

# DETERMINATION OF THE MOST SUITABLE RATIO OF CATHODE MATERIALS FOR THE LITHIUM-SULFUR BATTERY SYSTEM

**Petra Benešová**

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xbenes45@vutbr.cz

Supervised by: Kamil Jaššo

E-mail: xjasso00@vutbr.cz

**Abstract:** This paper presents the topic of lithium-sulfur batteries with a main focus on the influence of different ratio of the cathode materials on the final electrochemical performance of the cell. The theoretical part of the article provides a comprehensive overview of the Li-S technology, main advantages and challenges related to the practical use of Li-S systems, and briefly mentions the typical cathode materials. The objective of the experimental part is to provide a comparison of different ratios of cathode materials in terms of their electrochemical performance, taking into consideration the physicochemical properties of prepared materials.

**Keywords:** Battery, cell, lithium-sulfur, sulfur, cathode material

## 1 ÚVOD

Využívání elektrické energie je pro lidstvo v dnešní době tak samozřejmou a neodmyslitelnou součástí každodenního života, že si jej v každodenním shonu téměř neuvědomujeme. S tím souvisí i potřeba tuto energii skladovat, k čemuž slouží právě akumulátory – elektrochemické zdroje elektrické energie. Od dob, kdy Alessandro Volta v roce 1800 sestavil první skutečnou baterii, prošla oblast elektrochemických zdrojů obrovským vývojem a v dnešní době máme k dispozici nezměrné množství baterií o různých chemismech, velikostech a dalších parametrech. Posledním milníkem v této oblasti, který představoval skutečně zásadní pokrok, bylo uvedení prvního lithno-iontového článku firmou Sony v roce 1991. Právě lithno-iontovým bateriím byla z důvodu jejich popularity a širokého komerčního využití v posledních třech desetiletích věnována velká pozornost ze strany vědecké společnosti, a ačkoli se díky nesčetným optimalizacím současné Li-ion baterie blíží svým technologickým limitům, jejich parametry stále nejsou plně dostačující pro energetické požadavky pro příští generaci elektromobilů, HEV a oblasti Urban Air Mobility. Vhodnou alternativou právě pro tyto aplikace by mohly být akumulátory lithium-síra (Li-S). Nízká cena, vysoká dostupnost a velká teoretická specifická kapacita síry činí akumulátory Li-S jedním z nejperspektivnějších kandidátů pro využití ve výše zmíněných aplikacích, nicméně v současné době vyvíjené systémy stále trpí řadou problémů, které brání jejich širšímu využití a kterým je nutné věnovat pozornost.

## 2 AKUMULÁTORY LITHIUM-SÍRA

Ačkoli je technologie Li-S považována za relativně nový koncept, první zmínka o Li-S bateriích se datuje až do 60. let 20. století. Jako katodový materiál prvních Li-S akumulátorů byla použita čistá síra a anoda byla tvořena kovovým lithiem, pak ale kvůli četným problémům s jejich provozem zájem na dlouhou dobu utichl. V posledních letech se nicméně k systémům Li-S opět vrací pozornost, a to zejména díky jejich vysoké teoretické hustotě energie  $\sim 2600$  Wh/kg, tedy až téměř 10x vyšší než energetická hustota dnešních komerčně užívaných akumulátorů. Také teoretická měrná kapacita 1672 mAh/g, nízká cena a vysoká dostupnost síry činí tyto akumulátory atraktivním kandidátem pro využití nejen v oblasti elektromobilů, ale např. i nositelné elektroniky [1] [2].

## 2.1 PROBLÉMY SPOJENÉ S LI-S TECHNOLOGIÍ

Jednou z výzev, se kterými se současně zkoumané Li-S články často potýkají, je ztráta aktivního materiálu spojená se vznikem rozpustných polysulfidů. Vznik těchto polysulfidů během první fáze vybíjecího procesu je na jednu stranu žádoucím jevem, jelikož jsou tímto způsobem postupně odhalovány vnitřní vrstvy síry, na druhou stranu však dochází k nežádoucímu snižování kapacity článku. Po prvotní reakci síry s lithnými ionty totiž dochází k rozpouštění polysulfidů v kapalném elektrolytu a vlivem koncentračního gradientu k jejich difúzi směrem od kladné elektrody, což má za následek jednak postupné nasycování a zvyšování viskozity elektrolytu, ale zejména ztrátu aktivního materiálu kladné elektrody a s tím spojený pokles kapacity [2].

