

Progresivní elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory: Kladná elektroda na bázi elementární síry

O. Čech¹, A. Fedorková¹, M. Sedlaříková¹

¹ Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně,
Technická 10, Brno

E-mail : ondrej.cech@phd.feec.vutbr.cz,

Anotace:

Článek se zabývá problematikou elektrodových hmot pro lithno-iontové akumulátory, je úzce zaměřen na vlastnosti elementární síry z hlediska jejího využití pro elektrochemickou akumulaci energie v rámci kladné elektrody. Síra je jako aktivní elektrodový materiál velmi perspektivním nástupcem stávajících konvenčních elektrodových materiálů kladných elektrod (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4) a to především díky své energetické hustotě, dostupnosti a ceně. Ve světě se vývojem baterií s katodou s obsahem síry zabývá množství vědeckých týmů, ale v ČR je tato naše snaha prozatím ojedinělá. V rámci tohoto článku je nastíněn principiální rozdíl v činnosti konvenčních interkalačních a nového konceptu konverzních elektrodových materiálů, budou zde uvedeny elektrické a elektrochemické vlastnosti síry. Jádrem příspěvku je popis laboratorní přípravy kompozitního elektrodového materiálu Super P/S založeného na impregnaci pórů uhlíku Timcal Super P rozpuštěnou a částečně sublimovanou elementární sírou. Dále bude popsáno sestavení malé baterie lithium-síra a budou prezentovány výsledky měření pomocí metod cyklické voltametrie a galvanostatického cyklování. Strukturní charakterizace bude provedena pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a prvkové analýzy energiově disperzní spektroskopii.

This article deals with the electrode materials for lithium-ion batteries and is focused especially on the properties of elemental sulfur in terms of its utilization in electrochemical accumulation of energy within li-ion battery cathodes. Sulfur as an electrode material is one of the most promising successors of conventional cathode electrode materials due to its specific capacity, power density and price. The core of this article is aimed to the preparation of carbon/sulfur composite electrode material and to assembling of small lab scale lithium-sulfur cell. Results of cyclical voltammetry and galvanostatic cycling will be presented as well as SEM images and EDS spectra.

ÚVOD

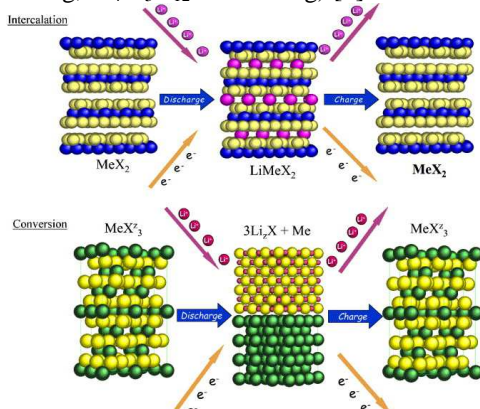
Lithno-iontové akumulátory se staly v průběhu uplynulých dvaceti let nedílnou součástí každodenního života a jsou neodmyslitelně spjaty s většinou mobilních elektronických zařízení. Uplynulé desetiletí pak umožnilo nasazení lithno-iontových akumulátorů v oblasti elektromobility a to zejména díky výzkumu a vývoji keramického lithno-železnatého fosfátu LiFePO_4 pro kladné elektrody. Přesto, že je lithno-železnatý fosfát LiFePO_4 ve srovnání s dříve používanými materiály stabilnější, levnější a méně toxický, tak z principu fungování naráží na omezenou měrnou kapacitu a hustotu energie [1]. V oblasti výzkumu je možné se setkat s celou řadou přístupů a s nimi spojených materiálů, které mají ambice současné aktivní materiály kladných elektrod, co se měrné kapacity týče, několikanásobně předčít [2]. U naprosté většiny z nich ale obvykle narazíme na technologický nebo ekonomický problém jejich nasazení v praxi a jejich využití končí na hranici primárního výzkumu. Elementární síra a její případné modifikace do formy polymerních sloučenin jsou materiály velmi slibné,

protože síra je dobře dostupná, levná a netoxická a vykazuje řádově vyšší teoretickou měrnou kapacitu a hustotu energie než materiály konvenční. Z podstaty jejího chování v námi zkoumaném systému ovšem stále vyplývá řada technologických úskalí, které je třeba překonat a zdárně otestovat v praxi. Nedávné výzkumy ovšem ukazují, že především cestou nanotexturizace struktury síry a jejím uzavřením ve vodivém podkladu je možné vytvořit elektrody s vysokou měrnou kapacitou a stabilitou až jednoho tisíce cyklů.

