



Gimnazija Franca Miklošiča Ljutomer

**PRIPRAVA IN DELOVANJE AKUMULATORSKIH CELIC NA OSNOVI LITIJEVE
KOVINSKE ANODE IN ANORGANSKIH, ORGANSKIH IN POLIMERNIH KATODNIH
MATERIALOV**

Raziskovalna naloga na področju elektrotehnike

Avtorja:

Rok Hošpel, Eva Pesrl

Mentorici:

Mateja Godec, prof., dr. Sara Drvarič Talian, mag. kem.

Ljutomer, 2022

ZAHVALA

Ob zaključku pisanja te naloge bi se rada zahvalila dr. Sari Drvarič Talian s Kemijskega inštituta v Ljubljani za pomoč pri meritvah, za nasvete o pripravi akumulatorjev ter za pojasnila vseh rezultatov in grafov. Zahvaljujeva se tudi šolski laborantki Sonji Koroša, ki nama je svetovala pri izdelavi elektrod. Prav tako se zahvaljujeva svoji mentorici Mateji Godec za pomoč in nasvete pri pisanju raziskovalne naloge.

POVZETEK

Namen naše raziskave je raziskati, ali lahko iz lahko dostopnih, skoraj vsakodnevnih materialov izdelamo uspešno delajoče akumulatorje. Na začetku raziskovalne naloge smo predstavili teoretične značilnosti akumulatorjev in lastnosti materialov, ki smo jih uporabili pri izdelavi elektrod. V raziskovalnem delu so predstavljene metode izdelave elektrod iz treh aktivnih snovi, in sicer žvepla, kofeina in kolagena, ter testiranje teh elektrod. Rezultate smo prikazali in pojasnili z grafi. Rezultati kažejo, da lahko izdelamo delajoče akumulatorje iz kovinske litijeve anode, ki jo kombiniramo s katodo iz kolagena ali žvepla.

Ključne besede: Li-žveplov akumulator, kofein, kolagen, galvanostatsko praznjenje in polnjenje, ciklična voltametrija

SUMMARY

The purpose of this research is to find out whether we can make viable batteries from readily available, almost everyday materials. At the beginning of the research, we presented the theoretical characteristics of the batteries and the properties of the materials used to make the electrodes. The research work presents the methods of electrode fabrication and electrode testing. The results are shown and explained in graphs. Finally, we evaluate the hypotheses. In this work, we have shown that we can make working lithium metal anode batteries with collagen and sulphur cathode materials.

Keywords: Li-sulphur battery, caffeine, collagen, galvanostatic discharge and charge, cyclic voltammetry

KAZALO VSEBINE

ZAHVALA.....	2
POVZETEK	3
SUMMARY	3
KAZALO SLIK.....	5
KAZALO GRAFOV	5
1 UVOD	6
2 TEORETIČNI DEL.....	8
2.1. Baterije in akumulatorji.....	8
2.2 Sestava akumulatorja	9
2.3 Praznjenje in polnjenje akumulatorja	9
2.4 Fizikalni parametri shranjevalnikov električne energije.....	10
2.4.1 Napetost	10
2.4.2 Kapaciteta.....	10
2.5. Izbira aktivnih materialov.....	11
2.6. Litij	11
2.7. Žveplo	12
2.8. Kofein.....	13
2.9. Kolagen.....	13
3. PRAKTIČNI DEL.....	16
3.1. PRIPRAVA ELEKTROD	16
3.2 Priprava celic	20
3.3. Testiranje celic – CIKLIČNA VOLTAMETRIJA	22
3.3.1 Ciklična voltometrija žvepla.....	23
3.3.2 Ciklična voltometrija kofeina.....	24
3.3.3 Ciklična voltometrija kolagena	25
3.4. Rezultati galvanostatskega polnjenja in praznjenja	26
3.4.1. Galvanostatsko praznjenje in polnjenje žvepla	27
3.4.2. Galvanostatsko praznjenje in polnjenje kofeina	29
3.4.3. Galvanostatsko praznjenje in polnjenje kolagena.....	30
4 ZAKLJUČEK	32
5 LITERATURA	33
5.1.Viri slik	34

KAZALO SLIK

SLIKA 1: SHEMA BATERIJE [22].....	9
SLIKA 2: LITIJ [23]	11
SLIKA 3: ŽVEPLOV PRAH [24].....	12
SLIKA 4: STRUKTURNΑ FORMULA KOFINA [25].....	13
SLIKA 5: TROJNA VIJAČNICA KOLAGENA [26].....	14
SLIKA 6: STRUKTURNΑ FORMULA KOLAGENA [27]	14
SLIKA 7: MATERIALI ZA PRIPRAVO ELEKTRODE	16
SLIKA 8: PREGNETENA MEŠANICA	17
SLIKA 9: RAZVALJANA ZMES	18
SLIKA 10: IZSEKAVANJE ELEKTROD.....	18
SLIKA 11: PRIPRAVLJENE ELEKTRODE.....	19
SLIKA 12: A) STRGANJE LITIJEVE PLOŠČICE; B) IZSEKOVANJE LITIJEVE ANODE	20
SLIKA 13: A) SESTAVLJANJE CELIC; B) STISK CELICE	21
SLIKA 14: PRIMER LABORATORIJSKIH CELIC, NA KATERIH SE IZVAJA POSKUS GALVANOSTATSKEGA POLNJENJA IN PRAZNENJA.....	26
SLIKA 15: ODPRTA CELICA PO UPORABI, CELICA, KATERE KATODNI MATERIAL JE BILO ŽVEPLO.....	28

KAZALO GRAFOV

GRAF 1: CIKLIČNI VOLTAMOGRAM, KI KAŽE STABILNOST CELICE BREZ AKTIVNEGA MATERIALA V PETIH RAZLIČNIH POTENCIALNIH OKNIH. UPORABLJEN PRELET NAPETOSTI JE BIL 20 MV/S, OBMOČJE PA SMO V VSAKI MERITVI POVEČEVALI ZA 200 MV V POZITIVNI IN V NEGATIVNI SMERI NAPETOSTNEGA OBMOČJA.	22
GRAF 2: CIKLIČNI VOLTOGRAM, KI KAŽE STABILNOST CELICE Z AKTIVNIM MATERIALOM (ŽVEPLO). MERITEV JE BILA OPRAVLJENA V NAPETOSTNEM OBMOČJU MED 1,3 V IN 3 V.....	23
GRAF 3: CIKLIČNI VOLTOGRAM, KI KAŽE STABILNOST CELICE Z AKTIVNIM MATERIALOM (KOFIN). MERITEV JE BILA OPRAVLJENA V NAPETOSTNEM OBMOČJU MED 1,3 V IN 3 V.....	24
GRAF 4: CIKLIČNI VOLTOGRAM, KI KAŽE STABILNOST CELICE Z AKTIVNIM MATERIALOM (KOLAGEN). MERITEV JE BILA OPRAVLJENA V NAPETOSTNEM OBMOČJU MED 1,3 V IN 3 V.....	25
GRAF 5: GALVANOSTATSKO POLNjenje IN PRAZNENJE ŽVEPLA. UPORABILI SMO TOK 100 µA. ORANŽNA KRIVULJA PREDSTAVLJA PRAZNENJE , MODRA PA POLNjenje.	27
GRAF 6: GALVANOSTATSKO PRAZNENJE IN POLNjenje KOFINA. UPORABILI SMO TOK 10 µA.....	29
GRAF 7: GALVANOSTATSKO PRAZNENJE IN POLNjenje KOLAGENA. UPORABILI SMO TOK 10 µA.....	30

1 UVOD

Prvi akumulator, izumljen pred več kot 200 leti, je prinesel pomemben napredok. Leta 1791 je Alessandro Volta dokazal, da tokokrog dveh različnih kovin in slanice ustvari električni tok. Po številnih poskusih je leta 1799 ustvaril »Voltov člen« in s tem prvo baterijo. [1]

V 200 letih sta se zmogljivost in količina pridobljene energije iz akumulatorjev zelo izboljšala. Danes nas tako litij-ionski akumulatorji spremljajo na vsakem koraku našega življenja, brez njih praktično ne moremo več živeti. Najdemo jih v skoraj vsaki napravi v okolini, pa naj bo to mobilni telefon, prenosni računalnik, električni avtomobil, srčni spodbujevalnik ali le igrača. Vse te naprave potrebujejo prenosni vir energije, ker ne morejo biti priklopljene v omrežje.

Kot posledica vedno novih izumov, se uporaba in povpraševanje po baterijah iz leta v leto veča. Najpogostejši akumulatorji so sestavljeni iz grafita kot anodnega materiala ter oksidov prehodnih kovin kot katodnega materiala. Med elektrodama se med delovanjem prenašajo litijevi ioni, ki se vgrajujejo v anodni ali katodni material. Pojavlja se vse večje zanimanje za električne avtomobile, kar njihovim proizvajalcem predstavlja velik problem, ker je pridobivanje zemeljskih redkih materialov zaradi pomanjkanja vse teže. Akumulatorji so že zelo zmogljivi, njihova življenjska doba pa lahko traja do 10 let. [3]

Preden akumulator lahko pride na tržišče, mora njegov proizvajalec zagotoviti tudi razvoj recikliranja akumulatorjev in poskrbeti, da ta poteče. Pri Li-ionskih akumulatorjih recikliranje trenutno ni velik problem, ker lahko iz odpadnih akumulatorjev nazaj pridobijo tiste najredkejše materiale in jih drago prodajo, zato se pri recikliranju tudi zasluži. Pri novejših akumulatorjih bo to večji problem, ker bo moral proizvajalec plačati še za recikliranje. Vseeno pa se postavlja vprašanje, kje bomo shranjevali odpadne baterije. Baterije so namreč zelo škodljive in odlaganje tovrstnih odpadkov na nepravem mestu lahko povzroči onesnaževanje tal s strupenimi snovmi, ki lahko škodujejo ljudem, živalim in okolju. [3]

Če pomislimo na to, da se uporaba naprav, ki vsebujejo litij-ionske akumulatorje vedno bolj povečuje, se moramo zavedati tudi, da trenutno uporabljeni akumulatorski materiali niso trajnostni. Zato je bil cilj naše raziskovalne naloge izdelati čim zmogljivejše akumulatorje iz organskih ali anorganskih materialov, ki so nam laže dostopni in jih na Zemlji najdemo v velikih količinah. Hkrati bi bile takšne celice tudi ekološko manj sporne.

