

STUDY OF ELECTRODE MATERIALS FOR POST-LITHIUM ION SYSTEMS

Miroslav Kekelák

Bachelor Degree Programme (3), FEEC BUT

E-mail: xkekel02@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Tomáš Kazda

E-mail: kazda@feec.vutbr.cz

Abstract: This article describes a lithium-sulfur battery. The next section describes the shortcomings of these types of batteries and describes the function of the binders in the batteries. The last part of the article presents a description of the experiment, which includes used materials.

Keywords: Accumulator, Li-S accumulator, Batteries, Binders, Lithium-sulfur batteries

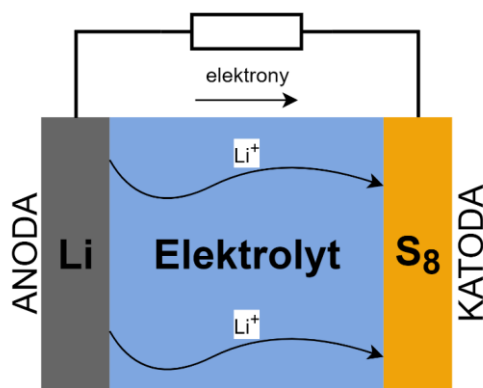
1 ÚVOD

Lithno-iontové (Li-ion) akumulátory prošly od doby své komercializace velmi významným pokrokem, ale k uspokojení poptávky po skladování energie, zejména pro v dnešní době stále populárnějšími elektrickými vozidly s nulovými emisemi, je zapotřebí výzkum akumulátorů nové generace, které nabízejí výrazně větší kapacitu, výkon, stabilitu, životnost a bezpečnost.

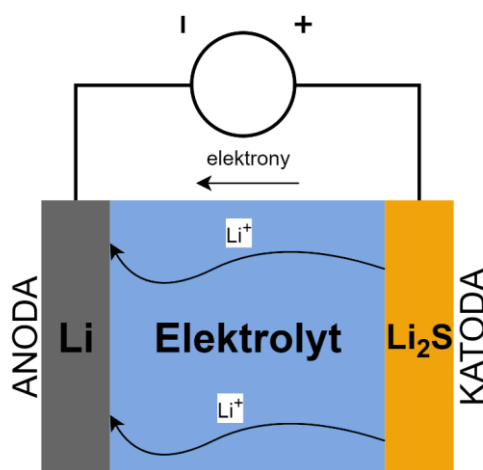
Kromě toho se výroba a skladování energie stalo klíčovými otázkami každodenního života, kdy je naléhavá potřeba využívat zdroje energie z čistějších a obnovitelných zdrojů, jakou jsou např. větrné elektrárny, vodní elektrárny a solární elektrárny. Tyto zdroje elektrické energie také vyžadují skladování přebytečné elektrické energie a při nedostatku energie uvolnit naakumulovanou energii. Pro tuto formu ukládání je z hlediska hustoty energie vhodné použít chemické zdroje.

2 AKUMULÁTORY LITHIUM-SÍRA (LI-S)

Oproti běžným Li-ion akumulátorům, kde při nabíjení a vybíjení probíhá proces interkalace u Li-S akumulátorů probíhá strukturální změna katodového materiálu. Běžný Li-S akumulátor se skládá ze sirmé katody, lithiové anody a elektrolytu, který je napuštěný v separátoru mezi elektrodami. Při procesu vybíjení síra reaguje s lithiem redukcí dvou elektronů a tvoří se polysulfidové meziprodukty (Li_2S_x , $x = 2-8$) a na konci reakce je vytvořen sulfid lithný (Li_2S). Tento proces je doprovázen snížením katodového potenciálu, dokud akumulátor nedosáhne svorkového napětí (obvykle 1,5 V). Po připojení externího pole s určitým potenciálním rozdílem nastává zpětná reakce (nabíjení), která vede k rozkladu sulfidu lithného zpět na lithium a síru. Během tohoto procesu se elektrochemický potenciál katody postupně zvětšuje do té doby, dokud na akumulátoru nebude maximální napětí. Průměrné pracovní napětí Li-S akumulátoru se pohybuje okolo 2,1 V vs. Li/Li⁺. [1, 2] Na obrázku 1 je zobrazeno zjednodušené schéma procesu vybíjení a na obrázku 2 zjednodušené schéma procesu nabíjení akumulátoru lithium-síra.



