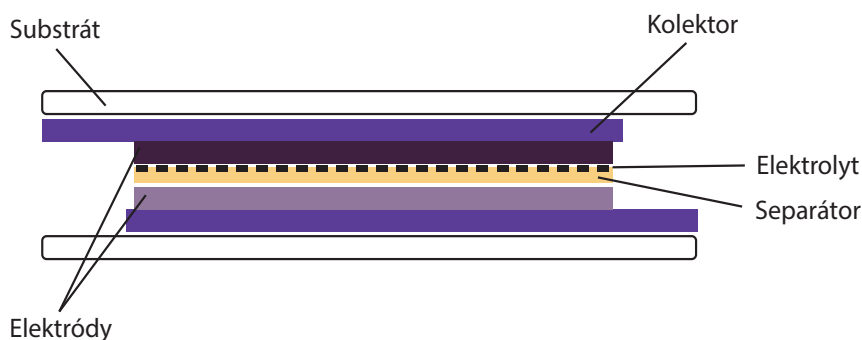
Po vysušení sa sieťovina skontrolovala a bol vykonaný dodatočný retuš. Tzn., že vady alebo nežiaduce voľné miesta sieťoviny sa pomocou štetca prekryli vykryvacím roztokom. Po uschnutí vykryvacieho roztoku sa forma usušila a urobil sa dodatočný osvit.

Pri nanášaní emulzie, až po vyvolávanie, bolo dôležité aby sa do miestnosti nedostalo UV žiarenie. Preto bol proces prípravy vykonávaný v temnej miestnosti.

5.2 Príprava batérií

5.2.1 Usporiadanie batérie

Na obrázku možno vidieť rozvrhnutie jednotlivých aktívnych vrstiev batérie.



Obrázok 8 - Schematické zobrazenie pripravovanej tenkej flexibilnej batérie

5.2.2 Tlač jednotlivých komponentov článku

Ešte pred samotnou tlačou boli pripravené substrátové fólie, ktoré boli narezané na rozmery 10,5 x 14,8 cm. Jednotlivé substráty mali v priemere okolo 2,7060 g.

1. séria tlačných batérií

Na prvú sériu batérií boli použité sieťotlačové formy s hustotou sieťoviny 120 (kolektor) a 43 (elektródy) vl./cm.

Ako prvé sa tlačili vrstvy kolektoru na báze striebornej kompozitnej pasty AG1. Po ich vytlačení boli vzorky vložené do sušiarne, na teplotu okolo 120 °C po dobu 30 minút. Po ich vysušení bola na vzorky s Ag vrstvou vytlačená vrstva uhlíku (GH200). Potlačené vzorky boli opäť vložené do sušiarne. Po uplynutí 30 minút boli vzorky zvážené. Priemerná hmotnosť vytlačených vrstiev bola okolo 0,1163 g. Po ich zvážení nasledovala tlač kladnej elektródy Zn-typ 1. Pre elektródy bolo použité sito s hustotou sieťoviny 43 vl./cm. Po vytlačení Zn elektródy boli vzorky vložené do sušiarne po dobu 40 minút pri teplote 120 °C a následne boli zvážené. Ich priemerná hmotnosť bola zhruba 0,0826 g.

Následne bola vytlačená vrstva MnO_2 , ktorá bola poslednou tlačnou vrstvou v článku. Táto formulácia bola tlačaná ako 1, 2 a 3 vrstvy systémom mokrá do suchej. Po jej vytlačení nasledovalo sušenie a váženie. Jedna vrstva MnO_2 mala hmotnosť v priemere okolo 0,0929 g,

2 vrstvy mali hmotnosť okolo 0,1616 g a tri vrstvy mali hmotnosť okolo 0,2081 g.

Po zložení týchto batérií bohužiaľ nebolo dosiahnutých očakávaných výsledkov a to pravdepodobne z dôvodu prerážania elektrolytu cez uhlíkovú vrstvu až ku Ag kolektoru, čo spôsobilo rapidne zníženie napätia. Z tohoto dôvodu nebudú ďalej v tejto práci rozoberané.

2. séria tlačенých batérií

Na druhú sériu batérií boli použité rovnaké sieťotlačové formy ako u predošlej série. Postup bol takmer rovnaký ako v predošlej sérii s tým rozdielom, že vytlačená uhlíková pasta (GH200) bola potlačená ďalšou nosnou vrstvou uhlíku, čo by malo zabrániť prenikaniu elektrolytu až ku kolektoru. Uhlíková pasta bola tlačaná ako 1, 2 a 3 vrstvy systémom mokrá do suchej. Po potlačení Ag vrstvy uhlíkovou pastou GH200, jej vysušení pri teplote 120° C, po dobu 30 minút a zvážení jednotlivých vzorkov, nasledovala tlač Zn pasty (Zn-typ 1). Ako posledná sa tlačila MnO₂ pasta a to opäť 1, 2 a 3 vrstvy. Potom nasledovalo sušenie a váženie. V tabuľke 1 je možné vidieť hmotnosť vytlačených elektródových vrstiev s príslušným počtom MnO₂ vrstiev pre jednotlivé batérie.

Tabuľka 1 - Počet vytlačených elektródových pást a ich hmotnosť

Batérie	Substrát + Ag/C vrstva (g)	Počet vrstiev Zn-typ 1	Zn (g)	Počet vrstiev MnO ₂	MnO ₂ (g)
AF_014	2,6934	I	0,0603	III	0,2333
AF_015	2,7123	I	0,0565	II	0,1732
AF_016	2,6920	I	0,0533	I	0,0976
AF_017	2,7100	I	0,0513	II	0,1450
AF_018	2,7086	I	0,0513	I	0,0933
AF_019	2,7074	I	0,0506	III	0,2194
AF_020	2,7186	I	0,0498	III	0,2211

3. séria tlačných batérií

Na tretiu sériu batérií boli použité sieťotlačové formy s hustotou sieťoviny 120 (kolektor), 43 a 24 (elektrody) vl./cm.

Postup tlačenia vrstiev je rovnaký ako v predošlých sériách s tým rozdielom, že ako nosná uhlíková vrstva bola použitá formulácia C1. Pre kladnú elektródu boli použité dva druhy formulácií, Zn-typ 1 a Zn-typ 2 s počtom vrstiev 1. Katódová vrstva bola opäť použitá na bázy MnO_2 a to 1, 2 a 3 vrstvy. V tabuľke 2 možno vidieť hmotnosť jednotlivých vrstiev pre pasty Zn-typ 1, Zn-typ 2 a MnO_2 .

Tabuľka 2 - Počet vytlačených MnO_2 vrstiev, hmotnosť vytlačených elektród a typ použitej Zn pasty

Batérie	Substrát + Ag/C vrstva (g)	Počet vrstiev Zn	Zn-typ 1 (g)	Zn-typ 2 (g)	Počet vrstiev MnO_2	MnO_2 (g)
AF_030	2,7240	I	0,0789		III	0,2785
AF_034	2,7369	I		0,0801	II	0,1771
AF_035	2,7410	I		0,0802	I	0,0760
AF_037	2,7823	I	0,0795		II	0,1813
AF_038	2,7482	I	0,0810		I	0,0772
AF_042	2,7419	I		0,2738	I	0,3662

Pre batériu AF_042 bolo použité sito s hustotou sieťoviny 24 a pre ostatné batérie bolo použité sito s hustotou sieťoviny 42 vl./cm.