Za svojo nalogu smo si postavili spodnje hipoteze.

- 1. Z uporabo kovinskega litija kot anode in elementarnega žvepla v katodi lahko izdelamo akumulatorsko celico, v kateri bo med praznjenjem potekala redukcija katodnega materiala in jo bomo lahko po izpraznjenju uspešno napolnili.**
- 2. Z uporabo kovinskega litija kot anode in kofeina v katodi lahko izdelamo akumulatorsko celico, v kateri bo med praznjenjem potekala redukcija katodnega materiala in jo bomo lahko po izpraznjenju uspešno napolnili.**

- 3. Z uporabo kovinskega litija kot anode in kolagena v katodi lahko izdelamo akumulatorsko celico, v kateri bo med praznjenjem potekala redukcija katodnega materiala in jo bomo lahko po izpraznjenju uspešno napolnili.**

2 TEORETIČNI DEL

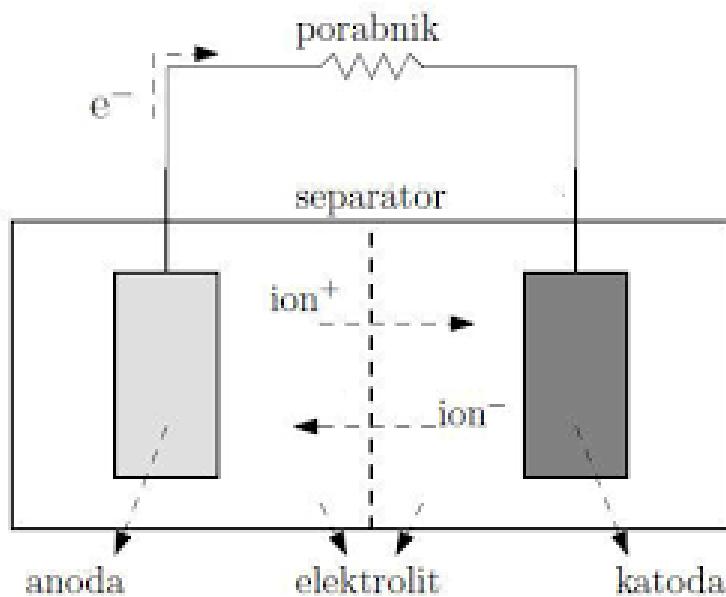
2.1. Baterije in akumulatorji

Baterija oziroma elektrokemijski člen ali celica je naprava, ki po principu redoks reakcij pretvarja kemijsko energijo v električno. Zgrajena je iz anode in katode, med njima pa je elektrolit. Te sestavne dele uvrščamo med aktivne dele. Celico sestavljata še ohišje in separator. [4]

- Katoda je pozitivna elektroda. Med praznjenjem celice na njej poteka redukcija, kar pomeni, da sprejema elektrone iz zunanjega tokokroga.
- Anoda je negativna elektroda. Na njej med praznjenjem poteka oksidacija, kar pomeni, da oddaja elektrone v zunanji tokokrog.
- Elektrolit je snov, po kateri tečejo ioni, v večini primerov tekočina – raztopina soli v topilu.

Baterije delimo na dve vrsti: primarne in sekundarne. Primarne so tiste za enkratno uporabo, ki se jih ne da več napolniti ko se izpraznijo. Uporabljajo se za daljinske upravljavce, ure, igrače in podobne stvari. Te baterije so cenejše, imajo visoko energijsko gostoto in se praznijo počasneje. Sekundarne baterije so tiste, ki jih lahko vedno znova napolnimo, ko se izpraznijo. Te z drugo besedo imenujemo akumulatorji, uporabljamo pa jih v telefonih, prenosih računalnikih, avtomobilih in vseh drugih napravah, ki jih je mogoče polniti. Pri akumulatorjih se pri polnjenju reakciji na posamezni elektrodi obrneta, kar pomeni, da na katodi poteka oksidacija, na anodi pa redukcija. [4]

Sodobni akumulatorji naj bi bili lahki, cenovno ugodni in hkrati nudili visoko napetost. Trenutno se največ raziskav opravlja na kovinskem litiju kot anodi, ker ima ta nizko molsko maso in visok standardni potencial. Katoda mora biti iz dobro oksidativnega materiala, hkrati pa mora biti stabilna v stiku z elektrolitom in ne sme spremnijati svojih lastnosti s temperaturo. Katode so v večini trenutno komercializiranih primerov oksidi prehodnih kovin. Elektrolit mora dobro prevajati ione, elektronov pa ne, ker bi drugače prišlo do notranjega kratkega stika. Prav tako v idealnem primeru ne sme reagirati z elektrodami in spremnijati svojih lastnosti s temperaturo. Čeprav bi si že leli, da do reakcije z elektrodami ne bi prišlo, je proces v akumulatorjih zelo pogost. Tak primer je nastanek pasivnega sloja na elektrodah, ki lahko tudi zaščiti celico pred nadaljnjo razgradnjbo. Separator je porozen, v porah pa se nahaja elektrolit, zato je separator snov, ki je prepustna za ione, elektrolit pa ga omaka. Separator ločuje katodo in anodo. [4]



Slika 1: shema baterije [22]

2.2 Sestava akumulatorja

V osnovi za sestavo akumulatorja potrebujemo anodo in katodo, v kateri lahko dodamo veliko različnih materialov, vprašanje pa je, ali bodo vsi materiali stabilni v izbrani kombinaciji, ali bo imela celica koristno napetost ter ali jo bomo lahko napolnili in uporabljali večkrat. Potrebujemo tudi separator, elektrolit in ohišje. Pri pripravljanju katod je potrebno uporabiti dodatek za prevodnost, po navadi je to ogljik, ker ni nujno, da so dodani aktivni materiali (v našem primeru žveplo, kofein in kolagen) dovolj prevodni.

Elektrolit mora omogočati enostaven prenos ionov, za kar je potrebna dobra ionska prevodnost, hkrati pa mora biti dober elektronski izolator, da se čim bolj zmanjša samopraznjenje celice. Pomembno je, da je elektrolit, ki ga uporabimo, toplotno, mehansko in elektrokemijsko stabilen. Uporabljeni elektrolit ne sme biti strupen. [15]

2.3 Praznjenje in polnjenje akumulatorja

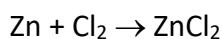
Praznjenje celice poteče, ko je celica priključena na neko zunanjou obremenitev. Na anodi poteče redukcija, zato elektroni tečejo iz nje skozi zunanjou obremenitev do katode, na kateri poteče oksidacija. Električni krog v elektrolitu se zaključi s pretokom anionov in kationov na anodo oziroma na katodo. [4]

Med polnjenjem celice se tok obrne. Oksidacija poteče na pozitivni anodi, redukcija pa na negativni katodi. Namesto porabnika je z akumulatorjem med polnjenjem povezan vir električne energije. [4]

2.4 Fizikalni parametri shranjevalnikov električne energije

2.4.1 Napetost

Vsakemu akumulatorju lahko določimo električno napetost, ki jo izmerimo z voltmetrom, v teoriji pa jo lahko izračunamo tudi s pomočjo standardnih potencialov elektrod. Izračunani rezultat v praksi po navadi ni enak izmerjeni vrednosti, saj so potenciali odvisni tudi od koncentracije ionov in so drugačni od standardnih potencialov celice (E^0). Oksidacijski potencial je negativna vrednost redukcijskega potenciala. V teoriji napetost akumulatorja izračunamo tako, da pozitivnemu potencialu katode odštejemo negativni potencial anode. Izračun lahko prikažemo z naslednjo enačbo: [4]



$$E_{\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cl}_2} = 1,36 \text{ V}$$

$$E^0 = E_{\text{Cl}_2} - E_{\text{Zn}} = 1,36 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 2,12 \text{ V}$$

Standardni potencial celice je odvisen od vrste aktivnih snovi. Najvišjo napetost zagotavljajo kombinacije anodnih in katodnih materialov, ki so najbolj narazen v elektrokemijski napetostni vrsti. Takšne kombinacije pa niso vedno praktične zaradi njihove reaktivnosti z drugimi komponentami celice, polarizacije in drugih pomanjkljivosti. [4]

Zgornja meja napetosti litij-ionskega akumulatorja pri polnjenju je običajno omejena na med 4,1 in 4,3 volta. Pri praznjenju pa napetost celice ne sme padati nižje od 2,5 do 2,7 volta. [4]

2.4.2 Kapaciteta

Kapaciteta akumulatorja je odvisna od količine aktivnih snovi v celici. Izražena je kot skupna količina električne energije, ki je vključena v elektrokemijsko reakcijo. Najpogosteje jo opredeljujemo v columbih (C) ali amperskih urah (Ah). Kapaciteto celice izračunamo iz ekvivalentne mase reaktantov. Ekvivalentna masa je atomska ali molekulska masa aktivne snovi v gramih, ki jo delimo s številom elektronov v reakciji. [4]

Pri kapaciteti akumulatorjev zaradi upoštevanja različne napetosti celic po navadi navedemo še energijo v Wh/kg (vatne ure na kilogram), kar nam pove, koliko časa bo celica delovala pri nekem toku. Teoretično imata lahko dve celici isto kapaciteto, toda ker ena deluje pri napetosti 2 V, druga pa pri napetosti 1 V, imata različno energijo. [4]

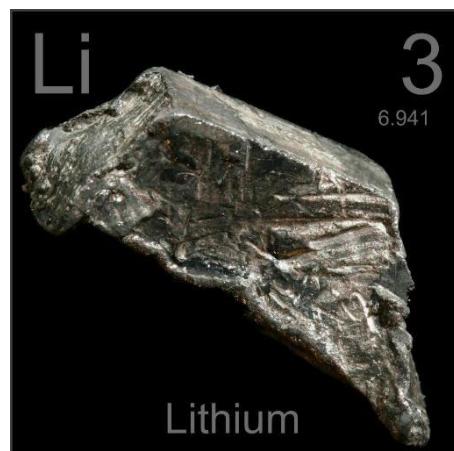
2.5. Izbera aktivnih materialov

Pri raziskovanju smo želeli raziskati delovanje med sabo različnih materialov, zato smo izbrali en anorganski, en organski in en polimerni material. Anorganski je bil žveplo, ker smo vedeli, da je bilo na litij-žveplovinah akumulatorjih opravljenih že veliko raziskav. Zato smo pričakovali, da bomo celice lahko uspešno pripravili. Za organski in polimerni material pa smo izbrali nekaj, kar je dovolj dostopno in poceni, v našem primeru kofein in kolagen.

