



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## ELEKTRODOVÉ MATERIÁLY PRO AKUMULÁTORY LITHIUM-SÍRA

ELECTRODE MATERIALS FOR LI-S BATTERIES

### DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Kamil Jaššo

### ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2023

## **ABSTRAKT**

Dizertačná práca je zameraná na výskum elektródových materiálov pre lithium-sírové (Li-S) akumulátory, s dôrazom na optimalizáciu procesu prípravy kladných elektród prostredníctvom úprav jednotlivých technických krokov výrobného procesu a výberu vhodného spojiva. Teoretická časť práce sa venuje terminológii a problematike batérií s dôrazom na batérie Li-S, ich princíp fungovania, nedostatky, kritické parametre pre komercializáciu a existujúci výskum v tejto oblasti. Praktická časť práce sa zaoberá vplyvom lisovacieho tlaku použitého pri výrobe kladných elektród na elektrochemické vlastnosti výsledných Li-S článkov. V ďalšej časti práce je skúmaný vplyv použitého spojiva na výsledné elektrochemické vlastnosti. V nasledujúcich častiach je analyzovaný vplyv hrúbky vrstvy elektródového materiálu a pomer jeho jednotlivých zložiek (C/S) na výsledné elektrochemické vlastnosti Li-S článku. Na základe nameraných výsledkov boli identifikované optimálne podmienky pre prípravu kladných elektród Li-S článkov vzhľadom k jednotlivým technickým krokom výrobného procesu.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Batéria, Lítium, Síra, Li-S, Lisovací tlak, Spojivo, Polyvinylidén fluorid, PVDF, Karboxymetylcelulóza, Celulózová guma, CMC, Karagénan, Xantanová guma, Hrúbka vrstvy, Výška vrstvy, Pomer C/S

## **ABSTRACT**

This thesis is focused on the research of electrode materials for lithium-sulphur (Li-S) batteries, with an emphasis on the optimization of the process of preparation of positive electrodes through the modification of the individual technical steps of the manufacturing process and the selection of a suitable binder. The theoretical part of the thesis is devoted to terminology and battery issues with an emphasis on Li-S batteries, their working principle, shortcomings, critical parameters for commercialization and existing research in this field. The practical part of the thesis deals with the influence of the compression pressure used in the production of positive electrodes on the electrochemical properties of the resulting Li-S cells. In the next part of the thesis, the influence of the binder used on the resulting electrochemical properties is investigated. In the following sections, the influence of the thickness of the electrode material layer and the ratio of its individual components (C/S) on the resulting electrochemical properties of the Li-S cell is analyzed. On the basis of the measured results, the optimum conditions for the preparation of the positive electrodes of the Li-S cells have been identified with respect to the individual technical steps of the manufacturing process.

## **KEYWORDS**

Battery, Lithium, Sulfur, Li-S, Compression Pressure, Binder, Polyvinylidene Fluoride, PVDF, Carboxymethyl Cellulose, Cellulose Rubber, CMC, Carrageenan, Xanthan Gum, Layer Thickness, Layer Height, C/S Ratio

JASŠO, Kamil. *Elektrodové materiály pro akumulátory lithium-síra*. Brno, 2023, 67 s. Pojednání o dizertační práci. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Školitel(ka): doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Lítium-sírové akumulátory</b>	<b>8</b>
1.1	Funkčný princíp Li-S batérií . . . . .	9
1.2	Problematika Li-S batérií . . . . .	12
1.2.1	Rast lítnych dendritov . . . . .	12
1.2.2	Objemová rozťažnosť . . . . .	13
1.2.3	Shuttle effect . . . . .	13
1.2.4	Nízka vodivosť . . . . .	15
1.2.5	Kritické parametre pre nasadenie Li-S batérií do komerčnej sféry	15
<b>2</b>	<b>Experimentálna časť práce</b>	<b>19</b>
2.1	Vplyv lisovacieho tlaku na elektrochemické vlastnosti Li-S . . . . .	20
2.2	Vplyv použitého spojiva na elektrochemické vlastnosti Li-S . . . . .	24
2.2.1	Xantanová guma . . . . .	24
2.2.2	Karboxymetylcelulóza - celulózová guma . . . . .	28
2.2.3	Karagénan . . . . .	34
2.2.4	Porovnanie jednotlivých spojív . . . . .	39
2.2.5	Domeranie lisovacích tlakov pre elektródy s obsahom karboxymetylcelulózy . . . . .	46
2.3	Vplyv hrúbky vrstvy elektródového materiálu na elektrochemické vlastnosti Li-S . . . . .	48
2.4	Vplyv pomeru zvodivejúceho a aktívneho materiálu (C/S ratio) na elektrochemické vlastnosti kladných elektród Li-S článkov . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Záver</b>	<b>59</b>
	<b>Zoznam symbolov, veličín a skratiek</b>	<b>67</b>

# Zoznam obrázkov

1.1	Počet publikácií o Li-S batériách v rokoch 2007-2022 . . . . .	8
1.2	Zjednodušené zobrazenie elektrochemických reakcií prebiehajúcich v lítium-sírovom článku počas jeho vybíjania . . . . .	10
1.3	Typická nabíjacia a vybíjacia charakteristika Li-S článku . . . . .	10
1.4	Tvorba lítnych dedritov počas cyklovania Li-S batérie . . . . .	12
1.5	Priebeh shuttle effectu v Li-S článku . . . . .	13
1.6	Kritické ukazovatele Five 5s . . . . .	16
2.1	Fotografia zalisovanej elektródy pri vysokom prítlaku ( $1624 \text{ kg cm}^{-2}$ ). . . . .	20
2.2	Porovnanie voltamogramov tretej sady elektród lisovaných tlakmi $100\text{-}500 \text{ kg cm}^{-2}$ (Sken $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ ).. . . . .	21
2.3	Porovnanie vybíjacích kapacít tretej sady elektród lisovaných tlakmi $100\text{-}500 \text{ kg cm}^{-2}$ . . . . .	22
2.4	Elektróda so spojivom Xantural <sup>®</sup> 75 (FoV $415 \mu\text{m}$ ). . . . .	25
2.5	Elektróda so spojivom Xantural <sup>®</sup> 180 (a)FoV $1,04 \text{ mm}$ , b)FoV $415 \mu\text{m}$ ) . . . . .	26
2.6	Porovnanie vybíjacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujú- cich spojivá Xantural <sup>®</sup> 75. . . . .	26
2.7	Porovnanie vybíjacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujú- cich spojivá Xantural <sup>®</sup> 180. . . . .	27
2.8	Elektróda so spojivom Cekol <sup>®</sup> 4000 (FoV $415 \mu\text{m}$ ). . . . .	29
2.9	Elektróda so spojivom Cekol <sup>®</sup> 30000A (FoV $415 \mu\text{m}$ ). . . . .	29
2.10	Porovnanie vybíjacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujú- cich 10% spojiva Cekol <sup>®</sup> . . . . .	30
2.11	Elektróda s veľmi nízkym obsahom spojiva Cekol <sup>®</sup> 4000 (4% spojiva) (FoV $415 \mu\text{m}$ ) . . . . .	31
2.12	Porovnanie vybíjacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujú- cich 4% spojiva Cekol <sup>®</sup> 4000. . . . .	32
2.13	Porovnanie vybíjacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujú- cich rôzne množstvo spojiva Cekol <sup>®</sup> 4000. . . . .	33
2.14	Porovnanie vybíjacích kapacít pripravených elektród obsahujúcich rôzne typy karagenánov (Biologic). . . . .	34
2.15	Elektróda obsahujúca spojivo Sulfat 29,42% (FoV $415 \mu\text{m}$ ) . . . . .	35
2.16	Pouch článku pripravené v spolupráci s ukrajinskou univerzitou v Dnipre. . . . .	36
2.17	Porovnanie vybíjacích kapacít a účinností pripravených pouch článkov s rôznym typom spojiva. . . . .	37
2.18	Vybíjacie charakteristiky pouch článku s obsahom spojiva PVDF v rôznych cykloch GCPL. . . . .	38

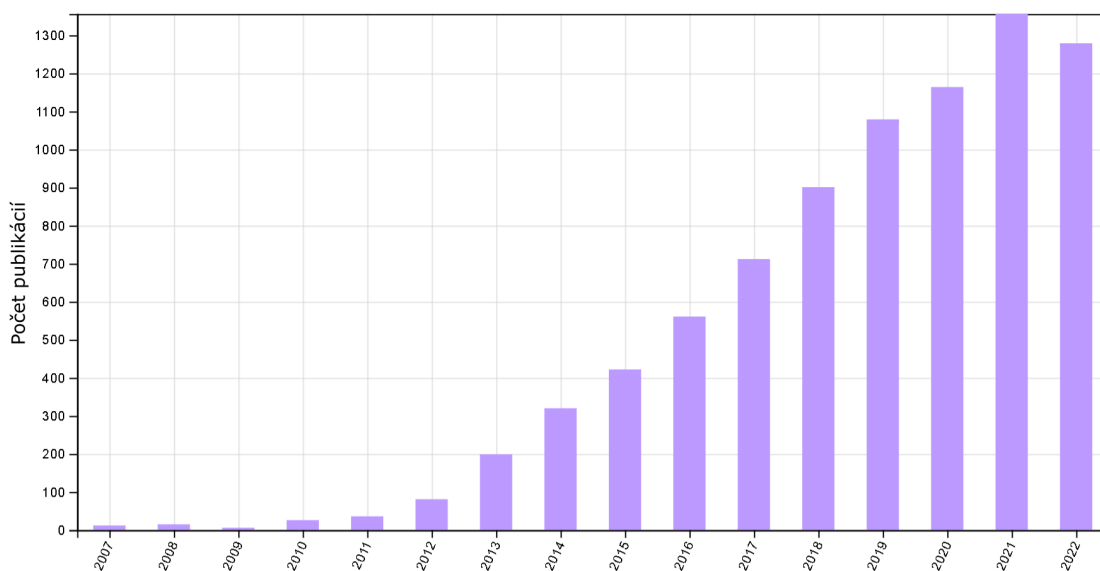
2.19	Vybíjacie charakteristiky pouch článku s obsahom spojiva Sulfat 30,4% v rôznych cykloch GCPL. . . . .	39
2.20	Porovnanie voltamogramov meraných článkov s obsahom rôznych typov spojív (Sken $0,1\text{mV s}^{-1}$ ). . . . .	40
2.21	Porovnanie vybíjacích charakteristík článkov s obsahom rôznych typov spojív. . . . .	41
2.22	Porovnanie vybíjacích kapacít Li–S článkov s elektródami obsahujúcimi rôzne spojivá. . . . .	43
2.23	Porovnanie vybíjacích kapacít elektródy s obsahom 4% Cekol® 4000 a klasickej elektródy s obsahom 10% PVDF. . . . .	43
2.24	Porovnanie impedančných spektier elektródy s obsahom 4% Cekol® 4000 a klasickej elektródy s obsahom 10% PVDF. . . . .	45
2.25	Porovnanie voltamogramov meraných vzoriek elektród obsahujúcich 4% spojiva Cekol® 4000 lisovaných rôznymi lisovacími tlakmi v rozmedzí $100\text{-}500\text{ kg cm}^{-2}$ (Sken $0,1\text{ mV s}^{-1}$ ). . . . .	46
2.26	Porovnanie vybíjacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujúcich 4% spojiva Cekol® 4000 lisovaných rôznymi lisovacími tlakmi v rozmedzí $100\text{-}500\text{ kg cm}^{-2}$ . . . . .	47
2.27	Elektródy pripravené pomocou koutovacích tyčí o rôznej výške. . . . .	48
2.28	Výška vrstvy elektród zalisovaných tlakom $350\text{ kg cm}^{-2}$ (FoV $104\mu\text{m}$ ). . . . .	49
2.29	Elektródy pripravené metódou blade coatingu ( $200\text{-}1000\mu\text{m}$ ). . . . .	50
2.30	Porovnanie elektródy s výškou vrstvy $1000\mu\text{m}$ pred a po vyseknutí elektród. . . . .	50
2.31	Fotografia elektródy s výškou vrstvy $1000\mu\text{m}$ po zalisovaní v hydraulickom lise. . . . .	51
2.32	Porovnanie vybíjacích kapacít meraných vzoriek s rôznou výškou vrstvy elektródového materiálu. . . . .	52
2.33	Porovnanie volumetrických vybíjacích kapacít meraných vzoriek s rôznou výškou vrstvy elektródového materiálu. . . . .	53
2.34	Porovnanie voltamogramov meraných Li–S článkov s elektródami obsahujúcimi rôzny pomer materiálov (Sken $0,1\text{ mV s}^{-1}$ ). . . . .	55
2.35	Porovnanie vybíjacích kapacít článkov s elektródami obsahujúcimi rôzny pomer materiálov. . . . .	56
2.36	Porovnanie vybíjacích charakteristík pri záteži $0,2\text{C}$ a $2\text{C}$ pre články s elektródami s najvyšším a najnižším pomerom C/S. . . . .	57
2.37	Závislosť vybíjacej kapacity (priemer pri $0,2\text{C}$ ) na pomere C/S. . . . .	58

# Zoznam tabuliek

2.1	Porovnanie sulfur loadingu a kapacít tretej sady elektród lisovaných tlakmi $100-500 \text{ kg cm}^{-2}$ . . . . .	22
2.2	Parametre meraných Li-S článkov. . . . .	54
2.3	Priemerné kapacity pri záťaži 0,2C a 2C a percentuálny pokles medzi nimi. . . . .	56

# 1 Lítium-sírové akumulátory

Lítium-sírový akumulátor je na rozdiel od interkalačných Li-ion akumulátorov, konverzným typom batérie. Prvýkrát bola kombinácia lítia a síry navrhnutá už v patente z roku 1962[1] a v nasledujúcom desaťročí prebehlo niekoľko výskumov v oblasti Li-S. Prvá nabíjateľná Li-S batéria bola predstavená už v roku 1979[2] a v nasledujúcich rokoch prebehlo niekoľko ďalších výskumov, avšak vzhľadom k objavným problémom s lítium bolo podobne ako v prípade viacerých lítiových konceptov od tejto technológie upustené. V prvých výskumoch bola kombinácia lítia a síry často skúmaná ako vysokoteplotný batérový systém pre využitie v elektromobiloch (podobne ako Na-S). Problémy spojené s kombináciou lítia a síry však spôsobili, že výskum sa zamerlal na perspektívnejšie vysokoteplotné batérové systémy ako napr. Na-S. S rozvojom nových technológií a narastajúcim dopytom po batériách s vyššou energetickou hustotou sa stal výskum lítium-sírových batérií v 21. storočí opäť aktuálnym a od roku 2009 (od známej publikácie od Lindy F. Nazar [3]) významne vzrástol počet publikácií a každým rokom tento počet vzrastá (viď Obrázok 1.1). Avšak, na rozdiel od výskumov zo 70 rokov minulého storočia sa moderné výskumy sústreďujú na Li-S batérie operujúce pri nízkych teplotách (-20 až 60°C) v snahe nahradit' Li-ion akumulátory využívané v nositeľných zariadeniach a elektromobiloch. [4, 5]



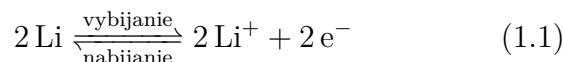
Obr. 1.1: Počet publikácií o Li-S batériách v rokoch 2007-2022 (Zdroj WoS: Vyhľadávaný termín "Lithium-Sulfur OR Li-S").



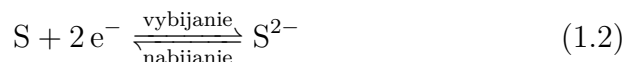
## 1.1 Funkčný princíp Li-S batérií

Lítium-sírový akumulátor je konverzným typom batérie a na jeho vybíjaní a nabíjaní sa podieľajú elektrochemické reakcie vedúce k vzniku nových chemických zlúčenín. Reakcie prebiehajúce v Li-S článku je možné jednoducho popísať ako: [6, 5, 7]

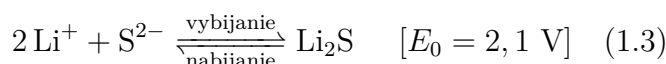
Reakcia na zápornej elektróde:



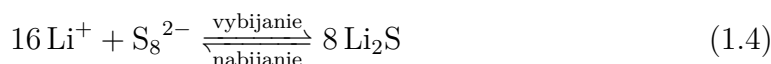
Reakcia na kladnej elektróde:



Celková reakcia:



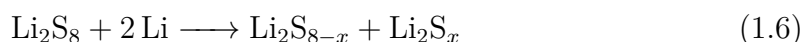
Síra sa môže vyskytovať vo veľkom množstve alotropických modifikácií (v počte možných alotropov je druhá za uhlíkom). Navyše, takmer každý alotrop síry sa často vyskytuje v rôznych polymorfných modifikáciách označovaných gréckymi písmenami ( $\alpha, \beta, \dots$ ). V prírode sa síra najčastejšie vyskytuje v tvare prstencovej, ortorombickej molekuly zloženej z 8 atómov síry (tzv.  $\alpha\text{-S}_8$ ). V prípade  $\alpha\text{-S}_8$  sú všetky dĺžky S-S väzieb rovné 206 pm, medziatomárne uhly S-S-S sú  $108^\circ$  a dihedrálny uhol je  $98^\circ$  [8]. Vzhľadom k využívaniu síry na rôzne účely po stáročia, majú mnohé formy síry zaužívané názvy (napr. sírny kvet). Keďže sa síra v štandardných podmienkach (tlak, teplota) vyskytuje najčastejšie vo forme  $\alpha\text{-S}_8$  je príhodnejšie celkovú reakciu prebiehajúcu v Li-S článku zapísať ako:



Reakcie popísané vyššie sú zjednodušené a v skutočnosti prechádza síra počas nabíjania a vybíjania cez fázu polysulfidov. Na počiatku vybíjania sa molekula síry (najčastejšie  $\alpha\text{-S}_8$ ) roztvorí a prijíma dve ióny lítia za tvorby polysulfidového reťazca ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ):

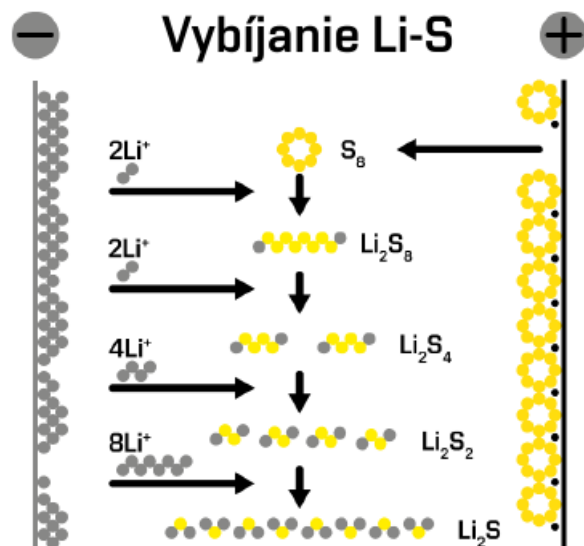


V ďalšej fáze vybíjania dochádza k postupnému rozpadu polysulfidových reťazcov na menšie časti, čo vedie k tvorbe ďalších polysulfidov  $\text{Li}_2\text{S}_x$  ( $2 \leq x < 8$ ):



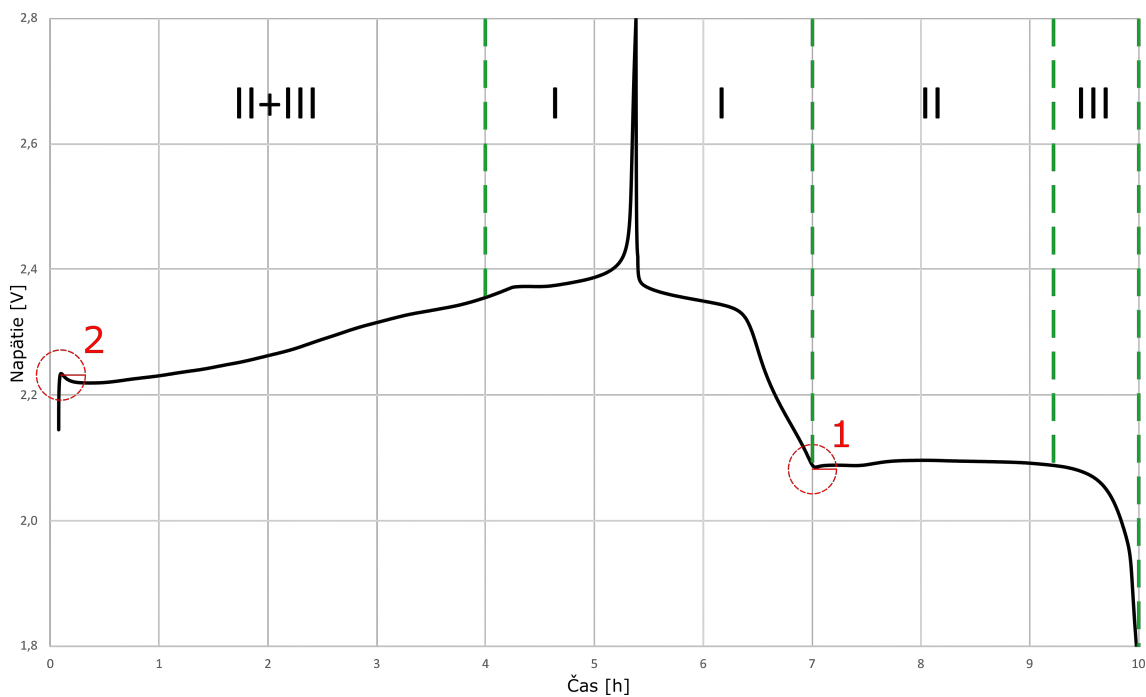
Konečným produktom rozpadu je sulfid lítny  $\text{Li}_2\text{S}$  a článok sa považuje za vybitý (viď Obrázok 1.2). [9]





Obr. 1.2: Zjednodušené zobrazenie elektrochemických reakcií prebiehajúcich v lítium-sírovom článku počas jeho vybíjania

Li-S článok prechádza počas vybíjania a nabíjania viacstupňovou chemickou reakciou a vybíjaciú/nabíjaciú charakteristiku Li-S článku je tak možné rozdeliť do niekoľkých oblastí (viď Obrázok 1.3).



Obr. 1.3: Typická nabíjacia a vybíjacia charakteristika Li-S článku

*Oblasť I.* Na počiatku vybíjania sa pevná síra rozpúšťa a prijíma ióny lítia za tvorby  $\text{Li}_2\text{S}_8$  (rovnica 1.5), čo sa prejaví vo vybíjacej charakteristike menším platóm v okolí 2,3 V. Táto redukcia ďalej pokračuje za tvorby menších rozpustných polysulfidov  $\text{Li}_2\text{S}_x$  ( $4 \leq x < 8$ ), pričom sa ich koncentrácia s hĺbkou vybitia zvyšuje. Akonáhle viskozita elektrolytu stúpne na určitú úroveň, prenos lítnych iónov narazí na ťažkosti vplyvom koncentračnej polarizácie, čo sa prejaví malým poklesom napätia (bod 1). Tento prvý pík, je zodpovedný približne za 25% celkovej kapacity ( $418 \text{ mA h g}^{-1}$ ) za predpokladu, že ku konci je všetka síra redukovaná na  $\text{Li}_2\text{S}_4$  (polovičný prenos náboja elektrónu na jeden atóm síry). [4, 10, 11]

*Oblasť II.* V ďalšej oblasti dochádza k následnej redukcii  $\text{Li}_2\text{S}_4$  na polysulfidy nižšieho rádu  $\text{Li}_2\text{S}_2$  a  $\text{Li}_2\text{S}$ , ktoré majú extrémne nízku rozpustnosť v bežne používaných rozpúšťadlách (DOL a DME) a ich koncentrácie sú teda konštantné. Počas vybíjania tak dochádza k postupnému poklesu koncentrácie  $\text{Li}_2\text{S}_4$  vplyvom pomalých kinetických reakcií z rozpustného  $\text{S}_4^{2-}$  na nerozpustné  $\text{Li}_2\text{S}_2$  a  $\text{Li}_2\text{S}$ , čo sa na vybíjacej charakteristike prejaví dlhým vybíjajúcim platom v okolí 2,1 V. V momente keď je väčšina katódy tvorená nevodivými  $\text{Li}_2\text{S}_2$  a  $\text{Li}_2\text{S}$ , ktoré výrazne zvyšujú vnútorný odpor článku dochádza k výraznému poklesu napätia. [4, 10, 11]

*Oblasť III.* Posledný výrazný pokles napätia zodpovedá redukcii  $\text{Li}_2\text{S}_2$  na  $\text{Li}_2\text{S}$ . Vzhľadom k tomu, že oba tieto produkty sú tuhé, je táto premena v dôsledku difúzie v tuhom skupenstve veľmi obtiažna a úplná redukcia na  $\text{Li}_2\text{S}$  sa dá dosiahnuť len pri veľmi nízkych rýchlostiach vybíjania. [4, 10, 11]

V prípade nabíjania je proces premeny polysulfidov opačný, avšak nabíjacia charakteristika nekopíruje úplne tú vybíjajúcu. Počas nabíjania je možné pozorovať najprv dlhé nabíjacie plató, ktoré predstavuje oxidáciu nerozpustných  $\text{Li}_2\text{S}_2$  a  $\text{Li}_2\text{S}$  na vyššie polysulfidové reťazce. Polarizáciu spôsobenú procesom rozpúšťania týchto pevných polysulfidov na počiatku nabíjania je možné pozorovať malým napäťovým píkom (bod 2). Horné nabíjacie plató, ktoré je možné pozorovať ku koncu nabíjacieho procesu, predstavuje oxidáciu vyšších polysulfidových reťazcov na pevnú síru. [10]

Celková dostupná teoretická kapacita síry udávaná vo väčšine publikácií je rovná  $1675 \text{ mA h g}^{-1}$  [4, 9, 12, 13]. Táto kapacita je založená na predpoklade kompletnej redukcii elementárnej síry ( $\text{S}_8 = 256,52 \text{ g mol}^{-1}$ ) na sírne anióny ( $\text{S}^{2-}$ ), pri prenose 16 nábojov ( $Q = 1671,7 \text{ mA h g}^{-1}$  - bez zaokrúhľovania), teda za predpokladu kompletnej premeny  $\text{S}_8$  na  $\text{Li}_2\text{S}$  (rovnica 1.4).