Je dôležité spomenúť, že pred každou tlačou bola sieťotlačová forma zbavená nečistôt a prachu, ktoré by mohli spôsobovať upchatie tlačových miest sita. Taktiež po tlači jednotlivých formulácií bolo sito spolu so stierkou a predtierkou očistené.

5.2.3 Nanosenie elektrolytu a zapuzdrenie batérie

Nanášanie elektrolytu a aj samotné zapuzdrenie bolo vykonané ručne. Po vytlačení kolektorovej vrstvy a elektród bol nanosený elektrolyt. Elektrolyt sa nanášal pomocou injekčnej striekačky

a bol rovnomerne rozotretý na vrstvu katódy (polovičné množstvo), na ktorý bol následne položený separačný materiál. Ako separátor bol použitý filtračný papier o veľkosti elektród. Na separátor bola nanesená ďalšia vrstva elektrolytu. Celkové množstvo elektrolytu pre všetky série batérií bolo v priemere 0,8686 g. Aby pri zapuzdrení nedošlo ku kontaktu elektrolytu s tesniacou vrstvou, bol elektrolyt nanášaný aspoň 2 mm od okrajov.

5.3 Charakteristické vlastnosti zhotovených batérií

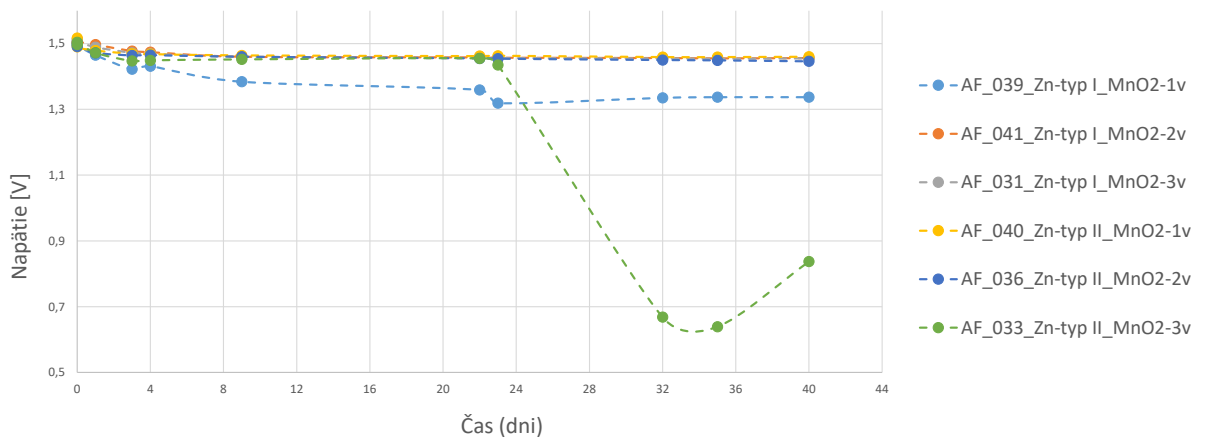
Vlastnosti zhotovených batérií boli hodnotené viacerými spôsobmi. Bolo hodnotené samovybíjanie a to postupom, pri ktorom sa meralo napätie jednotlivých batérií pri OCV v priebehu času, bez zaťaženia a pri izbovej teplote. Merania boli opakovane vykonávané a to v rozmedzí niekoľkých dní. Ďalšie spôsoby hodnotenia batérií pre jednotlivé série boli zamerané na veľkosti kapacity, špecifickú kapacitu a vybíjajúcu energiu. Ďalej bola porovnávaná odchylka pre jednotlivé spôsoby hodnotenia a to pre batérie, ktorých príprava bola rovnaká. Ako posledné sa porovnávali už spomínaná kapacita, špecifická kapacita a vybíjajúca energia pre napätie 0,7 V.

5.3.1 Meranie napätia v závislosti na čase - samovybíjanie

Pomocou voltmetra bolo v deň kompletizácie batérie zmerané jej napätie. Bez akéhokoľvek zaťaženia batérie sa jej napätie meralo opakovane, po niekoľkých dňoch. Jednotlivé hodnoty napätia pre danú batériu a vývoj jej OCV sú uvedené v tabuľke 3, resp na obrázku 9.

Tabuľka 3 - Napätie batérií k príslušným dňom

Deň		0	0	1	3	4	9	22	23	32	35	40
[V]	AF_031	1,496	1,506	1,489	1,472	1,469	1,460	1,456	1,456	1,455	1,454	1,455
	AF_033	1,497	1,504	1,472	1,447	1,449	1,452	1,455	1,435	0,668	0,639	0,837
	AF_036	1,500	1,491	1,472	1,464	1,465	1,460	1,455	1,454	1,450	1,449	1,446
	AF_039	1,513	1,496	1,465	1,422	1,431	1,384	1,359	1,319	1,335	1,337	1,337
	AF_040	1,517	1,490	1,479	1,469	1,468	1,464	1,462	1,463	1,459	1,459	1,460
	AF_041	1,503	1,505	1,497	1,477	1,474	1,460	1,458	1,457	1,456	1,455	1,456



Obrázok 9 - Závislosť napätia batérie na čase (prerušovaná spojnica je pre zlepšenie vizualizácie a nepredstavuje reálny trend medzi jednotlivými bodmi)

Obrázok 9 znázorňuje priebeh samovybíjania jednotlivých batérií. Na analýzu boli použité batérie druhej série, ktoré obsahovali anódovú pasta Zn-typ 1 alebo Zn-typ 2 v kombinácií s 1, 2 alebo 3 vrstvami MnO₂. Ako možno vidieť z obrázku, pri batérii AF_033 došlo v 23. dni k pomerne vysokému zníženiu napätia. Tento pokles mohol byť spôsobený náhlym únikom elektrolytu, či neočakávanou vnútornou reakciou. U batérii AF_039 je možno pozorovať vyšší pokles napätia v porovnaní so zvyšnými batériami. Od 9. dňa merania sa však batéria pomerne ustáli a udržuje si konštantné napätie (cca 1,33 V). Tento pokles napätia mohol byť spôsobený menším množstvom nánosu MnO₂ pasty v kombinácii s anódovou pastou Zn-typ 1. U zvyšných batérií možno pozorovať relatívne stále napätie, pohybujúce sa okolo 1,46 V, a to po dobu 40 dní.

5.3.2 Meranie vybíjajúcich charakteristík

Kapacita, špecifická kapacita a vybíjacia energia sa merali až do napätia 0,7 V. Batérie boli testované pri konštantnej záťaži 300 μA. Namerané hodnoty boli porovnané a ich rozdiel bol uvedený v percentách. Za 100 % bola považovaná batéria s najvyššou nameranou hodnotou kapacity/špecifickej kapacity/vybíjacej energie.