2.6. Litij

Litij je alkalna kovina. Pojavlja se v obliki mehke srebre kovine, ki je močno reaktivna ob stiku z vodo, zato ga shranjujemo pod inertnimi pogoji, na primer v argonu. [6]

Trenutno komercializirani akumulatorji ne uporabljajo kovinskega litija, temveč je litij v obliki ionov dodan v elektrolit in je v strukturi katode. Večina raziskav temelji na prizadevanju, da bi lahko kovinski litij uporabljali kot anodo, kar je edini način, da dosežemo vse opevane elektrokemijske lastnosti litija. Največja težava pri takih akumulatorjih je varnost, saj se kovinski litij ob polnjenju akumulatorja odlaga v obliki dendritov, ki lahko povzročijo kratek stik med anodo in katodo.



Slika 2: litij [23]

Litij-ionski akumulatorji so v današnjem svetu najpogostejši, vsebujejo jih skoraj vse električne naprave za vsakdanjo uporabo. Ker se tehnologija ves čas nadgrajuje in ima vedno večji vpliv na naše življenje, se zastavlja vprašanje, ali je na svetu dovolj trenutno uporabljenih akumulatorskih materialov (npr. kobalta). Ravno zato je tema naše raziskovalne naloge iskanje akumulatorjev, ki bi lahko nadomestili že obstoječe litij-ionske akumulatorje. [7]

2.7. Žveplo

Žveplo s simbolom S in vrstnim številom 16 v periodnem sistemu je eden od zelo reaktivnih elementov. Čisto žveplo je brez vonja in bledo rumene barve. Pojavlja se v sulfidih in sulfatnih mineralih, ter v samorodni obliki, največ pa ga najdemo na območju ognjenikov in geotermalnih izvirov. Reagira s halogenimi elementi, vodikom, kisikom ter z večino kovin in nekovin.



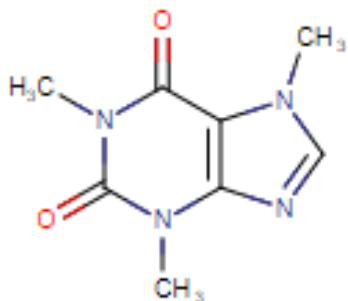
Slika 3: žveplov prah [24]

Čista oblika žvepla se nahaja pod zemljo, tali se s pomočjo vodne pare, s pomočjo pritiska pa ga lahko spravimo na površino. Pri gorenju žvepla opazimo moder plamen, nastaja pa žveplov dioksid (SO_2). Emisije žveplovega dioksida povzročajo kisli dež, ki poškoduje gozdove ter zakisa prst in vodo. [8, 9] Žveplo se uporablja pri vulkanizaciji črne gume in kot fungicid (kemikalija, ki se uporablja za uničevanje ali zatiranje gliv, ki povzročajo rastlinske bolezni). Največ se ga porabi pri proizvodnji žveplove kisline. Njena najpomembnejša funkcija je proizvodnja fosforne kisline, ki se uporabijo za izdelavo fosfatov za gnojila. [10] Na Zemlji imamo velike količine žvepla. Nahaja se ob ognjenikih in geotermalnih izvirih, veliko pa se ga nahaja tudi v Zemljinem jedru ($8,5 \times 10^{18}$ ton), kar je približno 10-krat več kot na preostalem delu Zemlje. Seveda pa bo tudi žvepla sčasoma začelo zmanjkovati. [11]

Žveplovi akumulatorji že obstajajo, nekaj časa so bili tudi komercialno dostopni. Žveplovi akumulatorji teoretično lahko dosežejo zelo visoko kapaciteto. »Zaradi topnosti litijevih polisulfidov v elektrolitu imajo Li–S akumulatorji slabo Coulombsko učinkovitost polnjenja. Pojav se imenuje redoks prenos naboja polisulfidnih zvrsti. Med polnjenjem lahko nastali polisulfidi daljših verig migrirajo čez separator do anode, kjer se ob stiku z litijem reducirajo. Krajsi polisulfidi, ki na ta način nastanejo, potujejo nazaj do katode, kjer se oksidirajo v daljše polisulfidne verige, s čimer se cikel nadaljuje. V praksi ta pojav pomeni izgubo aktivne mase, težavo pri doseganju popolnega napolnjenja ter visoko stopnjo samoizpraznitve.« (Drvarič Talian, 2018, str. 89) [15]

2.8. Kofein

Kofein je zdravilo iz skupine metilksantinov. Njegova kemijska formula je C₈H₁₀N₄O₂ (1,3,7-trimetil-2,3,6,7-tetrahidro-1H-purin-2,6-dion), njegova struktura pa je prikazana na spodnji sliki.



Slika 4: strukturna formula kofeina [25]

Najdemo ga v energijskih pijačah, kavi, čaju, analgetikih in sredstvih za povečanje budnosti. Z njim zdravimo bolezni dihal pri nedonošenčkih, lajšamo bolečine in preprečujemo zaspanost. V telo ga lahko vnesemo lokalno, oralno, z vdihavanjem ali z injekcijami. Kofein stimulira delovanje centralnega živčnega sistema, izboljšuje razpoloženje, zvišuje nivo energije in izboljšuje mišične dražljaje. Prednost je tudi, da bistri glavo, povečuje budnost, nam daje večjo zmožnost koncentracije in povečuje naše mentalne sposobnosti. Poleg tega sprošča gladko mišičevje in spodbuja krčenje srčne mišice ter tako izboljšuje športno zmogljivost. Pospešuje pa tudi izločanje želodčne kisline in povečuje gibljivost prebavil. [17] Oralna LD₅₀ kofeina pri podganah je 192 mg/kg. MSDS akutni smrtni prevelik odmerek kofeina pri ljudeh pa je približno 10–14 gramov ali 150–200 mg/kg telesne teže. [17]

V različnih količinah se nahaja v semenih, listih in sadežih v več kot 60 različnih rastlinah, med najbolj znane pa uvrščamo kakavovec, čajevec, kavovec, guarano in mnoge druge. [18]

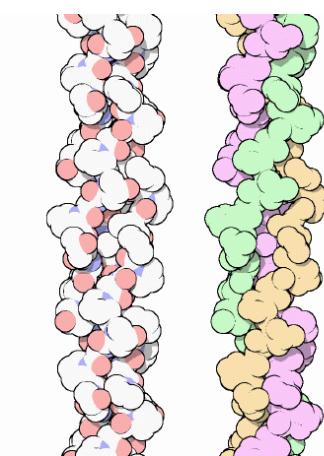
V naši raziskovalni nalogi smo se odločili za uporabo kofeina kot aktivne snovi v enem od akumulatorjev. Odločitev smo sprejeli na podlagi lahke dostopnosti kofeina, pa tudi zato, ker nismo zasledili nobenih objavljenih raziskav, ki bi temeljile na uporabi kofeina kot aktivnega katodnega materiala v akumulatorjih. Obstaja raziskava, v kateri so iz kofeina sintetizirali ogljik za uporabo v akumulatorjih, pa tudi več raziskav s podobnimi organskimi molekulami, ki lahko dobro delujejo kot katodni materiali na osnovi redukcije C=O skupine v molekulih. [29, 30]

2.9. Kolagen

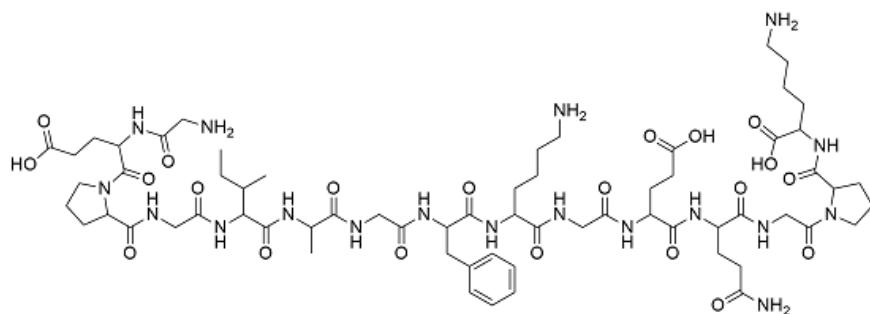
Kolagen je najobsežnejša beljakovina v človeškem telesu. Njegova molekulska formula je C₆₅H₁₀₂N₁₈O₂₁. Najdemo ga v kosteh, mišicah, kitah in koži. Je snov, ki tvori ogrodje ter

zagotavlja trdnost strukturo. Proizvodnja kolagena upada s starostjo in izpostavljenostjo UV-žarkom, nastanejo tudi gube in se oslabi sklepni hrustanec. Več kolagena skupaj se povezuje v dolge in tanke fibrile, ki delujejo kot podporne strukture in pritrjujejo celice eno na drugo ter koži dajejo prožnost in elastičnost. [13]

V medicini ga uporabljamo na več načinov. Eden od teh so injekcije kolagena, ki odstranijo obrazne linije in zapolnijo gube. Druga funkcija je celjenje ran. Na mesto rane privablja nove kožne celice, spodbuja celjenje in zagotavlja podlago za rast novega tkiva. Uporaben je tudi v ustni kirurgiji, v kateri kolagenske pregrade preprečujejo, da bi se hitro rastoče celice okrog dlesni preselile v rano na zobu. S tem se ohrani prostor, v katerem imajo zobne celice možnost regeneracije. [13] Kolagen je sestavljen iz treh verig, ki so skupaj zvite v trojno vijačnico. Vsaka veriga je dolga 1400 aminokislín, ki skupaj tvorijo trdno strukturo. Tališče kolagena je 30–50 °C, vrelišče pa 160–190 °C. Je slabo topen v vodi, vendar dobro topen v ocetni kislini. [14]