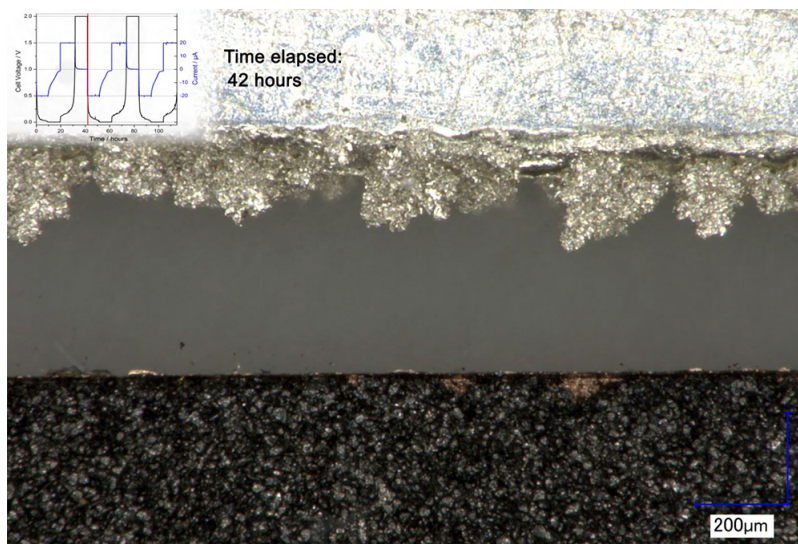
Síra ako jeden z najhojnejších prvkov v zemskej kôre poskytuje vysokú teoretickú kapacitu, energetickú hustotu a hlavne nízku cenu, čo ju robí atraktívnym materiálom kladných elektród lítiových batérií.

## 1.2 Problematika Li-S batérií

Lítium-sírové akumulátory majú potenciál nahradiť Li-ion akumulátory v mnohých oblastiach využitia, avšak pred ich nasadením do komerčnej výroby je ešte potrebné vyriešiť niekoľko problémov spojených s používaním kombinácie síry a kovového lítia.

### 1.2.1 Rast lítnych dendritov

Lítium-sírové akumulátory s vysokou energetickou hustotou vyžadujú využitie kovového lítia ako anódy, aby sa kompenzovalo ich nízke napätie ( $\approx 2,1$  V vs. Li/Li<sup>+</sup>) a vysoká kapacita sírnej elektródy [14]. Napriek tomu, že väčšina výskumov v oblasti Li-S batérií je zameraná na kladnú elektródu a problémy s ňou spojené, je záporná elektróda z kovového lítia rovnako významným limitujúcim faktorom pre Li-S batérie a ich praktické využitie [15]. Ako už bolo spomenuté, počas opakovaného cyklovania batérií obsahujúcich kovové lítium dochádza na povrchu zápornej lítiovej elektródy k nerovnomernému deponovaniu lítnych iónov, čo má za následok tvorbu lítnych dendritov. Tvorba lítnych dendritov je jedným z hlavných poruchových mechanizmov u batérií používajúcich kovové lítium, ktorý predstavuje niekoľko problémov. Po prvé, lítne dendrity môžu preraziť separátor, čo vedie ku skratu batérie a teda bezpečnostnému riziku. Po druhé, lítny dendrit sa môže odlomiť a vytvoriť tak tzv. „mŕtve lítium“ s vysokou chemickou reaktivitou. Navyše, odlomený dendrit odkrýva čerstvé lítium na ktorého povrchu dochádza k reakcii s elektrolytom a jeho spotrebovaniu (tvorba novej SEI). [4, 16]



Obr. 1.4: Tvorba lítnych dendritov počas cyklovania Li-S batérie. (Zdroj Youtube: EL-CELL GmbH)

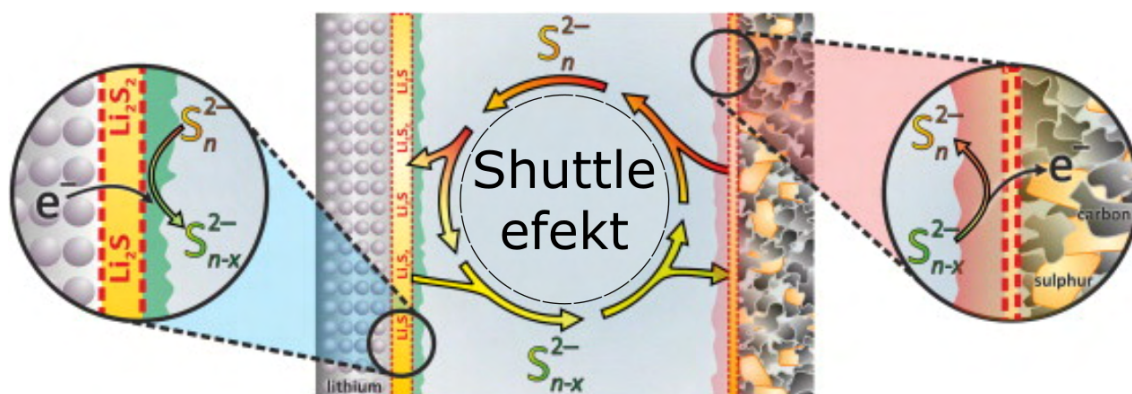
### 1.2.2 Objemová rozťažnosť

Rozličné hustoty ortorombickej síry  $\alpha\text{-S}_8$  ( $2,07\text{ g cm}^{-3}$ ) a konečného produktu vybijania  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $1,66\text{ g cm}^{-3}$ ) môžu počas cyklovania článku spôsobiť objemové zmeny na úrovni približne 80%, čo môže vyústiť k strate elektrického kontaktu medzi elektródovým materiálom a zberačom prúdu a taktiež medzi časťami samotného elektródového materiálu. [17, 18] Niektoré vedecké štúdie navyše naznačujú, že morfológia  $\text{Li}_2\text{S}$  závisí od rýchlosti vybijania, pričom menšie vybijacie prúdy vedú k nižšej hustote a tvorbe väčších kryštálov, zatiaľ čo sa pri vyšších prúdoch vytvára jemnejšie štrukturované  $\text{Li}_2\text{S}$  [19]. Za predpokladu, že každý mol síry sa premení na osem molov  $\text{Li}_2\text{S}$ , je nutné vyhradiť takmer 80% voľného objemu v katóde pre vzniknuté  $\text{Li}_2\text{S}$ . Nárast objemu katódy na úrovni 80% tak predpokladá úplnú premenu síry na sulfid lítny, čo sa v praxi dá len ťažko dosiahnuť, no napriek tomu sú objemové zmeny niekoľkonásobne väčšie než v prípade Li-ion batérií.

### 1.2.3 Shuttle effect

Jedným z hlavných problémov obmedzujúcich nasadenie Li–S technológie do výroby je tzv. „*shuttle effect*“ (slovensky efekt kyvadlovej dopravy). Tento problém je spôsobený spontánnym rozpúšťaním niektorých polysulfidov v používanom elektrolyte ( $\text{Li}_2\text{S}_4$  až  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ), ich difúziou a usádzaním na povrchu zápornej elektródy z kovového lítia.

Polysulfidy vyššieho rádu (Oblasť I.) sa môžu vplyvom koncentračného gradientu uvoľňovať z kladnej elektródy a difundovať cez separátor smerom k zápornej elektróde, kde dochádza k ich reakcii s kovovým lítiom za tvorby polysulfidov nižšieho rádu, ktoré potom difundujú späť ku kladnej elektróde kde opäť oxidujú na polysulfidy vyššieho rádu (viď Obrázok 1.5). [4, 20]



Obr. 1.5: Priebeh shuttle effectu v Li–S článku. [20]

Je zrejmé, že tento mechanizmus je účinnou obranou voči prebývaniu a tvorbe lítnych dendritov, avšak, vzhľadom k prechodu polysulfidov z tuhej fázy cez kvapalnú späť na tuhú (solid-liquid-solid) sa môže vplyvom shuttle effectu časť polysulfidov usadiť na povrchu zápornej elektródy z kovového lítia čo vedie k jej korózii. Okrem toho môžu vysokoreaktívne polysulfidové anióny reagovať s elektrolytom, čo vedie k jeho znehodnoteniu. Vo výsledku tak vplyvom shuttle effectu dochádza k značnému samovybývaniu, k strate aktívneho materiálu kladnej elektródy a k pasivácii zápornej elektródy, čo sa prejaví nízkou coulombickou účinnosťou a rapídnu stratou kapacity počas cyklovania článku. Z týchto dôvodov sa venuje veľká pozornosť potlačeniu shuttle effectu [4, 20, 21, 13]. Celkovo je možné shuttle effect rozdeliť do niekoľkých krokov [21]:

1. Tvorba polysulfidov vyššieho rádu.
2. Oddelenie polysulfidov z elektródy.
3. Rozpustenie polysulfidov v elektrolyte.
4. Presun polysulfidov cez separátor smerom k lítiovej anóde.
5. Reakcia polysulfidov s lítiovou anódou.

Existuje niekoľko stratégií ako shuttle effectu zabrániť, alebo ho aspoň obmedziť. Prvá stratégia sa zameriava na nové funkcionalizované materiály katódy alebo nové typy elektrolytov. Druhá stratégia sa týka najmä úprav separátorov, alebo výrobou rôznych medzivrstiev v snahe zablokovať difúzne cesty polysulfidov. [21]

V snahe zabrániť difúzii polysulfidov do elektrolytu sa mnohé výskumy zameriavajú na nové materiály elektrolytov a rôzne aditíva. Jedným z najznámejších výskumov v oblasti elektrolytov je výskum Aurbrach a kol. z roku 2009 [22]. V rámci tohto výskumu sa podarilo dokázať, že dusičnan lítny ( $\text{LiNO}_3$ ) (navrhovaný v patente od Sion Power - US7354680 [23]) reaguje s lítiovou anódou a vytvára pasivačnú vrstvu ( $\text{Li}_x\text{NO}_y$ ), ktorá potláča reakcie s polysulfidmi, vďaka čomu sa zvýšila coulombická účinnosť Li-S článku na 98% [24]. Vďaka týmto výsledkom, sa stal  $\text{LiNO}_3$  najpoužívanejším aditívom do elektrolytu a používa sa takmer v každom Li-S článku. Vo všeobecnosti sa verí, že väčšie množstvo  $\text{LiNO}_3$  do určitej miery zlepšuje účinnosť a cyklovateľnosť článku, kvôli jeho neustálej spotrebe [25]. Avšak, veľké množstvo  $\text{LiNO}_3$  výrazne vplýva na bezpečnosť Li-S článku, keďže v spojení s materiálmi katódy pripomína zloženie pušného prachu ( $\text{KNO}_3+\text{S}+\text{C}$ ). Preto sa súčasné výskumy snažia nájsť náhradu za  $\text{LiNO}_3$  a venujú oveľa väčšiu pozornosť otázkam bezpečnosti. [24, 26, 25, 27]

V rámci prvej stratégie, sa mnoho výskumov zameriava taktiež na nové elektródové materiály schopné zabrániť uvoľňovaniu polysulfidov do elektrolytu. Vzhľadom k tomu, že konvenčne používané nepolárne uhlíkové materiály vykazujú slabé medzimolekulové interakcie s polárnym polysulfidmi (0,1-0,7 eV), sa mnoho výskumov zameriava na iné druhy materiálov schopné zmierniť shuttle effect, ako sú napríklad

dopované uhlíky, funkcionalizované polymérne hostiteľské materiály, karbidy/nitridy kovov (MXenes) a organické štruktúry (MOF/COF) [13, 28].

Druhým typom výskumov sú povrchové úpravy separátorov. Napríklad, uhlíkové vrstvy na povrchu separátora môžu krátkodobo účinne potlačiť shuttle effect prostredníctvom fyzikálneho zachytávania polysulfidov. Avšak, slabá interakcia medzi uhlíkom a polysulfidmi obmedzuje ich dlhodobé využitie [29]. V dôsledku toho sa výskumy v tejto oblasti zameriavajú väčšinou na polárne materiály, analogické k materiálom skúmaným v rámci prvej stratégie.

V podstate, by vhodný materiál katódy mal byť dobre vodivý, polárny a katalytický čo môže uľahčiť naviazanie polysulfidov a podporiť prenos elektrónov, čím sa zvýši využiteľnosť aktívneho materiálu a dosiahnuteľná kapacita. Okrem toho je možné takýto materiál použiť aj ako tenkú medzivrstvu medzi separátom a elektródou, čo by zlepšilo zadržiavanie polysulfidov. [14]

#### 1.2.4 Nízka vodivosť

Jednou zo základných nevýhod využitia síry je jej nízky potenciál voči Li/Li<sup>+</sup> a slabá elektrická vodivosť ( $5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$  pri 25°C) vyplývajúca z faktu, že síra je izolant [30]. Kvôli slabej elektrickej vodivosti a nízkej elektroaktivite sa síra v minulosti nepovažala za vhodný katódový materiál v prípade nízkoteplotných batérií [31]. Síra a jej polysulfidy (najmä Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> a Li<sub>2</sub>S) vykazujú slabú iónovú a elektrickú vodivosť, čo zvyšuje vnútorný odpor batérie a zhoršuje reakčnú kinetiku. To má za následok zvýšenú polarizáciu, ktorá znižuje výslednú energetickú účinnosť. Počas cyklovania sa navyše na povrchu elektród vytvára nerozpustná pasivačná vrstva, ktorá bráni ďalšej redukcii, čo vedie k zhoršenej využiteľnosti aktívneho materiálu [4, 30].

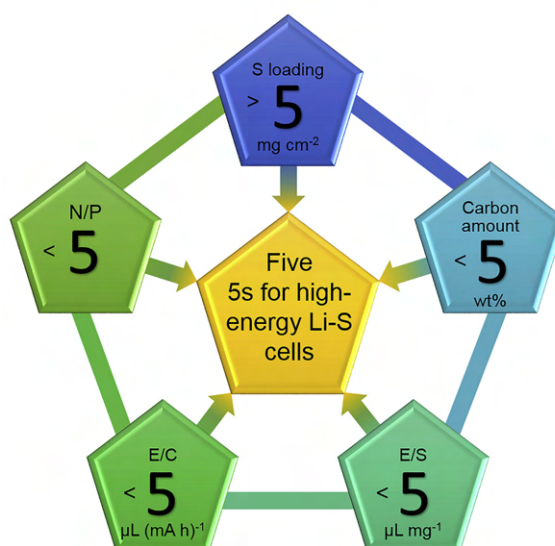
Vzhľadom k izolačnému charakteru síry a mnohých jej produktov býva elektrická vodivosť zvyšovaná pridaním vodivého materiálu (napr. amorfný uhlík) do materiálu elektródy [6, 32]. Zvyšujúce sa množstvo zvodivejúceho materiálu preukázateľne zlepšuje elektrochemické vlastnosti Li-S článku, avšak spolu so spojivom tvorí neaktívnu časť katódy, čo má za následok znižovanie energetickej hustoty výsledného článku.

#### 1.2.5 Kritické parametre pre nasadenie Li-S batérií do komerčnej sféry

Je dôležité poznamenať že väčšina vylepšení predstavených na poli Li-S akumulátorov funguje dobre na laboratórnej úrovni pri ideálnych podmienkach, ako je napríklad nízky obsah síry (sulfur loading) okolo  $1 \text{ mg cm}^{-2}$ , vysoký pomer elektrolytu k síre (E/S) nad  $10 \mu\text{L mg}^{-1}$  alebo nadmerné množstvo kovového lítia oproti síre a teda

nepomer negatívnej a pozitívnej elektródy (N/P) [24]. Hoci tieto vylepšenia fungujú v malom merítku na laboratórnej úrovni (často vo forme gombíkových batérií), je nemožné alebo extrémne nevýhodné ich za takýchto podmienok v praxi realizovať vo forme väčších pouch batérií. Navyše sa prechodom na väčšie batérie môžu objaviť nové problémy a úskalia, ktoré sa v prípade malých gombíkových batérií a ideálnych podmienok neprejavujú. Existuje tak priepastný rozdiel medzi akademickým výskumom a batériovým priemyslom, ktorý zásadne spomaľuje komercializáciu novej batérievej technológie.

V prípade Li-S batérií existuje niekoľko kritických parametrov, ktoré by mali byť splnené pre ich praktické nasadenie. Jestvuje však niekoľko uhlov pohľadu na to, ktoré parametre sú najzásadnejšie a do akej miery ich treba splniť. Okrem toho sú tieto parametre prepojené a zmena jedného z nich môže ovplyvniť zvyšok. Jedným z často citovaných uhlov pohľadu je metrika "Five 5s" (viď Obrázok 1.6) [14].



Obr. 1.6: Kritické ukazovatele "Five 5s"[14]

Prvým z kritických parametrov je obsah síry v elektróde (tzv. sulfur loading) často vyjadrený hmotnosťou síry na jednotku plochy elektródy ( $\text{mg cm}^{-2}$ ). Množstvo síry v elektróde totiž ovplyvňuje výslednú energetickú hustotu článku, pričom sa všeobecne verí že pre praktické využitie musí byť energetická hustota Li-S článku viac než  $400 \text{ W h kg}^{-1}$ , čo zodpovedá sulfur loadingu približne  $5 \text{ mg cm}^{-2}$ , čo je podstatne viac než dosahuje väčšina akademických Li-S článkov (väčšinou  $0,5\text{-}2,0 \text{ mg cm}^{-2}$ ) [33, 14, 24, 34, 35]. Jedným z dôvodov nízkeho sulfur loadingu v oblasti výskumu je, že so zvyšujúcim sa sulfur loadingom sa zvyrazňuje shuttle efekt [13]. Zvýšenie sulfur loadingu sa dá efektívne dosiahnuť dvoma spôsobmi: zvýšením pomeru síry k



ostatným materiálom katódy a zväčšením hrúbky elektródy. Zvýšenie pomeru síry však môže negatívne ovplyvniť vodivosť a integritu elektródy a navýšenie hrúbky elektródy negatívne ovplyvňuje volumetrickú energetickú hustotu a zvýrazňuje objemové zmeny pri cyklovaní. Väčší sulfur loading navyše znamená aj vyššiu prúdovú hustotu, čo môže zvýšiť nežiadúcu tvorbu lítnych dendritov.

Ďalším kritickým parametrom je pomer elektrolytu k aktívnemu materiálu - síre (E/S). Elektrolyt je zodpovedný za veľkú časť hmotnosti Li-S článku a výrazne tak vplýva na jeho výslednú energetickú hustotu. Pre maximalizáciu energetickej hustoty článku je tak dôležité použiť minimálne množstvo elektrolytu nutné k prenosu iónov a tvorbe SEI vrstvy. Avšak, v prípade Li-S článkov neslúži elektrolyt len čisto k prenosu lítnych iónov, ale je dôležitý aj pri tvorbe polysulfidov. Bežne používané elektrolyty na báze éterov môžu rozpustiť až 8M síry vo forme polysulfidov [14]. Prebytok elektrolytu je vo všeobecnosti prospešný pre elektrochemické reakcie a zlepšuje tak využiteľnosť síry a tvorbu polysulfidov. Naopak v prípade jeho nedostatku môže dôjsť k jeho predčasnému nasýteniu polysulfidmi a tým zvýšeniu viskozity, zníženiu iónovej vodivosti a neúplnému využitiu aktívneho materiálu. V prípade výskumov sa často používa veľký prebytok elektrolytu, ktorý zlepšuje využiteľnosť síry a cyklovateľnosť článku (často  $10\text{-}20\ \mu\text{L mg}^{-1}$ ). V prípade praktického využitia Li-S je ale také množstvo prebytočného elektrolytu neprijateľné, keďže výrazne znižuje výslednú energetickú hustotu článku. Vo všeobecnosti sa verí, že pre úspešné praktické použitie Li-S technológie musí tento pomer klesnúť na  $2\ \text{až}\ 5\ \mu\text{L mg}^{-1}$ . [14, 24, 34, 35]

S množstvom elektrolytu a využiteľnosťou síry súvisí aj ďalší kritický parameter a to pomer elektrolytu ku kapacite článku (E/C) udávaný v  $\mu\text{L/mAh}$  (alebo v  $\text{g/Ah}$ ). Tento pomer je výborným ukazovateľom využiteľnosti síry v článku a účinnosti elektrolytu. Lepšia využiteľnosť aktívneho materiálu zlepšuje energetickú hustotu článku, čo sa prejavuje znižovaním pomeru E/C. Jedným z možných spôsobov, ako dopomôcť k lepšiemu pomeru E/C je zvýšenie porozity katódy, čím sa zvýši kontakt elektrolytu s aktívnym materiálom. Je zrejmé, že pomery E/S a E/C sú medzi sebou previazané a okrem zníženia pomeru E/S pod  $5\ \mu\text{L mg}^{-1}$  je dôležité navrhnuť katódy s dobrou využiteľnosťou síry a teda pomerom E/C pod  $5\ \mu\text{L/mAh}$ .

Ďalším často spomínaným kritickým parametrom je množstvo uhlíka v katódovom materiáli. K prekonaniu nízkej vodivosti síry a teda k zlepšeniu vodivosti katódového materiálu sa často používa veľké množstvo uhlíka (až do 50% hm.), ktoré znižuje energetickú hustotu článku. Podobne ako v prípade Li-ion akumulátorov sa uvažuje o znížení jeho množstva pod 5%. Zníženie obsahu uhlíka môže vplývať na viacero vlastností elektródy a byť prospešné z viacerých hľadísk [14, 24, 34, 35]:

**Porozita:** Hustota uhlíka je veľmi nízka a preto jeho nadmerné používanie vedie k vysokopórnym elektródam. Tieto elektródy často vykazujú dobrú

využitelnosť síry, avšak na dostatočné zmáčanie celého povrchu elektródy je potrebné veľké množstvo elektrolytu, čo zvyšuje hmotnosť článku a znižuje energetickú hustotu (zvyšuje sa pomer E/S).

**Zmäčavosť:** Hydrofóbnosť používaného uhlíka často zhoršuje zmáčavosť polárnym elektrolytom. Vysoký obsah uhlíka v katódovom materiáli preto obmedzuje zmáčanie aktívneho materiálu elektrolytom, čo má za následok spomalený transport iónov a zníženie kapacity článku.

**Viazanosť:** Pre efektívny prenos elektrónov je dôležité vytvoriť dobrú vodivú cestu, k čomu dochádza ak sú medzi sebou všetky materiály elektródy dostatočne dobre viazané. Nepochárny uhlík slabo interaguje s polárnymi polysulfidmi v roztoku, čo vedie k slabej väzbe a zhoršeniu prenosu elektrónov. To môže viesť k neúplnej premene polysulfidov na  $\text{Li}_2\text{S}$  a ich uvoľňovaniu do elektrolytu.

Posledným kritickým parametrom je pomer zápornej a kladnej elektródy (N/P) definovaný ako pomer plošnej kapacity lítiovej anódy k plošnej kapacite sírnej katódy. V ideálnom prípade by sa tento pomer mal rovnať 1, avšak vo všeobecnosti je nutné použiť väčšie množstvo lítia, aby sa kompenzovala jeho strata ku ktorej dochádza v dôsledku tvorby SEI vrstvy. V prípade experimentálnych článkov v podobe gombíkových batérií sa často používajú hrubé lítiové fólie a pomer N/P je viac než 150. Takéto ideálne podmienky dobre maskujú problémy lítiovej anódy, ktoré sa v prípade malých gombíkových článkov prejavujú len pomalým postupným poklesom kapacity. V prípade pouch článkov však často dochádza k rýchlej strate kapacity v priebehu niekoľkých cyklov, pričom analýzy ukazujú silne skorodované oblasti na anóde, ktoré môžu byť spôsobené vyššou prúdovou hustotou pouch článkov, vyššou koncentráciou polysulfidov a nízkym prebytkom lítia. V prípade praktických Li-S článkov tak býva zlyhanie lítiovej anódy veľmi častým problémom. [14, 24]

## 2 Experimentálna časť práce

V tejto časti práce sú zhrnuté a vyhodnotené namerané výsledky. Experimentálna časť spočívala v príprave materiálov pre kladné elektródy Li-S článkov, ich nanesenia na hliníkovú fóliu, vyseknutia diskových elektród s priemerom 18 mm (plocha  $\approx 2,55 \text{ cm}^2$ ), zostavenia meracej cely El-Cell® a samotnej analýzy štruktúry a elektrochemických vlastností. K analýze povrchovej štruktúry a prvkového zloženia bol použitý rastrovací elektrónový mikroskop (SEM) a energiovo-disperzná spektroskopia (EDS). K analýze elektrochemických vlastností boli použité metódy ako cyklická voltametria (CV), elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) a galvanostatické cyklovanie s potenciálovou limitáciou (GCPL). Priebeh takmer všetkých meraní bol nasledovný:

1. Ako prvé prebehlo meranie napätia na prázdno (OCV) s cieľom rýchlo identifikovať potencionálne zle zložené, alebo kazové články. Po zložení je Li-S článok v nabitom stave a preto by mal po správnosti vykazovať OCV v rozmedzí  $\approx 2,1-2,4 \text{ V}$ . Vzhľadom k tomu, že meranie OCV bolo nastavené minimálne na hodinu (často viac), má čerstvo zložený článok dostatok času na ustálenie (preniknutie elektrolytu do elektródy a i.).
2. Po meraní OCV prebehlo kontrolné meranie metódou EIS (potenciálová), opäť s cieľom identifikovať kazové články. Frekvenčný rozsah bol nastavený na 100 mHz-1 MHz a veľkosť amplitúdy na 10 mV. Správne zložený a funkčný článok by mal mať impedanciu maximálne v rádoch desiatok  $\Omega$  (závisí na zložení článku).
3. Následne prebehli 4 cykly CV pri skenovacej rýchlosti  $1 \text{ mV s}^{-1}$  a 4 cykly pri skenovacej rýchlosti  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ . Potenciálové okno bolo v oboch prípadoch nastavené na rozmedzie 1,8-3 V. Prvé cykly pri skenovacej rýchlosti  $1 \text{ mV s}^{-1}$  majú za účel identifikovať elektrochemicky neaktívne (kazové) články (pri vyššej záťaži). Cykly pri skenovacej rýchlosti  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  slúžia k analýze a porovnaniu elektrochemických reakcií prebiehajúcich v článku a ich intenzity.
4. V rámci poslednej časti kontrolnej fáze meraní prebehli dva cykly GCPL pri prúde 0,1C za predpokladu že teoretická kapacita aktívneho materiálu je rovná  $1200 \text{ mA h g}^{-1}$ . Z vybijacej kapacity druhého cyklu bola určená reálna kapacita článku.
5. V analytickej časti meraní prebehlo 50 cyklov GCPL pri rôznych záťažiacich (C-rate), pričom pred každým meraním GCPL bola nameraná EIS pre možnosť porovnania a analýzu zmien prebiehajúcich v článku. Ako prvé prebehlo 20 cyklov GCPL pri 0,2C, následne prebehlo po 5 cykloch pri vzostupných záťažiacich 0,5C, 1C a 2C a ako posledné prebehlo po 5 cykloch pri zostupných záťažiacich 1C, 0,5C a 0,2C.