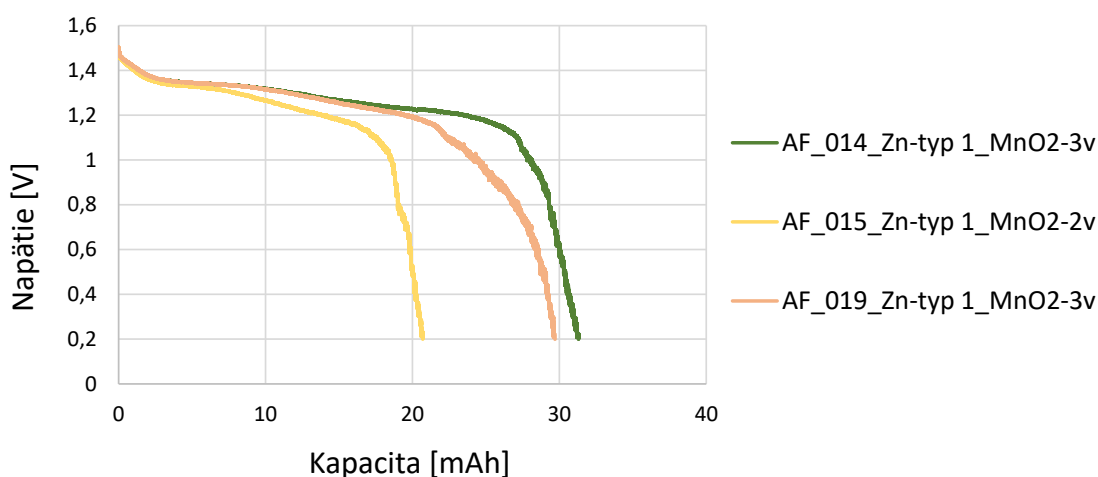
Vybíjacie cykly pre 2. sériu batérií

Z druhej série boli vybrané batérie AF_014, AF_015, AF_019 a AF_020. Výber batérií bol na základe podobných navážok MnO₂ vrstiev (Tabuľka 1). Počiatočné napätia pre zvolené batérie sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4 - Počiatočné napätie pri vybíjajúcich cykloch

	AF_014	AF_015	AF_019	AF_020
Počiatočné napätie [V]	1,534	1,526	1,531	1,519

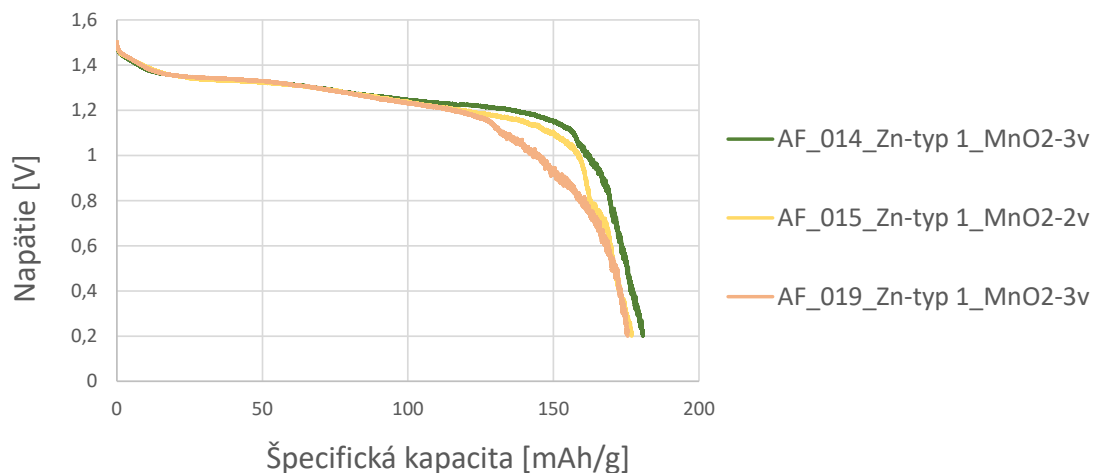
Na obrázku 10 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na spotrebovanom náboji - kapacite [mAh].



Obrázok 10 - Závislosť napätia [V] na spotrebovanej kapacite [mAh]

Batérie s vyššou hmotnosťou MnO₂ vykazujú dlhšiu dobu vybíjania ako batérie s nižšou hmotnosťou MnO₂. Z grafu teda možno vyčítať, že vybíjací cyklus batérie AF_014 s 3 vrstvami MnO₂ dosiahol maximálnej kapacity 29,7 mAh a trval najdlhšie, zatiaľ čo vybíjací cyklus batérie AF_015 s 2 vrstvami MnO₂ o maximálnej kapacite 19,6 mAh trval najkratšie, tzn. že táto batéria vykazovala najkratšiu životnosť.

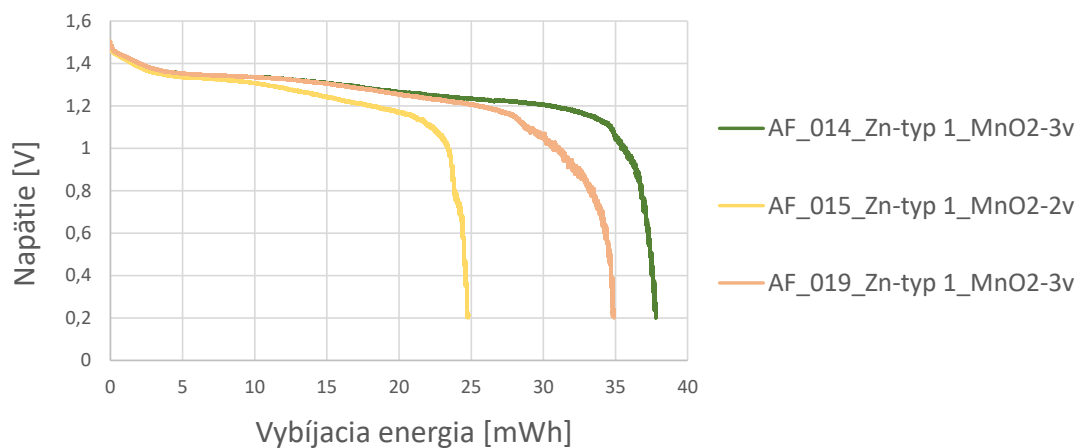
Na obrázku 11 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na špecifickej kapacite [mAh/g].



Obrázok 11 - Závislosť napätia [V] na špecifickej kapacite [mAh/g]

Z obrázku 11 možno vidieť, že pri vybijacom cykle dosiahla najvyššiu špecifickú kapacitu batéria AF_014 s 3 vrstvami MnO₂ s maximálnou nameranou špecifickou kapacitou 171,6 mAh/g. Batérie AF_015 s 2 vrstvami MnO₂ a AF_019 s 3 vrstvami MnO₂ dosiahli takmer rovnakých hodnôt maximálnej špecifickej kapacity a to s percentuálnym rozdielom približne 2 %. Špecifická kapacita pre AF_015 je 167,8 mAh/g a pre AF_019 je 164,3 mAh/g. Tieto batérie mali 4 % odchýlku od batérie AF_014.