Slika 5: trojna vijačnica kolagena [26]



Slika 6: strukturna formula kolagena [27]

Želatina je mešanica aminokislinskih verig, ki nastane ob segrevanju kolagena ali njegovem obdelovanju z določenimi kemikalijami. Molekulska formula želatine je $C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$. Želatino pridobivamo iz prašičje in goveje kože in kosti. [16]

V svojih akumulatorskih celicah smo najprej želeli uporabiti kolagen, zaradi težje dobavljivosti pa smo uporabili želatino. Po temeljitem raziskovanju lastnosti obeh spojin smo se odločili, da je sprejemljivo uporabiti želatino namesto kolagena. Kolagen še ni bil uporabljen kot katodni material v akumulatorjih, so pa znani akumulatorji iz polimernih katodnih materialov. [31, 32]

3. PRAKTIČNI DEL

3.1. PRIPRAVA ELEKTROD

Elektrode smo pripravili iz aktivnega materiala, dodatka za prevodnost in veziva v približnem masnem razmerju 6 : 3 : 1. Najprej smo določili, da bomo v posamezno elektrodo dodali 3 mg aktivne snovi. Kot aktivne snovi smo uporabili kolagen (Caelo), kofein (Roth) in žveplo (Codex). Na podlagi razmerja smo dodali 1,5 mg dodatka za prevodnost – ogljika (Printex XE2, Degusa). Po razmerju je potrebno dodati tudi 0,5 mg veziva – teflona (Sigma-Aldrich). PTFE nam je bil na voljo v obliki suspenzije v vodi. Količino dodanega teflona smo izračunali iz masnega deleža teflona v vodi (60 %), gostote te suspenzije (1,5 g/mL) in masnega razmerja. Po izračunu smo dobili zelo majhen volumen, in ker v šolskem laboratoriju nimamo mikropipete, smo dodali eno kapljico teflona z navadno pipeto. Mase smo temeljili na nastanku desetih elektrod, pri čemer smo vsteli tudi rezervo odpadnega materiala, ki nastane pri izsekavanju. Končna masa elektrod je bila med 5 in 6 mg.

Pripravili smo tudi četrto verzijo elektrode. V njej nismo uporabili aktivne snovi, zato nam je služila kot testna elektroda, ki nam je kasneje pokazala, da akumulator brez aktivne snovi ne deluje. Uporabili smo razmerje 9 : 1, kar pomeni, da smo dodali 4,5 mg dodatka za prevodnost in 0,5 mg veziva. Iz zmesi smo dobili 12 elektrod.



Slika 7: materiali za pripravo elektrode

Ko smo pripravili mešanico (slika 7), smo jo najprej dobro pregnetli s pestilom (slika 8). K mešanici smo dodali tudi izopropanol, ki omogoči lažjo homogenizacijo materiala in kasneje iz elektrod hitreje izhlapi. Mešanico smo mešali tako dolgo, dokler iz nje ni nastala »kepa« materiala. Proces lahko traja dolgo časa.



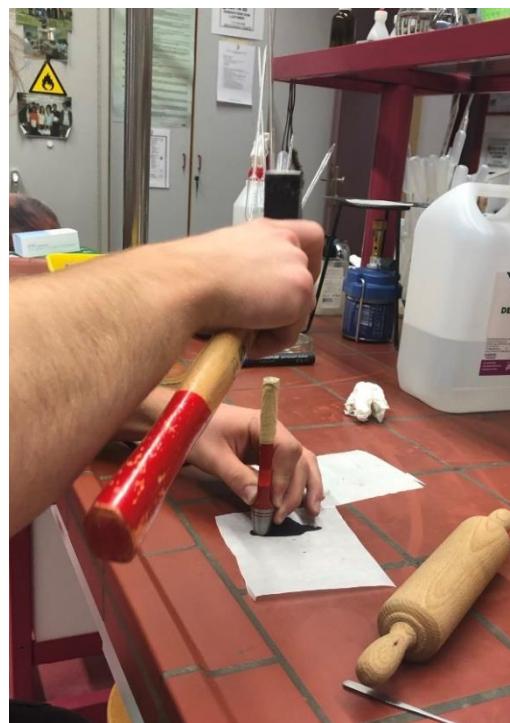
Slika 8: pregnetena mešanica

Ko je bila masa združena, smo jo razvaljali z valjarjem med dvema plastema papirja za peko (slika 9). Zatem smo uporabili sekač in kladivo ter na ravni ploščici izsekali elektrode (slika 10). Na koncu smo vsako elektrodo stehtali ter se poskušali držati mase med 5 in 6 mg. V primeru, da smo pri izdelavi bili neuspešni, smo elektrodo ponovno dali v terilnico in dodali nekaj kapljic izopropanola. Postopek smo ponavljali, dokler nismo dobili primerne mase elektrode.

Priprava in delovanje akumulatorskih celic na osnovi litijeve kovinske anode in anorganskih, organskih in polimernih katodnih materialov

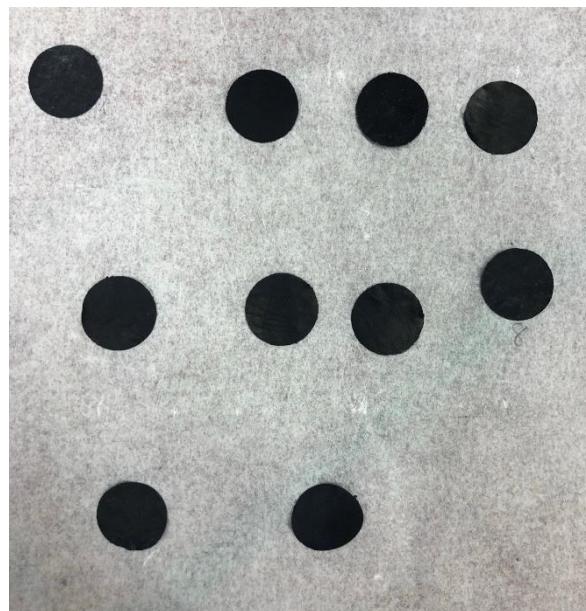


Slika 9: razvaljana zmes



Slika 10: izsekavanje elektrod

Ko smo izdelali vse elektrode, smo jih na steklu postavili v pečico in jih pri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sušili čez noč oziroma tako dolgo, dokler niso bile povsem suhe. Takoj ko smo jih vzeli iz pečice, smo jih zapakirali v neprodušno posodo in preprečili dovod kisika in vlage. Potrebno je, da so elektrode povsem suhe, preden jih lahko damo v suho komoro, v kateri sestavljamo elektrokemijske celice in v kateri je atmosfera brez vode in kisika.



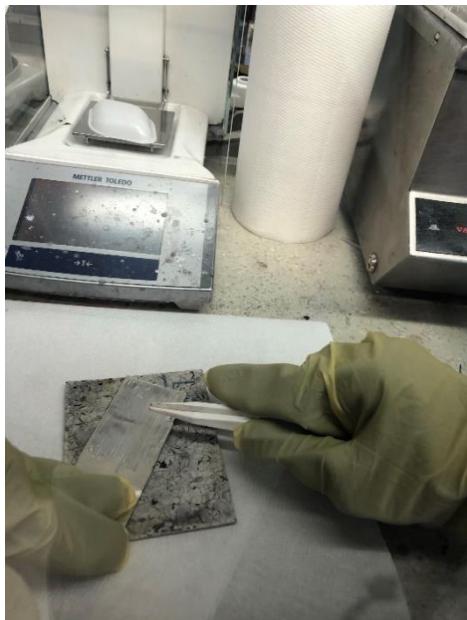
Slika 11: pripravljeni elektrode

3.2 Priprava celic

Celice smo pripravili na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Sestavili smo štiri različne celice, v treh smo uporabili elektrodo z dodatkom aktivne snovi, četrto, testno, pa smo sestavili brez aktivnega materiala v katodi. Celice smo sestavljeni v suhi komori, ker pri nekaterih kovinah pride do kemijske reakcije s kisikom ali vodo. Komora je prostor, napoljen s plinom argonom. Argon je žlahtni plin, ki je slabo reaktivni in je zato uporabljen v komori. V komoro posamezne stvari vstavljamo skozi prostor, imenovan podmornica. Sam proces poteka tako, da dobro posušeno vsebino vstavimo v podmornico, vsebino vakuumiramo 20 minut in jo preprihamo z argonom.

Za sestavo celic smo potrebovali elektrode, ki smo pripravili v šolskem laboratoriju, litij, ki predstavlja anodo, separator, elektrolit in jekleno ohišje za sestavo gumbnih celic.

