

Povzetek

Raziskave na litij žveplovih (Li-S) akumulatorjih potekajo že skoraj pol stoletja, kljub temu še ta tehnologija akumulatorjev ni bila širše komercializirana. Največja ovira pri komercializaciji je zapleten mehanizem delovanja in njegovo slabo razumevanje, kar vodi do neuporabnih karakteristik Li-S akumulatorjev.

Ta doktorska disertacija je zasnovana kot temeljna študija, katere namen je razumeti vlogo različnih komponent v Li-S akumulatorjih, ki vplivajo na njihovo delovanje. V skladu s tem je potrebno razviti in uporabiti različne nove analitske pristope s katerimi lahko pridobimo nova spoznanja o intermediatnih polisulfidnih spojinah, ki nastajajo med delovanjem Li-S akumulatorja.

V prvem delu doktorske dizertacije smo se osredotočili na študijo različnih komponent kot so katodni kompozit, elektrolit in separator, ki močno vplivajo na delovanje Li-S akumulatorjev. Pokazali smo, da ima površina nosilca, ki se uporabi za impregnacijo z žveplom, zelo pomembno vlogo. Prav tako pa je tudi pomembna celokupna poroznost elektrode, kar smo pokazali z uporabo kompozitov grafena in celuloze. Omenjeno kaže na pomembnost pravičnega pristopa inženiringa nosilca za žveplo, ki skupaj z pravilno selekcijo veziva, elektrolita in separatorja imajo velik vpliv na delovanje Li-S akumulatorjev.

Nadalje smo pokazali, da lahko stabiliziramo delovanje Li-S akumulatorja z uporabo tako imenovanih katolitov (elektrolitov z raztopljenimi polisulfidi) ali koncentriranimi elektroliti, ki preprečujejo raztapljanje katode in difuzijo polisulfidov. Na koncu prvega dela dizertacije smo uporabili različne tipe separatorjev. Pokazali smo, da z uporabo iono selektivnega separatorja, ki prevaja samo litijeve ione, lahko dosežemo stabilno delovanje Li-S akumulatorja z visoko učinkovitostjo. To smo dosegli z učinkovito blokado polisulfidov, ki tako niso mogli reagirati z kovinskim litijem na anodni strani akumulatorja.

V drugem delu doktorske dizertacije smo se osredotočili na razvoj različnih analitskih tehnik, ki so nam omogočile razumevanje mehanizma nastanka in difuzije polisulfidov med delovanjem Li-S akumulatorja. Razvili in uporabili smo nove in-situ analitske tehnike, ki združujejo elektrokemijo in UV-Vis spektroskopijo, elektrokemijo in rentgensko absorpcijsko spektroskopijo ter elektrokemijo in NMR spektroskopijo. Poleg omenjenih tehnik smo pri preučevanju mehanizmov uporabili tudi 4 elektrodo Swagelok celico.

Uporaba in-situ UV-Vis spektroskopije v kombinaciji z elektrokemijo Li-S akumulatorjev v literaturi še ni bila opisana. Izkorišča različno obarvanost polisulfidov, ki je odvisna od dolžine polisulfidne verige, medija v katerem so raztopljeni polisulfidi in od alkalne kovine. Meritve katolitov, pripravljenih iz kemijsko sintetiziranih polisulfidov, so nam omogočile, da smo razvili metodo, s katero lahko kvantitativno in kvalitativno določujemo polisulfide v separatorju med samim delovanjem Li-S akumulatorja. Tako lahko kvantitativno in kvalitativno primerjamo različne Li-S akumulatorje in posledično razumemo njihovo vlogo na difuzijo polisulfidov.

Meritve z rentgensko absorpcijsko spektroskopijo so bile opravljene na Sinhtronu Elettra v Trstu. Pri delu smo uporabili in situ celico, ki smo jo razvili v sklopu doktorske dizertacije. Kot že prej pri uvajanju UV-Vis spektroskopije, smo tudi pri tej tehniki najprej naredili kalibracijo analitske metode, ki smo jo izvedli z meritvami kemijsko sintetiziranih litijevih in natrijevih polisulfidov. Na osnovi opravljenih in-situ meritev Li-S akumulatorja in na onsovi meritev komponent Li-S akumulatorja na različnih stopnjah polnjenja/praznjenja smo dobili vpogled na nastanek polisulfidov, njihovo migracijo iz katode v separator in delno tudi v interakcije med nosilno matriko v katodi in polisulfidi. Komplementarne rezultate o litijevih spojinah v katodi in kemijsko sintetiziranih polisulfidih smo dobili s pomočjo ^7Li MAS NMR spektroskopije.

Modificirano 4-elektrodno Swagelok celico smo uporabili za določevanje topnih polisulfidov, ki so difundirali ven iz katode. Metoda je komplementarna UV-Vis spektroskopiji.

Že v teku tega doktorskega dela se je pokazalo, da so omenjene analitske tehnike za in-situ spremljanje nastanka polisulfidov v različnih delih Li-S akumulatorja uporabne za razumevanje mehanizmov delovanja in bodo v prihodnjosti zagotovo služile kot pomembno orodje za končno komercializacijo Li-S akumulatorjev.