Důsledkem difúze vyšších polysulfidů je také tzv. shuttle-effect. Vyšší polysulfidy rozpouštěné v elektrolytu mohou migrovat až k záporné elektrodě, kde dochází k jejich reakci s kovovým lithiem za vzniku nerozpustných polysulfidů nižších řádů. Ty opět difundují směrem ke kladné elektrodě a jsou oxidovány za tvorby nižších rozpustných forem, které mohou migrovat zpět k anodě a při vybíjení článku reagovat s lithiem, přičemž se tento proces cyklicky opakuje. Tento jev má několik nežádoucích následků, zejména ztrátu aktivního materiálu a tudíž i vratné kapacity nebo intenzivní korozi záporné elektrody [1] [2].

Jelikož procesy probíhající při nabíjení a vybíjení zahrnují fázové přechody pevná látka - kapalina - pevná látka, dochází v Li-S akumulátorech vlivem opakovaného usazování a rozpouštění k významným změnám morfologie povrchu, a také k objemové změně až 79 % vlivem rozdílných hustot elementární síry a jednotlivých polysulfidů. Tyto jevy mohou vést ke ztrátě kontaktu aktivního materiálu s elektrodou. Jedním z možných řešení je využití matric nebo elastických či porézních substrátů, které zlepšují soudržnost kladné elektrody a pokud jsou tvořeny vodivými materiály, zlepšují také elektrický kontakt. Jiným řešením je omezení nabíjecího napětí pouze na hodnotu ~2,0-2,1 V, čímž lze zabránit vzniku vyšších polysulfidů a omezit shuttle-effect [3] [4].

Další nevýhodou Li-S akumulátorů je nevodivý charakter elementární síry a polysulfidů, přechod elektronů mezi proudovým kolektorem a aktivním materiálem tedy probíhá pouze v omezené míře a není tak využit plný potenciál vysoké teoretické kapacity síry, limitovány jsou i nabíjecí/vybíjecí proudy. Tento nedostatek mohou do určité míry kompenzovat vodivé příměsi či již zmíněné porézní substráty [3] [4].

## 2.2 KATODOVÉ MATERIÁLY PRO AKUMULÁTORY LITHIUM-SÍRA

Velké množství v dnešní době vyvíjených a zkoumaných katodových materiálů je na bázi uhlíku. Uhlík se pro tyto účely používá v mnoha různých formách, od porézních struktur až po nanokompozity na bázi grafenu jako např. nanotrubičky, nanovlákná apod. Primární funkcí uhlíku je zvodivění elektrody, jelikož síra sama o sobě je velmi špatný vodič, nicméně v dnešní době zájem směřuje k takovým uhlíkovým materiálům, které jsou schopny poskytnout i hostitelskou strukturu, ve které jsou molekuly síry a polysulfidy zachyceny tak, aby byl minimalizován shuttle effect [5].

Jako katodové materiály lze použít i některé sulfidy a oxidy kovů. Sulfidy kovů jednak poskytují zdroj sulfidových aniontů  $S^{2-}$ , ale také fungují jako kostra umožňující absorbovat molekuly síry a polysulfidy. Stejně tak oxidy kovů, které sice nejsou kvůli malé aktivní ploše ideálními kandidáty, nicméně jsou schopny zabraňovat rozpouštění polysulfidů do elektrolytu. Pro tyto účely bylo zkoumáno velké množství oxidů, např.  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Al_2O_3$  a další. Jedním z přístupů je např. vytvoření duté "kostry", uvnitř níž jsou síra a polysulfidy uloženy [5].