## 2.1 Vplyv lisovacieho tlaku na elektrochemické vlastnosti Li-S

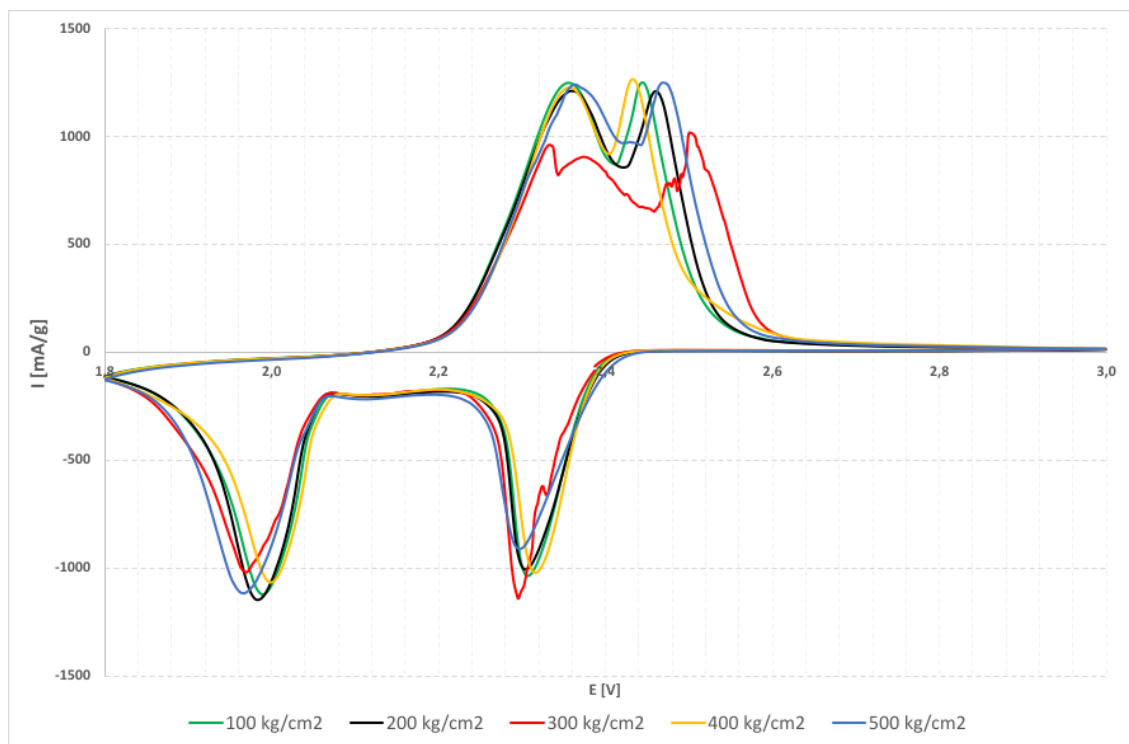
Táto časť práce naväzuje na diplomovú prácu [36], v ktorej bolo zistené, že lisovací tlak použitý pri výrobe kladných elektród pre Li-S články má značný vplyv na elektrochemické vlastnosti článku.

Napriek tomu, že zvyšujúci lisovací tlak preukázateľne spevňuje vnútornú štruktúru elektrodového materiálu dochádza k znižovaniu pórovitosti a teda aktívnej elektródovej plochy, čo sa môže prejavíť na strate kapacity. Navyše, pri lisovaní vyššími lisovacími tlakmi ( $812 \text{ kg cm}^{-2}$  a viac) dochádzalo k delaminácii elektrodového materiálu od materiálu prúdového zberaču, čím sa znížila efektívna kontaktná plocha (viď Obr.2.1).



Obr. 2.1: Fotografia zalisovanej elektródy pri vysokom prítlaku ( $1624 \text{ kg cm}^{-2}$ ).

S využitím poznatkov získaných z diplomovej práce bola pripravená nová sada vzoriek (z novej pasty) zalisovaná tlakmi 100, 200, 300, 400 a  $500 \text{ kg cm}^{-2}$ . Z porovnaní cyklických voltamogramov (Obr. 2.2) meraných vzoriek je možné konštatovať, že elektrochemická aktivita všetkých vzoriek je približne rovnaká a korešponduje s voltamogramami z odbornej literatúry. Len v prípade článku s elektródou lisovanou tlakom  $300 \text{ kg cm}^{-2}$  došlo počas merania CV k mikroskratom, ktoré ale nemali negatívny vplyv na ďalšie merania.

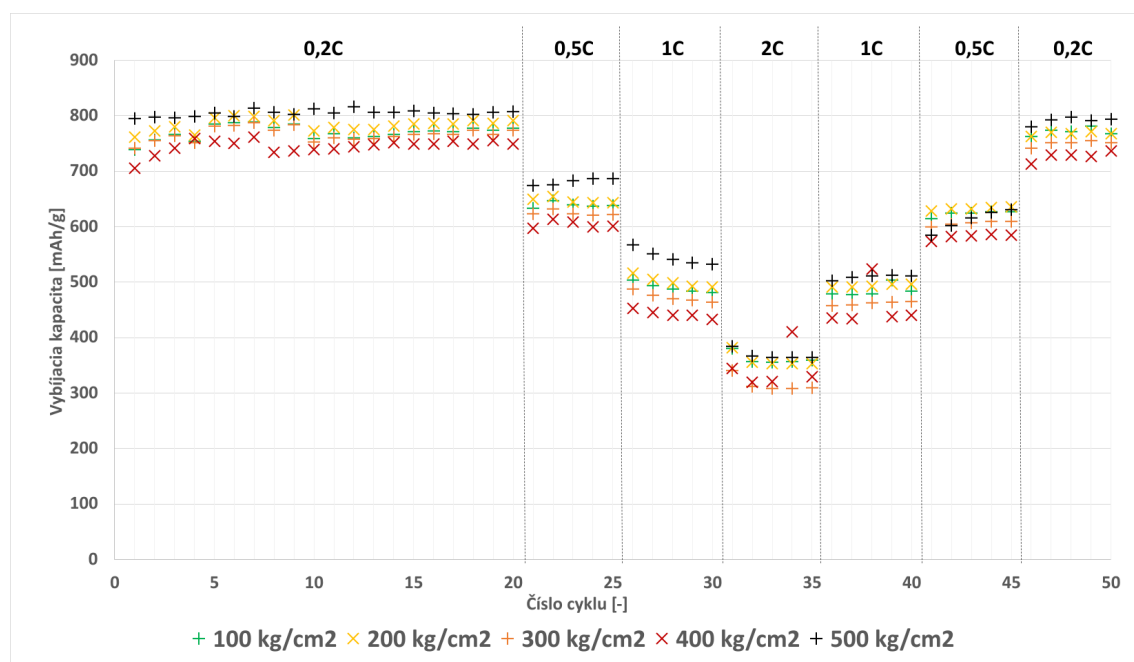


Obr. 2.2: Porovnanie voltamogramov tretej sady elektród lisovaných tlakmi 100-500 kg cm<sup>-2</sup> (Sken 0,1 mV s<sup>-1</sup>)..

Z grafu vybíjacích kapacít GCPL (Obr.2.3) je možné konštatovať, že lisovací tlak v rozmedzí 100-500 kg cm<sup>-2</sup> je vhodný pre výrobu kladných elektród Li-S článkov pričom nedochádza k žiadnym výrazným zmenám v elektrochemických vlastnostiach výsledných článkov. V prípade všetkých meraných článkov dochádza v prvých 20 cykloch GCPL k nárastu vybíjacích kapacít. Z hľadiska dosiahnutých kapacít je na tom najlepšie elektróda lisovaná tlakom 500 kg cm<sup>-2</sup>, avšak to je s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobené práve spomínaným zníženým sulfur loadingom v porovnaní s ostatnými elektródami (pozri Tab.2.1). Naopak najhoršie je na tom z hľadiska dosiahnutých kapacít článok s elektródou lisovanou tlakom 400 kg cm<sup>-2</sup>. Navyše pri cyklovaní tohto článku prúdom 2C a 1C došlo počas nabíjania v jednom z cyklov k malému skratu, čo vyústilo vo vyššie hodnoty vybíjacích kapacít, avšak kapacity sa v ďalších cykloch vrátili na pôvodné hodnoty.

Napriek snahe o výrobu kvalitných elektród a vybratie čo najpodobnejších elektród k meraniu, vplýva mierna nekonzistentnosť medzi elektródami na výsledné elektrochemické vlastnosti meraných článkov výraznejšie než samotná zmena lisovacieho tlaku. Tento vplyv je možné si všimnúť takmer vo všetkých meraniach, kedy elektródy s najmenším sulfur loadingom vykazujú často najlepšie výsledky. Táto nekonzistentnosť medzi jednotlivými elektródami je spôsobená prevažne manuálnou

metódou prípravy, ktorá začína navážením jednotlivých materiálov v požadovanom pomere a ich premiešaniu po dobu 24 hodín na magnetickej miešačke pri 500 RPM. Takto pripravená elektródová pasta je následne nanosená na hliníkovú fóliu ručne pomocou koutovacej tyče (200 $\mu$ m). Po zaschnutí elektródovej pasty pri teplote 60°C po 24 hodinách sú z pripravenej elektródy ručne vyseknuté diskové elektródy o priemeru 18 mm pomocou kovových výsečníkov. Vyseknuté diskové elektródy sú následne zalisované pomocou manuálneho hydraulického lisu. Všetky tieto kroky môžu bohužiaľ vnieť do prípravy elektród určitú nepresnosť. Tento nedostatok by bolo možné vyriešiť prechodom z manuálnej výroby elektród na automatizovanú výrobu.



Obr. 2.3: Porovnanie vybíjacích kapacít tretej sady elektród lisovaných tlakmi 100-500 kg cm<sup>-2</sup>.

Tab. 2.1: Porovnanie sulfur loadingu a kapacít tretej sady elektród lisovaných tlakmi 100-500 kg cm<sup>-2</sup>.

Lisovací tlak [kg cm <sup>-2</sup> ]	100	200	300	400	500
Sulfur loading [mg]	6,60	6,42	6,72	6,60	5,82
Kapacita v prvom cykle [mA h g <sup>-1</sup> ]	739	761	741	706	795
Kapacita v 20 cykle [mA h g <sup>-1</sup> ]	777	792	774	749	808
Kapacita v 50 cykle [mA h g <sup>-1</sup> ]	768	767	751	737	793

Ak vezmeme do úvahy všetky predchádzajúce výsledky, ako najoptimálnejší sa

javí tlak v okolí  $300 \text{ kg cm}^{-2}$ . Elektrody zalisované týmto tlakom vykazujú najlepšie elektrochemické vlastnosti ako sú vysoká kapacita, cyklovateľnosť, stabilita a zatažiteľnosť. Zvýšením lisovacieho tlaku na  $400 \text{ kg cm}^{-2}$  je možné mierne zlepšiť stabilitu a cyklovateľnosť elektródy na úkor kapacity. Naopak znížením lisovacieho tlaku na  $200 \text{ kg cm}^{-2}$  je zase možné zvýšiť kapacitu elektródy na úkor stability a cyklovateľnosti.

## 2.2 Vplyv použitého spojiva na elektrochemické vlastnosti Li-S

Skúmané boli organické vodou rozpustné spojivá (od CP Kelco) používané často v potravinovom a kozmetickom priemysle, ako napr. xantanová guma Xantural<sup>®</sup>, celulózová guma Cekol<sup>®</sup> (Karboxymetylová celulóza) alebo karagénan (testovacie vzorky spojív pod označením Sulfat).

Počas prípravy elektródovej pasty, jej nanosenia na zberač prúdu a výroby elektród bolo zistené, že klasická metóda prípravy je v prípade týchto spojív nedostatočná. V prípade xantanovej a celulózovej gumy došlo k aktivácii spojiva krátko po pridaní destilovanej vody a po pridaní uhlíku a síry tak nedošlo ku dostatočnému premiešaniu suspenzie ani po dobu niekoľkých týždňov (taktiež vplyvom slabšej rozpustnosti týchto prvkov vo vode). Po zaschnutí pasty na hliníkovej fólii boli navyše viditeľné zhluky so zvýšeným obsahom spojiva a dochádzalo k delaminácii elektródového materiálu od zberaču prúdu. V prípade karagenánu nebol tento efekt tak výrazný, avšak, pri sušení nanesej pasty pri zvýšenej teplote došlo k značnému zmršteniu elektródového materiálu a kompletnej delaminácii od zberaču prúdu. V snahe obmedziť tieto nežiadúce javy prebehli počas celého roku desiatky experimentov s cieľom optimalizovať metódu prípravy elektródovej pasty obsahujúcej tieto spojivá. Výsledkom dlhotrvajúcich experimentov bola pozmenená metóda prípravy suspenzie. Pre kontrolu bola rovnakou pozmenenou metódou pripravená referenčná elektróda obsahujúca PVDF. Ukázalo sa, že nová metóda prípravy nemá vplyv na výsledné elektrochemické vlastnosti elektród obsahujúcich PVDF spojivo.

V prípade všetkých spojív bol tak do postupu prípravy pridaný ďalší krok a to rozomletie a premiešanie elektródových materiálov v planetovom mlyne. Všetky prvky elektródového materiálu - síra, uhlík, spojivo - boli navážené v pomere 6:3:1, rozomleté v planetárnom mlyne pri 400 RPM po dobu 30 minút, následne bolo pridané požadované množstvo rozpúšťadla a suspenzia bola premiešaná po dobu najmenej 24 hodín na magnetickej miešačke. Po nanosení, vysušení a vyseknutí elektród boli vybrané vzorky skúmané pod SEM. Zvyšok vzoriek bol zalisovaný tlakom  $300 \text{ kg cm}^{-2}$  a použitý k elektrochemickým analýzám. V nasledujúcich podkapitolách budú rozobraté výsledky pre jednotlivé typy spojív.

### 2.2.1 Xantanová guma

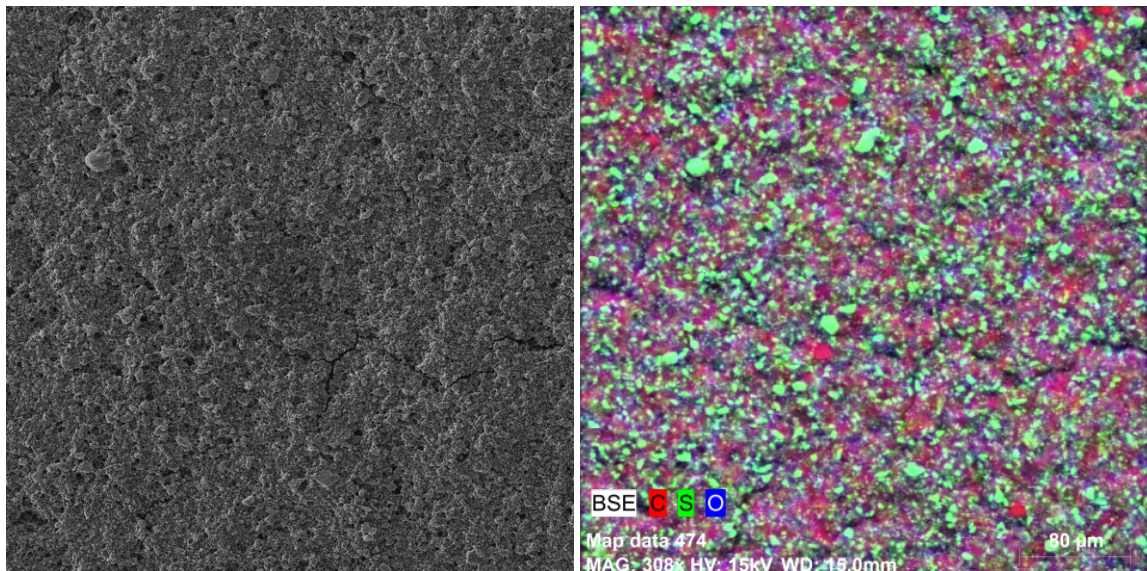
V prípade xantanovej gumy boli merané dva typy spojiva Xantural<sup>®</sup> 75 a Xantural<sup>®</sup> 180 od firmy CPKelco. V oboch prípadoch došlo klasickou metódou prípravy k výrobe nepoužiteľných elektród. Vo všeobecnosti bolo s týmto typom spojiva obtiažne



vyrobiť elektródy vhodné k meraniu. Vďaka zmene postupu došlo k miernemu zlepšeniu výsledných elektród, avšak napriek zmene postupu dochádzalo k čiastočnej delaminácii elektródového materiálu od zberaču prúdu časom alebo pri neopatrných manipuláciách.

Analýza pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom ukázala rovnomerné rozloženie prvkov v elektródovom materiáli a dostatočnú porozitu. V elektródovom materiáli bolo možné v oboch prípadoch vidieť značné množstvo mikrotrhlín spôsobených pravdepodobne manipuláciou s elektródou (pozri Obr. 2.4 a 2.5).

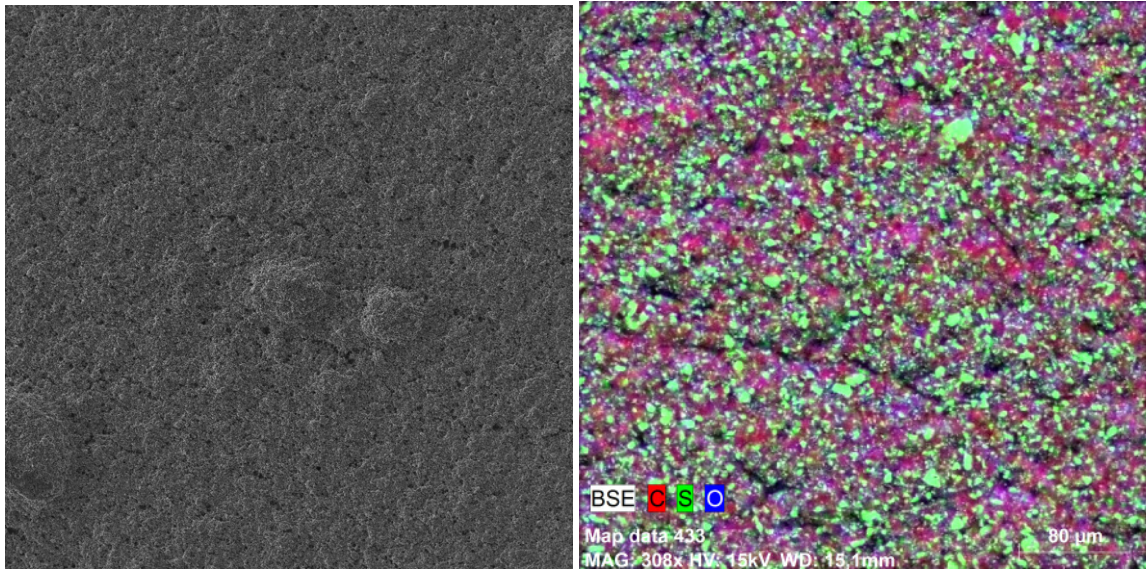
Po analýze pod elektrónovým mikroskopom prebehla analýza elektrochemických vlastností výsledného Li–S článku. Prebehli minimálne 3 merania so spojivom Xantural® 75 a 4 merania so spojivom Xantural® 180 (Obr.2.6 a Obr.2.7). Časť meraní prebehla v rámci stáže v Portugalsku v INL (International Iberian Nanotechnology Laboratory), kde boli merané diskové elektródy o priemere 12 mm.



(a) Zobrazenie povrchovej štruktúry.

(b) Prvkové rozloženie (C,S,O).

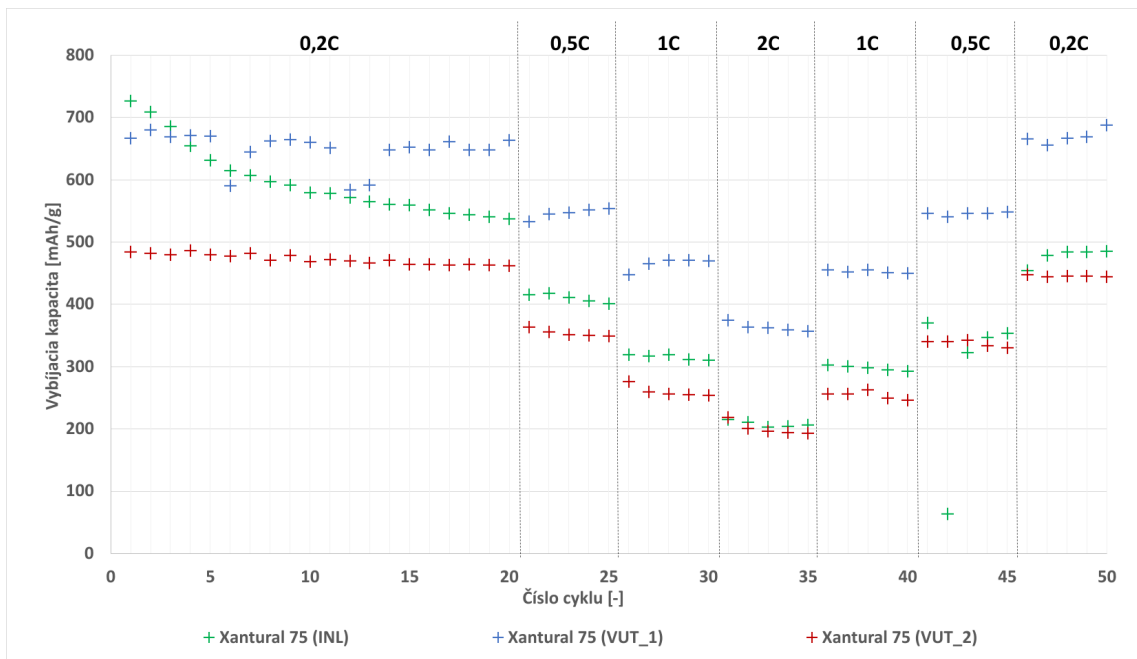
Obr. 2.4: Elektróda so spojivom Xantural® 75 (FoV 415 μm).



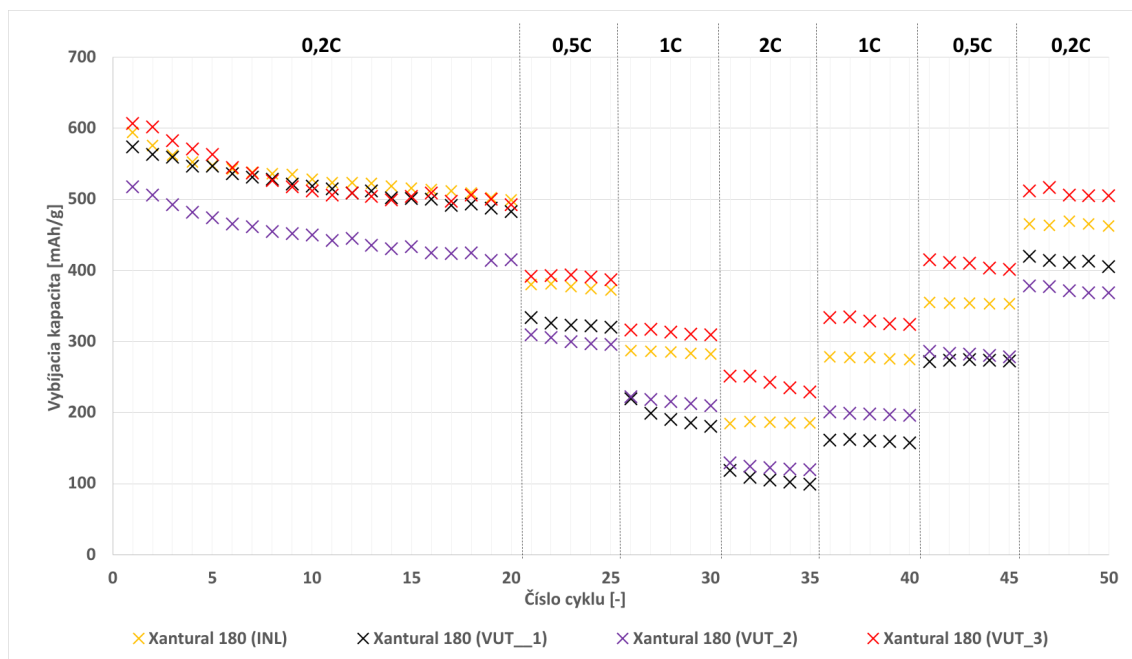
(a) Zobrazenie povrchovej štruktúry.

(b) Prvkové rozloženie (C,S,O).

Obr. 2.5: Elektróda so spojivom Xantural<sup>®</sup> 180 (a)FoV 1,04 mm, b)FoV 415 μm)



Obr. 2.6: Porovnanie vybijacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujúcich spojivá Xantural<sup>®</sup> 75.



Obr. 2.7: Porovnanie vybíjajúcich kapacít meraných vzoriek elektród obsahujúcich spojivá Xantural® 180.

Z porovnania vybíjajúcich kapacít meraných vzoriek elektród obsahujúcich spojivá Xantural® 75 a Xantural® 180 (Obr. 2.6 a 2.7) je možné si všimnúť, že:

- Všetky merané články obsahujúce spojivá Xantural® dosahujú nižších kapacít, než bežne dosahujú články s elektródami obsahujúcimi PVDF (okolo  $800 \text{ mA h g}^{-1}$ ).
- Články obsahujúce spojivo Xantural® 75 sú z hľadiska meraní nekonzistentné, čo je pochopiteľné vzhľadom k tomu, že bolo obtiažne vyrobiť kvalitatívne vhodné elektródy.
- V prípade článkov obsahujúcich spojivo Xantural® 180 sú na tom články z hľadiska konzistentnosti lepšie. Z porovnania vybíjajúcich kapacít článkov obsahujúcich Xantural® 180 je možné si všimnúť, že všetky merané články majú podobný trend poklesu kapacity v prvých 20 cykloch GCPL pri 0,2C.
- Najvyššiu kapacitu v prvom cykle rovnú  $727 \text{ mA h g}^{-1}$  dosahuje článok s elektródou Xantural 75 (INL) s poklesom až o -26,13% v 20 cykloch a -33,2% v poslednom cykle GCPL.
- Z článkov obsahujúcich spojivo Xantural® 180 dosahuje najvyšších kapacít článok s elektródou Xantural 180 (VUT\_3). V prvom cykle GCPL je kapacita tohto článku rovná  $606 \text{ mA h g}^{-1}$  s poklesom o -18,8% v 20 cykloch a o -16,8% v poslednom cykle GCPL.