Na obrázku 12 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na vybijacej energii [mWh]



Obrázok 12 - Závislosť napätia [V] na vybijacej energii [mWh]

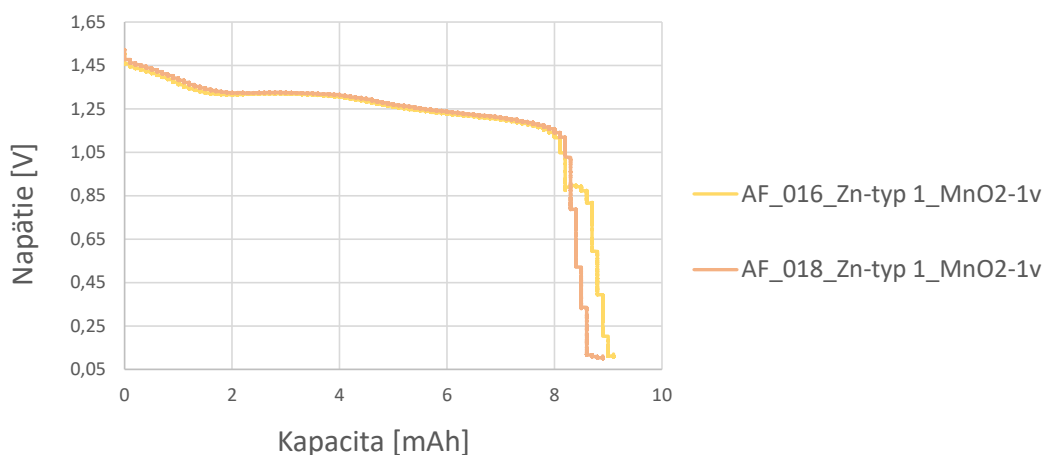
Z obrázku možno vidieť, že pri vybijacom cykle dosiahla najvyššiu vybijaciu energiu batéria AF_014 s nameranou hodnotou 37,1 mWh. Najnižšiu vybijaciu energiu dosahovala batéria AF_015 s nameranou hodnotou 24,3 mWh. Batéria AF_019 s vybijacou energiou 33,9 mWh mala približne 8% rozdiel.

Pre porovnanie závislostí kapacity, špecifickej kapacity a vybijacej energie na napätí boli na obrázku 13, 14 a 15 uvedené dva typy batérií z druhej série, ktorých príprava bola identická. V tabuľke 5 sú uvedené počiatočné hodnoty napätia porovnávaných batérií a ich navážky sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 5 - Počiatočné napätie pri vybijacích cykloch

	AF_016	AF_018
Počiatočné napätie [V]	1,561	1,558

Na obrázku 13 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na spotrebovanom náboji - kapacite [mAh].

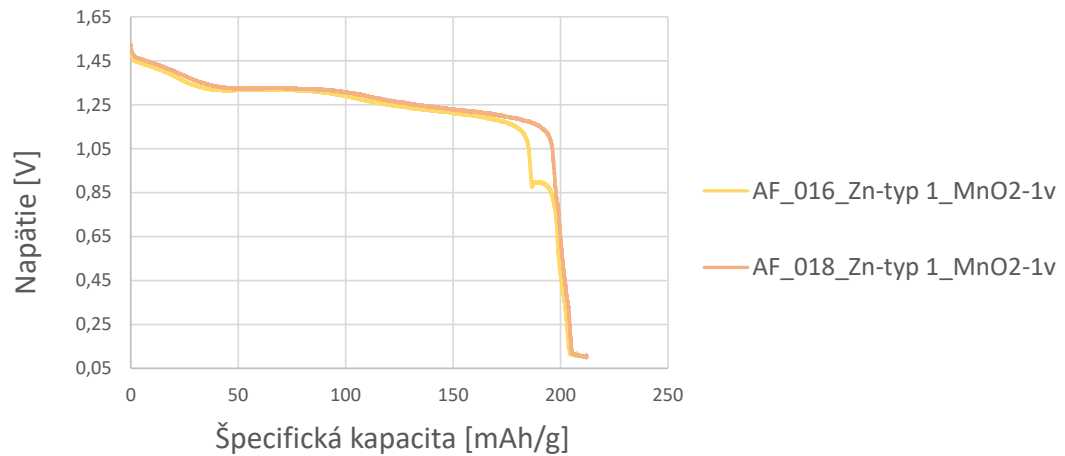


Obrázok 13 - Reprodukovateľnosť prípravy batérií

Na obrázku 13 možno vidieť, že batérie, ktoré boli zhotovené rovnakým postupom, s rovnakými hmotnosťami (rozdiel hmotností katód cca 4,6 %) vrstiev, vykazujú takmer identický priebeh vybijacieho cyklu. Batéria AF_016 s 1 vrstvou MnO₂ dosiahla maximálnej kapacity 8,7 mAh

a batéria AF_018 s 1 vrstvou MnO₂ dosiahla maximálnej kapacity 8,4 mAh, čo je približne 4 % rozdiel v rovnakom trende ako je rozdiel hmotností katód.

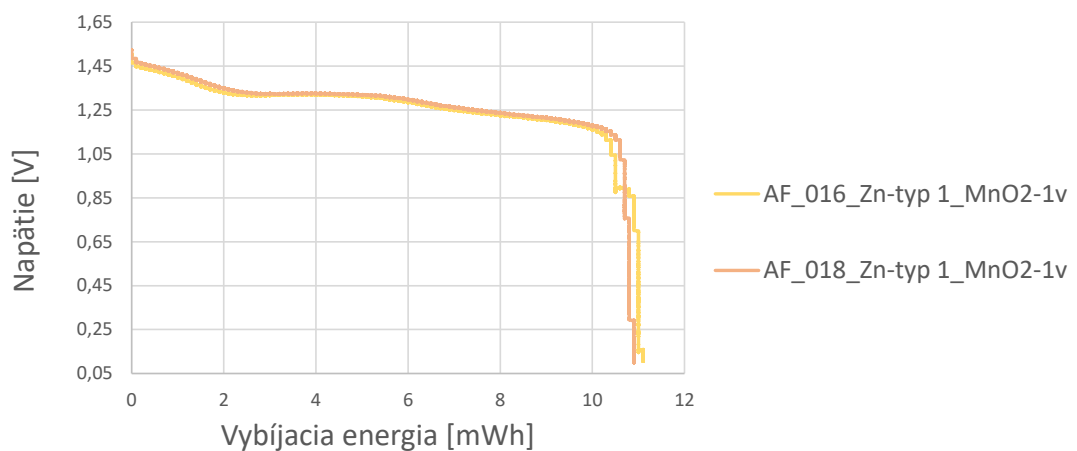
Na obrázku 14 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na špecifickej kapacite [mAh/g].



Obrázok 14 - Reprodukovateľnosť prípravy batérií

Špecifická kapacita pre batériu AF_016 bola 198,3 mAh/g a pre batériu AF_018 bola 199,6 mAh/g. Priebeh vybíjajúcich cyklov analyzovaných batérií je takmer identický. Ich odchýlka je teda ekvivalentná malému rozdielu vo váhe katód.

Na obrázku 15 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na vybíjacej energii [mWh].



Obrázok 15 - Reprodukovateľnosť prípravy batérií

Batéria AF_016 dosiahla maximálnej vybijacej energie 10,9 mWh a batéria AF_018 dosiahla vybijacej energie o niečo nižšej, konkrétne 10,8 mWh. Priebeh vybijacích cyklov analyzovaných batérií je opäť takmer identický.