Obrázek 1: Zjednodušené schéma procesu vybíjení akumulátoru lithium-síra



Obrázek 2: Zjednodušené schéma procesu nabíjení akumulátoru lithium-síra

2.1 NEDOSTATKY LI-S AKUMULÁTORŮ

Samotný elektrochemický princip akumulátorů Li-S přináší znatelné problémy, které brání použití těchto akumulátorů v komerční sféře. Síra a její polysulfidové řetězce vzniklé při vybíjení (Li_2S_x , $x = 1-8$) mají špatnou iontovou a elektronovou vodivost, která zvyšuje vnitřní odpor akumulátoru. Tento následek vede k velké polarizaci a tím zmenšení energetické účinnosti akumulátoru. Tato špatná vodivost je taky podporována formací nerozpustné izolační vrstvy (převážně složené z Li_2S_2 a Li_2S) na povrchu síry během vybíjení, která brání další redukci, což vede ke špatnému využití katodového materiálu. [1, 2, 3]

Jedním z dalších problémů je vytvoření sulfidů, které mohou reagovat s organickým rozpouštědlem elektrolytu nebo se v něm rozpustit, což má za následek pokles kapacity pevné katody (ztráta aktivního materiálu). Kromě toho mohou rozpuštěné polysulfidy migrovat na stranu anody pomocí tzv „kyvadlového efektu“ a tím vytvořit elektrochemicky neaktivní vrstvu (převážně se skládá z Li_2S_2 a Li_2S), která zhoršuje výkonnost akumulátoru. Tato vrstva se nazývá pevná elektrolytická mezifáze (SEI). [1, 3]

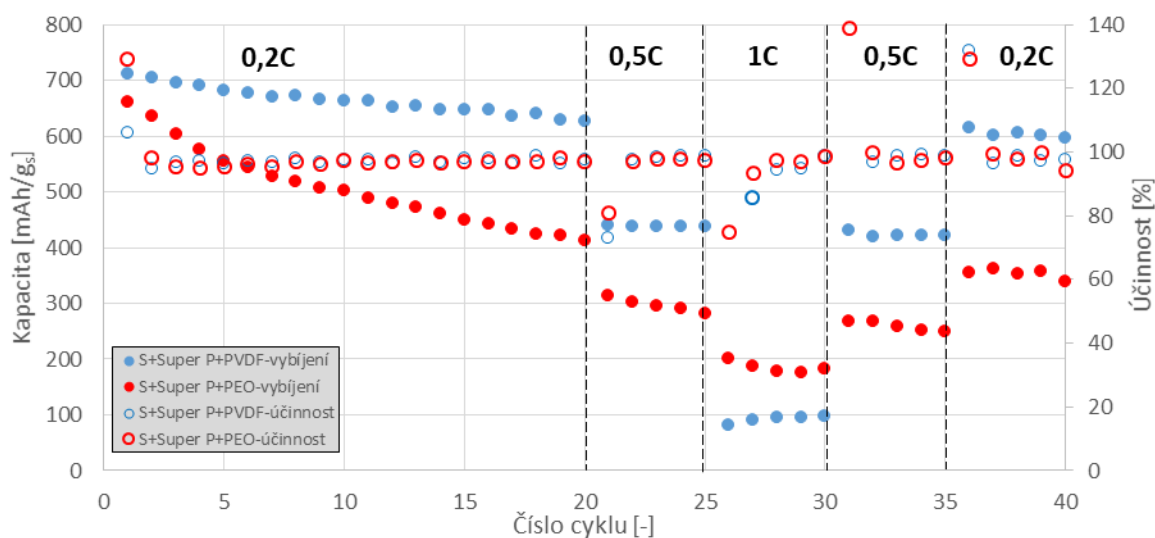
Zásadním problémem Li-S akumulátorů pro praktické použití je objemová změna sirné katody po několika cyklech. Sirná katoda se potýká se značnou expanzí přibližně o 79 % původní velikosti, což vede k rozmělnění sulfidu lithného (Li_2S) a tím ke ztrátě elektrického kontaktu s vodivým substrátem nebo proudovým kolektorem. Už po pár cyklech je znát značná ztráta kapacity. [1, 2]

2.2 POJIVA

Obecnou rolí pojiv je vytvoření dostatečně vodivé sítě, zajištění řádného spojení mezi jednotlivými komponenty elektrod a během elektrochemického procesu zajistit transport iontů lithia k materiálům elektrod. Jedním z problémů Li-S akumulátorů je objemové rozpínání sírných částic a je potřeba, aby se pojivo chovalo jako tlumící materiál, zajistilo pohlcení této objemové změny během procesu cyklování a zajistilo patřičný elektrický kontakt všech elektrodoých částí k zajištění dobré využitelnosti a životnosti akumulátoru. Pojiva mohou kategorizována podle použitých rozpouštědel na: pojiva použita ve vodných systémech a pojiva použita v organických rozpouštědlech. Vodné systémy jsou vhodnější pro sériovou výrobu vzhledem k organickým systémům, protože voda jako rozpouštědlo je levná, bezpečná a přijatelná k životnímu prostředí. Zatímco organická rozpouštědla jsou běžně toxická, hořlavá a drahá. [4]