INTERKALAČNÍ A KONVERZNÍ MATERIÁLY

V podstatě všechny komerčně vyráběné li-ion baterie dnešní doby používají jako aktivní hmotu různé tzv. interkalační materiály. Ty mohou do své struktury reverzibilně včleňovat ionty lithia, aniž by se změnila jejich krystalografická struktura. Díky tomu je tento proces provázen jen minimální změnou objemu. Interkalační materiály pro katody li-ion akumulátorů jsou omezeny poměrně malým množstvím lithia, které je možné včlenit do struktury látky. Tím je

omezena také kapacita (LiFePO_4 165mAh/g, LiCoO_2 274 mAh/g, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 296 mAh/g).[3]



Obr. 1: Principiální rozdíl mezi interkalačními a konverzními elektrodovými materiály[4]

Naproti tomu konverzní materiály mění svou krystalografickou fázovou strukturu a vzniká látka s jiným typem nebo jinými rozměry krystalové buňky. Toto je obvykle doprovázeno velkými objemovými změnami, ale tyto materiály mají zároveň několikanásobně větší teoretickou kapacitu (Síra 1672mAh/g, Křemík 4200 mAh/g). Rozdíl mezi interkalačními a konverzními materiály je ilustrován na Obr. 1:

SÍRA JAKO KATODA PRO LI-ION AKUMULÁTORY

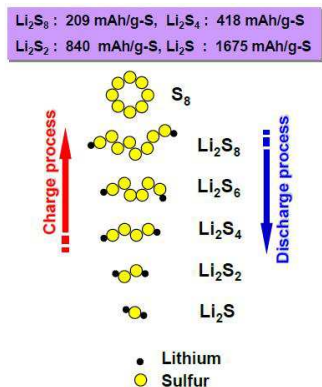
Síra je jedna z energeticky nejperspektivnějších materiálů zkoumaných v rámci vývoje li-ion baterií. Vyskytuje se ve velkém množství molekulových struktur. Základní strukturou síry je orthorhombická- α forma jako osmi atomová cyklická molekula. Forma α přechází na jednodlonnou β formu při teplotě 94.4°C ještě před dosažením bodu tání mezi 112°C a 119.6°C. Z roztavené síry je také možné získat další formu síry s jednodlonnou molekulovou mřížkou, tzv. γ -síru. Tato má větší hustotu, ale rozkládá se při pokojové teplotě. α , β a γ jsou tři dosud nejlépe charakterizované fáze molekuly síry. Síra má vnitřní vodivost odpovídající izolantu ($5 \times 10^{-30} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ při 25°C) se dvěma typy nosičů náboje. Elektrony mají pohyblivost $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a díry s pohyblivostí cca $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Síra má teoretickou kapacitu 1672 mAh/g a právě nízké měrné hmotnosti síry je teoretická specifická výkonová kapacita 2600 Wh/kg [5]. Hlavní elektrochemický proces, který probíhá na sírové katodě, popisuje rovnice výsledného produktu



Li_2S je nicméně formován postupným přechodem mezi dalšími polysulfidy s obecným zápisem Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$), přičemž některé z nich jsou silně rozpustné v roztoku elektrolytu. Toto rozpouštění vede ke ztrátě hmoty aktivního materiálu, což ve

výsledku vede k rychlému poklesu kapacity během cyklování.



Obr. 2: Postupná lithiace řetězce síry, vznik meziproduktů v podobě polysulfidů[3]

Obr. 2: ilustruje, jakým způsobem dochází k lithiaci osmiatomové řetězce molekuly síry. Vlastnosti meziproduktových polysulfidů se značně liší od výchozího a konečného produktu, což lze považovat za jedno ze zásadních technologických úskalí sírové elektrody. Řešením tohoto problému je uzavření síry do elektricky vodivé a pro lithné ionty propustné obálky.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE SÍROVÉ ELEKTRODY

Jednou z perspektivních metod a jedinou, která byla prozatím nasazena v komerční praxi [4], je uzavření elementární síry do pórů amorfního uhlíku, uhlíkových nanovláken a různých uhlíkových směsí a kompozitů. Toto se obvykle provádí vyloučením z roztoku pomocí odpaření rozpouštědla, rozpuštěním síry a jejím navzlínáním do uhlíkového materiálu nebo impregnací v parách síry.