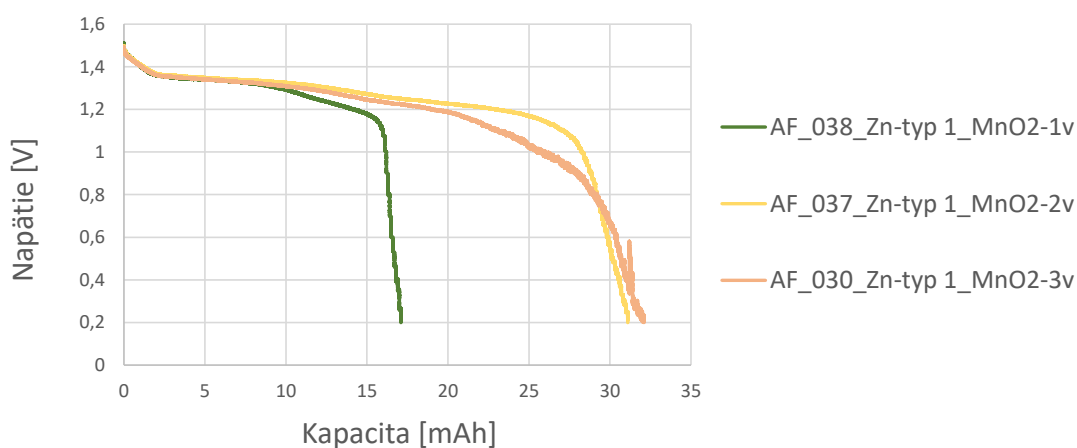
Vybijacie cykly pre 3. sériu batérií

Z tretej série boli analyzované batérie, ktoré sa líšili zložením Zn pasty a počtom vytlačených vrstiev MnO₂ pasty. Vybijací cyklus bol opäť testovaný pri konštantnej záťaži 300 μ A. Pomocou nameraných hodnôt bola zistená kapacita, špecifická kapacita a vybijacia energia. Následne boli porovnávané batérie typu Zn-typ 1 a Zn-typ 2. Počiatočné napätia meraných batérií sú uvedené v tabuľke 6 a navážky vytlačených elektródových vrstiev sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 6 - Počiatočné napätie pri vybijacích cykloch

Zn-typ 1	AF_030	AF_037	AF_038
Počiatočné napätie [V]	1,504	1,506	1,511
Zn-typ 2	AF_034	AF_035	AF_042
Počiatočné napätie [V]	1,502	1,519	1,504

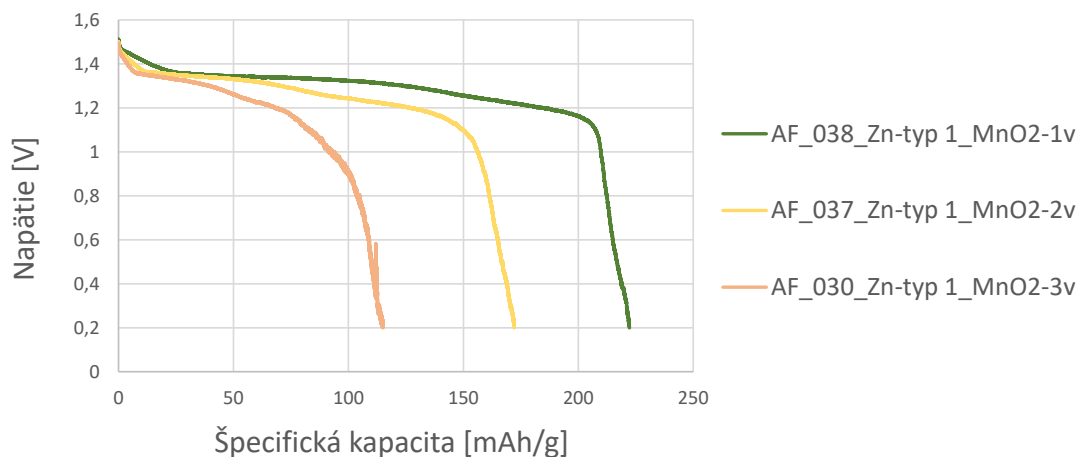
Na obrázku 16 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na spotrebovanom náboji - kapacite [mAh] pre batérie s anódovou pastou typu Zn-typ 1.



Obrázok 16 - Závislosť napätia [V] na kapacite [mAh] pre batérie Zn-typ 1

Z obrázku 16 možno vidieť, že spomedzi meraných batérií typu Zn-typ 1 dosiahla batéria AF_030 s 3 vrstvami MnO₂ najvyššiu hodnotu kapacity, tj. 29,8 mAh a zároveň mala najdlhšiu dobu vybíjania cca 100 hodín. Vybíjacim cyklom a maximálnou hodnotou kapacity jej bola podobná batéria AF_037 (približne 1 % rozdiel) s 2 vrstvami MnO₂, ktorá si ku koncu vybíjania držala najlepšie potenciál. Batéria AF_038 s 1 vstvou MnO₂ dosiahla najnižšiu hodnotu kapacity a to 16,4 mAh a jej vybíjací cyklus bol najkratší. Vzniknutá odchýlka medzi batériami AF_030 a batérie AF_038 bola približne 45 %.

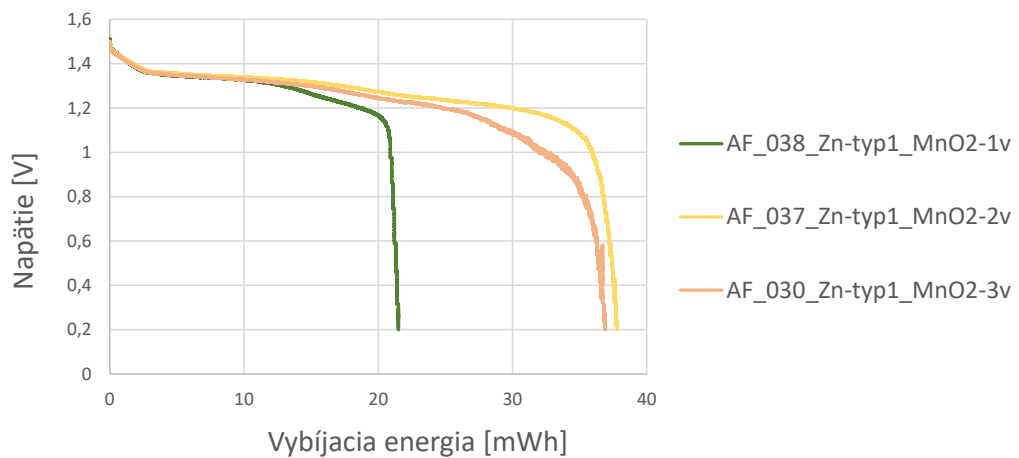
Na obrázku 17 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na špecifickej kapacite [mAh/g] pre batérie typu Zn-typ 1.



Obrázok 17 - Závislosť napätia [V] na špecifickej kapacite [mAh/g] pre typ batérií Zn-typ 1

Najvyššiu hodnotu špecifickej kapacity dosiahla batéria AF_038 s 1 vrstvou MnO₂ s maximálnou hodnotou 213,6 mAh/g. Naopak batéria AF_030 s 3 vrstvami MnO₂ dosiahla najnižšiu špecifickú kapacitu s hodnotou 106,7 mAh/g. To svedčí o tom, že takto hrubá vrstva neumožňuje efektívne využitie materiálu. Rozdiel medzi batériami AF_038 a AF_030 je približne 50 %. U batérií AF_038 a AF_037 sa jedná o 23 % rozdiel.