Na začetku smo vse sestavne dele dali v komoro. V komori smo morali posebej pripraviti litij. Litij smo najprej popraskali z pinceto, da smo s površine odstranili pasivni sloj (slika 12a). Iz tako pripravljene večje litijeve ploščice smo izsekali litijeve elektrode enakih dimenzij kot prej pripravljene katode. (slika 12b)



Slika 12a: strganje litijeve ploščice



Slika 13b: izsekovanje litijeve anode

Tako smo se lotili sestavljanja. Vzeli smo spodnji del ohišja celice in vstavili katodo. Na elektrodo smo dali $20 \mu\text{L}$ elektrolita, ki je bil v našem primeru mešanica 1 M litijeve soli bis (trifluorometansulfonil)imida (LiTFSI) v topilih 1,2-dimetoksietan in 1,2-dioksolan v volumskem razmerju 1 : 1. Elektrolit je bil že pripravljen in na voljo v suhi komori. Količina dodanega elektrolita je odvisna predvsem od dobre omočenosti elektrode. Če bi elektroda celoten dodani volumen elektrolita popolnoma popila, bi ga dodali še več. Na omočeno elektrodo smo položili separator. Separator je sestavni del celice, njegova glavna vloga pa je,

da vpije elektrolit in prepreči stik med katodo in anodo. Na separator smo dodali še $60 \mu\text{L}$ elektrolita. Na separator smo nanesli pripravljeno ploščico litija. Ker ti zgoraj navedeni elementi celice ne zapolnijo vsega prostora v ohišju celice, smo morali dodati še distančnik in vzmet. Za samo zapolnjevanje prostora se uporabi vzmet. Litij je mehak in vzmet, dodana direktno na litij, bi ga poškodovala, zato dodamo distančnik. Distančnik je tanka ploščica iz jekla. Ta pritisk vzmeti enakomerno razporedi po litiju in ga ne poškoduje. Na koncu vse pokrijemo z zgornjim delom ohišja in vse skupaj stisnemo skupaj s posebno stiskalno napravo za zapiranje gumbnih celic. (slika 13b)



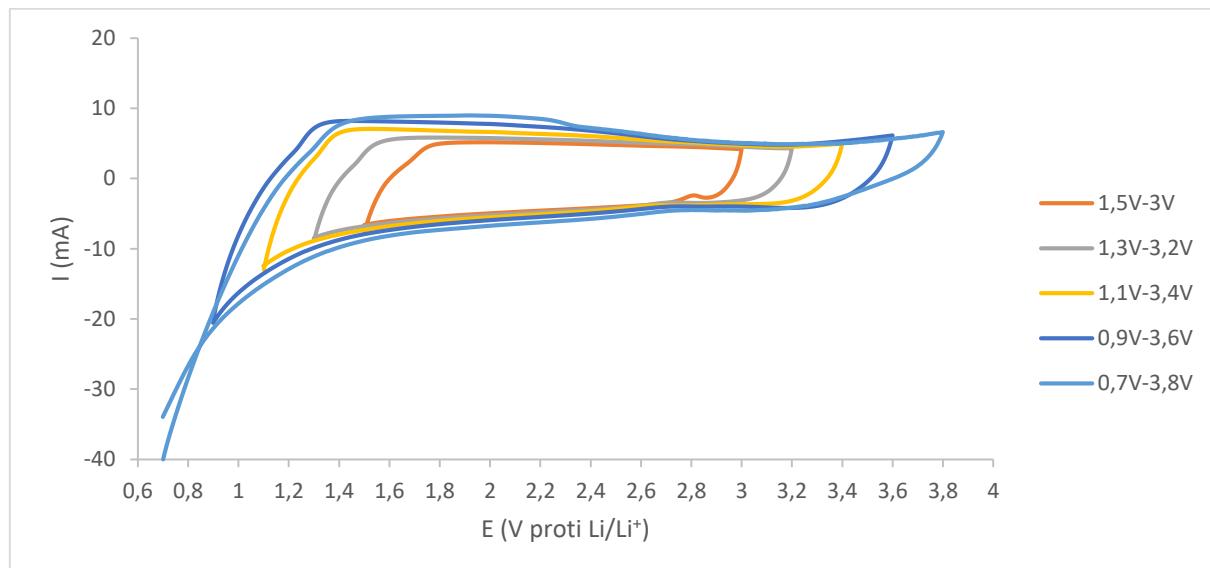
Slika 14a: sestavljanje celic



Slika 15b: stisk celice

3.3. Testiranje celic – CIKLIČNA VOLTAMETRIJA

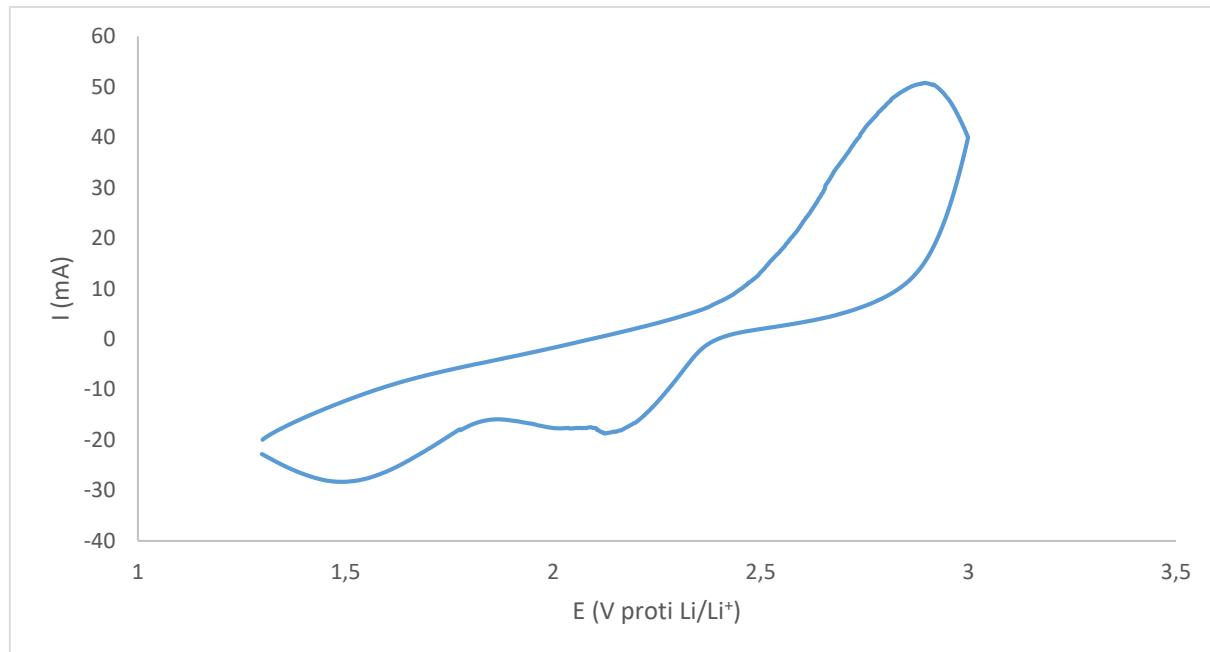
Ko smo pripravili vse štiri celice, smo s pomočjo postopka ciklične voltametrije določili, v katerem napetostnem območju bomo testirali celice. Test smo izvedli s celico brez aktivnega materiala. Ciklična voltametrija je ena izmed bolj vsestranskih elektroanalitičnih tehnik. V osnovi tehnika uporablja linearno spreminjačo se napetost na elektrodi. Na grafu opazimo reakcijo kot vrh krivulje. Oksidacija je vidna kot vrh na zgornji strani krivulje, redukcija pa na spodnji strani. Pri poskusu smo za hitrost preleta izbrali 20 mV/s, območje napetosti pa smo postopoma povečevali na obeh straneh – tako v smeri redukcije kot v smeri oksidacije. Napetost smo večali, dokler ni prišlo do naglega naraščanja toka. Tako smo v tem primeru prišli do spodnje meje napetosti, in sicer 1,3 V proti Li/Li⁺, kar pomeni, da v nadaljnjih meritvah nismo smeli iti pod 1,3 V, ker v tistem območju elektrolit več ni stabilen. Do zgornjega maksimuma nismo prišli in zato smo določili, da bo začetna zgornja meja napetosti, pri kateri bomo testirali aktivne materiale, 3 V proti Li/Li⁺.



Graf 1: Ciklični voltamogram, ki kaže stabilnost celice brez aktivnega materiala v petih različnih potencialnih oknih. Uporabljen prelet napetosti je bil 20 mV/s, območje pa smo v vsaki meritvi povečevali za 200 mV v pozitivni in v negativni smeri napetostnega območja.

3.3.1 Ciklična voltometrija žvepla

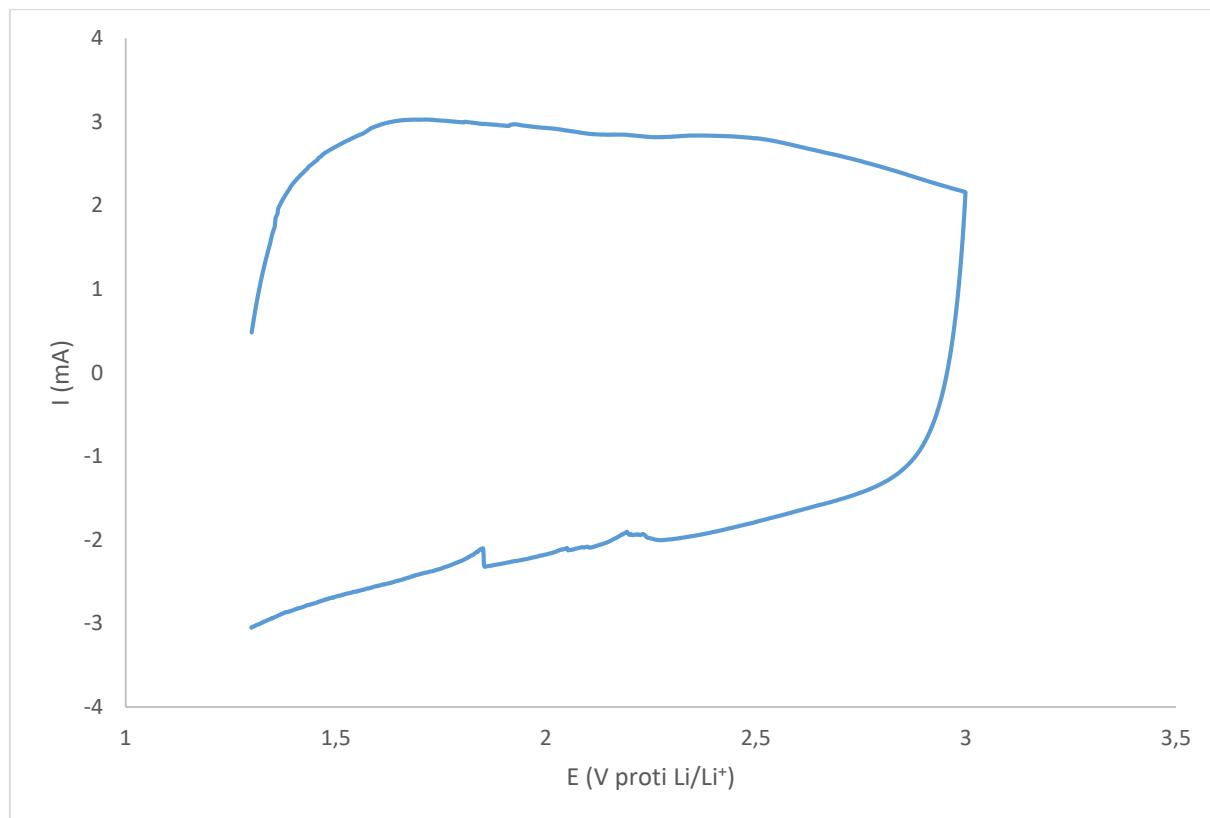
Na grafu lahko opazimo, da poteče veliko reakcij. Iz grafa je razvidno, da sta v spodnjem delu krivulje dva vrhova, iz česar lahko sklepamo, da potečeta vsaj dve reakciji. Vendar v zgornjem delu vidimo samo en vrh, kar pomeni, da imamo samo eno reakcijo oksidacije ali pa, da sta dva vrhova za obe reakciji zgoraj združena v enega. Glede na podatke iz literature, pri redukcijskem vrhu nad 2 V poteka redukcija žvepla do polisulfidov, pri redukcijskem vrhu 1.5 V pa poteka redukcija polisulfidov do litijevega sulfida. Pri oksidaciji pričakujemo, da reakcija poteče ravno obratno. Najprej poteče oksidacija Li_2S do polisulfidov, potem pa oksidacija polisulfidov do žvepla. [15]