Vzhľadom k tomu, že ani po značnej optimalizácii metódy prípravy elektród obsahujúcich spojivá Xantural® nedošlo k výrobe elektród spĺňajúcich kvalitatívne

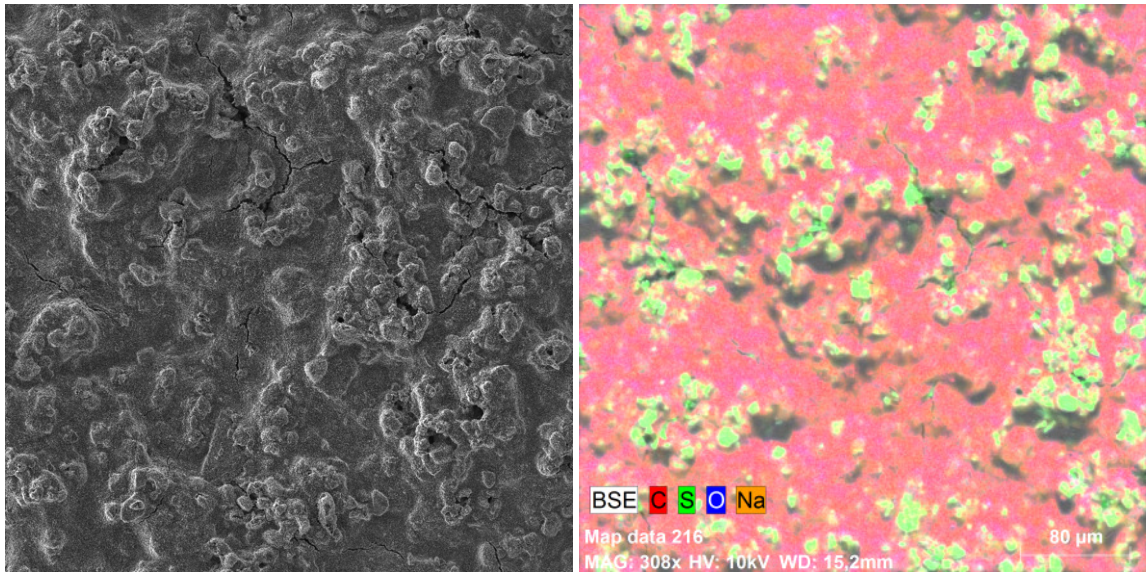
požiadavky, je možné konštatovať že použitie spojiva Xantural® pre výrobu kladných elektród Li–S článkov nieje vhodné. K zlepšeniu kvality elektród by bolo pravdepodobne nutné zvýšiť obsah spojiva v elektródovom materiáli, čo by viedlo k nežiadúcemu poklesu obsahu aktívneho materiálu. Ďalšou možnosťou ako zlepšiť vlastnosti elektród obsahujúcich spojivo Xantural® by mohlo byť pridanie iného typu spojiva, ktoré by kompenzovalo nežiadúce vlastnosti spojiva Xantural®. S binárnymi kombináciami rôznych spojív je možné stretnúť sa v niektorých odborných vedeckých publikáciách.

## 2.2.2 Karboxymetylcelulóza - celulózová guma

Čo sa týka elektród obsahujúcich celulózovú gumu boli použité dva druhy spojiva Cekol® 4000 a Cekol® 30000A od firmy CPKelco. Jedná sa o vysoko purifikované sodné karboxymetylcelulózy. V prípade týchto spojív došlo zmenou metódy prípravy k výrobe kvalitných elektród napohľad zrovnateľných s elektródami obsahujúcimi PVDF.

Časť pripravených elektród bola opäť analyzovaná pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom. Analýza pod SEM ukázala, že v prípade oboch typov dochádza k značnému zahľteniu objemu elektródy spojivom a elektróda je tak málo porézna (pozri Obr. 2.8 a 2.9).

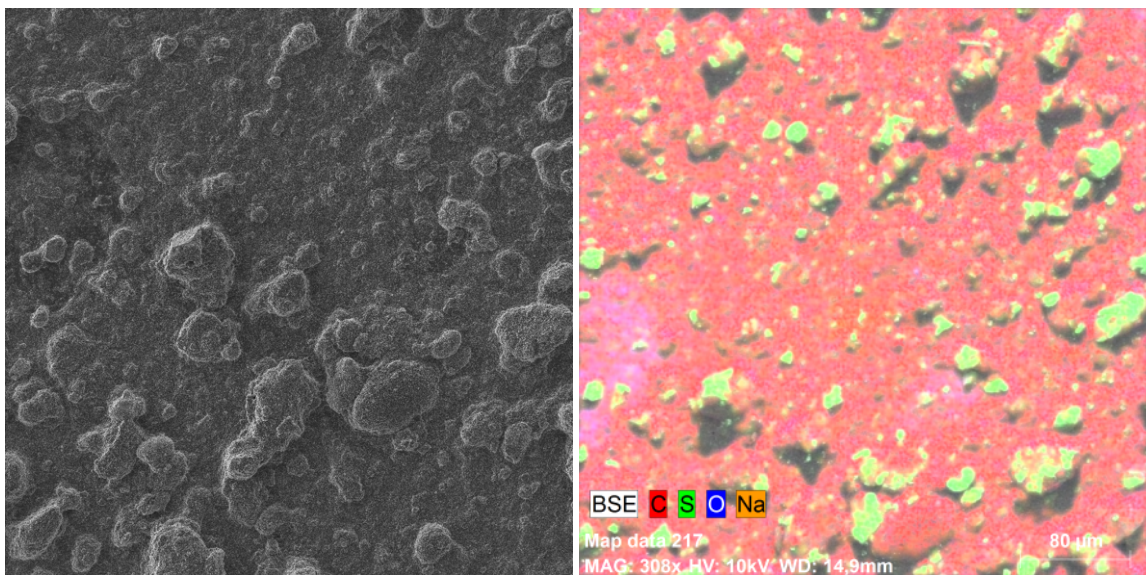
Prvotné podozrenie vyplývajúce z analýzy pod SEM potvrdili aj elektrochemické analýzy (CV a GCPL). Z porovnania vybíjacích kapacít nameraných metódou GCPL (Obr. 2.10) je možné si všimnúť, že v prípade oboch spojív dosahujú výsledné články veľmi nízkych kapacít v porovnaní s článkami obsahujúcimi spojivo PVDF. Z porovnania vybíjacích kapacít je možné si všimnúť, že článok s elektródou obsahujúcou spojivo Cekol® 4000 dosahuje o niečo vyšších kapacít a lepšie reaguje na zvýšenie záťaže.



(a) Zobrazenie povrchovej štruktúry.

(b) Prvkové rozloženie (C,S,O,Na).

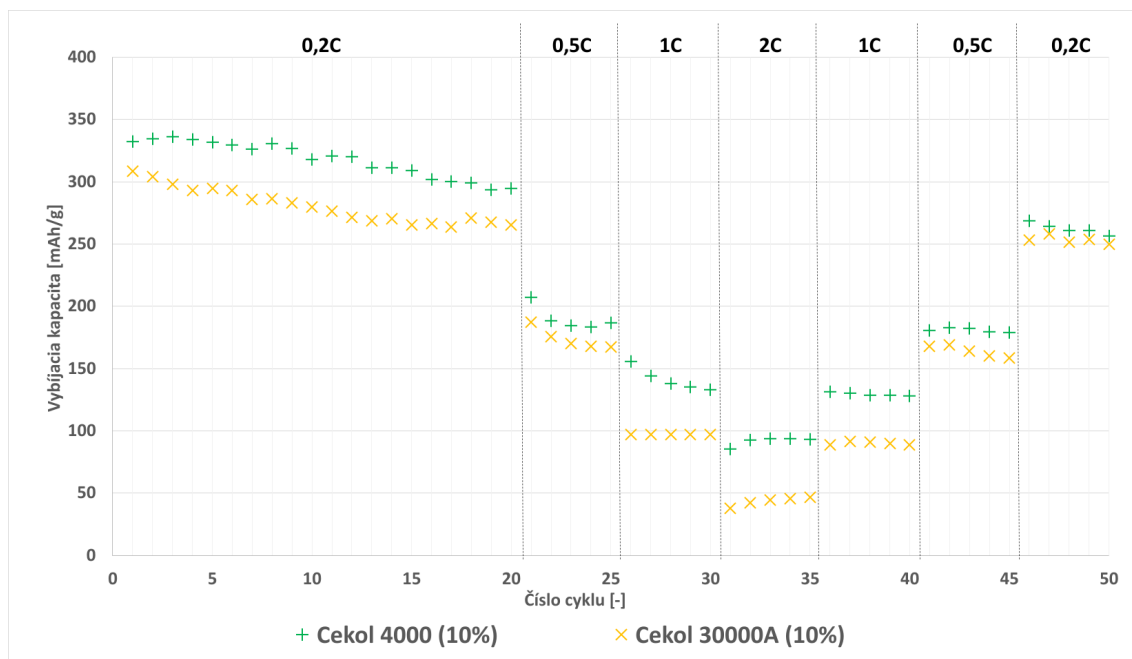
Obr. 2.8: Elektróda so spojivom CekoI<sup>®</sup> 4000 (FoV 415 μm).



(a) Zobrazenie povrchovej štruktúry.

(b) Prvkové rozloženie (C,S,O,Na).

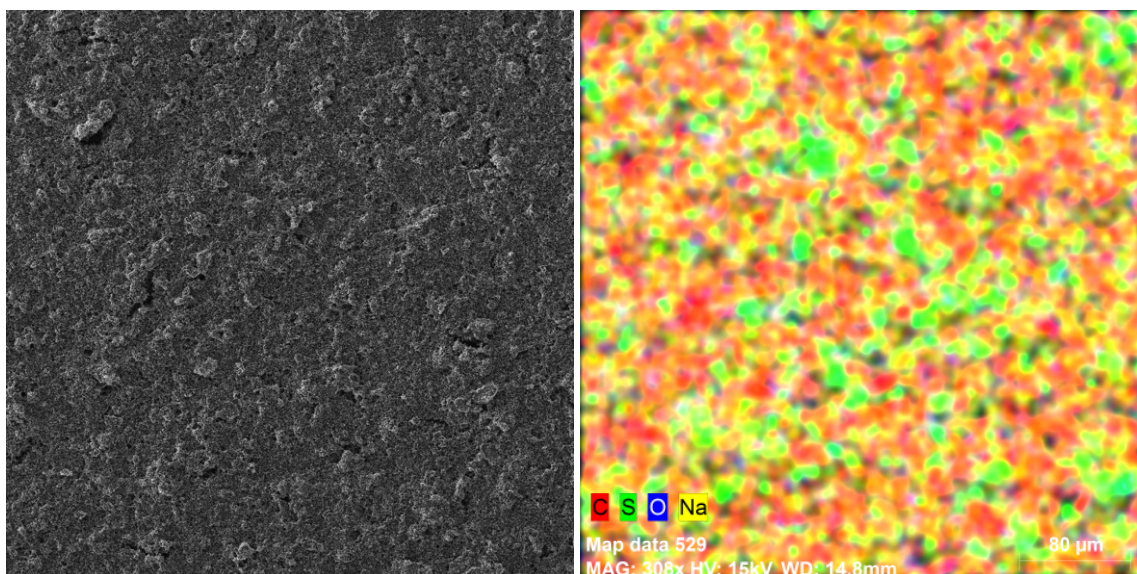
Obr. 2.9: Elektróda so spojivom CekoI<sup>®</sup> 30000A (FoV 415 μm).



Obr. 2.10: Porovnanie vybijacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujúcich 10% spojiva Cekol®.

V snahe zvýšiť porozitu výsledných elektród a tým aj mernú kapacitu, bol znížený objem spojiva na 7% (62% Síra a 31% Uhlík). Vzhľadom k tomu, že použitie spojív Cekol® (7%) v príprave elektród vykazovalo na pohľad konzistentné a veľmi dobre pripravené elektródy, ale ich merná kapacita nedosahovala očakávaných hodnôt, bol opätovne znížený obsah spojiva až na 4% (64% Síra a 32% Uhlík). V prípade spojiva Cekol® 4000 došlo napriek jeho nízkemu obsahu k výrobe na pohľad kvalitných elektród zrovnateľných s kvalitou elektród obsahujúcich 10% PVDF. Elektródy obsahujúce 4% spojiva Cekol® 30000A boli na tom z pohľadu kvality horšie a nasledujúce analýzy sa tak sústredili na spojivo Cekol® 4000.

Analýza pod SEM ukázala rovnomerné rozloženie prvkov v materiály elektródy a jej dostatočnú porozitu (pozri Obr. 2.11).



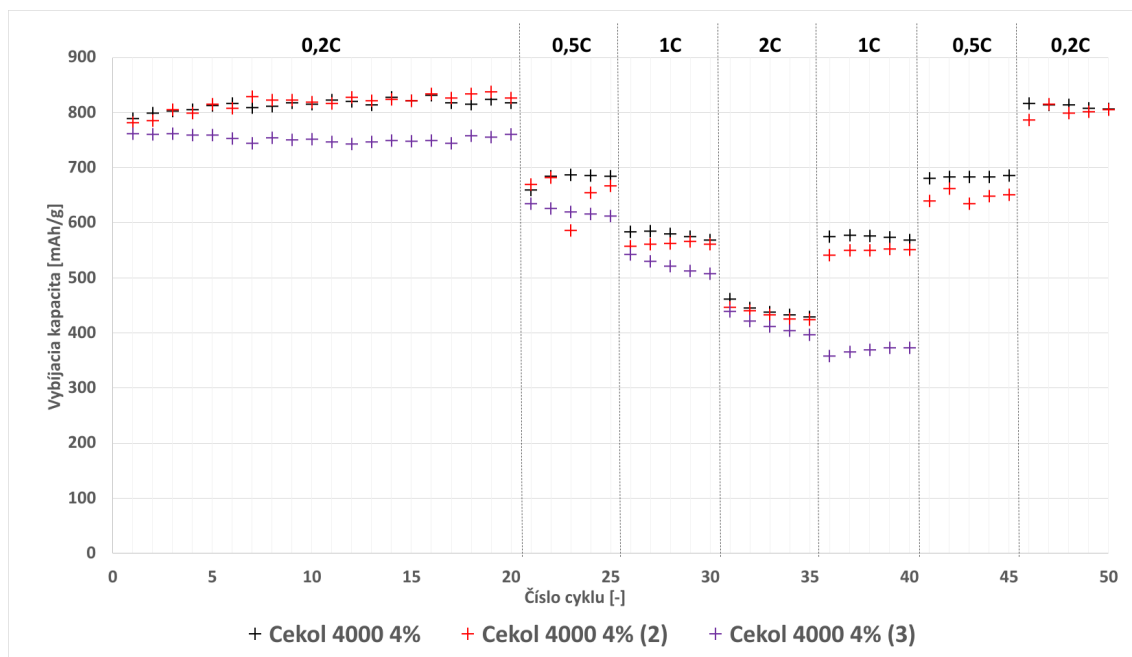
(a) Zobrazenie povrchovej štruktúry.

(b) Prvkové rozloženie (C,S,O,Na).

Obr. 2.11: Elektróda s veľmi nízkym obsahom spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 (4% spojiva) (FoV 415 μm)

V rámci elektrochemickej analýzy boli analyzované minimálne 3 Li–S články s elektródami obsahujúcimi 4% spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000. Z porovnania vybíjacích kapacít meraných článkov obsahujúcich 4% spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 (Obr. 2.12) je možné si všimnúť, že:

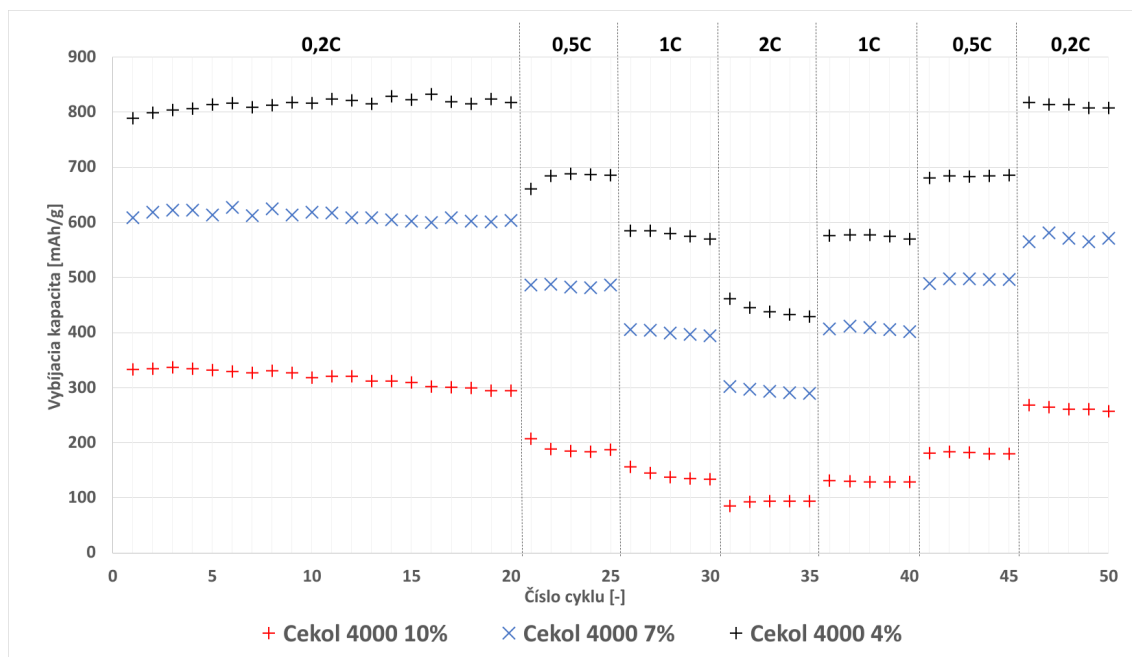
- Všetky merané články dosahujú podobných kapacít zrovnateľných s kapacitami, ktoré dosahujú články obsahujúce 10% spojiva PVDF.
- Najvyššiu kapacitu v prvom cykle rovnú  $788 \text{ mA h g}^{-1}$  dosahuje článok č.1 označený Cekol 4000 4%. V nasledujúcich 19 cykloch táto kapacita stúpa až o +3,67% v 20 cykle GPCPL. Podobne je na tom článok č.2, ktorý v prvom cykle dosahuje kapacitu  $781 \text{ mA h g}^{-1}$ , ktorá stúpla až o +5,87% v 20 cykle GCPL.
- Medzi prvým a 50 cyklom GCPL došlo k nárastu kapacity o +2,33% v prípade článku č.1 a o +3,04% v prípade článku č.2.
- V prípade článku č.3 došlo po cyklovaní pri 2C k poruche článku a pri cyklovaní pri 1C je tak kapacita nižšia a článok bol odstavený z merania.



Obr. 2.12: Porovnanie vybijacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujúcich 4% spojiva Cekol® 4000.

Z porovnania vybijacích kapacít Li–S článkov s elektródami obsahujúcimi rozličné množstvo spojiva Cekol® 4000 (Obr. 2.13) je možné si všimnúť že znižovaním obsahu spojiva dochádza k zlepšeniu porozity elektród a zvýšeniu merných vybijacích kapacít článku bez vedľajších negatívnych efektov. Zníženie obsahu spojiva navyše umožňuje zvýšený pomer aktívneho materiálu a tým aj vyšší sulfur loading. Bohužiaľ pri ďalšom znižovaní obsahu spojiva už nedochádza k výrobe kvalitných elektród. Je preto možné skonštatovať, že v prípade spojiva Cekol® 4000 je ideálny pomer rovný 4%.





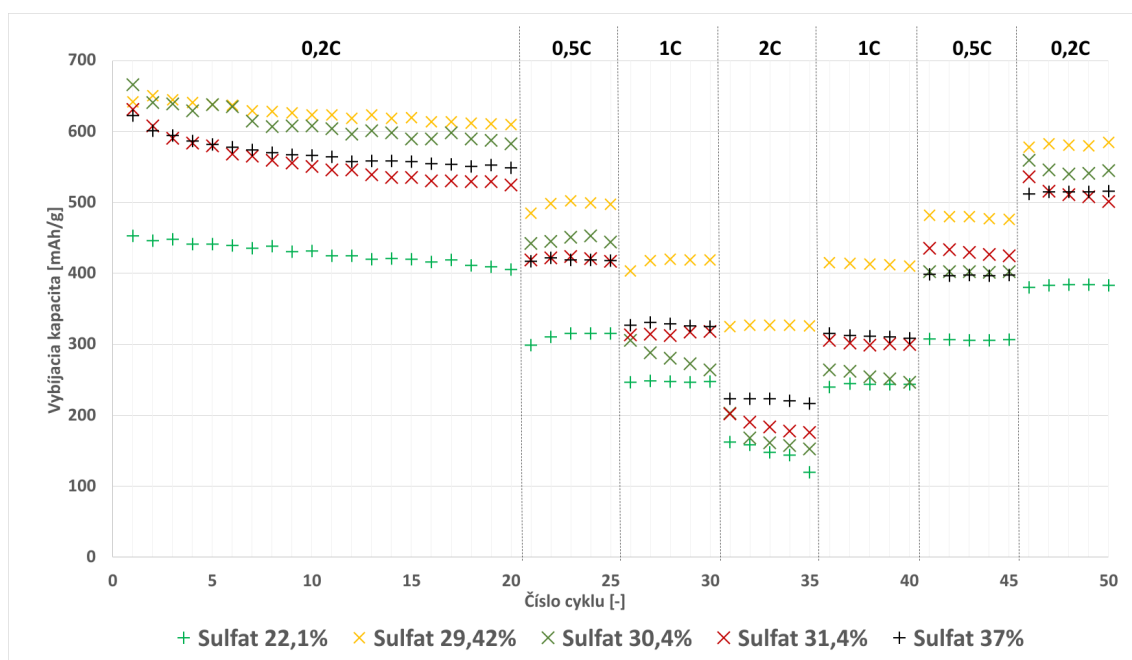
Obr. 2.13: Porovnanie vybijacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujúcich rôzne množstvo spojiva Ceko<sup>®</sup> 4000.

Z vyššie uvedených skutočností je zrejmé, že karboxymetylcelulóza ma potenciál nahradit PVDF ako spojivo pri výrobe kladných elektród Li–S článkov. Nespornou výhodou karboxymetylcelulózy je jej prírodné zloženie a rozpustnosť vo vode, vďaka čomu je možné ju považovať za netoxickú a zdravotne nezávadnú na rozdiel od PVDF, ktoré sa rozpúšťa v aprotickom rozpúšťadle NMP. Navyše, na rozdiel od PVDF je v prípade karboxymetylovej celulózy možné použiť k výrobe kladných elektród Li–S článkov menšie množstvo spojiva, čo umožňuje využiť väčšie množstvo aktívneho materiálu a zvýšiť tak sulfur loading.

### 2.2.3 Karagénan

V prípade karagénanových spojív bolo poskytnutých 5 typov testovacích spojív od firmy CP Kelco s označením: Sulfat 22,1% - Kappa; Sulfat 29,42% - Genuine; Sulfat 30,4% - Iota; Sulfat 31,4% - Lambda-like a Sulfat 37% - Lambda-ref. Na základe známych údajov je tak možné predpokladať, že percentá značia obsah sulfátových skupín v karagénane. Prevažná väčšina tejto časti experimentov prebehla v Brage na INL (Portugalsko), kde boli výsledky prezentované na tamajšej konferencii.

Prebehlo viacero meraní s elektródami obsahujúcimi 10% spojív Sulfat 22,1%; 29,42%; 30,4%; 31,4% a 37% (minimálne 3 z každého spojiva), pričom elektródy s najlepšími výsledkami pre každé spojivo sú zobrazené na Obr. 2.14.



Obr. 2.14: Porovnanie vybíjajúcich kapacít pripravených elektród obsahujúcich rôzne typy karagénanov (Biologic).

Z porovnania vybíjajúcich charakteristík nameraných v rámci GCPL je možné konštatovať nasledovné:

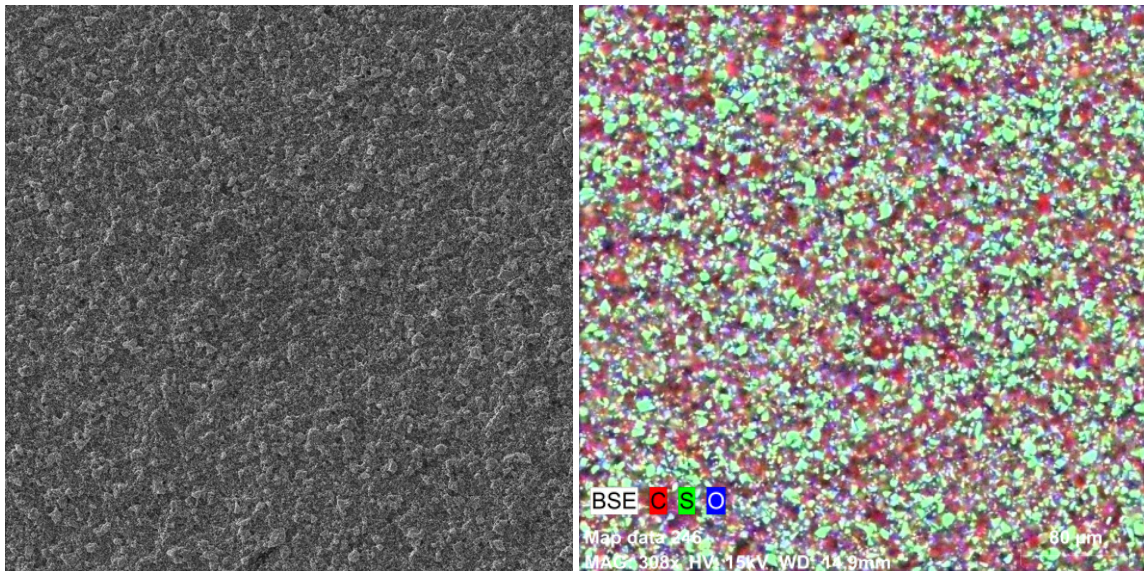
- Všetky články dosahujú o niečo menších kapacít, než typické Li-S články s elektródami obsahujúcimi 10% spojiva PVDF.
- Článok s elektródou obsahujúcou spojivo Sulfat 22,1% - Kappa dosahuje výrazne nižších kapacít, než články obsahujúce ostatné typy karagénanových spojív.
- Články označené ako Sulfat 29,42% a Sulfat 30,4% sú na tom z pohľadu nameraných kapacít metódou GCPL najlepšie, pričom článok obsahujúci spojivo

Sulfat 30,4% reaguje výrazne horšie na zmenu záťaže.

- Najlepšie výsledky vykazujú elastický Iota karagénan s obsahom sulfátových skupín okolo 30%.

V rámci stáže na INL bolo taktiež spravených viacero meraní na Li–S článkoch obsahujúcich jednotlivé spojivá Sulfat v tvare gombíkového článku CR2032. Tento typ článkov bol meraný na potenciostate od firmy Wonatech. Tento typ meraní bol spravený ako kontrolný, aby bolo možné overiť využiteľnosť týchto spojív v praktickej aplikácii.