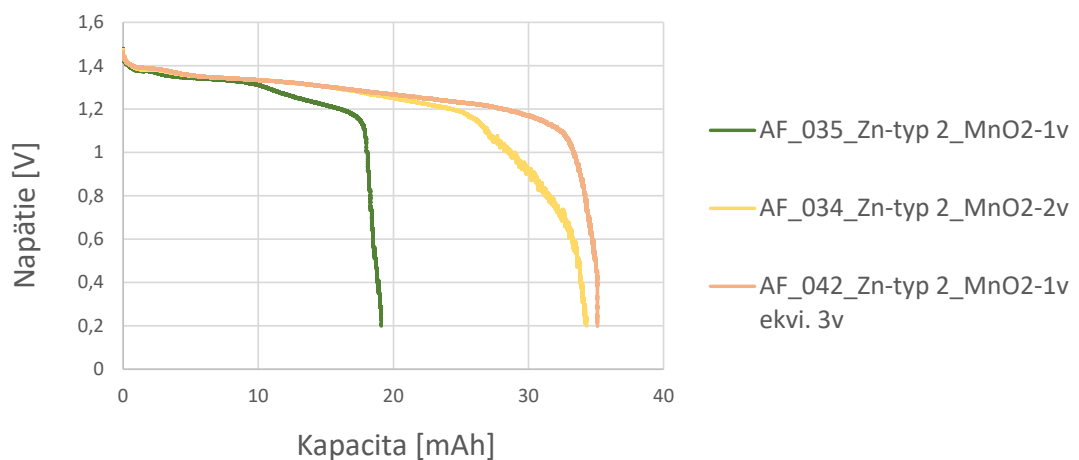
Na obrázku 18 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na vybijacej energii [mWh] pre batérie typu Zn-tyt 1.



Obrázok 18 - Závislosť napätia [V] na vybijacej energii [mWh] pre batérie typu Zn-tyt 1

Z obrázku 18 možno vidieť, že batérie s 2 a 3 vrstvami MnO_2 vykazovali podobné hodnoty (cca s 3 % rozdielom) maximálnej vybijacej energie a spomedzi nich najvyššiu hodnotu vybijacej energie dosahovala batéria AF_037 s 2 vrstvami MnO_2 a hodnotou vybijacej energie 37 mWh. Batéria s 1 vrstvou MnO_2 , konkrétne batéria AF_038 dosahovala hodnoty 21,2 mWh, čo je v porovnaní s batériou AF_037 až 41 % rozdiel.

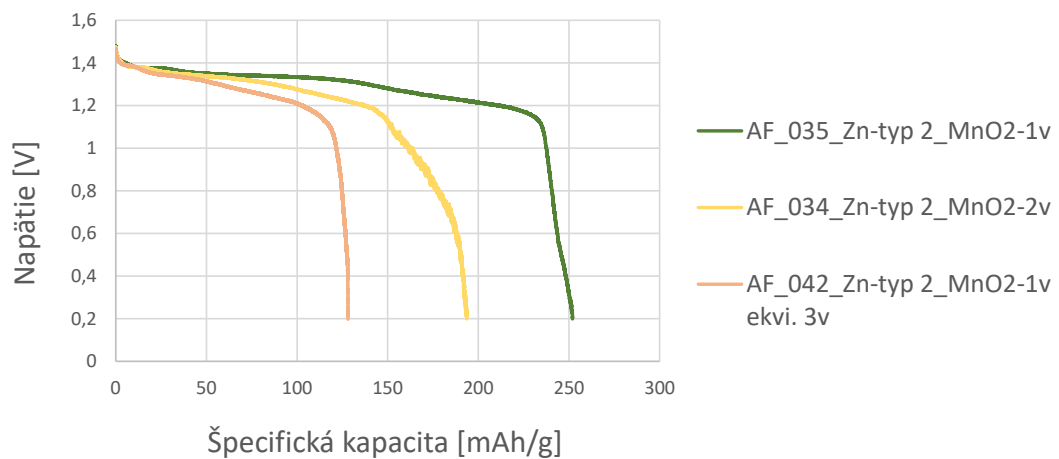
Na obrázku 19 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na spotrebovanom náboji - kapacite [mAh] pre batérie s anódovou pastou typu Zn-tyt 2.



Obrázok 19 - Závislosť napätia [V] na kapacite [mAh] pre batérie typu Zn-tyt 2

Z obrázku možno vidieť, že najvyššiu a najnižšiu kapacitu dosahovali batérie s jednou vrstvou MnO_2 . Batéria AF_042 má podobné vlastnosti ako batérie s 3 vrstvami a to z toho dôvodu, že pre tlač bolo použité sito s hustotou sietoviny 24 vl./cm, čo umožnilo viditeľne väčší nános MnO_2 pasty. Ako možno vidieť, batéria AF_042 dosiahla najvyššej kapacity s hodnotou 34,4 mAh a o niečo menších hodnot dosiahla batéria AF_034 s rozdielom približne 5 %. Najnižšiu hodnotu kapacity dosiahla batéria AF_035 s hodnotou 18,4 mAh. Rozdiel týchto batérií je približne 53%.

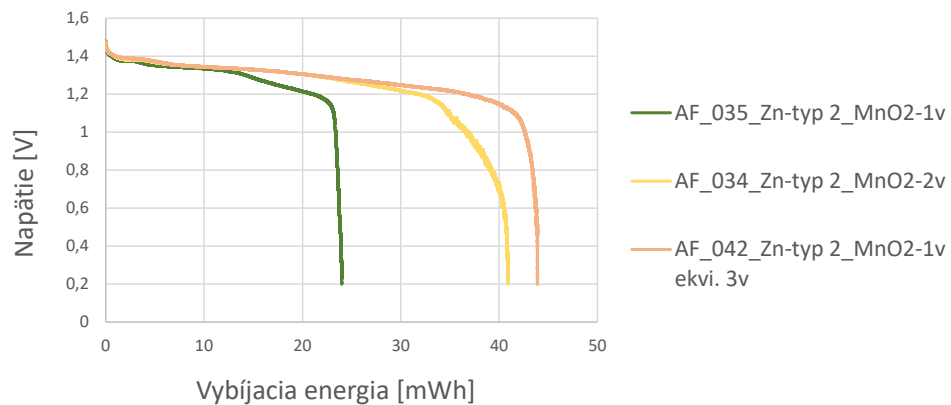
Na obrázku 20 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na špecifickej kapacite [mAh/g] pre batérie typu Zn-typ 2.



Obrázok 20 - Závislosť napätia [V] na špecifickej kapacite [mAh] pre batérie typu Zn-typ 2

Na obrázku 20 možno vidieť, že najvyššiu hodnotu špecifickej kapacity dosahovala batéria AF_035, konkrétne 241,8 mAh/g a najnižšiu batéria AF_042 s maximálnou nameranou hodnotou špecifickej kapacity 125,6 mAh/g. Rozdiel nameraných hodnôt je 48 % a u batérií AF_035 a AF_034 je rozdiel približne 24 %.