Jednou ze skupin organických materiálů pro katody Li-S akumulátorů jsou vodivé polymery jako např. polypyrrol, polyanilin aj. Tyto materiály jsou zpravidla pružné, tudíž nedochází k poškození struktury vlivem případných objemových změn, ale současně struktura umožňuje difúzi  $Li^+$  iontů k síře uvnitř. Reakce vodivé matrice s polysulfidy zabraňuje shuttle efektu, a to jak případně použití polymerů jako ochranné povrchové vrstvy katody, tak i v případě, že organický polymer tvoří celé tělo elektrody [5].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

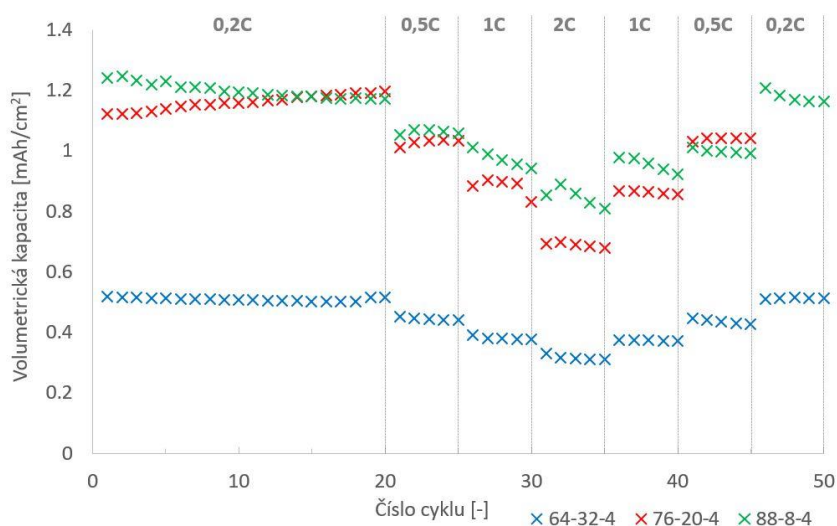
Cílem experimentu bylo ověřit vliv poměru katodového materiálů na výsledné vlastnosti měřených elektrochemických článků. Jako výchozí byl vybrán poměr 64 % síra, 32 % uhlík (Super P) a 4 % pojivo CMC (karboxymethylcelulóza), v dalších vzorcích je postupně zvyšován obsah síry. Podle teoretických předpokladů by vzorky s vyšším obsahem síry měly disponovat vyšší specifickou kapacitou, nicméně jak již bylo zmíněno výše, nevodivý charakter síry způsobuje zhoršený přenos náboje a měřené články vykazují vyšší vnitřní odpor.

V rámci dosavadního experimentu byly naměřeny tři vzorky katodových materiálů ve složení:

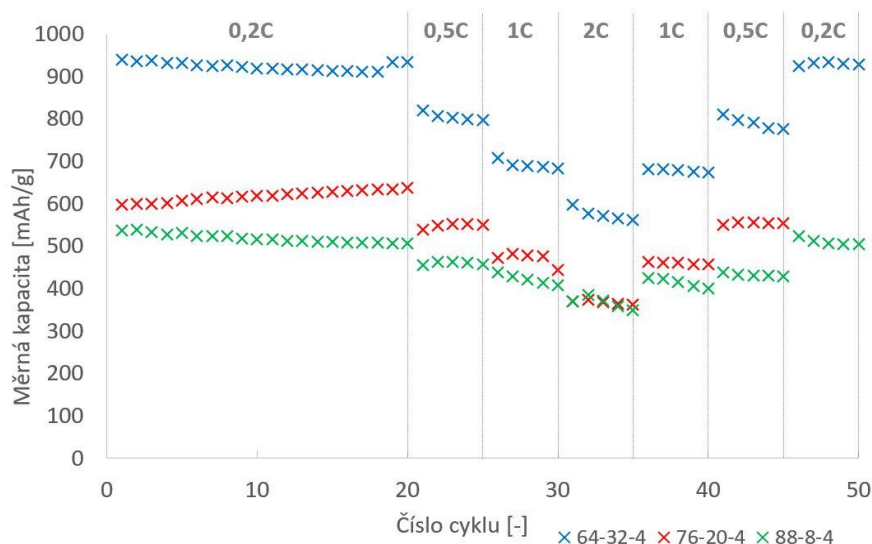
64 % S + 32 % C + 4 % CMC, 76 % S + 20 % C + 4 % CMC, 88 % S + 8 % C + 4 % CMC

Na základě těchto poměrů byly smícháním práškových složek s vodou připraveny elektrodové pasty, které byly míchány v planetovém mlýnu a posléze naneseny na hliníkovou folii, z níž byly po vysušení vyseknuty kruhové elektrody. Měřicí cely byly skládány v rukavicovém boxu s ochrannou Ar atmosférou, jako záporná elektroda bylo použito kovové lithium. Po sestavení cel byla vždy provedena totožná série měření na multikanálovém potenciostatu Biologic VMP3 s cílem prozkoumat a porovnat elektrochemické vlastnosti složených článků.