Po návrate zo stáže bola vyrobená elektróda so spojivom Sulfat 29,42% (najlepšie výsledky) v domácom prostredí VUT a bola analyzovaná pod SEM. Z analýzy pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom (Obr. 2.15) je možné si všimnúť rovnomerné prvkové rozloženie a výbornú porozitu takejto elektródy.



(a) Zobrazenie povrchovej štruktúry.

(b) Prvkové rozloženie (C,S,O).

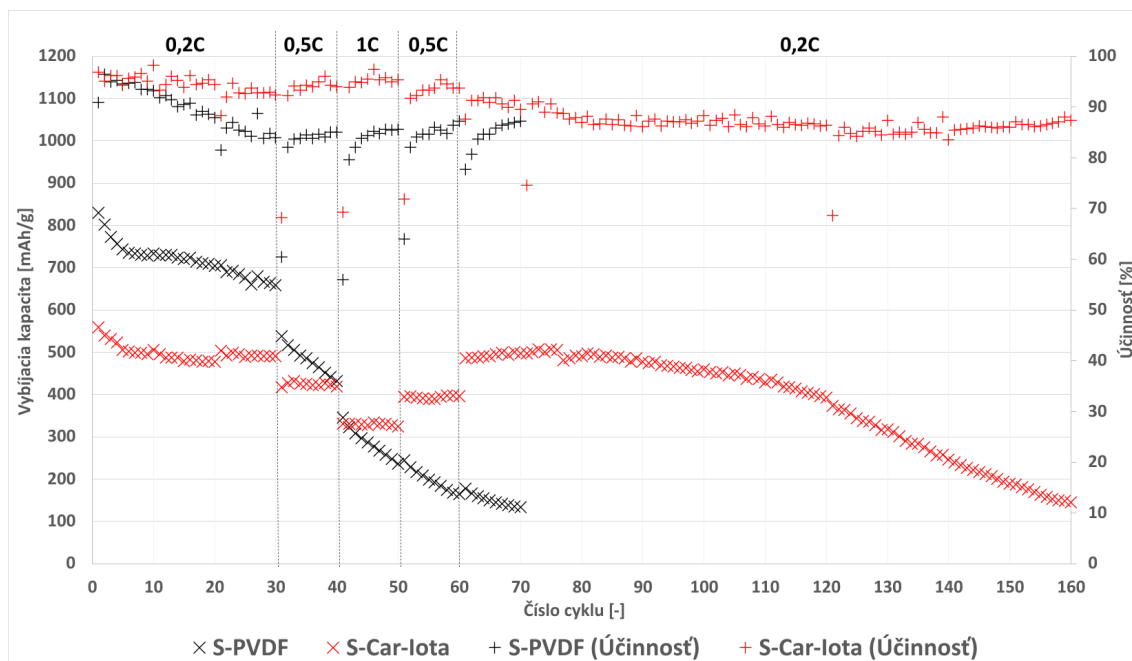
Obr. 2.15: Elektróda obsahujúca spojivo Sulfat 29,42% (FoV 415  $\mu\text{m}$ )

Z meraní GCPL (Obr.2.14) je zrejmé, že karagénan je možné použiť ako spojivo kladných elektród Li–S článkov pričom najlepších vlastností vykazujú elektródy pripravené v kombinácii s karagenánom typu Iota s obsahom sulfátových skupín okolo 30% (Sulfat 29,42% a Sulfat 30,4%). Avšak, takto pripravené články dosahujú o niečo menších vybíjacích kapacít než klasické Li–S články pripravené pomocou spojiva PVDF. V snahe o navýšenie kapacít elektród s obsahom spojiva Sulfat boli pripravené elektródy s menším percentuálnym pomerom spojiva (7%), avšak takto pripravené elektródy už neboli kvalitatívne vhodné pre použitie v Li–S článkoch.

Na základe nadobudnutých skúseností so spojivami Sulfat boli v spolupráci s Dnipro univerzitou (Ukrajina) vyrobené pouch články s elektródami s obsahom spojiva Sulfat 30,4% (Iota) a výsledky meraní boli publikované v časopise *Materials*. Elektródy pre pouch články boli pripravené v rozmere 7x3 cm s elektródovou pastou v zložení 60% Síra (Sigma-Aldrich), 21% uhlík KETJENBLACK (Lion Specialty Chemicals), 9% uhlík Super P (Timcal) a 10% daného spojiva (PVDF od Sigma-Aldrich, Sulfat 30,4% od CP Kelco). Vzhľadom k nadobudnutým skúsenostiam z kapitoly 2.1, bol použitý lisovací tlak o veľkosti 350 kg cm<sup>-2</sup>. Bolo pripravených niekoľko pouch článkov (Obr.2.16), ktoré boli podrobené dlhodobému cyklovaniu (30 cyklov pri 0,2C, 10 cyklov pri 0,5C, 10 cyklov pri 1C, 10 cyklov pri 0,5C, zvyšok cyklov pri 0,2C do úmrtia článku). Výsledky z najlepších meraní oboch typov článkov sú zobrazené na Obr.2.17.



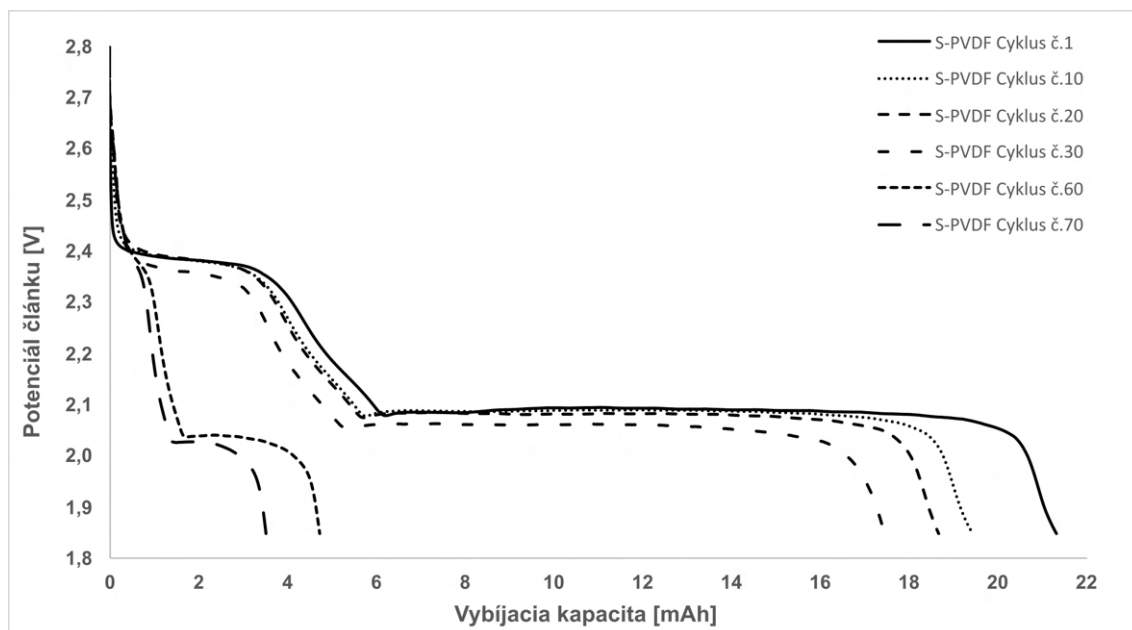
Obr. 2.16: Pouch články pripravené v spolupráci s ukrajinskou univerzitou v Dnipro.



Obr. 2.17: Porovnanie vybijacích kapacít a účinností pripravených pouch článkov s rôznym typom spojiva.

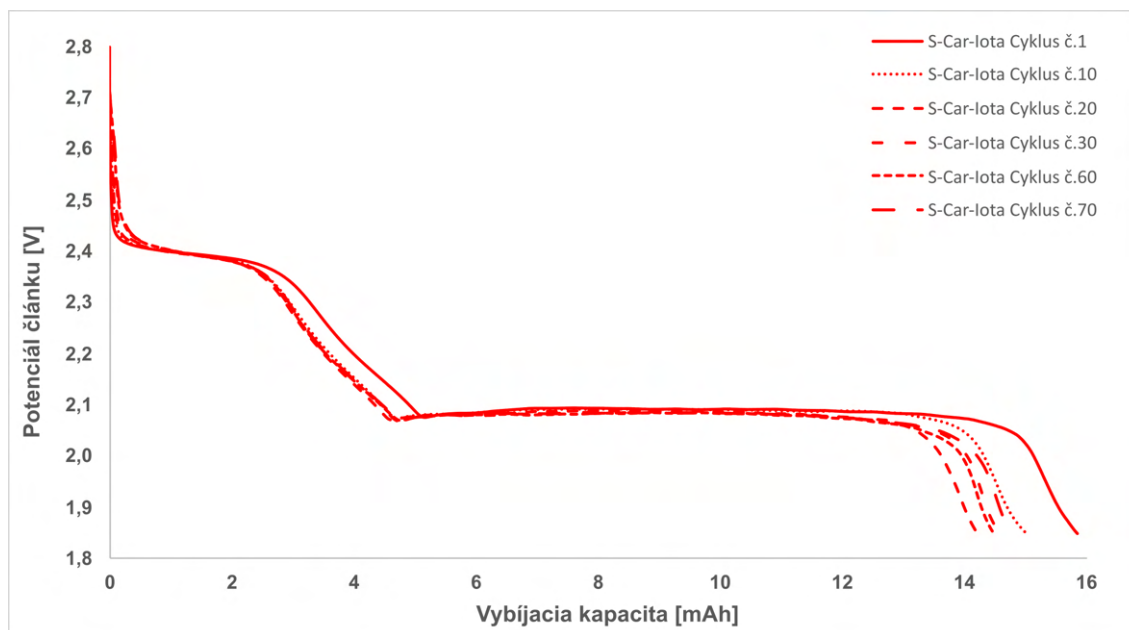
Z vybijacích kapacít meraných pouch článkov (Obr.2.17) je možné si všimnúť že typ použitého spojiva má na elektrochemické vlastnosti väčšieho Li-S článku typu pouch značný vplyv. Pouch článok s obsahom PVDF dosahoval vyššie vybijacie kapacity ( $21,3 \text{ mA h}$ ;  $804 \text{ mA h g}^{-1}$ ) v porovnaní s článkom obsahujúcim spojivo Sulfat 30,4% ( $15,9 \text{ mA h}$ ;  $532 \text{ mA h g}^{-1}$ ), pričom sulfur loading oboch elektród bol podobný ( $1,26 \text{ mg cm}^{-2}$  pre PVDF a  $1,42 \text{ mg cm}^{-2}$  pre Sulfat 30,4%). Avšak, pouch článok s obsahom spojiva Sulfat 30,4% (S-Car-Iota) vykazoval lepšiu stabilitu počas cyklovania a vydržal 160 cyklov GPCL zatiaľ čo kapacita pouch článku s obsahom spojiva PVDF začala pri zvýšení záťaže prudko klesať a článok vydržal len 70 cyklov GPCL (S-PVDF).

Z porovnania vybijacích charakteristík pri rôznych cykloch (Obr.2.18 a Obr.2.19) je možné si všimnúť, že v prípade pouch článku s obsahom spojiva PVDF (Obr.2.18) dochádza behom cyklovania k postupnému poklesu kapacity najmä v Oblasti I. a II. (pozri kapitolu 1.1) a zároveň aj k poklesu potenciálov prvého a druhého plata. Tento pokles naznačuje, že v pouch článku s obsahom spojiva PVDF dochádza počas cyklovania k značnému shuttle efektu a tým k postupnej strate aktívneho materiálu a pasivácii zápornej elektródy.



Obr. 2.18: Vybijacie charakteristiky pouch článku s obsahom spojiva PVDF v rôznych cykloch GCPL.

V prípade pouch článku s obsahom spojiva Sulfat 30,4% (Obr.2.19) dochádza počas cyklovania v prvých 70 cykloch GPCL k miernemu poklesu kapacity (v porovnaní s S-PVDF) a to najmä poklesom v Oblasti II. pričom potenciál oboch plát zostáva takmer bez zmeny, čo znamená že nedochádza počas cyklovania vplyvom objemových zmien k rozpadu elektródového materiálu. Porovnaním vybijacích charakteristík oboch typov pouch článkov (Obr.2.18 a Obr.2.19) je možné konštatovať, že spojivo Sulfat 30,4% pomáha v prípade Li-S článku kompenzovať objemové zmeny a potláčať shuttle efekt a účinne tak spomaľuje stratu kapacity a zlepšuje elektrochemické vlastnosti Li-S článku.



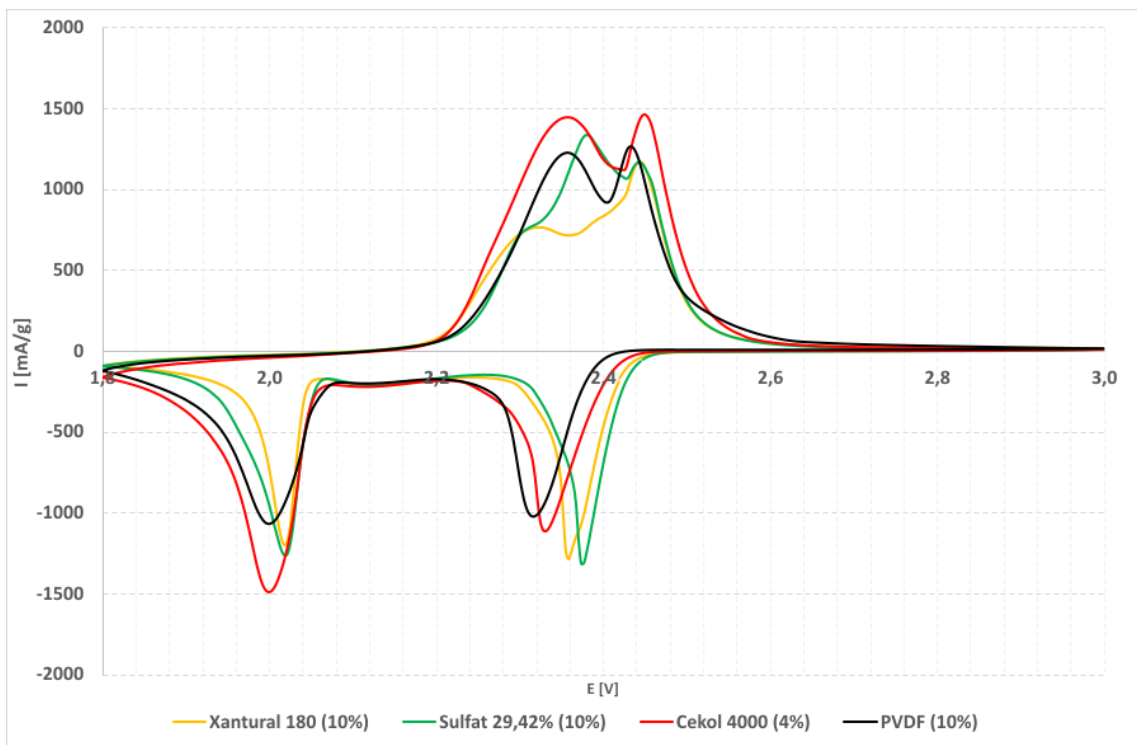
Obr. 2.19: Vybijacie charakteristiky pouch článku s obsahom spojiva Sulfat 30,4% v rôznych cykloch GCPL.

Ak vezmeme do úvahy všetky merania so spojivami typu Sulfat, je zrejmé že karagénan má potenciál nahradiť PVDF ako spojivo pri výrobe kladných elektród Li-S článkov. Nespornou výhodou karagénanu je obsah sulfátových skupín, ktoré pravdepodobne pomáhajú obmedzovať shuttle efekt v Li-S článkoch. Z testovaných typov karagénanových spojív vykazoval najlepšie vlastnosti karagénan typu Iota s obsahom dvoch esterových sulfátových skupín na opakujúcej sa galaktózovej jednotke (konkrétne spojivá s označením Sulfat 29,42% a Sulfat 30,4%). Tento typ karagénanu vytvára mäkký elastický gél vhodný k výrobe kladných elektród Li-S článkov. Nevýhodou testovaných karagénanových spojív je ich vysoká lepivosť, ktorá vedie k výrobe menej poréznych elektród v porovnaní s elektródami obsahujúcimi spojivo PVDF. Menšia porozita vyrobených elektród tak znižuje celkovú dostupnú kapacitu. S cieľom zvýšiť porozitu elektród obsahujúcich spojivá Sulfat, bolo pri výrobe použité menšie množstvo spojiva (7%), čo však viedlo k výrobe elektród nevhodných k meraniu. Ďalšou možnosťou, ako by bolo možné kompenzovať negatívne vlastnosti týchto spojív by mohlo byť ich použitie v binárnom type spojiva.

#### 2.2.4 Porovnanie jednotlivých spojív

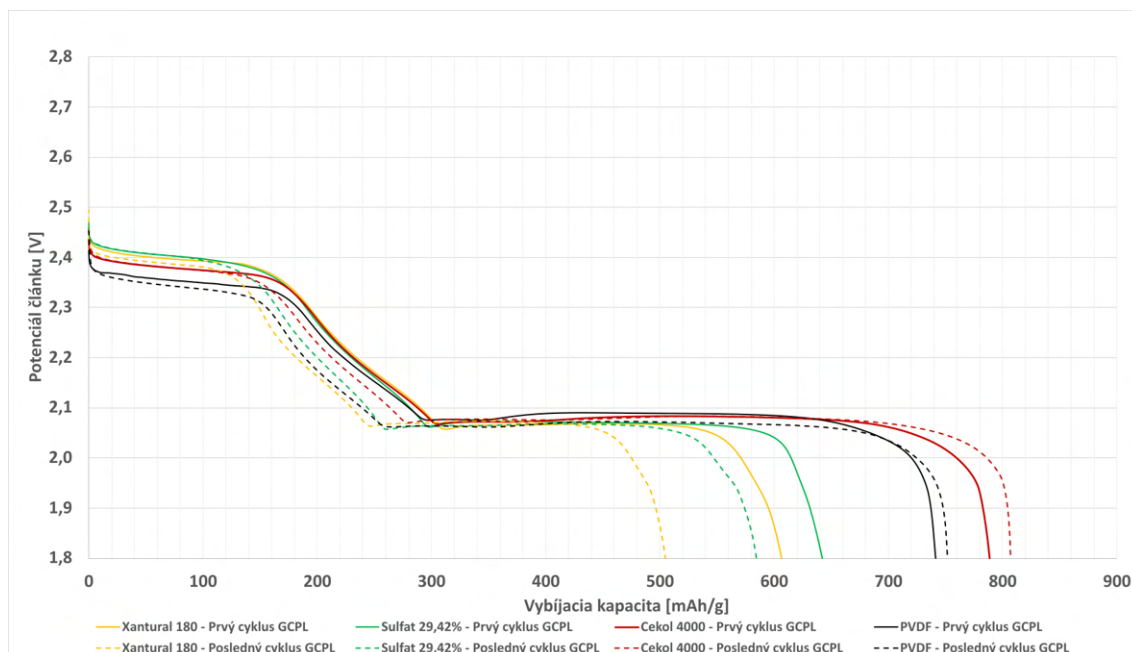
Z každého typu spojiva bol vybraný jeden článok, ktorý vykazoval najlepšie elektrochemické vlastnosti a tieto články boli porovnané s meraním referenčného článku obsahujúceho 10% PVDF (Obr.2.20 a Obr.2.22).

Z porovnania cyklických voltamogramov (Obr.2.20) je možné si všimnúť že druhý katodický a prvý anodický pík v prípade spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 vykazuje najvyššie hodnoty prúdu, čo značí lepšiu kinetiku polysulfidov nižších rádov. Navyše, tvar cyklického voltamogramu pre spojivo Cekol<sup>®</sup> 4000 kopíruje tvar voltamogramu spojiva PVDF, ktorý je typický pre Li–S články. V prípade polysulfidov vyšších rádov sú na tom najlepšie spojivá Xantural<sup>®</sup> 180 a Sulfat 29,42%, ktorých prvé katodické píky vykazujú najvyššie hodnoty prúdu, avšak anodické píky sú menšie (najmä v prípade Xantural<sup>®</sup> 180), čo značí zníženú reverzibilitu elektrochemických reakcií. Navyše článok so spojivom Xantural<sup>®</sup> 180 vykazuje najmenší prvý anodický a druhý katodický pík, čo predstavuje zhoršenú kinetiku elektrochemických reakcií v prípade polysulfidov nižšieho rádu. Z hľadiska reverzibility elektrochemických reakcií je na tom najlepšie článok s obsahom spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000, v prípade ktorého cyklický voltamogram vykazuje podobné hodnoty prúdov v prípade katodických aj anodických píkov.



Obr. 2.20: Porovnanie voltamogramov meraných článkov s obsahom rôznych typov spojív (Sken  $0,1\text{mV s}^{-1}$ ).





Obr. 2.21: Porovnanie vybijacích charakteristík článkov s obsahom rôznych typov spojív.

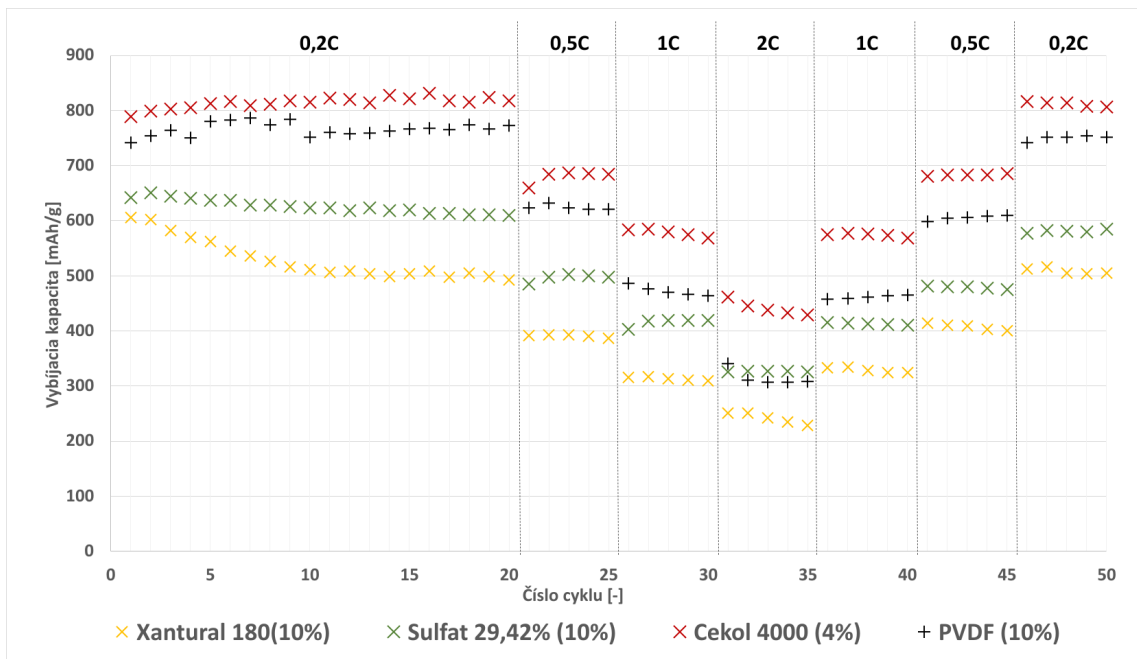
Rovnaké skutočnosti je možné si všimnúť aj z porovnania vybijacích charakteristík článkov obsahujúcich jednotlivé typy spojív (Obr.2.21). Z nameraných vybijacích charakteristík v prvom a poslednom cykle GPCL všetkých spojív je možné konštatovať že:

- Vybijacie charakteristiky prvých cyklov v prípade všetkých spojív vykazujú v Oblasti I. (pozri Obr.1.3) približne rovnakú redukciu ortorombickej síry na polysulfidy vyšších rádoov s hodnotou kapacít v okolí  $300 \text{ mA h g}^{-1}$ , čo je o niečo menej než teoretických  $418 \text{ mA h g}^{-1}$  (25% celkovej teoretickej kapacity - pozri kap.1.1), čo znamená že približne 72% ortorombickej síry bolo redukovaných na polysulfidy vyššieho rádu. V prípade všetkých spojív dochádza k tejto redukcii pri iných potenciáloch, čo však nemá výrazný vplyv na celkový podiel na kapacite.
- Plató v Oblasti II., ktoré značí redukciu  $\text{Li}_2\text{S}_4$  na polysulfidy nižšieho rádu je najvýraznejšie v prípade spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 a dosahuje len o niečo vyššieho podielu na celkovej kapacite ( $\approx 365 \text{ mA h g}^{-1}$ ) než v prípade vybijacej charakteristiky článku s PVDF ( $\approx 315 \text{ mA h g}^{-1}$ ). U zvyšných dvoch spojív je toto plató výrazne kratšie a to hlavne v prípade spojiva Xantural<sup>®</sup> 180, čo zodpovedá nízkému a úzkému prúdovému píku v cyklickom voltamograme (Obr.2.20).
- Pokles potenciálu v Oblasti III. je najstrmší v prípade spojiva Sulfat 29,42%,

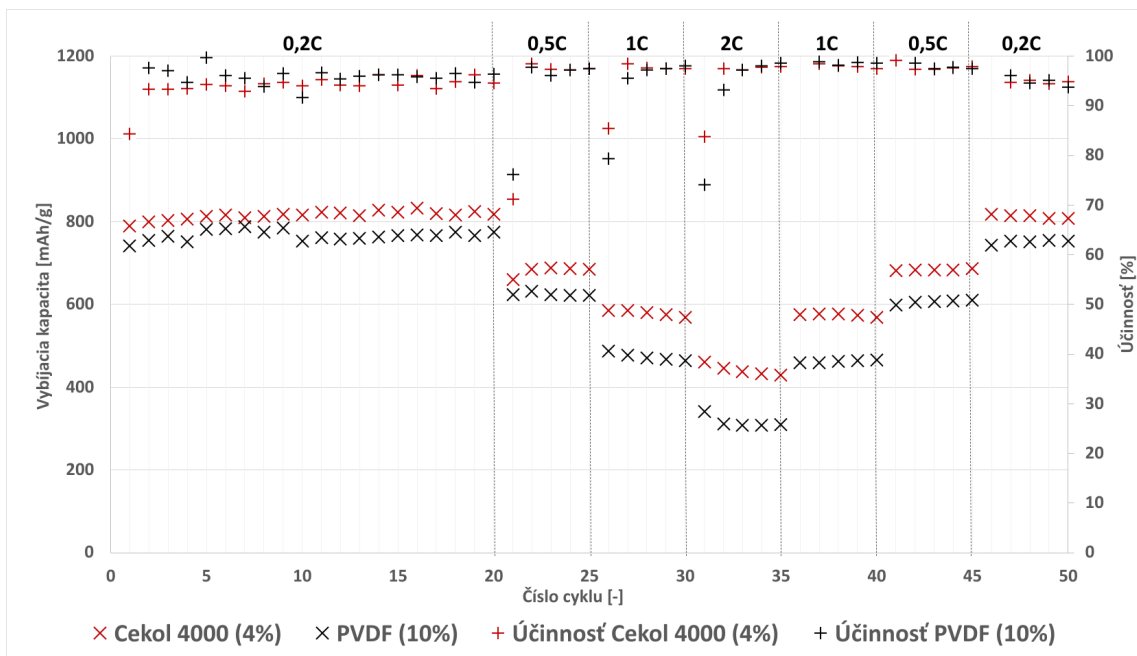
čo značí zrýchlenú redukciu na  $\text{Li}_2\text{S}_2$  a  $\text{Li}_2\text{S}$ . Naopak v prípade spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 je táto premena najpomalšia a prispieva tak ku celkovej kapacite článku.