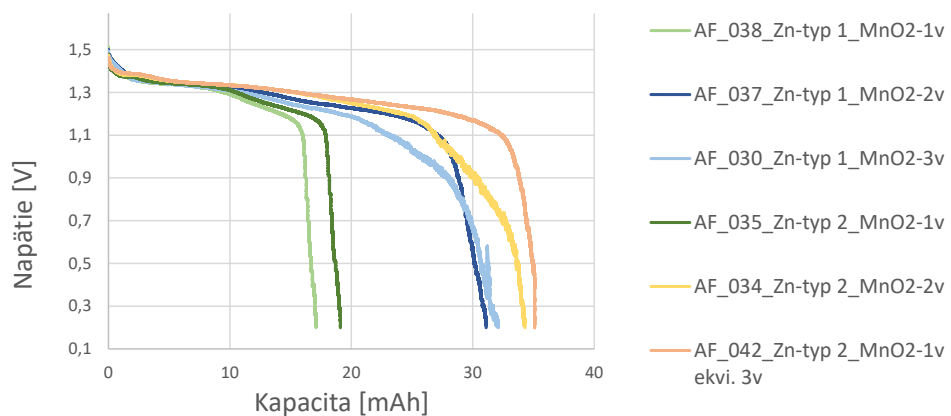
Na obrázku 21 bola analyzovaná závislosť napätia [V] na vybijacej energii [mWh] pre batérie typu Zn-typ 2.



Obrázok 21 - Závislosť napätia [V] na vybijacej energii [mWh] pre batérie typu Zn-typ 2

Tak ako tomu bolo aj pri batériách typu Zn-typ 1, batérie s väčším nánosom MnO_2 pasty vykazovali podobné hodnoty maximálnej vybijacej energie. Z obrázku možno vidieť, že batéria AF_042 so silnejším nánosom MnO_2 pasty dosiahla najvyššej vybijacej energie a to 43,5 mWh, zatiaľ čo batéria AF_035 s klasickou 1 vrstvou MnO_2 dosiahla hodnotu vybijacej energie 23,6 mWh. Rozdiel týchto dvoch batérií je približne o 46 %. Rozdiel medzi batériou AF_042 a AF_034 bol približne 8 %.

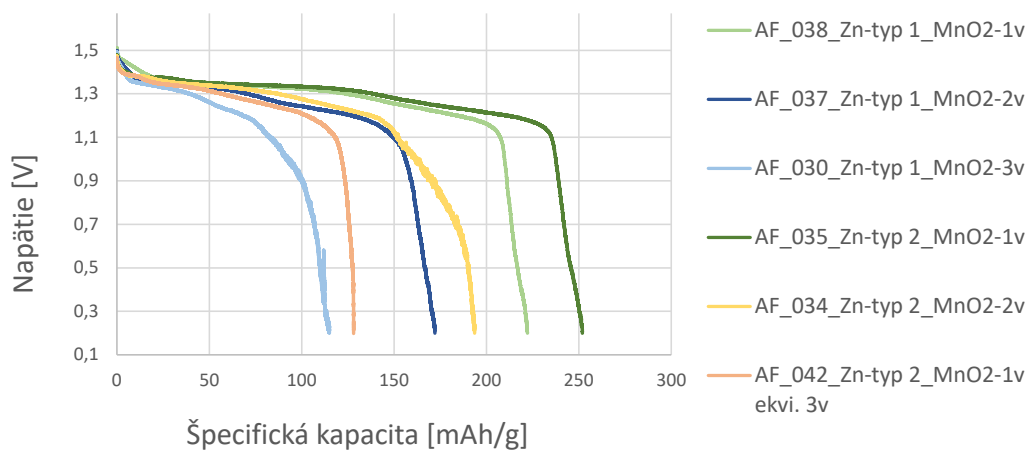
Na obrázku 22 bola porovnávaná závislosť napätia [V] na spotrebovanom náboji - kapacite [mAh] pre batérie s anódovou pastou typu Zn-typ 1 a Zn-typ 2.



Obrázok 22 - Porovnanie závislosti napätia na kapacite pre batérie s anódovou pastou typu Zn-typ 1 a Zn-typ 2

Na obrázku 22 možno vidieť, že batérie s anódou typu Zn-typ 2 vykazujú vyššie hodnoty kapacity a tým pádom aj dlhšie vybíjacie cykly než batérie typu Zn-typ 1. Najvyššiu kapacitu spomedzi batérií obidvoch typov vykazovala batéria AF_042 a to 34,4 mAh a najnižšiu kapacitu vykazovala batéria AF_038 a to 16,4 mAh. Ako možno vidieť batérie s 1 vrstvou MnO₂ (AF_035 a AF_038) mali výrazne nižšiu kapacitu ako ostatné batérie, ktoré mali väčšiu hmotnosť katódy.

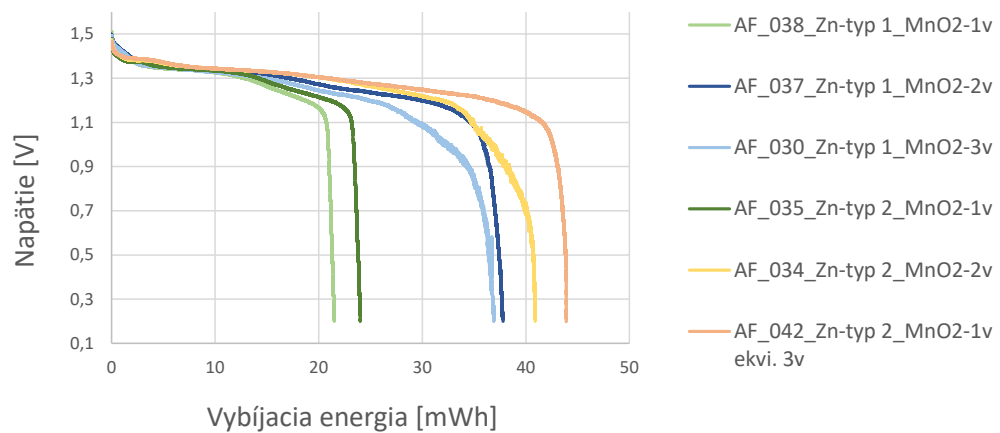
Na obrázku 23 bola porovnávaná závislosť napätia [V] na špecifickej kapacite [mAh/g] pre batérie s anódovou pastou typu Zn-typ 1 a Zn-typ 2.



Obrázok 23 - Porovnanie batérií typu Zn-typ 1 a Zn-typ 2 v ich špecifickej kapacite

Najvyššiu špecifickú kapacitu spomedzi všetkých batérií dosiahla batéria AF_035 s 1 vrstvou MnO₂ a anódou typu Zn-typ 2. Naopak najnižšiu špecifickú kapacitu dosiahla batéria AF_030 s 3 vrstvami MnO₂. Z obrázku 23 možno pozorovať, že batérie s rovnakou hmotnosťou dosahujú vždy lepšie špecifické kapacity u batérie s anódou Zn-typ 2, čím potvrdzujú optimalizáciu zloženia danej Zn vrstvy.

Na obrázku 24 bola porovnávaná závislosť vybijacej energie [mWh] na napätí [V] pre batérie s anódovou pastou typu Zn-typ 1 a Zn-typ 2.