graf 2: Ciklični voltogram, ki kaže stabilnost celice z aktivnim materialom (žveplo). Meritev je bila opravljena v napetostnem območju med 1,3 V in 3 V.

3.3.2 Ciklična voltometrija kofeina

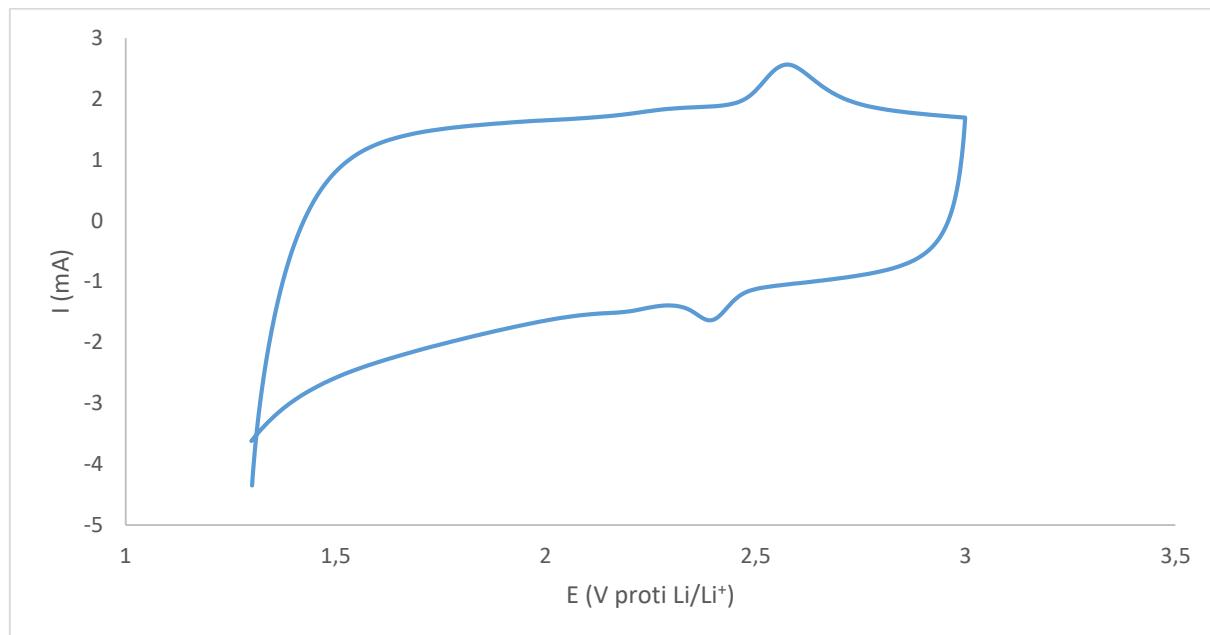
Posebnost kofeina je njegova struktura, zgrajena iz dvojnih vezi. Spojine, ki imajo vezi $C=O$, so že oksidirane, zato je bila celica že napolnjena, ko smo jo sestavili. Posledično bi naj naš eksperiment začeli s praznjenjem celice. Iz vezi $C=O$ bi naj tako nastala $C-O(-)Li(+)$ vez. Izvedba tega procesa v naši celici ni bila mogoča, ker je bila napetost odprtrega kroga naše celice 1,3 V proti Li/Li^+ . To bi pomenilo, da bi morali pri praznjenju celice napetost znižati pod 1,3 V, kar pa je bila spodnja meja za stabilnost ostalih materialov v celici. Svojo celico smo vseeno testirali v originalnem območju (1,3 V do 3 V), pri tem pa smo opazili, da v celici niso potekale nobene reakcije, kar se kaže v odsotnosti izrazitih vrhov na cikličnem voltamogramu.



Graf 3: Ciklični voltogram, ki kaže stabilnost celice z aktivnim materialom (kofein). Meritev je bila opravljena v napetostnem območju med 1,3 V in 3 V.

3.3.3 Ciklična voltometrija kolagena

Na prikazanem grafu lahko vidimo, da v območju od 1,3 V do 3 V poteče reakcija na elektrodi s kolagenom. Na grafu opazimo dva vrhova, ki prikazujeta oksidacijo ali redukcijo kolagena. Reakcija poteče pri napetosti okoli 2,5 V. Iz grafa je torej razvidno, da se elektrode s kolagenom lahko reverzibilno reducirajo in oksidirajo. Glede na strukturo kolagena sklepamo, da pri reakciji sodelujejo predvsem vezi C=O, ki se reducirajo in pretvorijo v skupine C-O.



Graf 4: Ciklični voltogram, ki kaže stabilnost celice z aktivnim materialom (kolagen). Meritev je bila opravljena v napetostnem območju med 1,3 V in 3 V.

V začetku eksperimentalnega dela smo preverjali stabilnost materialov v celici in prisotnost reverzibilnih elektrokemijskih reakcij aktivnega materiala. S pomočjo metode ciklične voltomerije smo določili napetostno okno stabilnosti, ki je bilo med 1,3 V in 3 V.

V tem območju smo testirali izbrane tri aktivne materiale in ugotovili, da pri žveplu potečeta dve reakciji. Na grafu sta obe reakciji redukcije lepo vidni, pri reakcijah oksidacije pa je na mesto dveh vrhov viden samo en vrh. Iz tega sklepamo, da sta obe reakciji oksidacije vidni kot en vrh. Kofein v tem napetostnem območju ni reagiral, pri kolagenu pa imamo lep primer obeh reakcij, tako redukcije kot oksidacije.

3.4. Rezultati galvanostatskega polnjenja in praznjenja

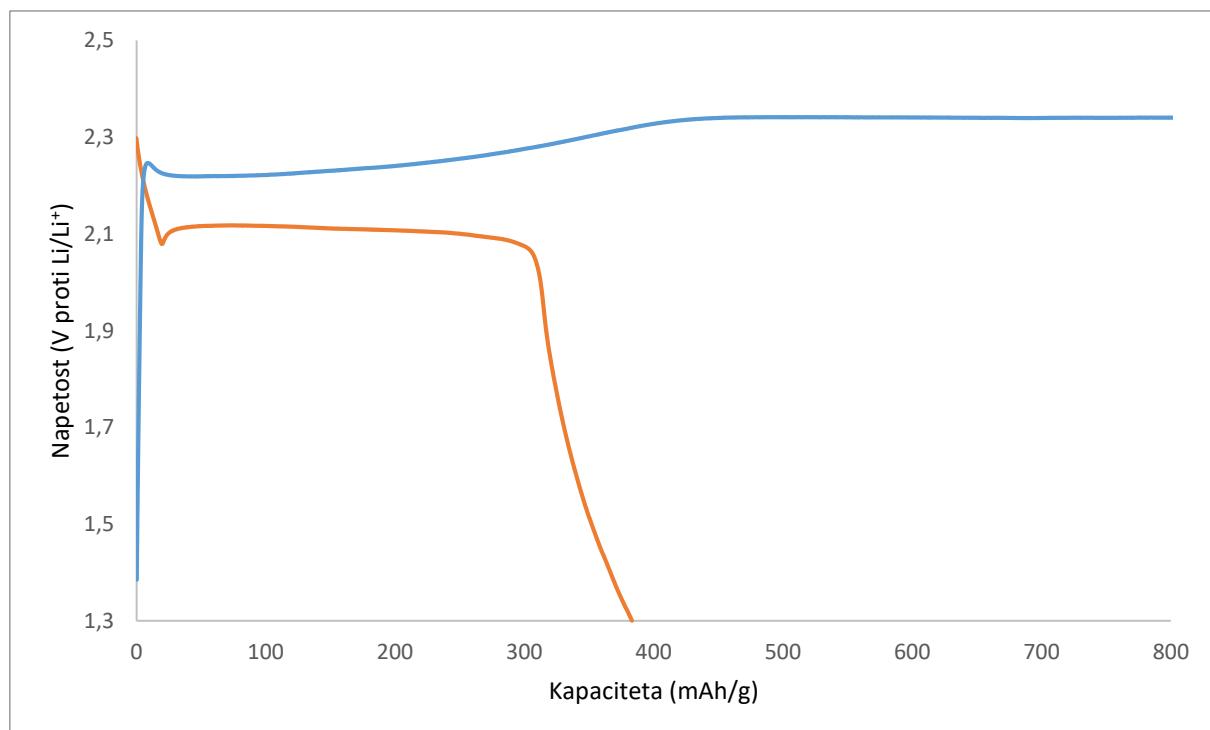
Po določitvi elektrokemijske aktivnosti smo na celicah z galvanostatskim praznjenjem in polnjenjem ter merjenjem kapacitete akumulatorjev poskušali ugotoviti, ali lahko iz uporabljenih materialov dobimo sekundarne baterije. Pri tem postopku smo polnili in praznili posamezne celice v napetostnem območju med 1,3 V in 3 V proti Li/Li⁺. Pri žveplu smo uporabili tok 100 mikroamperov, pri kolagenu ter kofeinu pa 10 mikroamperov. Za večji tok pri žveplu smo se odločili zato, ker ima žveplo v primerjavi z ostalima materialoma majhno atomsko maso (32 g/mol proti 194 g/mol (kofein) in 2433 g/mol (kolagen)) in ima pripravljena katoda pri isti masi večjo teoretično kapaciteto. Ta razlika se kaže tudi v veliko večji izrazitosti vrhov na cikličnem voltamogramu, posnetem na celici z žveplovo katodo. Če bi želeli te tri materiale točneje primerjati, bi morali tokove normirati glede na maso aktivnega materiala v pripravljenih katodah in glede na njihovo teoretično kapaciteto. Tok pri kofeinu in kolagenu smo pustili enak, ker sta si glede na število in vrsto elektrokemijsko aktivnih vezi v strukturi podobna.