- Porovnaním prvých a posledných cyklov GCPL jednotlivých článkov je možné si všimnúť, že v prípade spojív Xantural<sup>®</sup> 180 a Sulfat 29,42% došlo behom cyklovania k výraznému skráteniu plata v Oblasti II. a zníženiu premeny polysulfidov vyšších rádov na polysulfidy nižších rádov. V prípade článku so spojivom PVDF došlo k poklesu potenciálov oboch plát, čo značí zvýšenie vnútorného odporu spôsobené pravdepodobne rozpadom materiálu vplyvom objemových zmien.
- V prípade všetkých článkov došlo behom cyklovania k zmenšeniu Oblasti I. a tým k zhoršeniu premeny ortorombickej síry na polysulfidy vyšších rádov. Avšak v prípade spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 je toto zhoršenie najmenej intenzívne. Navyše, v prípade spojív PVDF a Xantural<sup>®</sup> 180 sa cyklovanie prejavilo aj znížením potenciálu v Oblasti I.
- Behom cyklovania článkov obsahujúcich spojivá PVDF a Cekol<sup>®</sup> 4000 došlo k nárastu kapacít. Najvýraznejší nárast je možné si všimnúť pri spojive Cekol<sup>®</sup> 4000, kedy bol tento nárast spôsobený najmä predĺžením Oblasti III.

Z porovnaní GCPL (Obr.2.22) je vidieť, že najlepších výsledkov dosahuje článok s elektródou obsahujúcou 4% spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000. V porovnaní s článkom obsahujúcim spojivo PVDF o niečo lepšie reaguje na zmenu záťaže a má stabilnejšie kapacity.



Obr. 2.22: Porovnanie vybijacích kapacít Li–S článkov s elektródami obsahujúcimi rôzne spojivá.



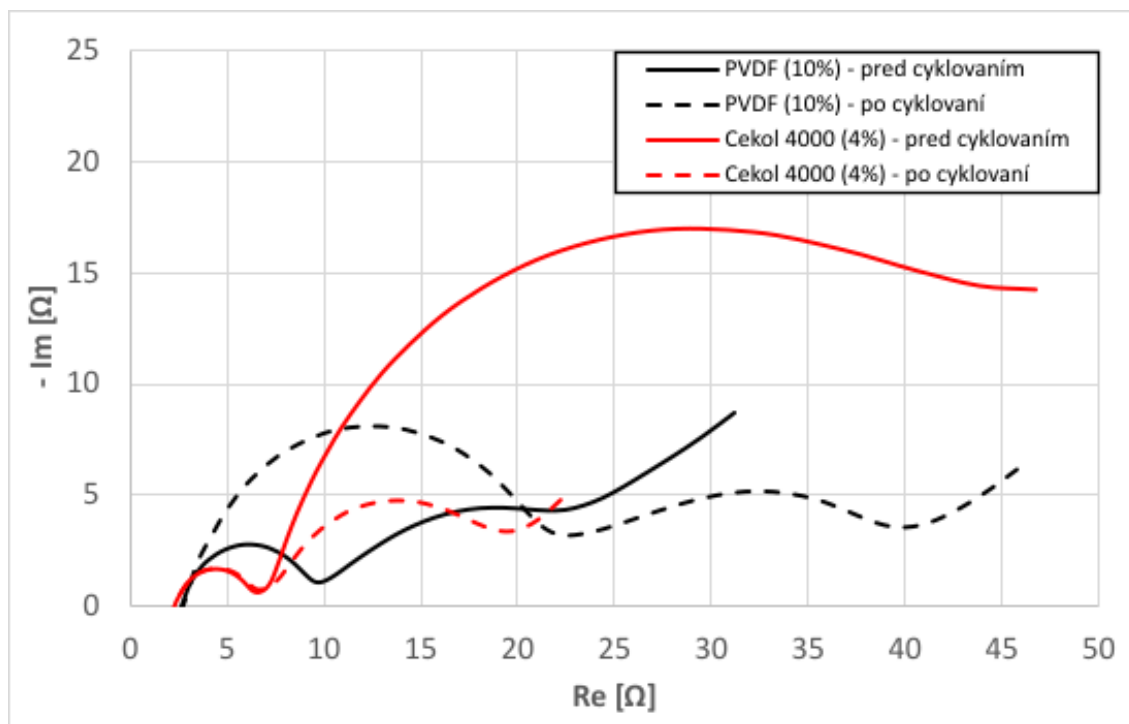
Obr. 2.23: Porovnanie vybijacích kapacít elektródy s obsahom 4% Cekol<sup>®</sup> 4000 a klasickej elektródy s obsahom 10% PVDF.

Zo samostatného porovnania vybíjacích kapacít a účinností článku s elektródou obsahujúcou 4% spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 s referenčným článkom obsahujúcim 10% spojiva PVDF (Obr.2.23) je možné vidieť že obe články dosahujú podobných kapacít a coulombických účinností, pričom článok s elektródou obsahujúcou 4% spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 je na tom o niečo lepšie z hľadiska dosiahnutých kapacít, ale hlavne lepšie reaguje na zvyšujúcu sa záťaž čo je zrejmé z menšieho poklesu kapacít pri zvýšení vybíjacieho prúdu. Vďaka menšiemu obsahu spojiva je navyše možné zvýšiť sulfur loading elektródy, čo sa v prípade meraného článku nijak neprejavilo na poklese účinností spojenému so zvýšeným shuttle efektom.

Z porovnania impedančných spektier oboch článkov nameraných na začiatku a na konci cyklovania metódou GCPL (pozn. vo vybitom stave) je možné si všimnúť (pozri Obr.2.24), že všetky impedančné spektrá sa skladajú z dvoch polkruhov (časových konštánt) v oblasti vysokých a stredných frekvencií nasledovaných šikmou čiarou v oblasti nízkych frekvencií indikujúcou difúziu. Namerané impedančné spektrá tak zodpovedajú impedančným spektrám vybitých Li–S článkov z odbornej literatúry. Porovnaním nameraných impedančných spektier je možné konštatovať, že:

- Celkový vnútorný odpor článku je o niečo menší v prípade článku s elektródou s obsahom spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000. V prípade oboch článkov nedochádza cyklovaním k nárastu celkového vnútorného odporu.
- Článok obsahujúci spojivo Cekol<sup>®</sup> 4000 v porovnaní s článkom obsahujúcim PVDF má pred cyklovaním menší prvý polkruh, ktorý býva spájaný s odporom prenosu náboja medzi sírou a zvodivejúcim uhlíkom, pričom tento polkruh sa po cyklovaní takmer nemení. Naopak v prípade článku s obsahom spojiva PVDF dochádza cyklovaním k nárastu prvého polkruhu (časovej konštanty v oblasti vysokých frekvencií), čo implikuje že dochádza počas cyklovania k zhoršeniu prenosu náboja spôsobenému stratou kontaktu medzi sírou a zvodivejúcim uhlíkom. Spojivo PVDF tak pravdepodobne nemá dostatočnú odolnosť voči objemovým zmenám spôsobeným cyklovaním Li–S článku.
- Článok s obsahom spojiva PVDF má v porovnaní s článkom obsahujúcim spojivo Cekol<sup>®</sup> 4000 v prípade impedančných spektier nameraných pred začiatkom cyklovania menší druhý polkruh (časovú konštantu v oblasti stredných frekvencií) spájaný s tvorbou pevnej polysulfidovej vrstvy  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  na povrchu katódy, pričom ten zostáva po konci cyklovania približne rovnaký. V prípade článku s obsahom spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 je tento polkruh pred začatím cyklovania značne väčší než v prípade druhého článku, avšak počas cyklovania dochádza k jeho zmenšeniu pod úroveň článku s obsahom PVDF. Počas cyklovania tak dochádza v prípade článku s obsahom spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 k zrýchleniu premeny pevných polysulfidov  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ . Túto skutočnosť je možné si všim-

núť aj z porovnania vybíjajúcich charakteristík (pozri Obr.2.23), kde je strmá poklesu vybíjacej krivky v Oblasti III. v prípade článku s obsahom spojiva Cekol® 4000 výrazne väčšia v poslednom cykle, zatiaľ čo v prípade vybíjacej krivky článku s obsahom spojiva PVDF zostáva pred a po cyklovaní takmer rovnaká.

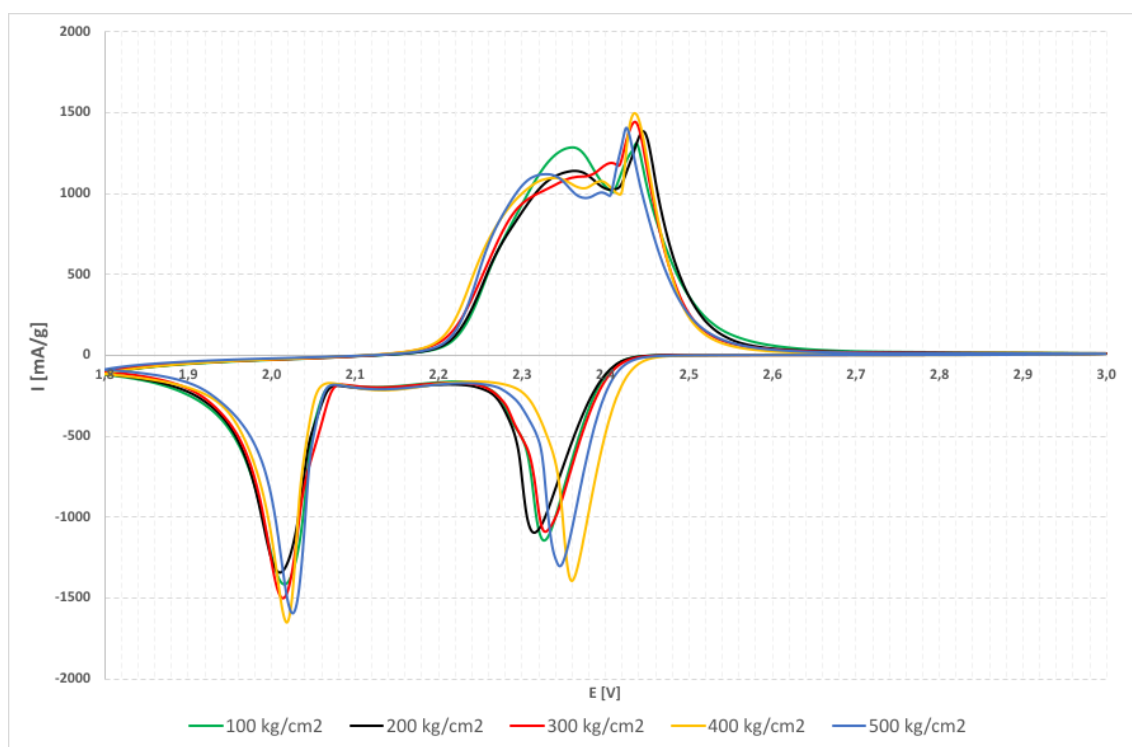


Obr. 2.24: Porovnanie impedančných spektier elektródy s obsahom 4% Cekol® 4000 a klasickej elektródy s obsahom 10% PVDF.

## 2.2.5 Domeranie lisovacích tlakov pre elektródy s obsahom karboxymetylcelulózy

Vzhľadom k tomu, že spojivo Cekol® 4000 vykazovalo v predchádzajúcich meraniach najlepšie vlastnosti a má vysoký potenciál nahradiť PVDF pri výrobe kladných elektród Li–S článkov, boli zopakované merania s lisovacím tlakom pre prípad, že by lisovací tlak mal na elektródy obsahujúce toto spojivo iný vplyv ako tomu bolo pri spojive PVDF (Pozri kapitolu 2.1).

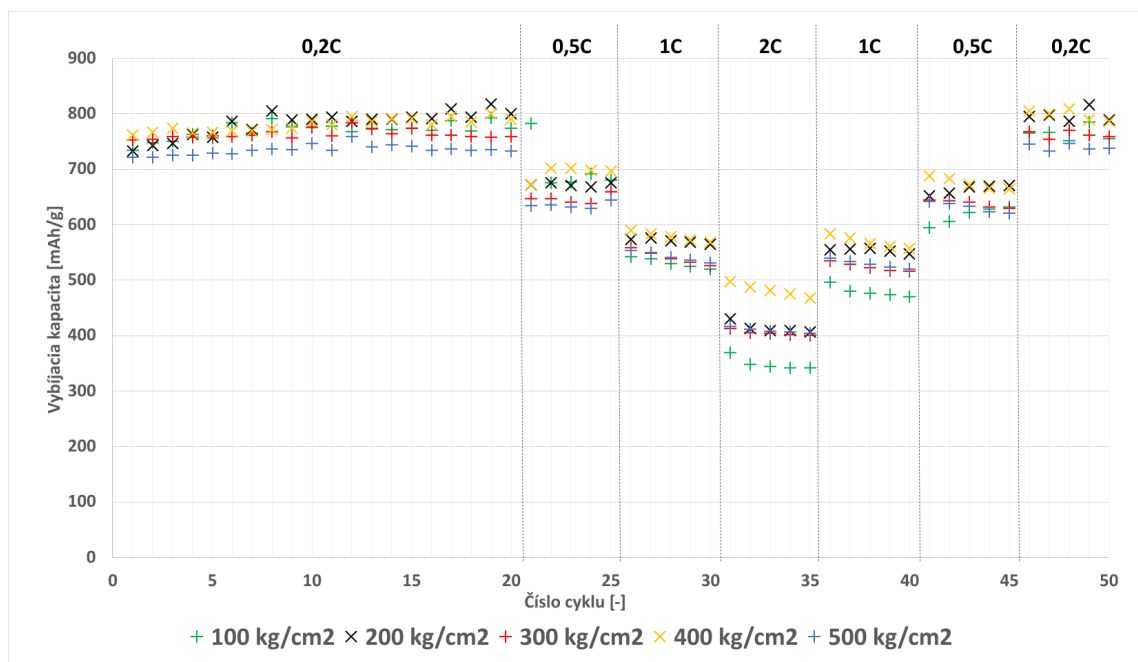
Z grafu porovnania cyklických voltamogramov (Obr.2.25) je možné konštatovať, že v prípade všetkých vzoriek lisovaných vybranými tlakmi sú cyklické voltamogramy veľmi podobné. Ako najlepšia sa javí z hľadiska cyklických voltamogramov elektróda lisovaná tlakom  $400 \text{ kg cm}^{-2}$ , tesne nasledovaná elektródou lisovanou tlakom  $500 \text{ kg cm}^{-2}$ . Avšak, jednotlivé malé rozdiely môžu byť spôsobené nekonzistentnosťou samotných elektród a nie použitým lisovacím tlakom a nieje preto možné s istotou konštatovať, ktorý lisovací tlak je z hľadiska cyklickej voltametrie najlepší.



Obr. 2.25: Porovnanie voltamogramov meraných vzoriek elektród obsahujúcich 4% spojiva Cekol® 4000 lisovaných rôznymi lisovacími tlakmi v rozmedzí  $100\text{--}500 \text{ kg cm}^{-2}$  (Sken  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Podobný záver je možné urobiť aj z porovnania vybíjajúcich kapacít meraných vzoriek elektród (Obr.2.26). Je možné si všimnúť, že všetky merané vzorky dosahujú

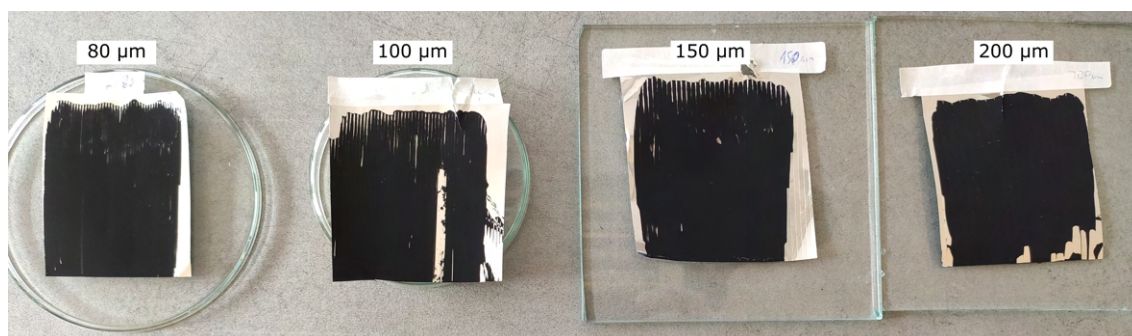
veľmi podobných kapacít, pričom najlepšie je na tom z hľadiska kapacity a odozvy na zmenu záťaže článok s elektródou lisovanou tlakom  $400 \text{ kg cm}^{-2}$  (čo odpovedá dátam z CV - Obr.2.25), nasledovaný článkom s elektródou lisovanou tlakom  $200 \text{ kg cm}^{-2}$ . Naopak, z hľadiska kapacít je na tom najhoršie článok s elektródou lisovanou tlakom  $500 \text{ kg cm}^{-2}$  a z hľadiska odozvy na zmenu záťaže článok s elektródou lisovanou tlakom  $100 \text{ kg cm}^{-2}$ . Opäť sú však zmeny medzi jednotlivými článkami veľmi malé na to aby bolo možné jasne konštatovať, že sú spôsobené práve použitým lisovacím tlakom. Podobne ako v prípade spojiva PVDF, je tak aj v prípade spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 vhodný lisovací tlak v rozmedzí  $200\text{-}400 \text{ kg cm}^{-2}$ .



Obr. 2.26: Porovnanie vybijacích kapacít meraných vzoriek elektród obsahujúcich 4% spojiva Cekol<sup>®</sup> 4000 lisovaných rôznymi lisovacími tlakmi v rozmedzí  $100\text{-}500 \text{ kg cm}^{-2}$ .

## 2.3 Vplyv hrúbky vrstvy elektródového materiálu na elektrochemické vlastnosti Li-S

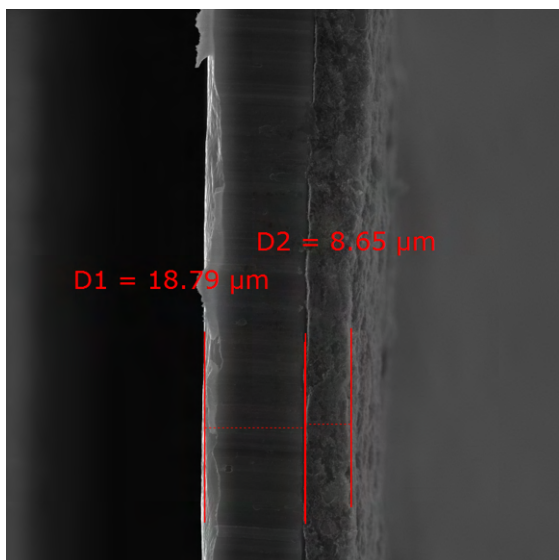
V prvej časti experimentov bola pripravená elektródová pasta obsahujúca 4% spojiva Cekol® 4000. K nanoseniu elektródovej pasty na hliníkovú fóliu boli použité koutovacie tyče (angl. coating rod, Meyer rod coating) o výške 80, 100, 150 a 200  $\mu\text{m}$  (pozri Obr.2.27). Hliníková fólia s príslušnou vrstvou elektródovej pasty bola vysušená pri 60°C po dobu 24 hodín. Z Obr.2.27 je možné si všimnúť, že pri použití koutovacích tyčí o nízkej vrstve (80 a 100  $\mu\text{m}$ ) dochádza po vysušení k presvitaniu hliníkovej fólie cez vrstvu nanoseného elektródového materiálu. Z pripravených vzoriek boli vyseknuté diskové elektródy o priemere 18 mm, ktoré boli zalisované tlakom 350  $\text{kg cm}^{-2}$  a následne analyzované pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom (pozri Obr.2.28). Z analýzy pod SEM je možné si všimnúť, že výsledná vrstva elektródového materiálu po vysušení a zalisovaní je v priemere len okolo 11,2% pôvodnej hrúbky pri nanášaní. Z Obr.2.28 je ďalej možné vidieť, že hrúbka hliníkoveho kolektora a ani samotnej vrstvy elektródového materiálu nieje vždy úplne rovnomerná.



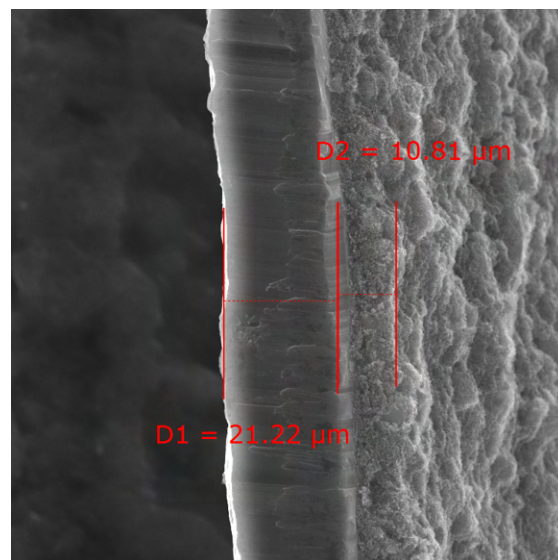
Obr. 2.27: Elektródy pripravené pomocou koutovacích tyčí o rôznej výške.

Vzhľadom k tomu, že elektrochemické analýzy ukázali že použitie koutovacích tyčí s nižšou vrstvou nánosu než 200  $\mu\text{m}$  (dostupné maximum) nemá žiadny pozitívny vplyv na elektrochemické vlastnosti výsledných Li-S článkov, boli pripravené ďalšie elektródy v rozmedzí 200-1000  $\mu\text{m}$  (pozri Obr.2.29) nanosením pomocou čepele (angl. blade coating, knife coating, doctor blading). Výsledky elektrochemických analýz sú dostupné v spoločnom porovnaní na konci kapitoly (Obr.2.32).

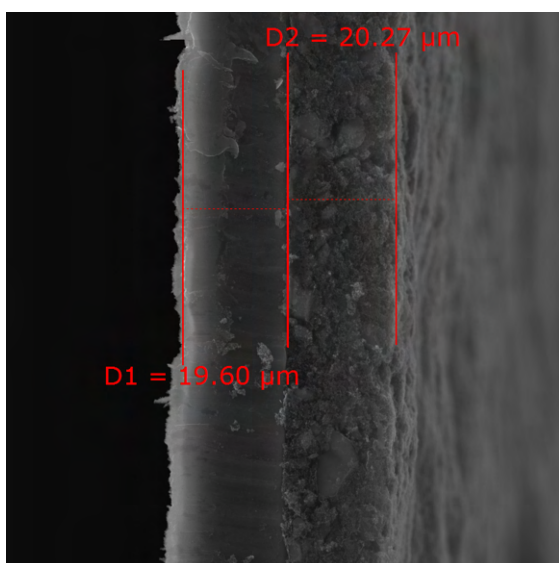




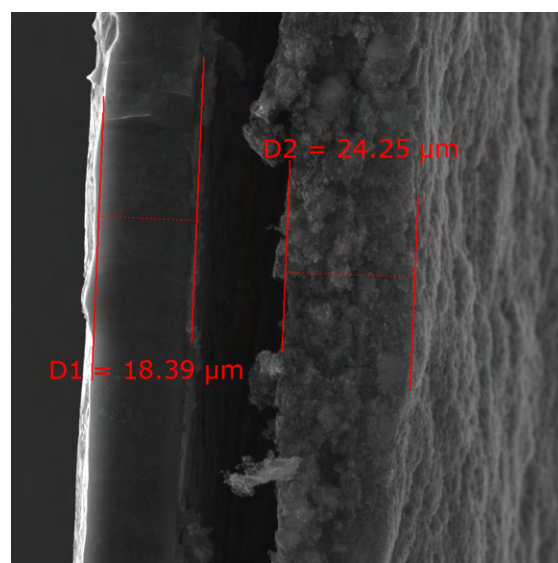
(a) 80 μm



(b) 100 μm

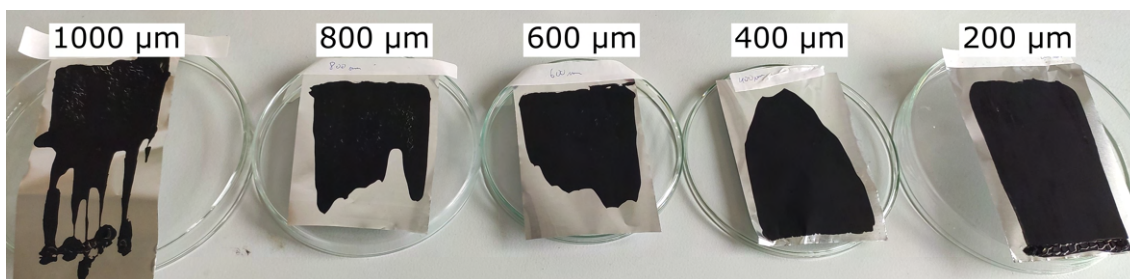


(c) 150 μm



(d) 200 μm

Obr. 2.28: Výška vrstvy elektród zalisovaných tlakom  $350 \text{ kg cm}^{-2}$  (FoV  $104 \mu\text{m}$ ).



Obr. 2.29: Elektródy pripravené metódou blade coatingu (200-1000  $\mu\text{m}$ ).