Obrázok 24 - závislosť vybijacej energie na napätí pre batérie typu Zn-typ 1 a Zn-typ 2

Na obrázku 24 možno vidieť, že batérie typu Zn_typ 2, konkrétne AF_042 a AF_034 vykazovali najväčšie hodnoty vybijacej energie, zatiaľ čo najnižšie hodnoty vybijacej energie spomedzi všetkých batérií dosahovali batérie AF_035 typu Zn_typ 2 a AF_30 typu Zn-typ 1 s 1 MnO₂ vrstvou. Opäť je potvrdený pozitívny vplyv Zn-typ 2 anódy na celkové charakteristiky batérie.

6. Záver

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo oboznámenie sa s tenkými flexibilnými batériami na báze Zn anódy a MnO_2 katódy. Experimentálna časť pozostávala z tlače jednotlivých komponentov batérie na sieťotlačovom stroji, ďalej zo zapuzdrenia (ručného) a vyhodnotenia vybíjacích charakteristík zhotovených primárnych batérií. Na základe použitých elektródových pást a ich počte vytlačených vrstiev bolo možné pozorovať rozdiely v chovaní jednotlivých batérií a určiť, ktorý postup prípravy je najvhodnejší.

Niektoré zo zhotovených batérií (1, 2 a 3 vrstvami MnO_2) boli použité na vyhodnotenie samovybíjania. Z nameraných hodnôt bolo možné vidieť, že batérie mali relatívne rovnaký priebeh. V prípade väčšieho rozdielu mohlo dôjsť k nechcenej vnútornej chemickej reakcii alebo úniku/vysychaniu elektrolytu.

Ďalšia časť pozostávala z vyhodnocovania vybíjacích cyklov, tzn. kapacity, špecifickej kapacity a vybíjacej energie. V tejto časti boli hodnotené batérie s 1, 2 alebo 3 vrstvami MnO_2 a typom Zn anódy. Zo spracovaných dát je možné vidieť, že batérie s najväčším nánosom MnO_2 pasty v kombinácii s anódovou pastou Zn-typ 2 dosiahli najvyšších hodnôt v prípade vybíjacích cyklov a teda aj dlhšiu životnosť, ktorá činila až 35 mAh, čo pri ploche 23 cm^2 , zodpovedá cca $1,5 \text{ mAh/cm}^2$.

To sa preukázalo aj v prípade batérie AF_042, ktorá mala vytlačenú hrubšiu vrstvu MnO_2 pasty a to na základe použitia sieťotlačovej formy s výrazne redšou sieťovinou ako u ostatných batérií. Jednou z výhod zvolenej techniky je práve možnosť rôznych nánosov vodivých pást, ktoré zlepšujú vlastnosti tlačených batérií.

Na základe spomenutých postupov výroby tlačených batérií bolo možné získať funkčné batérie s veľkosťou napätia v priemere cca 1,5 V.

7. Použitá literatura

- [1] Kabeš, K. Organická a tištěná elektronika dobívají svět. Časopis automa, č. 02. [online]. 2011 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z: http://automa.cz/cz/casopis-clanky/organicka-a-tistena-elektronika-dobývaji-svet-2011_02_42991_5539/
- [2]] REDDY. Thomas, B. a LINDEN, D. Linden's handbook of batteries. New York: McGraw-Hill. s. 1454. ISBN 0-07-135978-8.
- [3] Co je to elektrochemický zdroj - Časopis Elektro - Odborné časopisy. [online]. 2014 [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/co-je-to-elektrochemicky-zdroj--12911>
- [4] Marshall, B. Charles, W. Bryant & Clint Pumphrey. Anatomy of a Battery - How Batteries Work. [online]. 2017 [cit. 2017-05-12]. Dostupné z: <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/battery2.htm>
- [5] Wendler, Michael. HÜBNER, Gunter. KREBS, Martin. Development of printed Thin and Flexible Batteries. Science & technology, 2010.
- [6] Cenek, M.: Akumulátory od principu k praxi. Praha, FCC PUBLIC 2003, s. 248. ISBN 80-86534-03-0.
- [7] Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien, (Foundation Common Collection System of Batteries). The world of batteries – Function, Systems, 2017.
- [8] Mária Teresa PENELLA-LOPÉZ, Manuel GASULLA-FORNER: Powering Autonomous Sensors. s. 47-48. ISBN 978-94-007-1572-1.
- [9] E-ChemBook: Multimediální učebnice chemie. Elektrolýza [online]. [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: http://e-chembook.eu/elektrolyza#Vyuziti_elektrolyzy
- [10] Online Materials Science Learning Resources: DoITPoMS. University of Cambridge: Battery characteristics. [online]. [cit. 2017-05-20]. Dostupné z: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/battery_characteristics.php#4
- [11] Chester Simpson. Characteristics of Rechargeable Batteries, National Semiconductor. Literature Number: SNVA533. Texas Instruments Incorporated. 2011.
- [12] Abeceda baterií a akumulátorů. Články, baterie a akumulátory: Paměťový efekt (memory effect). [online]. 2009 [cit. 2017-06-22]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/povery-a-myty-o-hermeticky-akumulatorech/pametovy-efekt-memory-effect>
- [13] D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang. Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publishers. Boston 2004. ISBN 978-1-4419-9074-7.

- [14] Sankur, Nurdan Demirci. Dissertation submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University. Flexible electronics: Materials and Device Fabrication, 2005.
- [15] Vratislav Ducháček. Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití, VŠCHT Praha (2011).
- [16] Flexible Substrates for Electronics. Polyonics PolyFLEX. Polyimide labels tapes, kapton® tape labels, PCB tape labels, antistatic labels and tapes, printable polyimide films. [online]. 2015 [cit. 2017-06-12]. Dostupné z: <http://www.polyonics.com/FlexibleSubstrates/index.html>
- [17] Gaikwad, A. M., Arias, A. C. and Steingart, D. A., Recent Progress on Printed Flexible Batteries: Mechanical Challenges, Printing Technologies, and Future Prospects. *Energy Technology*, s. 305–328.
- [18] William S. Wong, Alberto Salleo. Flexible Electronics, Materials and Applications. Springer-Verlag US. 2009. ISBN 978-0-387-74363-9.
- [19] Qin Li a Haleh Ardebili. Flexible thin-film battery based on solid-like ionic liquid-polymer electrolyte.
- [20] T Takamura. Primary Batteries – Aqueous. Harbin Institute of Technology. China, 2009.
- [21] K Kordesch and W Taucher-Mautner. Leclanche' and Zinc–Carbon. Graz University of Technology. Austria, 2009.
- [22] Christine C. Ho¹, James W. Evans¹ and Paul K. Wright². Direct Write Dispenser Printing Of Zinc Microbatteries. ¹Department of Materials Science and Engineering, University of California. ²Department of Mechanical Engineering, University of California. Berkeley, USA.
- [23] Kyle T. Braam, Steven K. Volkmana, Vivek Subramanian. Characterization and optimization of a printed, primary silver–zinc battery. *Journal of Power Sources* 199, 2012.
- [24] Zhiqian Wang, Xianyang Meng, Zheqiong Wu, Somenath Mitra. Development of flexible zinc–air battery with nanocomposite. *Journal of Energy Chemistry*, 2016.
- [25] William C. Hardy. Electroosmotic flow in template prepared carbon nanotubes. University of Florida, 2011.