Slika 16: Primer laboratorijskih celic, na katerih se izvaja poskus galvanostatskega polnjenja in praznjenja

3.4.1. Galvanostatsko praznjenje in polnjenje žvepla

Pri celici z žveplom kot aktivnim materialom, smo ugotovili, da ima sposobnost polnjenja in praznjenja. Teoretično bi ta celica morala delovati do 1600 mAh/g aktivnega materiala. V našem primeru je celica delovala samo do 400 mAh/g. Celica se je potem pričela polniti, vendar v pričakovanem času ni dosegla napoljenega stanja. Pолнjenje na grafu je prikazano z modro barvo. Celica je pri polnjenju dosegla zgornji plato, značilen za pretvorbo polisulfidov v žveplo. Slabo delovanje te celice med polnjenjem lahko pojasnimo s pojavom »redoks prenosa naboja polisulfidnih zvrsti« (Drvarič Talian, 2018, str. 89). Žveplo je na začetku testiranja v elementarni obliki, nato pa se reducira. Nastanejo litijevi polisulfidi, ki so dobro topni v elektrolitu. Polisulfidov je več vrst, z vedno krajšo žveplovo verigo (Li_2S_8 , Li_2S_7 , Li_2S_6 ...). Ko želimo celico napolniti, na katodi krajše polisulfide pretvarjamo v daljše polisulfide. Zaradi dobre topnosti ti daljši polisulfidi prečkajo separator in dosežejo litijevo kovinsko anodo, na kateri se reducirajo do krajših polisulfidov. Ti krajši polisulfidi prečkajo separator do katode, tam pa jih zopet pretvorimo v daljše polisulfide. Mi smo torej vložili energijo v celico, vendar smo zaradi notranjih nezaželenih pojavov spet pristali na začetni točki, na kateri smo imeli krajše polisulfide. To se v praksi kaže kot celica, ki se ne napolni, kljub temu da čez njo silimo tok.



Graf 5: Galvanostatsko polnjenje in praznjenje žvepla. Uporabili smo tok $100 \mu\text{A}$. Oranžna krivulja predstavlja praznjenje, modra pa polnjenje.

Priprava in delovanje akumulatorskih celic na osnovi litijeve kovinske anode in anorganskih, organskih in polimernih katodnih materialov

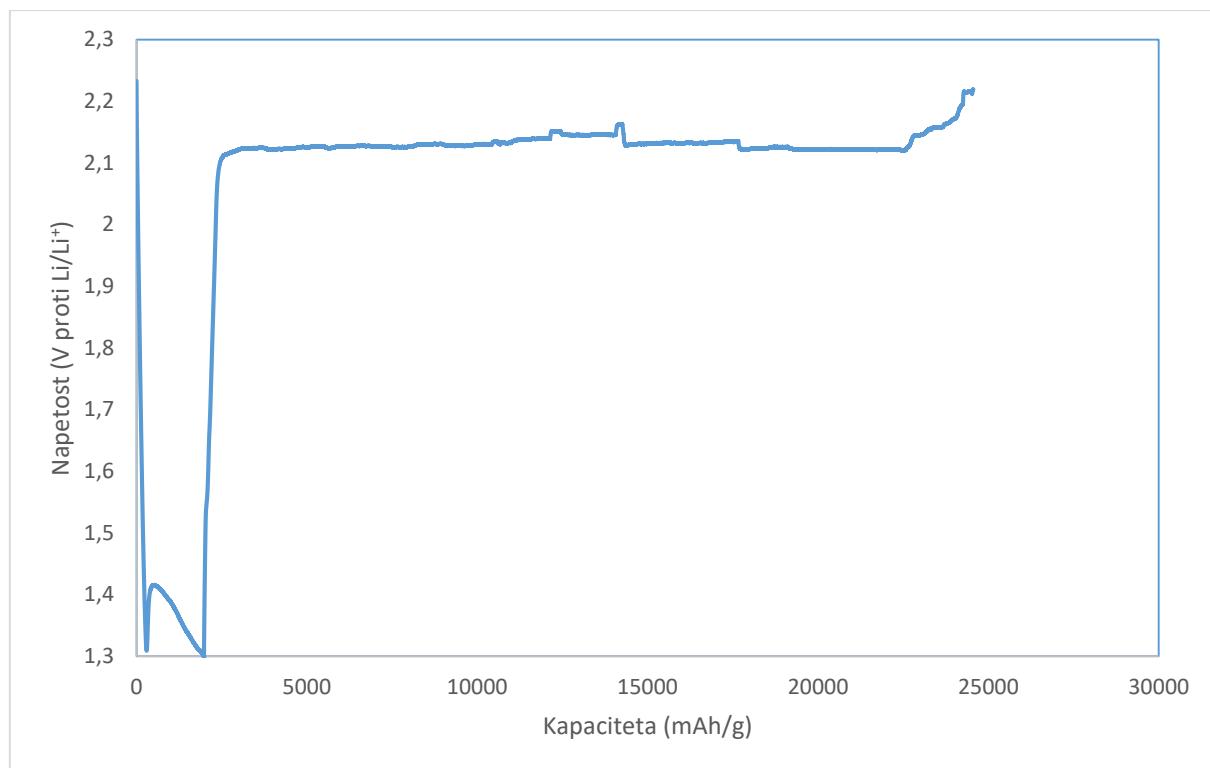
Pojav »redoks prenosa naboja polisulfidnih zvrsti«, je opazen na odprti celici. (slika 15) prehod polisulfidov preko separatorja lahko dokažemo z spremembo barve separatorja- iz bele v rumeno.



Slika 17: odprta celica po uporabi, celica, katere katodni material je bilo žveplo

3.4.2. Galvanostatsko praznjenje in polnjenje kofeina

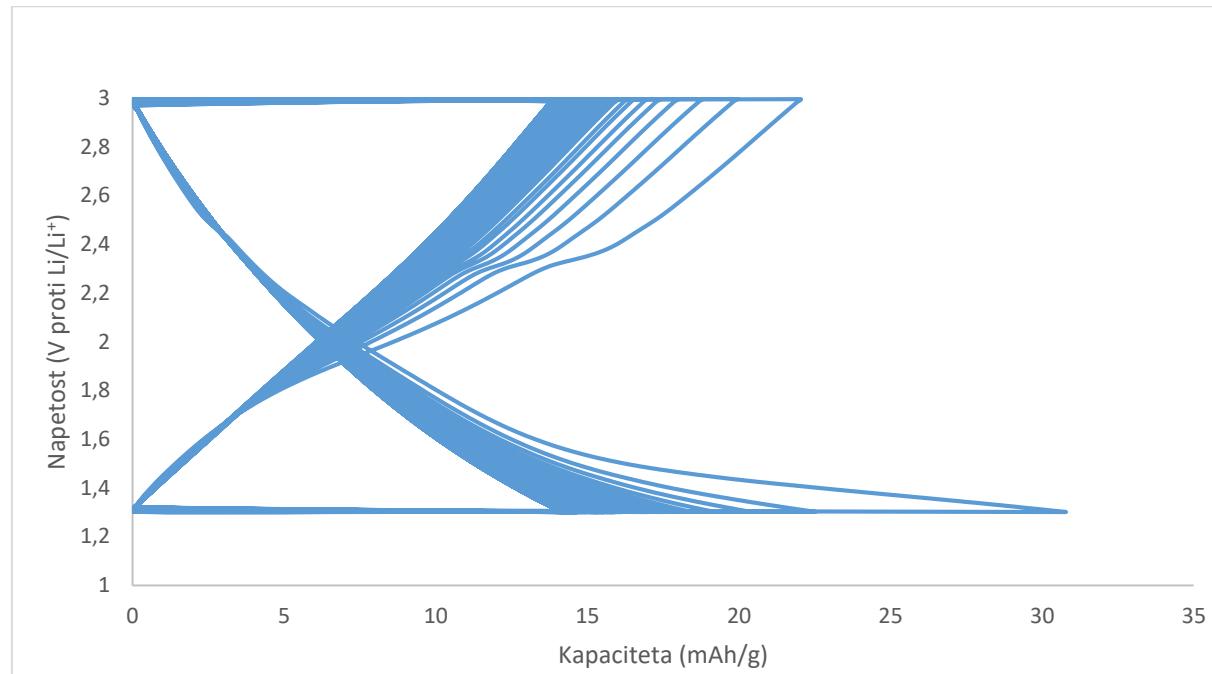
Celica z dodatkom kofeina ob merjenju ciklične voltametrije zaradi nizke napetosti odprtega kroga v izbranem napetostnem območju ni delovala, zato nismo pričakovali znatne kapacitete. Celico smo vseeno testirali z galvanostatskim praznjenjem in polnjenjem. Celica se hitro izprazni in kaže določen plato pri nizkih napetostih, ki bi lahko bil posledica stranskih reakcij. Pri polnjenju so opazni nenadni skoki v napetosti, ki kažejo na nastanke kratkih stikov v notranjosti celice, ki so verjetno posledica litijevih dendritov. Ob napolnitvi celice se kovinski litij odlaga v obliki dendritov, ki rastejo od litijeve anode proti katodi. Lahko pride do dotika elektrode, kar povzroči kratki stik. To je ena izmed največjih omejitev komercializacije akumulatorjev z litijevo kovinsko anodo.