Z fotografie pripravených elektród s výškou vrstvy 200-1000  $\mu\text{m}$  (Obr.2.29) je možné vidieť že pri vyšších vrstvách nánosu (600  $\mu\text{m}$  a viac) dochádza po zaschnutí k popraskaniu elektródového materiálu a je tak veľmi zložitá získať elektródu vhodnú k meraniu. V snahe zabrániť praskaniu elektródového materiálu pri vyšších vrstvách nánosu bolo vyrobených niekoľko ďalších vzoriek, pričom došlo k zmene v metóde prípravy. V prvej fáze zmien metódy prípravy bolo snahou optimalizovať viskozitu pasty a sušiaci proces. Zvýšením viskozity elektródovej pasty a spomalením sušiaceho procesu (nižšia teplota, dlhší čas) došlo k miernemu zlepšeniu kvality výsledných elektród (pozri Obr.2.30a), avšak pri vysekávaní dochádzalo aj naďalej k rozpadu elektródového materiálu (pozri Obr.2.30b) a pri následnom zalisovaní došlo k takmer úplnému oddeleniu elektródového materiálu od hliníkovej fólie (pozri Obr.2.31).



(a) Výška vrstvy 1000  $\mu\text{m}$  - pred vyseknutím (b) Výška vrstvy 1000  $\mu\text{m}$  - po vyseknutí

Obr. 2.30: Porovnanie elektródy s výškou vrstvy 1000  $\mu\text{m}$  pred a po vyseknutí elektród.



Obr. 2.31: Fotografia elektródy s výškou vrstvy 1000  $\mu\text{m}$  po zalisovaní v hydraulickom lise.

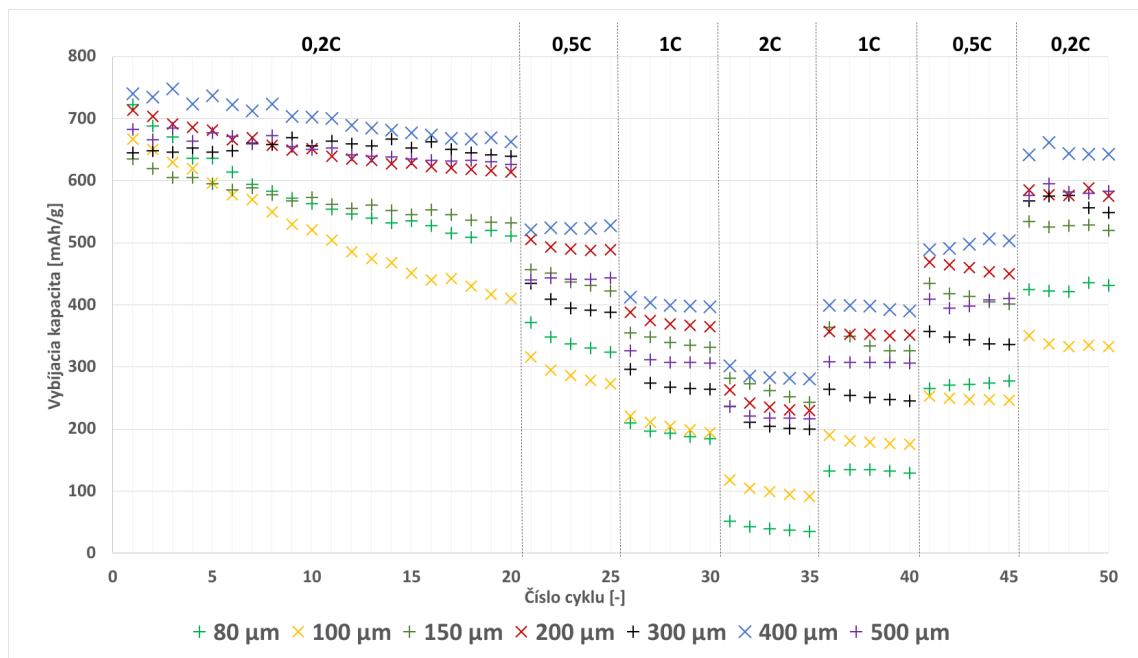
V druhej fáze experimentov bolo snahou postupne navyšovať výšku elektródového materiálu inkrementovaním výšky nánosu (s krokom 200  $\mu\text{m}$ ). Ako prvé bola pomocou čepele nanosená 200  $\mu\text{m}$  vrstva elektródového materiálu. Po vysušení prvej vrstvy bola zdvihnutá výška čepele na 400  $\mu\text{m}$  a bola nanosená druhá vrstva elektródového materiálu. Bohužiaľ, pri nanášaní druhej vrstvy elektródového materiálu dochádza k rozpusteniu spojiva prvej vrstvy a premiešaniu kusov vyschnutého materiálu s novým nánosom a po nasledovnom zaschnutí vrstiev dochádza opätovne k rozpadu výsledného elektródového materiálu.

Vzhľadom k tomu, že žiadna zo zmien metódy prípravy kladných elektród pre Li-S články nevedla v prípade hrubších elektród k výrobe elektród vhodných k meraniam (za dostupných podmienok) bola stanovená maximálna výška nánosu na 500  $\mu\text{m}$ . Pomocou čepele tak boli pripravené nové sady elektród s výškou nánosu 200-500  $\mu\text{m}$ .

Vybrané elektródy s rôznou výškou elektródového materiálu v rozmedzí 80-500  $\mu\text{m}$  boli podrobené elektrochemickým analýzám. Z grafu porovnania vybíjajúcich kapacít meraných článkov (Obr.2.32) je možné si všimnúť, že v počiatočných cykloch GCPL je gravimetrická vybíjacia kapacita v prípade všetkých meraných článkov v okolí 680  $\text{mA h g}^{-1}$  ( $\pm 50 \text{ mA h g}^{-1}$ ), avšak v prípade článkov s elektródami s výškou 80, 100 a 150  $\mu\text{m}$  dochádza v nasledujúcich cykloch k značnému poklesu kapacít v

porovnaní s článkami s elektródami s výškou vrstvy 200  $\mu\text{m}$  a viac.

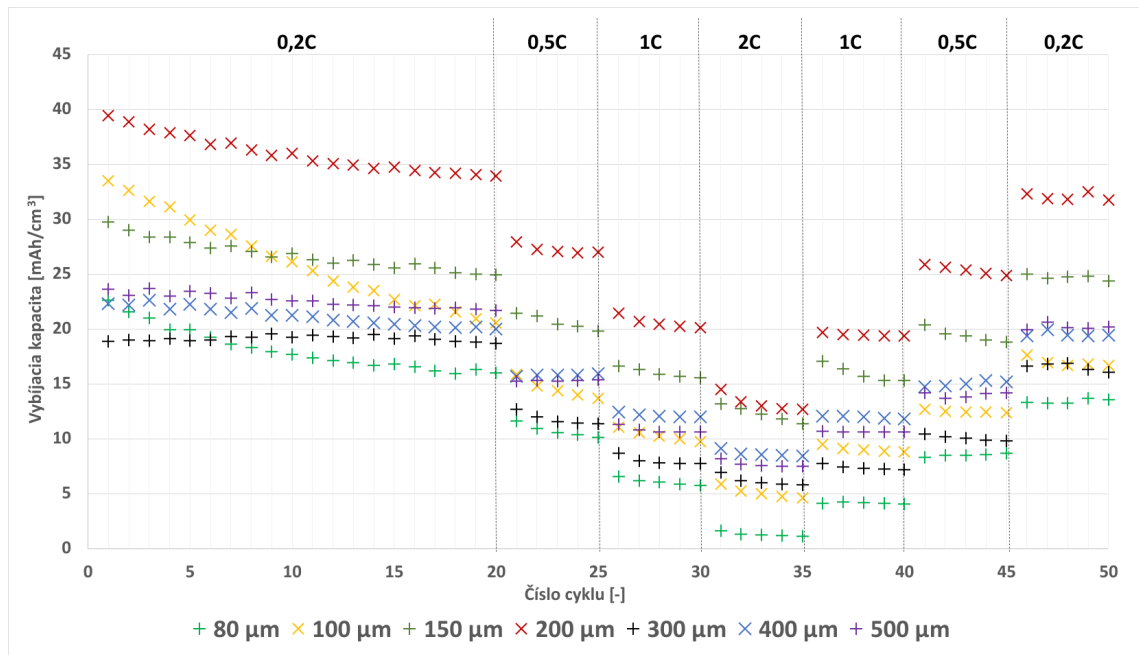
V prípade elektród s výškou vrstvy 200-500  $\mu\text{m}$  sú výsledky meraní GCPL z hľadiska gravimetrických vybíjajúcich kapacít veľmi podobné a je preto nemožné s istotou tvrdiť, že mierne rozdiely sú spôsobené výškou vrstvy elektródového materiálu a nie nedokonalosťou procesu výroby. Rozdiely vo výsledkoch meraní GCPL sú v prípade týchto elektród patrne najmä v odozve na zmenu záťaže. Z pohľadu nameraných vybíjajúcich gravimetrických kapacít sa tak javí ako najlepšia elektróda s výškou vrstvy 400  $\mu\text{m}$ , ktorá dosahuje najvyšších gravimetrických kapacít a pritom reaguje dobre aj na zmenu záťaže nasledovaná elektródou s výškou vrstvy 200  $\mu\text{m}$  v prípade ktorej článok dosahuje o niečo menších kapacít ale lepšie reaguje na zmenu záťaže. V prípade článku s elektródou s výškou vrstvy 200  $\mu\text{m}$  dochádza k najmenšiemu poklesu kapacít pri zmene záťaže z 0,2C na 0,5C a z 0,5C na 1C, avšak k najväčšiemu poklesu pri zmene z 1C na 2C. V porovnaní s meraniami ostatných článkov s elektródami s vyššou vrstvou materiálu však nieje patrná žiadna korelácia.



Obr. 2.32: Porovnanie vybíjajúcich kapacít meraných vzoriek s rôznou výškou vrstvy elektródového materiálu.

Ak však porovnáme merania GCPL z hľadiska volumetrických vybíjajúcich kapacít (vzťahnuté na teoretickú výšku vrstvy pri nanášaní) je možné vidieť výraznejšie rozdiely medzi meraniami (pozri Obr.2.33). Z hľadiska volumetrických vybíjajúcich kapacít dosahuje najlepších výsledkov článok s elektródou s výškou vrstvy 200  $\mu\text{m}$ . V prípade tohto článku dosahujú volumetrické vybíjacie kapacity v priemere približne 1,5 krát vyšších hodnôt než v prípade článkov s elektródami s vyššou výškou vrstvy.

Z pohľadu volumetrických kapacít sú v porovnaní s článkami s vyššou výškou vrstvy na tom lepšie aj články s elektródami s výškou vrstvy 100 a 150  $\mu\text{m}$ .



Obr. 2.33: Porovnanie volumetrických vybijacích kapacít meraných vzoriek s rôznou výškou vrstvy elektródového materiálu.

Je zrejmé, že výsledná výška elektródového materiálu je okrem lisovacieho tlaku a výšky nanosenia závislá aj na viskozite elektródovej pasty a vzhľadom k nerovnomernosti nanesej vrstvy aj na konkrétnom mieste analýzy. Vo výsledku je tak výsledná výška elektródového materiálu rovná v priemere približne 11% výšky pri nanášaní elektródového materiálu. Z vykonaných experimentov je očividné, že výška vrstvy elektródového materiálu má značný vplyv na výsledné elektrochemické vlastnosti Li-S článku. Optimálna výška vrstvy elektródového materiálu pri nanášaní je v okolí 200  $\mu\text{m}$ , pričom nižšie vrstvy negatívne vplývajú na gravimetrickú kapacitu výsledných článkov, zatiaľ čo vyššie vrstvy negatívne vplývajú na volumetrickú kapacitu. Príliš nízke alebo príliš vysoké výšky vrstvy navyše vedú k výrobe elektród nevhodných k meraniu.

## 2.4 Vplyv pomeru zvodivejúceho a aktívneho materiálu (C/S ratio) na elektrochemické vlastnosti kladných elektród Li-S článkov

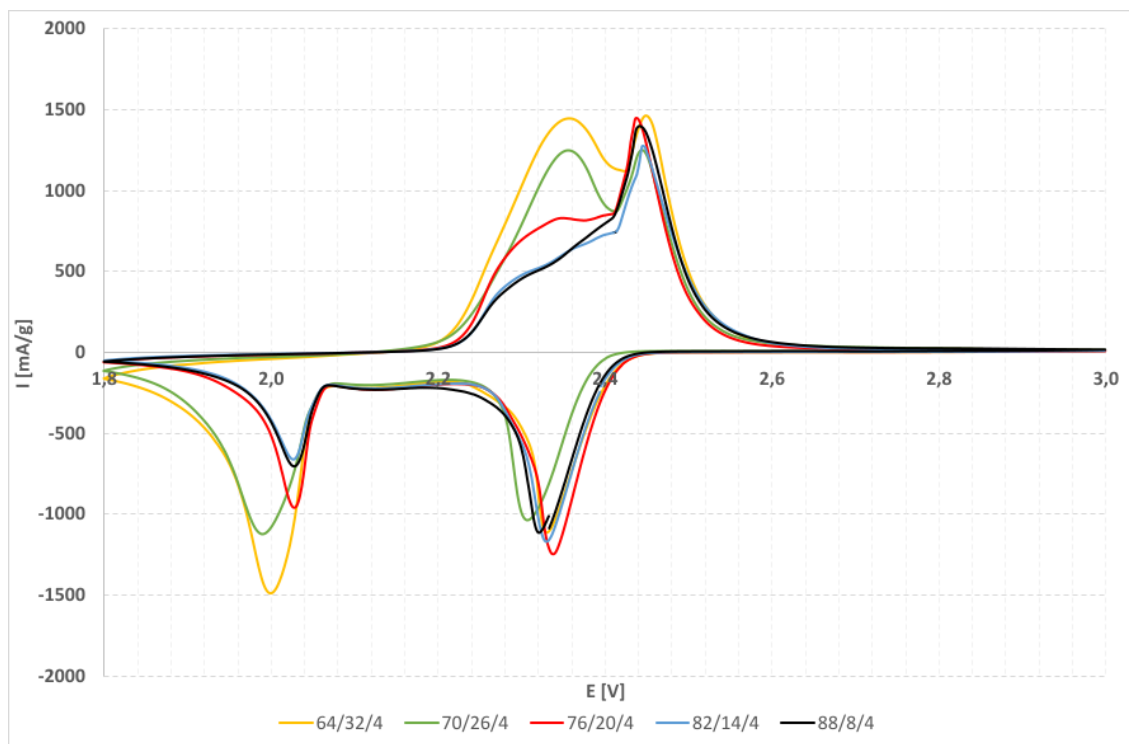
V prvej fáze experimentov bolo snahou zvyšovať pomer aktívneho materiálu v elektródach obsahujúcich 10% spojiva PVDF. Nanešťastie zvýšenie obsahu aktívneho materiálu nad 70% viedlo napriek mnohým snahám k výrobe elektród nevhodných k analýze. Vzhľadom na výsledky z predchádzajúcej kapitoly (Kapitola 2.2) bolo rozhodnuté, že táto časť experimentu sa sústreďí na elektródy obsahujúce 4% spojiva Cekol® 4000. Menšie množstvo spojiva dovoľuje využiť väčšie množstvo objemu elektródového materiálu pre aktívny a zvodivejúci materiál.

Jednotlivé sady elektród boli pripravené optimalizovanou metódou prípravy pre spojivo Cekol® 4000 (Pozri kapitolu 2.2). Bolo pripravených niekoľko sád elektród s postupne znižujúcim sa pomerom C/S (pozri Tab.2.2).

Tab. 2.2: Parametre meraných Li-S článkov.

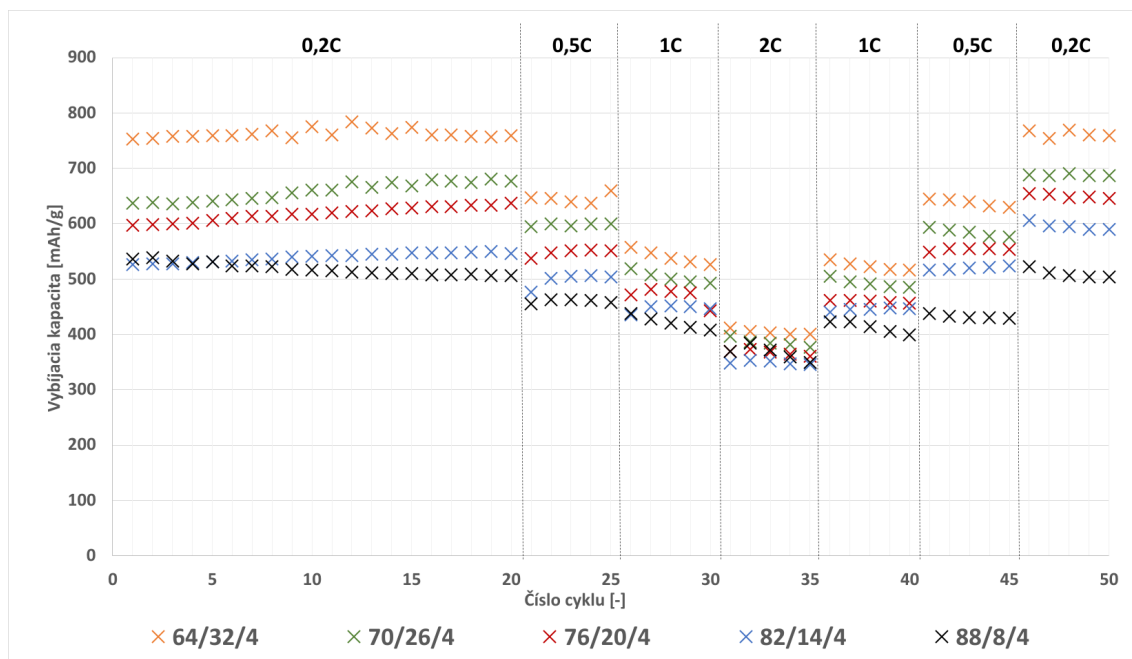
Obsah materiálu S-C-Cekol 4000 (% hm.)	Pomer C/S
64-32-4	0,50
70-26-4	0,37
76-20-4	0,26
82-14-4	0,17
88-8-4	0,09

Z porovnania cyklických voltamogramov (Obr.2.34) je možné si všimnúť že s postupným znižovaním pomeru C/S dochádza k zhoršeniu kinetiky elektrochemických reakcií a to najmä v prípade polysulfidov nižšieho rádu, čo sa v cyklických voltamogramoch prejavuje postupným poklesom druhého katodického a prvého anodického píku a začínajú pripomínať voltamogram článku s elektródou obsahujúcou spojivo Xantural (pozri Obr.2.20).



Obr. 2.34: Porovnanie voltamogramov meraných Li–S článkov s elektródami obsahujúcimi rôzny pomer materiálov (Sken  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Z grafu porovnania vybíjajúcich kapacít meraných vzoriek (Obr.2.35) je možné si všimnúť, že priebeh všetkých meraní GCPL je podobný a zvyšovaním pomeru aktívneho materiálu dochádza hlavne k znižovaniu vybíjajúcich kapacít. Výnimkou sú pomery 82/14/4 a 88/8/4, kedy v prvých troch cykloch GCPL dosahuje vyšších vybíjajúcich kapacít článok s elektródou obsahujúcou vyšší pomer aktívneho materiálu, avšak v nasledujúcich cykloch dochádza v prípade vzorky 88/8/4 k poklesu kapacít pod hodnoty kapacít vzorky s nižším pomerom 82/14/4 (pravdepodobne vplyvom manuálnej výroby). Ak však porovnáme odozvu jednotlivých vzoriek na zmenu záťaže, je možné si všimnúť že so zvyšovaním sa záťaže dochádza k zmenšovaniu rozdielov v kapacitách jednotlivých meraných vzoriek a v prípade najvyššej záťaže (2C) je rozdiel minimálny (na úrovni rozdielov spôsobených nekonzistentnosťou pri výrobe). V prípade článku s elektródou s najnižším obsahom síry (64/32/4,  $C/S=0,50$ ) dochádza zmenou záťaže z 0,2C na 2C k poklesu kapacity v priemere približne o 47%. So zvyšujúcim sa obsahom síry dochádza k zmenšovaniu tohto poklesu (pozri Tab.2.3) a v prípade článku s elektródou s najvyšším obsahom síry (88/8/4,  $C/S=0,09$ ) dochádza k poklesu len o 29%. Z meraní GCPL tak vyplýva že zvyšujúci sa obsah síry v elektróde pozitívne vplyva na schopnosť Li–S článku zvládať zvýšené záťaže, resp. jeho výkonnosť (angl. rate capability).



Obr. 2.35: Porovnanie vybijacích kapacít článkov s elektródami obsahujúcimi rôzny pomer materiálov.

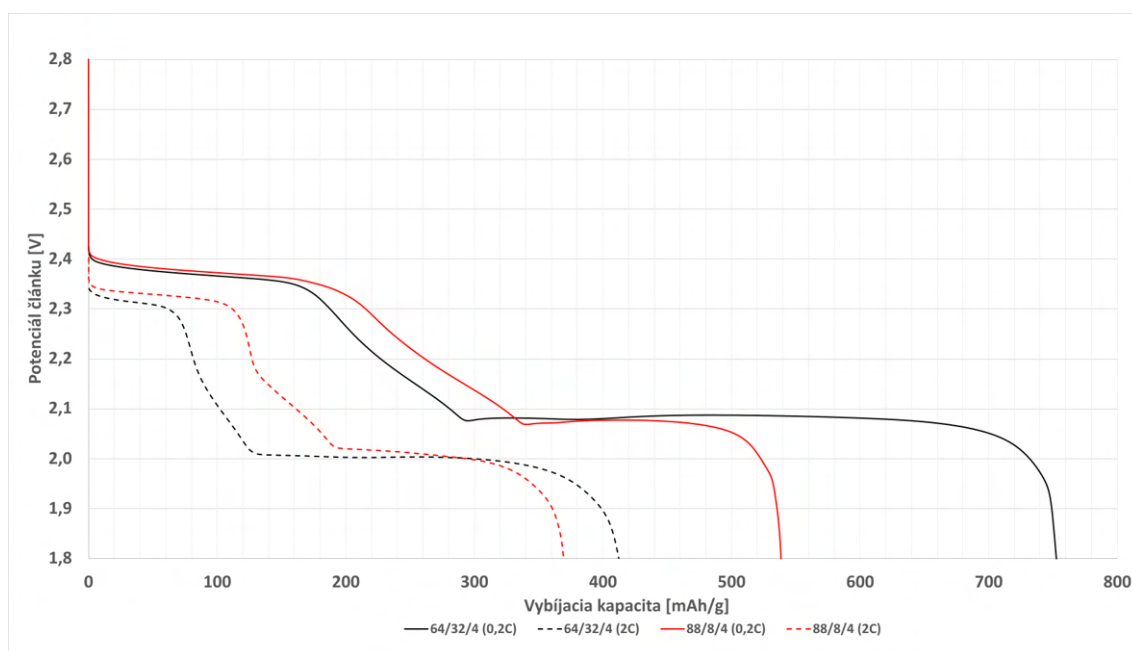
Tab. 2.3: Priemerné kapacity pri záťaži 0,2C a 2C a percentuálny pokles medzi nimi.

Pomer materiálov (S/C/Cekol 4000)	64/32/4	70/26/4	76/20/4	82/14/4	88/8/4
Priemerná kapacita pri 0,2C [mA h g <sup>-1</sup> ]	762,69	658,96	618,26	539,63	518,54
Priemerná kapacita pri 2C [mA h g <sup>-1</sup> ]	404,53	385,55	367,33	349,39	366,95
Percentuálny pokles [%]	46,96	41,49	40,59	35,25	29,23

Z porovnania vybijacích charakteristík pri najnižšej záťaži (pri 0,2C) s vybijacími charakteristikami pri najvyššej záťaži (pri 2C) pre články s elektródami s najväčším a najmenším skúmaným pomerom C/S (Obr.2.36) je možné vidieť, prečo dochádza pri zvyšovaní záťaže k znižovaniu rozdielu medzi vybijacími kapacitami. V prípade elektródy s najvyšším množstvom síry (88/8/4, C/S=0,09) je za väčšinu kapacity pri nízkej záťaži zodpovedná Oblasť I., čo znamená že väčšina kapacity je spôsobená premenou ortorombickej síry cez fázu rozpustných polysulfidov vyššieho rádu na Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (približne 340 mA h g<sup>-1</sup> z celkových 539 mA h g<sup>-1</sup>). Naopak, v prípade článku s najnižším skúmaným množstvom síry (64/32/4, C/S=0,50) je pri nízkej záťaži za väčšinu kapacity zodpovedná Oblasť II. zodpovedajúca premene tekutých

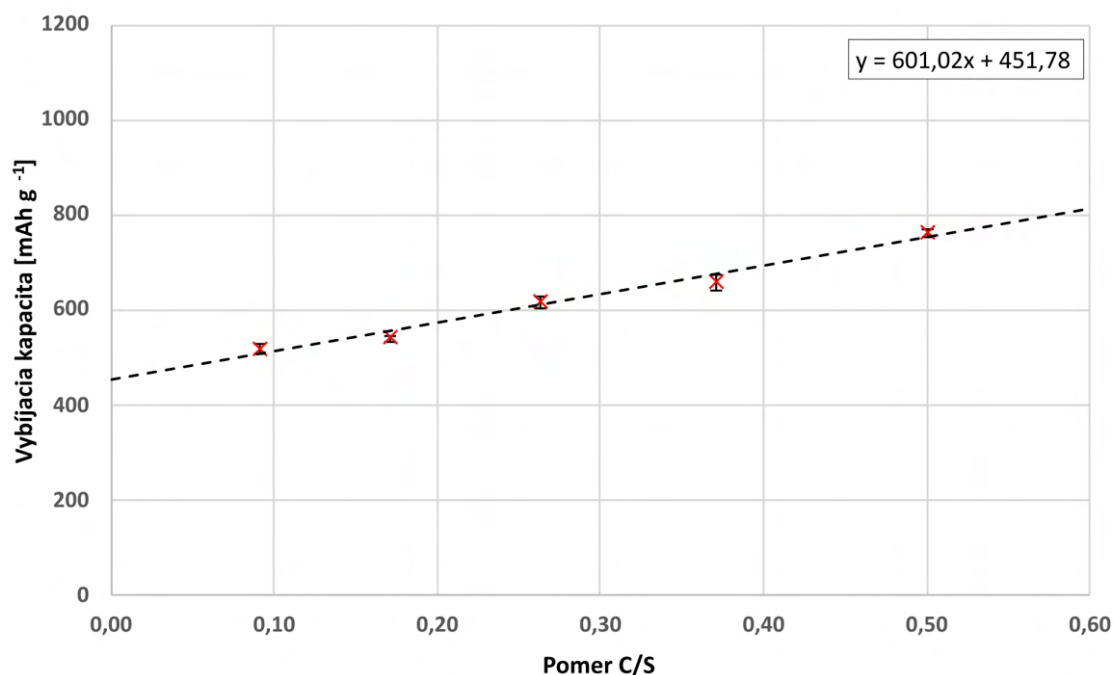


polysulfidov  $\text{Li}_2\text{S}_4$  na tuhé polysulfidy  $\text{Li}_2\text{S}_2$  (približne  $405 \text{ mA h g}^{-1}$  z celkových  $753 \text{ mA h g}^{-1}$ ). Pri zvýšení záťaže na 2C dochádza v oboch prípadoch vo vybíjaciach charakteristikách k typickému poklesu potenciálu vplyvom zvýšenia odporu voči prenosu náboja, pričom v prípade článku s elektródou 88/8/4 je pokles kapacity spôsobený najmä zmenšením Oblasti I., pričom Oblať II. a III. zostáva z hľadiska kapacity takmer rovnaká ( $199 \text{ mA h g}^{-1}$  pri 0,2C a  $174 \text{ mA h g}^{-1}$  pri 2C). V prípade článku s elektródou 64/32/4 dochádza zvýšením záťaže k výraznému poklesu kapacity a to najmä v Oblasti I. a II. ( $707 \text{ mA h g}^{-1}$  pri 0,2C a  $200 \text{ mA h g}^{-1}$  pri 2C). Z porovnania vybíjaciach charakteristík je zrejmé, že vyšší obsah síry v elektródovom materiály pozitívne vplyva na kinetiku vyšších polysulfidov.