Součástí měření byl zátěžový test v rámci metody GCPL, tedy cyklického nabíjení a vybíjení článku konstantním proudem ve stanovených potenciálových mezích, potenciálové okno bylo nastaveno v rozmezí 1,8-3,0 V. Obrázek 1 zobrazuje porovnání volumetrických vybíjecích kapacit zkoumaných článků, které byly naměřeny během 50 cyklů GCPL s proměnným vybíjecím proudem. Je zřejmé, že rozdílný obsah síry v jednotlivých pastách má na výsledné kapacity znatelný vliv. Nejvyšší kapacitu vykazuje vzorek obsahující 88 % S, důvodem je nejvyšší obsah aktivního materiálu v celkovém objemu elektrody. Pokud ovšem přepočítáme volumetrickou kapacitu na kapacitu měrnou, tedy na jednotku hmotnosti (viz Obrázek 2), nejlepší vlastnosti vykazuje vzorek s obsahem 64 % S. Tato skutečnost je s nejvyšší pravděpodobností způsobena tím, že se zvyšujícím se obsahem síry v pastě klesá obsah uhlíku, který zajišťuje zvodivění a tedy zlepšuje přenos náboje. To má za následek zvýšení vnitřního odporu článku, což se negativně projevuje na měrné kapacitě.



Obrázek 1: Volumetrické vybíjecí kapacity zkoumaných článků



**Obrázek 2:** Měrné vybíjecí kapacity zkoumaných článků

Z obrázku 1 také vyplývá, že kapacita se s lineární změnou obsahu síry (krok mezi jednotlivými poměry je vždy 12 % celkové hmotnosti) nemění lineárně, rozdíl mezi poměrem 64 % S a 76 % S je výrazně vyšší než změna mezi 76 % S a 88 % S. Z dosud naměřených dat se tedy zdá, že pravděpodobně existuje jistá maximální hranice dosažitelné kapacity. Tento jev bude možné ověřit po získání více dat, resp. po změření vlastností cel s dalšími poměry katodových materiálů.

#### 4 ZÁVĚR

Za účelem vyhodnocení vlivu poměru jednotlivých složek katodového materiálu na elektrochemické vlastnosti článků Li-S byly navrženy tři různé poměry, na základě nichž byly připraveny kladné elektrody a sestavené cely prošly sérií měření. Naměřené výsledky ukazují, že nejvyšší kapacitu na  $\text{cm}^2$  vykazuje vzorek s 88% obsahem síry, což je způsobeno tím, že v celkovém objemu elektrody obsahuje největší množství aktivního materiálu. V oblasti měrných vybíjecích kapacit ovšem vykazuje nejlepší vlastnosti nejnižší poměr obsahující 64 % S + 32 % C + 4 % CMC. I přes nejvyšší procentní obsah síry 88 % vykazuje vzorek nejnižší měrnou kapacitu, což lze na základě naměřených dat a dostupné literatury odůvodnit právě nízkou vodivostí síry a špatným přenosem náboje.

#### REFERENCE

- [1] LI, T., BAI, X., GULZAR, U., BAI, Y., et al. A Comprehensive Understanding of Lithium-Sulfur Battery Technology. *Advanced Functional Materials* [online]. 2019, 29: 190130(1-56). DOI 10.1002/adfm.201901730.
- [2] ZHANG, X., XIE, H., KIM, C., ZAGHIB, K., MAUGER, A., JULIEN, C. Advances in lithium-sulfur batteries. *Materials Science and Engineering R* [online]. 2017, 121: 1-27. DOI 10.1016/j.mser.2017.09.001.
- [3] FANG, X., PENG, H. A Revolution in Electrodes: Recent Progress in Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Small* [online]. 2015, 11(13): 1488-151. DOI 10.1002/smll.201402354.
- [4] YIN, Y., XIN, S., GUO, Y., WAN, L. Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2013, 52: 13186-13200. DOI 10.1002/anie.201304762.
- [5] EFTEKHARI, A., KIM, D. Cathode materials for lithium-sulfur batteries: a practical perspective. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, 5: 17734-17776. DOI: 10.1039/c7ta00799j.