Graf 6: Galvanostatsko praznjenje in polnjenje kofeina. Uporabili smo tok 10 μ A.

3.4.3. Galvanostatsko praznjenje in polnjenje kolagena

Celica s kolagenom kaže kapacitete v območju nekaj 10 mAh/g. Ker je kolagen velika molekula, smo se pri delovanju najbrž soočali s problemom dostopnosti elektrolita do elektroaktivnih centrov. Na grafu opazimo plato pri 2,3 V, ki kaže na elektrokemijsko reakcijo.



graf 7: Galvanostatsko praznjenje in polnjenje kolagena. Uporabili smo tok $10 \mu\text{A}$.

Pri galvanskem polnjenju in praznjenju je bil cilj dokazati, da lahko celice uvrstimo med akumulatorje, kar pomeni da bi lahko celico napolnili, izpraznili in nato postopek večkrat ponovili. Rezultati so nam pokazali, da je bil eksperiment popolnoma uspešen samo pri celici s katodnim materialom kolagenom. Pri tej celici je bilo uspešnih nekaj ciklov ampak je bila sama kapaciteta celice zelo majhna. Pri celici s katodnim materialom žveplom je bil eksperiment delno uspešen, saj celice nismo mogli uspešno napolniti. Zadnja celica pri kateri je bil katodni material kofein pa je bil eksperiment neuspešen. Uspešen bi bil, če bi napetostno območje lahko imeli nižje kot v danem primeru. Ampak smo v samem začetku določili spodnjo napetostno mejo celice brez dodatka aktivnega materiala. Poenostavljeno povedano, če bi se spustili na napetostno območje kofeina, nekatere neaktivne komponente celice več ne bi bile stabilne.

4 ZAKLJUČEK

V raziskovalni nalogi smo proučevali akumulatorske celice z različnimi aktivnimi materiali. Elektrode smo pripravili iz aktivnega materiala, dodatka za prevodnost in veziva v približnem masnem razmerju 6 : 3 : 1. Kot aktivno snov smo uporabili žveplo, kolagen in kofein. Dodatek za prevodnost je predstavljal ogljik, vezivo pa teflon. Izdelali smo tudi testno elektrodo brez dodanega aktivnega materiala v masnem razmerju 9 : 1. S pripravljenimi elektrodami smo sestavili akumulatorske celice, na katerih smo testirali stabilnost celic s ciklično voltametrijo in kapaciteto celic z galvanostatskim praznjenjem in polnjenjem. S testiranjem smo ovrednotili zastavljene hipoteze.

Hipoteza 1: Z uporabo kovinskega litija kot anode in elementarnega žvepla v katodi lahko izdelamo akumulatorsko celico, v kateri bo med praznjenjem potekala redukcija katodnega materiala in jo bomo lahko po izpraznjenju uspešno napolnili.– DELNO POTRJENA

Teoretično bi žveplo moralo doseči kapaciteto 1600 mAh/g, naša celica pa je dosegla le 400 mAh/g. Čeprav je celica delovala, smo pri galvanostatskem praznjenju in polnjenju zasledili problem »redoks prenosa naboja polisulfidnih zvrsti«, kar pomeni, da celice nismo mogli uspešno napolniti. Zato je naša hipoteza delno potrjena.

Hipoteza 2: Z uporabo kovinskega litija kot anode in kofeina v katodi lahko izdelamo akumulatorsko celico, v kateri bo med praznjenjem potekala redukcija katodnega materiala in jo bomo lahko po izpraznjenju uspešno napolnili. – OVRŽENA

Kofein je strukturno zgrajen iz vezi C=O, ki so v oksidirani obliki. Pripravljena celica ni delovala v območju stabilnosti preostalih materialov (območje od 1,3 V do 3,0 V proti Li/Li⁺). Če bi želeli, da bi celica delovala, bi se morali spustiti pod območje stabilnosti. Celica z dodatkom kofeina torej ne deluje, zato smo to hipotezo ovrgli.

Hipoteza 3: Z uporabo kovinskega litija kot anode in kolagena v katodi lahko izdelamo akumulatorsko celico, v kateri bo med praznjenjem potekala redukcija katodnega materiala in jo bomo lahko po izpraznjenju uspešno napolnili. – POTRJENA

Z meritvami, ki smo jih opravili, smo dokazali, da celica z dodatkom kolagena deluje, saj so na prikazanem cikličnem voltamogramu prisotni vrhovi za redukcijo in oksidacijo. Iz galvanostatskega delovanja celice so prav tako razvidni napetostni platoji, ki kažejo na potek elektrokemijske reakcije. Čeprav je imela celica nizko kapaciteto, smo jo lahko nekajkrat izpraznili in napolnili.

5 LITERATURA

- [1]: Hart-Davis: ZNANOST: Velika ilustrirana enciklopedija. Ljubljana: Mladinska knjiga 2011, str. 163
- [2]: Rogelj Petrič. Ko svet ni več vezan na vtičnico. Gea. November 2019. Dostopno na: <https://www.mladinska-knjiga.si/revije/gea/clanki/dosezki/ko-svet-ni-vec-vezan-na-vticnico>. (pridobljeno: 21. 1. 2022).
- [3]: <https://e-odpadki.zeos.si/sl/stari-aparati/vpliv-na-okolje.html>. (pridobljeno: 21. 1. 2022).
- [4]: Linden, D., Reddy T.B.: Handbook of batteries (Third edition). New York: McGraw – Hill 2002
- [5]: Wang, Xia. A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ aqueous system. November 2005. Dostopno na: https://www.researchgate.net/publication/222406645_A_new_concept_hybrid_electrochemical_supercapacitor_CarbonLiMn2O4_aqueous_system. (pridobljeno: 21. 1. 2022).
- [6]: Pubchem. Lithium. Dostopno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3028194>. (pridobljeno: 11. 2. 2022).
- [7]: Martin. As electric cars are built, will lithium run out?. MotorBiscuit. Julij 2021. Dostopno na: <https://www.motorbiscuit.com/will-lithium-run-out/>. (pridobljeno: 11. 2. 2022).
- [8]: Pappas. Facts about sulfur. Live science. September 2017. Dostopno na: <https://www.livescience.com/28939-sulfur.html>. (pridobljeno: 11. 2. 2022).
- [9]: Sulfur. Royal society of chemistry. Dostopno na: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/16/sulfur>. (pridobljeno: 11. 2. 2022).
- [10]: Fungicid. Gemet. Dostopno na: <https://www.eionet.europa.eu/gemet/sl/concept/3530>. (pridobljeno: 11. 2. 2022).
- [11]: Imster. Earth's core contains lots of sulphur. EarthSky. Junij 2015. Dostopno na: <https://earthsky.org/earth/earths-core-contains-vast-amounts-of-sulphur/>. (pridobljeno: 11. 2. 2022).
- [12]: Goodsell. Collagen. Educational portal of PBD. April 2000. Dostopno na: <https://pdb101.rcsb.org/motm/4>. (pridobljeno: 17. 2. 2022).
- [13]: McIntosh. What is collagen, and why do people use it?. Medical news today. Junij 2017. Dostopno na: <https://www.medicalnewstoday.com/articles/262881>. (pridobljeno: 11. 2. 2022).
- [14]: Collagen Formula. SoftSchools.com. Dostopno na: <https://bit.ly/3Bue6RB>. (pridobljeno: 17. 2. 2022).

[15]: Drvarič Talian. (2018) *Study of selected processes and parameters influencing the internal resistance in lithium-sulfur batteries* (Doktorska disertacija). Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana.

[16]: Lang. Should you coose collagen or gelatin?. Healthline. September 2020. Dostopno na: <https://www.healthline.com/nutrition/collagen-vs-gelatin#bottom-line>. (pridobljeno: 11. 2. 2022).

[17]: Caffeine. Drugbank. Dostopno na: <https://go.drugbank.com/drugs/DB00201>. (pridobljeno: 7. 2. 2022).

[18]: K. Ilic, Lepre, López-Salas. Cffeine – derived noble carbons as ball milling- resistant cathode materials for lithium- ion capacitors. ACS Publications. Junij 2021. Dostopno na: <https://doi.org/10.1021/acسامی.1c06013>. (pridobljeno: 9. 3. 2022).

[19]: Genorio, Pirnat, Cerc-Korošec, Dominko, Gaberscek. Electroactive organic molecules immobilized onto solid nanoparticles as a cathode material for lithium-ion batteries. Wiley Online Library. Avgust 2010. Dostopno na: <https://doi.org/10.1002/anie.201001539>. (pridobljeno: 9. 3. 2022).

[20]: Pirnat, Casado, Porcarelli, Ballard, Mecerreyes. Synthesis of redox polymer nanoparticles based on poly (vinly catechols) and their electroactivity. ACS Publications. Oktober 2019. Dostopno na: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01405>. (pridobljeno: 9. 3. 2022).

[21]: Vizintin, Bitenc, Lautar, Grdadolnik, Randon Vitanova, Pirnat. Redox mechanisms in Li and Mg batteries containing poly (phenanthrene quinone)/ Graphene cathodes using operando ATR-IR spectroscopy. Chemistry Europe. Februar 2020. Dostopno na: <https://doi.org/10.1002/cssc.202000054>. (pridobljeno: 9. 3. 2022).

5.1. Viri slik

[22]: <https://bit.ly/3It6j9g> (pridobljeno: 27. 2. 2022)

[23]: <https://bit.ly/3HLfpzl> (pridobljeno: 27. 2. 2022)

[24]: <https://bit.ly/34QNVsc> (pridobljeno: 27. 2. 2022)

[25]: <https://bit.ly/3soHRQJ> (pridobljeno: 27. 2. 2022)

[26]: <https://bit.ly/33XnbpR> (pridobljeno: 27. 2. 2022)

[27]: <https://bit.ly/3Bue6RB> (pridobljeno: 27. 2. 2022)