Příprava elektrodového materiálu a elektrody

Směs amorfního uhlíku pro elektrody li-ion baterií Super P fy. Timcal a elementární síry čišťené sublimací byla homogenizována mícháním a následným mletím ve vibračním kulovém mlýnu. Tato směs byla přenesena do trubkové pece a na 5 minut zahřáta na 150°C tak, aby se ve směsi rozptýlená síra roztavila a vsákla se do pórů uhlíku. Po vytažení z pece byl vzorek opět promíchán. Smícháním elektrodového materiálu s pojivem PVdF v poměru 80:20 a rozpouštěním v NMP byla připravena elektrodová pasta a nanesením na hliníkový kolektor ve formě tenké fólie vznikla kladná elektroda pro článek lithium-síra.

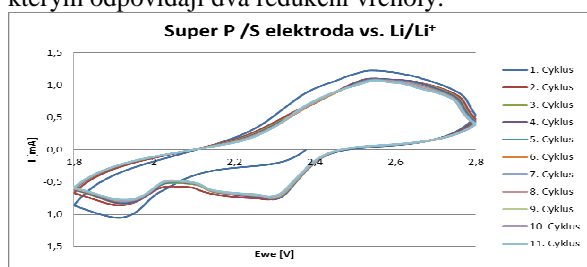
V rukavicovém boxu naplněném argonem s čistotou 1 ppm O_2 a 1 ppm H_2O byl sestaven experimentální článek do standardního přípravku fy. El-Cell. Jako protielektroda a referenční elektroda bylo použito kovové lithium a separátor byl ze skelných vláken. Elektrolytem je vylepšený roztok pro články lithium-

síra, rozpouštědlem směs dimethoxyethanu a dioxolanu se směsí solí LiTFSI a LiNO₃. Průměr diskové elektrody je 18mm, hmotnost nanesené elektrodové pasty na elektrodě 4,7 mg. Z toho vyplývá 3,8 mg syntetizované kompozitní elektrodové hmoty Super P/S na připravené elektrodě.

VÝSLEDKY ELEKTROCHEMICKÝCH MĚŘENÍ

Cyklická voltametrie

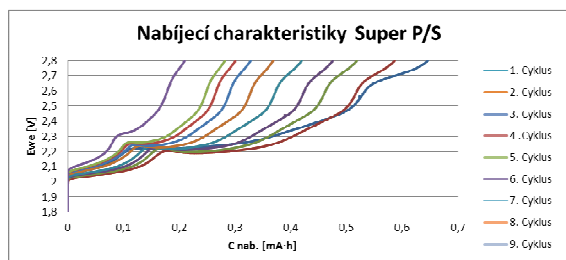
Výsledky 11 cyklů cyklické voltametrie jsou na Obr. 3. Měření bylo provedeno v napěťovém rozmezí 1,8V – 2,8V vs. Ref. Li/Li⁺ rychlostí 2mV/s. Během vybíjení jsou zde jasně patrné dvě vybíjecí fáze, kterým odpovídají dva redukční vrcholy.



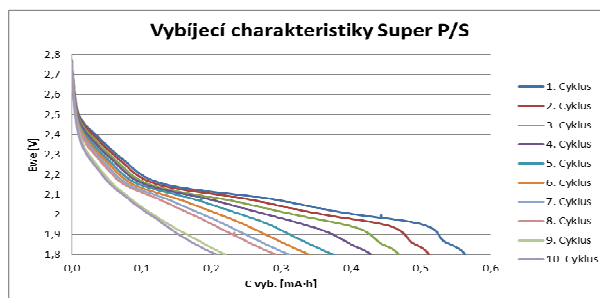
Obr. 3: Cyklická voltametrie kompozitní kladné elektrody Super P/S

Galvanostatické cyklování

Galvanostatické cyklování bylo provedeno počátečním proudem 0,5C. Velikost proudu zůstává po dobu cyklování konstantní a díky tomu se specifický proud na jednotku kapacity elektrody stále zvyšuje. Množství síry v kompozitu dosud nebylo důkladně stanoveno, protože během procesu impregnace dochází k částečnému odpaření síry a poměr z připravené směsi tudíž není úplně zachován. Měrná kapacita vztážená k hmotnosti celé elektrodové hmoty Super P/S je v prvním vybíjecím cyklu 160 mAh/g a v 10. Cyklu 62 mAh/g. Předpokládaný obsah síry je do 10% hmotnosti z čehož vyplývá, že se měrná kapacita vztážená pouze na hmotnost síry v kompozitu se v prvním cyklu blíží 1600 mAh/g. Na Obr. 4: a Obr. 5: je možné vidět nabíjecí a vybíjecí charakteristiky sírové elektrody. Na první pohled je zřejmý rozdíl ve srovnání např. s LiFePO₄ v tom smyslu, že sírová elektroda vykazuje více plateau. To je způsobeno přechody mezi jednotlivými polysulfidy.