Obr. 2.36: Porovnanie vybíjaciach charakteristík pri záťaži 0,2C a 2C pre články s elektródami s najvyšším a najnižším pomerom C/S.

Z grafického zobrazenia závislosti vybíjaciach kapacít (pri 0,2C) na pomere C/S (Obr.2.37) je možné si všimnúť, že s narastajúcim pomerom C/S narastá vybíjacia kapacita takmer lineárne, čo sa rovnakým spôsobom prejavuje aj na využiteľnosti aktívneho materiálu. Z tejto závislosti je zrejmé, že so zvyšujúcim sa pomerom C/S sa zlepšuje využiteľnosť síry, ktorá však ani v prípade najväčšieho skúmaného pomeru nedosahuje ani 50%.



Obr. 2.37: Závislosť vybijacej kapacity (priemer pri 0,2C) na pomere C/S.

Z nameraných vybijacích charakteristík vyplýva že vyšší obsah síry v elektródovom materiály (resp. nižší pomer C/S) nemá takmer žiadny vplyv na aktivitu v oblasti vyšších polysulfidov. Na druhú stranu však dochádza vplyvom znižovania obsahu uhlíka k zhoršeniu kinetiky polysulfidov nižšieho rádu. Vybíjacie charakteristiky článkov obsahujúcich elektródy s nižším pomerom C/S sú tak podobné vybijacím charakteristikám článkov obsahujúcich elektródy so spojivom Xantural (pozri Obr.2.21), čo implikuje že typ použitého spojiva môže mať vplyv na konečnú závislosť elektrochemických vlastností kladných elektród Li–S článkov na pomere C/S. Síra, uhlík a spojivo sú základnými materiálmi kladnej elektródy klasického Li–S článku a je tak logické, že sa môžu navzájom ovplyvňovať.

Z nameraných výsledkov je zrejmé, prečo sa vo väčšine odborných publikácií používa pomer C/S=0,50 (a viac). Pri vyšších pomeroch dochádza k vyššej využiteľnosti síry a zvyšuje sa výsledná merná kapacita a to hlavne zlepšením premeny tekutých polysulfidov Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub> na tuhé polysulfidy Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>S (zväčšením v Oblasti II.).

### 3 Záver

Cielom dizertačnej práce bolo optimalizovať metódu prípravy kladných elektród pre články lítium-síra (Li-S) pomocou optimalizácie jednotlivých technických krokov procesu výroby a optimalizácie použitého spojiva k výrobe elektród. Práca bola rozdelená do dielčích častí rozdelených do teoretickej a praktickej časti.

Snahou teoretickej časti práce bolo oboznámiť čitateľa s terminológiou a problematikou batérií so zameraním na lítium-iónové a hlavne lítium-sírové akumulátory. Väčšina teoretickej časti práce je tak venovaná technológii Li-S batérií, princípu ich funkcie, ich nedostatkom, kritickým parametrom pre ich komercializáciu a zhrnutiu výskumov prebiehajúcich v tejto oblasti.

V prvom kroku experimentálnej časti práce bol skúmaný vplyv lisovacieho tlaku použitého pri výrobe kladných elektród na elektrochemické vlastnosti výsledných Li-S článkov. V rámci tejto časti práce bol typický proces kalendrovania elektród substituovaný lisovaním pomocou hydraulického lisu s dostupným rozsahom lisovacieho tlaku 0-1624 kg cm<sup>-2</sup>. Na základe prvotných meraní elektród lisovaných v celom dostupnom rozsahu lisovacích tlakov (0, 406, 812, 1218 a 1624 kg cm<sup>-2</sup>) bolo zistené, že použitie príliš nízkeho (resp. žiadneho) ale aj príliš vysokého lisovacieho tlaku výrazne zhoršuje elektrochemické vlastnosti výsledných Li-S článkov. Navyše bolo zistené, že vplyvom lisovania vyššími lisovacími tlakmi dochádza k delaminácii elektródového materiálu od hliníkovej fólie (zberaču prúdu). Rozsah lisovacích tlakov použitých v ďalších meraniach bol preto upravený na 100-500 kg cm<sup>-2</sup>. Na základe troch ďalších meraní bol stanovený optimálny lisovací tlak na 300 kg cm<sup>-2</sup>, pričom použitím vyššieho lisovacieho tlaku (do 400 kg cm<sup>-2</sup>) je možné zlepšiť stabilitu a cyklovateľnosť elektródy na úkor kapacity a naopak znížením lisovacieho tlaku (do 200 kg cm<sup>-2</sup>) je zase možné zvýšiť kapacitu elektródy na úkor stability a cyklovateľnosti.

V ďalšej kapitole experimentálnej časti práce bol analyzovaný vplyv spojiva použitého pri výrobe kladných elektród na elektrochemické vlastnosti výsledných Li-S článkov. K výrobe elektród boli použité organické vodou rozpustné spojivá poskytuté firmou CP Kelco: Xantural<sup>®</sup> 75 a 180, Cekol<sup>®</sup> 4000 a 30000A, a 5 typov testovacieho karagénanového spojiva s označením Sulfat (s rôznym obsahom sulfátových skupín).

Na základe experimentov bolo zistené, že v prípade spojiva Xantural<sup>®</sup> je veľmi obtiažne vyrobiť kvalitné elektródy vhodné k meraniu, pričom merania nevykazujú žiadny pozitívny vplyv tohto spojiva na výsledné elektrochemické vlastnosti Li-S článku.

V prípade karagénanovho spojiva Sulfat bolo zistené, že karagénan je potenciálne vhodným spojivom pre batérie Li-S. Z meraných typov karagénanových

spojív vykazovali najlepšie výsledky spojivá typu Iota s obsahom sulfátových skupín okolo 30% (Sulfat 29,42% a Sulfat 30,4%). Tento typ karagénanu tvorí mäkký elastický gél vhodný k výrobe elektród, avšak z analýz pod SEM a z meraní vyplýva že jeho značná lepivosť vedie k výrobe menej poréznych elektród, čo sa prejaví na nižšej kapacite výsledných Li–S článkov. S ohľadom na výsledky meraní je možné konštatovať, že v porovnaní s typickým spojivom PVDF vplýva Iota karagén pozitívne na životnosť Li–S článku a to pravdepodobne vďaka svojej lepivosti, ktorá zabráňuje rozpadu elektródy vplyvom objemových zmien počas cyklovania a obsahu sulfátových skupín, ktoré pomáhajú obmedzovať shuttle efekt. Bol otestovaný aj menší podiel tohto spojiva v elektróde, ale ukázalo sa, že nižšie množstvo neumožňuje vytvorenie kvalitných elektród vhodných k meraniu.

Posledným typom skúmaného spojiva bola karboxymetylcelulóza, v ktorej prípade prebehli prvotné experimenty s obsahom spojív Cekol® 4000 a 30000A na úrovni 10% (typický obsah pre spojivo PVDF). Takto veľký obsah spojiva však viedol v prípade oboch typov k elektródam s nízkou poréznosťou čo sa prejavilo nízkymi kapacitami výsledných článkov. Na základe experimentov bolo zistené, že v prípade karboxymetylcelulózy je najoptimálnejšie použitie 4% spojiva Cekol® 4000. Články s elektródami so 4% obsahom spojiva Cekol® 4000 vykazovali najlepšie elektrochemické vlastnosti zrovnateľné s referenčným článkom s elektródou s 10% obsahom spojiva PVDF. Z meraní tak vyplýva že karboxymetylcelulóza má potenciál nahradiť spojivo PVDF vo výrobe kladných elektród Li–S článkov, pričom využitie menšieho množstva spojiva pri výrobe elektród umožňuje použiť väčšie množstvo aktívneho materiálu a zvýšiť tak sulfur loading elektródy.

Na základe nameraných výsledkov, boli 4% spojiva Cekol® 4000 použité v ďalších krokoch experimentálnej časti namiesto 10% spojiva PVDF. Navyše, boli zopakované merania vplyvu lisovacieho tlaku na elektrochemické vlastnosti Li–S článkov pre prípad, že by lisovací tlak mal na elektródy obsahujúce spojivo Cekol® 4000 iný vplyv ako tomu bolo v prípade spojiva PVDF. Nové merania ukázali, že podobne ako v prípade spojiva PVDF, je optimálny lisovací tlak v rozmedzí 200–400 kg cm<sup>-2</sup>.

V treťom kroku experimentov bol skúmaný vplyv hrúbky vrstvy elektródového materiálu kladnej elektródy na elektrochemické vlastnosti Li–S článkov. Elektródový materiál bol nanášaný na hliníkový zberač prúdu pomocou dvoch dostupných metód nanášania: pomocou koutovacej tyče (coating bar) s maximálnou dostupnou výškou nánosu 200 µm a pomocou čepele (blade coating) pre vrstvy s väčšou výškou nánosu. V rámci experimentov s nanášaním pomocou čepele, bola najvyššia nanesená výška elektródového materiálu 1000 µm, pričom bolo zistené že v prípade vyšších vrstiev nánosu (viac než 500 µm) dochádza po zaschnutí k rozpadu elektródového materiálu a je tak komplikované vyrobiť elektródy vhodné k meraniu. V tejto časti práce tak boli skúmané elektrochemické vlastnosti článkov s elektródami

s výškou vrstvy v rozsahu 80-500  $\mu\text{m}$ . Na základe meraní bola stanovená optimálna výška nánosu na 200  $\mu\text{m}$ , pričom použitie nižšej výšky znižuje výslednú gravimetrickú kapacitu, zatiaľ čo vyššia výška negatívne vplyva na volumetrickú kapacitu výsledných článkov.

V poslednom kroku experimentálnej časti bol analyzovaný vplyv pomeru zvodivého a aktívneho materiálu (pomer C/S) kladných elektród na výsledné elektrochemické vlastnosti Li-S článkov. Vzhľadom k tomu, že vo väčšine vedeckých publikácií sa používa pomer C/S=0,50 a vyšší, ktorý však nie je vhodný pre prípad komerčnej aplikácie Li-S batérií, boli v tomto kroku zvolené nižšie pomery s ohľadom na praktickú využiteľnosť (C/S={0,09;0,17;0,26;0,37;0,50}). Z výsledkov meraní je zrejmé, že znižovanie pomeru C/S (resp. zvyšovaním obsahu síry) má pozitívny vplyv na schopnosť Li-S článku zvládať zvýšené záťaže (angl. rate capability). Z nameraných dát bolo zistené, že znižovanie pomeru C/S nemá žiadny negatívny vplyv na aktivitu polysulfidov vyššieho rádu (Oblasť I.), avšak dochádza k výraznému znižovaniu kapacity v oblasti premeny tekutých polysulfidov  $\text{Li}_2\text{S}_4$  na tuhé polysulfidy nižšieho rádu  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  (Oblasť II.). Z nameraných výsledkov je zrejmé, prečo sa vo väčšine odborných publikácií používa pomer C/S=0,50 (a vyšší), ktorý však nie je najlepší pre prípad komerčnej aplikácie a konkurencieschopnosti Li-S batérií. Namerané výsledky navyše naznačujú, že môže dochádzať k určitej korelácii medzi vhodným pomerom C/S a typom použitého spojiva.

S ohľadom na namerané výsledky, je možné konštatovať, že v prípade klasických kladných elektród Li-S článkov je v rámci optimálneho procesu výroby vhodné pripraviť elektródovú pastu v zložení 64% síra, 32% uhlík a 4% spojiva Cekol® 4000. Pre dosiahnutie vyváženej gravimetrickej a volumetrickej kapacity je následne optimálne naniest pripravenú elektródovú pastu na hliníkový zberač prúdu vo výške 200  $\mu\text{m}$  a po jej uschnutí zalisovať výslednú elektródu lisovacím tlakom 300  $\text{kg cm}^{-2}$ .

Takto optimalizovaná metóda prípravy tvorí dobrý základ pre nadchádzajúci výskum v oblasti Li-S batérií na Ústave elektrotechnologie Vysokého Učení Technického v Brně (UETE FEKT). Na základe doposiaľ zistených skutočností, by bolo v nasledujúcich experimentoch vhodné zamerať sa na binárne kombinácie rôznych spojív, tak aby sa eliminovali ich dielče negatívne vlastnosti. Ďalej by bolo vhodné bližšie analyzovať a popísať prečo dochádza pri vyššom obsahu síry v elektróde (nižší pomer C/S) k poklesu kapacity najmä v oblasti nižšieho plata (Oblasť II.), keďže táto skutočnosť nebola doposiaľ v známych publikáciách podrobne popísaná. Následne by bolo vhodné zvážiť použitie iných uhlíkových materiálov než v práci používaného Super P. Iné uhlíkové materiály môžu mať potenciálne lepšie vlastnosti a v kombinácii s optimálnym spojivom (Cekol) by tak mohlo dôjsť k zvýšeniu obsahu síry v elektróde.

# Literatúra

1. DANUTA, Herbert; JULIUSZ, Ulam. *Electric dry cells and storage batteries*. 1962. Č. US3043896A. Dostupné tiež z: <https://patents.google.com/patent/US3043896A>.
2. RAUH, R. D.; ABRAHAM, K. M.; PEARSON, G. F.; SURPRENANT, J. K.; BRUMMER, S. B. A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 1979, roč. 126, č. 4, s. 523–527. Dostupné z DOI: 10.1149/1.2129079.
3. JI, Xiulei; LEE, Kyu Tae; NAZAR, Linda F. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nature Materials*. 2009, roč. 8, č. 6, s. 500–506. Dostupné z DOI: 10.1038/nmat2460.
4. REDDY, Thomas B. *Linden's handbook of batteries*. Zv. 4. Mcgraw-hill New York, 2011.
5. CABEZA, L.F. *Encyclopedia of Energy Storage*. Elsevier Science, 2022. ISBN 9780128197233. Dostupné tiež z: <https://books.google.pt/books?id=hdaizgEACAAJ>.
6. YOO, Hyun Deog; MARKEVICH, Elena; SALITRA, Gregory; SHARON, Daniel; AURBACH, Doron. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today*. 2014, roč. 17, č. 3, s. 110–121. ISSN 1369-7021. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.02.014>.
7. FRONCZEK, David N.; BESSLER, Wolfgang G. Insight into lithium–sulfur batteries: Elementary kinetic modeling and impedance simulation. *Journal of Power Sources*. 2013, roč. 244, s. 183–188. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.018.
8. *Allotropes of sulfur* [online]. Libretexts, 2021. [cit. 2022-08-28]. Dostupné z : [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Map:\\_Inorganic\\_Chemistry\\_\(Housecroft\)/16:\\_The\\_Group\\_16\\_Elements/16.04:\\_The\\_Elements/16.4C:\\_Sulfur\\_-\\_Allotropes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map:_Inorganic_Chemistry_(Housecroft)/16:_The_Group_16_Elements/16.04:_The_Elements/16.4C:_Sulfur_-_Allotropes). cit. 2022-08-28.
9. ZHANG, Liang; GUO, Jinghua. Understanding the Reaction Mechanism of Lithium-Sulfur Batteries by In Situ/Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2019, roč. 44, č. 7, s. 6217–6229. Dostupné z DOI: 10.1007/s13369-019-03808-8.
10. YAN, Jianhua; LIU, Xingbo; LI, Bingyun. Capacity Fade Analysis of Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Science*. 2016, roč. 3, č. 12, s. 1600101. Dostupné z DOI: 10.1002/advs.201600101.

11. LEE, Seungmin; SIM, Kiyeon; KWON, JunHwa; SEOK, Dain; EOM, Kwang-Sup. Unraveling the effect of disproportionation of lithium polysulfides on the electrochemical reaction and S utilization in lithium-sulfur battery. *Electrochimica Acta*. 2022, roč. 412, s. 140092. Dostupné z DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140092.
12. NOH, Hyungjun; SONG, Jongchan; PARK, Jung-Ki; KIM, Hee-Tak. A new insight on capacity fading of lithium-sulfur batteries: The effect of Li<sub>2</sub>S phase structure. *Journal of Power Sources*. 2015, roč. 293, s. 329–335. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.072.
13. RANA, Masud; LUO, Bin; KAISER, Mohammad Rejaul; GENTLE, Ian; KNIBBE, Ruth. The role of functional materials to produce high areal capacity lithium sulfur battery. *Journal of Energy Chemistry*. 2020, roč. 42, s. 195–209. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jechem.2019.06.015.
14. BHARGAV, Amruth; HE, Jiarui; GUPTA, Abhay; MANTHIRAM, Arumugam. Lithium-Sulfur Batteries: Attaining the Critical Metrics. *Joule*. 2020, roč. 4, č. 2, s. 285–291. Dostupné z DOI: 10.1016/j.joule.2020.01.001.
15. CHENG, Xin-Bing; HUANG, Jia-Qi; ZHANG, Qiang. Review—Li Metal Anode in Working Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017, roč. 165, č. 1, A6058–A6072. Dostupné z DOI: 10.1149/2.0111801jes.
16. ZHAO, Huijuan; DENG, Nanping; YAN, Jing; KANG, Weimin; JU, Jingge; RUAN, Yanli; WANG, Xiaoqing; ZHUANG, Xupin; LI, Quanxiang; CHENG, Bowen. A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *Chemical Engineering Journal*. 2018, roč. 347, s. 343–365. Dostupné z DOI: 10.1016/j.cej.2018.04.112.
17. JI, Xiulei; NAZAR, Linda F. Advances in Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, roč. 20, č. 44, s. 9821. Dostupné z DOI: 10.1039/B925751A.
18. ZHOU, Lei; UTETIWABO, Wellars; CHEN, Renjie; YANG, Wen. 2.12 - Layer by Layer Assemble of Colloid Nanomaterial and Functional Multilayer Films for Energy Storage and Conversion. In: ANDREWS, David L.; LIPSON, Robert H.; NANN, Thomas (ed.). *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition)*. Second Edition. Oxford: Academic Press, 2019, s. 255–278. ISBN 978-0-12-812296-9. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11354-2>.
19. WALUŚ, Sylwia; OFFER, Gregory; HUNT, Ian; PATEL, Yatish; STOCKLEY, Thomas; WILLIAMS, Jonathan; PURKAYASTHA, Rajlakshmi. Volumetric expansion of Lithium-Sulfur cell during operation – Fundamental insight into

- applicable characteristics. *Energy Storage Materials*. 2018, roč. 10, s. 233–245. Dostupné z DOI: 10.1016/j.ensm.2017.05.017.
20. BUSCHE, Martin Rolf; ADELHELM, Philipp; SOMMER, Heino; SCHNEIDER, Holger; LEITNER, Klaus; JANEK, Jürgen. Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates. *Journal of Power Sources*. 2014, roč. 259, s. 289–299. ISSN 0378-7753. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.075>.
  21. REN, Wenchen; MA, Wei; ZHANG, Shufen; TANG, Bingtao. Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries. *Energy Storage Materials*. 2019, roč. 23, s. 707–732. Dostupné z DOI: 10.1016/j.ensm.2019.02.022.
  22. AURBACH, Doron; POLLAK, Elad; ELAZARI, Ran; SALITRA, Gregory; KELLEY, C. Scordilis; AFFINITO, John. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009, roč. 156, č. 8, A694. Dostupné z DOI: 10.1149/1.3148721.
  23. MIKHAYLIK, Yuriy V. *Electrolytes for lithium sulfur cells*. 2008. Č. US7354680B2. Dostupné tiež z: <https://patents.google.com/patent/US7354680B2>.
  24. ZHAO, Meng; LI, Bo-Quan; ZHANG, Xue-Qiang; HUANG, Jia-Qi; ZHANG, Qiang. A Perspective toward Practical Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Central Science*. 2020, roč. 6, č. 7, s. 1095–1104. Dostupné z DOI: 10.1021/acscentsci.0c00449.
  25. ADAMS, Brian D.; CARINO, Emily V.; CONNELL, Justin G.; HAN, Kee Sung; CAO, Ruiguo; CHEN, Junzheng; ZHENG, Jianming; LI, Qiuyan; MUELLER, Karl T.; HENDERSON, Wesley A.; ZHANG, Ji-Guang. Long term stability of Li-S batteries using high concentration lithium nitrate electrolytes. *Nano Energy*. 2017, roč. 40, s. 607–617. Dostupné z DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.09.015.
  26. QU, Chao; CHEN, Yuqing; YANG, Xiaofei; ZHANG, Hongzhang; LI, Xianfeng; ZHANG, Huamin. LiNO<sub>3</sub>-free electrolyte for Li-S battery: A solvent of choice with low K<sub>sp</sub> of polysulfide and low dendrite of lithium. *Nano Energy*. 2017, roč. 39, s. 262–272. Dostupné z DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.07.002.
  27. DING, Ning; ZHOU, Lan; ZHOU, Changwei; GENG, Dongsheng; YANG, Jin; CHIEN, Sheau Wei; LIU, Zhaolin; NG, Man-Fai; YU, Aishui; HOR, T. S. Andy; SULLIVAN, Michael B.; ZONG, Yun. Building better lithium-sulfur batteries:



- from LiNO<sub>3</sub> to solid oxide catalyst. *Scientific Reports*. 2016, roč. 6, č. 1. Dostupné z DOI: 10.1038/srep33154.
28. HOU, Ting-Zheng; XU, Wen-Tao; CHEN, Xiang; PENG, Hong-Jie; HUANG, Jia-Qi; ZHANG, Qiang. Lithium Bond Chemistry in Lithium-Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017, roč. 56, č. 28, s. 8178–8182. Dostupné z DOI: 10.1002/anie.201704324.
  29. LEE, Jin Hong; KANG, Jisoo; KIM, Seung-Wan; HALIM, Willy; FREY, Margaret W.; JOO, Yong Lak. Effective Suppression of the Polysulfide Shuttle Effect in Lithium–Sulfur Batteries by Implementing rGO–PEDOT:PSS-Coated Separators via Air-Controlled Electrospray. *ACS Omega*. 2018, roč. 3, č. 12, s. 16465–16471. Dostupné z DOI: 10.1021/acsomega.8b02551.
  30. LEE, Byong-June; KANG, Tong-Hyun; LEE, Ha-Young; SAMDANI, Jitendra S.; JUNG, Yongju; ZHANG, Chunfei; YU, Zhou; XU, Gui-Liang; CHENG, Lei; BYUN, Seoungwoo; LEE, Yong Min; AMINE, Khalil; YU, Jong-Sung. Revisiting the Role of Conductivity and Polarity of Host Materials for Long-Life Lithium–Sulfur Battery. *Advanced Energy Materials*. 2020, roč. 10, č. 22, s. 1903934. Dostupné z DOI: 10.1002/aenm.201903934.
  31. PERAMUNAGE, Dharmasena; LICHT, Stuart. A Solid Sulfur Cathode for Aqueous Batteries. *Science*. 1993, roč. 261, č. 5124, s. 1029–1032. Dostupné z DOI: 10.1126/science.261.5124.1029.
  32. HAN, Xiaoxiao; CAI, Jiyu; WANG, Xin; LIU, Yongqiang; ZHOU, Hua; MENG, Xiangbo. Understanding effects of conductive additives in lithium-sulfur batteries. *Materials Today Communications*. 2021, roč. 26, s. 101934. ISSN 2352-4928. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101934>.
  33. DUFFNER, Fabian; KRONEMEYER, Niklas; TÜBKE, Jens; LEKER, Jens; WINTER, Martin; SCHMUCH, Richard. Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure. *Nature Energy*. 2021, roč. 6, č. 2, s. 123–134. Dostupné z DOI: 10.1038/s41560-020-00748-8.
  34. ZHU, Kunlei; WANG, Chao; CHI, Zixiang; KE, Fei; YANG, Yang; WANG, Anbang; WANG, Weikun; MIAO, Lixiao. How Far Away Are Lithium-Sulfur Batteries From Commercialization? *Frontiers in Energy Research*. 2019, roč. 7. Dostupné z DOI: 10.3389/fenrg.2019.00123.
  35. CHEN, Shuru; NIU, Chaojiang; LEE, Hongkyung; LI, Qiuyan; YU, Lu; XU, Wu; ZHANG, Ji-Guang; DUFEEK, Eric J.; WHITTINGHAM, M. Stanley; MENG, Shirley; XIAO, Jie; LIU, Jun. Critical Parameters for Evaluating Coin Cells

and Pouch Cells of Rechargeable Li-Metal Batteries. *Joule*. 2019, roč. 3, č. 4, s. 1094–1105. Dostupné z DOI: 10.1016/j.joule.2019.02.004.

36. JAŠŠO, Kamil. *Vliv lisovacího tlaku na elektrochemické vlastnosti elektrod pro akumulátory Li-S*. 2016. Dostupné tiež z: <http://hdl.handle.net/11012/60944>. Dipl. pr. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie.

## Zoznam symbolov, veličín a skratiek

<b>DOL</b>	Dioxolán (1,3-dioxolane)
<b>DME</b>	Dimetoxyetán (1,2-dimethoxyethane)
<b>FoV</b>	Field of View - Zorné pole (mikroskopu)
<b>Li-S</b>	Lítium-sírový akumulátor
<b>Li-ion</b>	Lítium-iónový akumulátor
<b>LiNO<sub>3</sub></b>	Dusičnan lítny
<b>Li<sub>2</sub>S</b>	Sulfid lítny
<b>LiTFSI</b>	Lítium bis(trifluórometánsulfonyl)imid
<b>Na-S</b>	Sodíkovo-sírový akumulátor
<b>NMP</b>	Rozpúšťadlo <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone
<b>PVDF</b>	Polyvinylidénfluorid
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope - Rastrovací elektrónový mikroskop