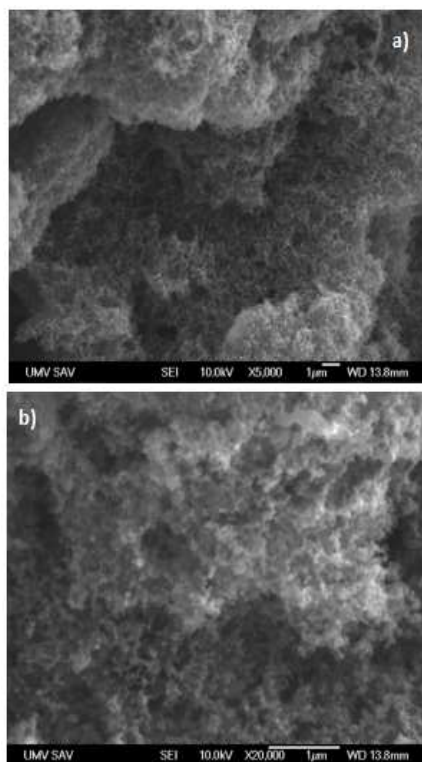
Obr. 4: Nabíjecí charakteristiky kompozitní kladné elektrody Super P/S



Obr. 5: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky kompozitní kladné elektrody Super P/S

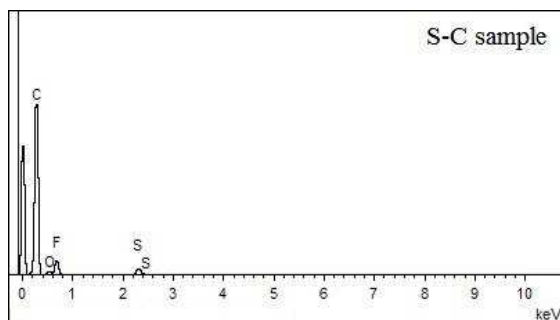
Strukturní charakterizace

Na Obr. 6: a) a b) je snímek z mikroskopu SEM, na kterém je patrné, jak vypadá mikrostruktura připraveného kompozitu Super P/S. Je patrné, že je tento uhlík velmi porézní a síra je homogenně rozpuštěna do uhlíkové struktury, netvoří shluky.



Obr. 6: Mikrostruktura kompozitu Super P/S

Prvková analýza z energiově disperzní spektroskopie je na Obr. 7.: a byla provedena na nanesené elektrodě, tzn. včetně pojiva PVdF. To je důvodem výskytu kyslíku a fluoru ve vzorku. Patrná je přítomnost síry, kvantitativní analýza je ve vztahu k uhlíku vzhledem k jeho nízkému protonovému číslu problematická.



Obr. 7: Prvková analýza kompozitu Super P/S provedená pomocí EDS

- [5] C. Barchasz, F. Mesguich, J. Dijon, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *Journal of Power Sources*, 211 (2012) 19-26.

ZÁVĚR

Kompozitní elektrodový materiál s elementární sírou je materiál s velikou měrnou kapacitou v počátečních cyklech, která v přepočtu na hmotnost síry značně převyšuje konvenční aktivní elektrodové materiály. Cyklická voltametrie prokázala aktivitu materiálu v rozmezí napětí 1,8V a 2,8V vs. Li/Li⁺ a tato se po mírném úbytku v prvních třech cyklech stabilizovala. Rychlost přeběhu 2mV/s je dost vysoká na to, aby docházelo k rozpouštění síry pouze v minimální míře. U galvanostatického cyklování dochází k hluboké reakci v celém objemu hmoty a to je důvodem poklesu kapacity, pravděpodobně kvůli ztrátě elektrodové hmoty a případné pasivaci protielektrody z kovového lithia. Je otázkou dalších analýz, jaký proces k úbytku kapacity přispívá nejvíce. Koncept použití síry jako aktivního materiálu pro kladné elektrody litno-iontových akumulátorů se jeví jako velmi slibný, ale pouhé naplnění pórů uhlíku není dostatečnou zábranou při rozpouštění polysulfidů do elektrolytu.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory Centra pro výzkum a využití obnovitelných zdrojů energie CZ.1.05/2.1.00/01.0014 a grantu FEKT-S-11-7.

LITERATURA

- [1] J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *Journal of Power Sources*, 202 (2012) 308-313.
- [2] B.H. Jeon, J.H. Yeon, K.M. Kim, I.J. Chung, *Journal of Power Sources*, 109 (2002) 89-97.
- [3] J.R. Akridge, Y.V. Mikhaylik, N. White, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 243-245.
- [4] G.G. Amatucci, N. Pereira, *Journal of Fluorine Chemistry*, 128 (2007) 243-262.