3 EXPERIMENT

Tato práce se zabývá testováním vlivu použitého pojiva na elektrochemické vlastnosti elektrody pro akumulátory Li-S. Byly připraveny elektrody s aktivním materiálem na bázi směsi síry a uhlíku v kombinaci s dvěma typy pojiv. Následně byly testovány vlastnosti těchto elektrod pomocí elektrochemických metod. Elektrodová pasta byly tvořena ze směsi: síry (60 %), uhlík – Super P (30 %) a pojivo (10 %), kdy jako pojivo bylo použito v prvním případě PVDF (polyvinylidenfluorid) v kombinaci s rozpouštědlem NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) a v druhém případě ve vodě rozpustné pojivo PEO (Polyethylenoxid). Takto vytvořené pasty byly míchány po dobu 24 hodin pomocí magnetické míchačky a následně nanášeny na hliníkovou folii. Takto vytvořené vrstvy byly vysušeny při teplotě 60°C po dobu 24 hodin a následně z nich byly vyseknuty diskové elektrody o průměru 18 mm. Takto připravené elektrody byly vloženy do rukavicového boxu a následně byly vloženy do elektrochemických testovacích cel. Jako protielektroda bylo využito kovové lithium a jako elektrolyt 0.25 M LiNO₃+0.7 M LITFSI - DME:DOL 2:1 napuštěný ve skleném elektrolytu. Takto vytvořené cely byly následně připojeny k potenciostatu a bylo zahájeno dlouhodobé cyklování při různém zatížení. Elektrody s pojivem na bázi PVDF byla označena S+Super P+PVDF a elektroda s PEO jako S+Super P+PEO.



Obrázek 3: Průběh galvanostatického cyklování elektrod s pojivy PVDF a PEO

Na obrázku č. 3 je zobrazen průběh galvanostatického cyklování elektrod s pojivy PVDF a PEO. Na první pohled si lze povšimnout, že elektroda s pojivem PVDF má lepší stabilitu kapacity než elektroda s pojivem PEO. Počáteční kapacita elektrody s pojivem PVDF byla 712 mAh/g, po 20 cyklech se zatěžovacím proudem 0,2C kapacita poklesla na 627 mAh/g, což znamená pokles o 12 %. Po 40 cyklech je kapacita 597 mAh/g, což je pokles o 16,2 %. Počáteční kapacita elektrody s pojivem PEO byla 661 mAh/g, po 20 cyklech se zatěžovacím proudem 0,2C kapacita poklesla na

412 mAh/g, což znamená pokles o 37,7 %. Po 40 cyklech elektroda s PEO dosahovala kapacity 338 mAh/g, což je pokles o 48,9 %. Při zatěžovacím proudu 1C dosahuje elektroda s pojivem PEO lepších kapacit, při 30 cyklu dosahovala elektroda s pojivem PEO kapacity 183 mAh/g, zatímco elektroda s pojivem PVDF 97 mAh/g. To odpovídá poklesu kapacity oproti prvnímu cyklu o 72,3 % pro pojivo PEO, pro pojivo PVDF je pokles kapacity oproti prvnímu cyklu 86,4 %.

4 ZÁVĚR

Cílem této práce je zjištění vlivu použitého pojiva na elektrochemické vlastnosti elektrody pro akumulátory Li-S. Z dosavadních výsledků lze říci, že elektroda s pojivem PVDF dosahuje lepší stability kapacity, než elektroda s pojivem PEO. Po 40 cyklech dosahuje elektroda s pojivem PVDF kapacity 597 mAh/g, elektroda s pojivem PEO dosahuje kapacity 338 mAh/g, což je rozdíl 43,3 %. Výjimkou je stav, kdy při zatěžovacím proudu 1C elektroda s pojivem PEO dosahuje lepších hodnot kapacity, než elektroda s pojivem PVDF. V rámci další práce budou testovány další typy vodou rozpustných pojiv, jako je CMC (Karboxymethylcelulóza) a Xanthan (Xanthanová guma).

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu semestrální práce Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé semestrální práce.

REFERENCE

- [1] YIN, Ya-Xia, Sen XIN, Yu-Guo GUO a Li-Jun WAN. Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2013, 52(50), 13186-13200 [cit. 2020-03-15]. DOI: 10.1002/anie.201304762. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201304762>
- [2] MIDDLEMISS, Laurence a Alex HOLLAND. A Review of Post-Lithium-Ion Batteries [online]. EPSRC Centre, 2018, , 15 [cit. 2020-03-15]. Dostupné z: <https://static1.squarespace.com/static/53ce14b9e4b03fc272f43709/t/5a7423f90d9297e98a572bca/>
- [3] REDDY, Thomas B. a David LINDEN. *Linden's handbook of batteries*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c2011. ISBN 978-0-07-162421-3.
- [4] DEMIR-CAKAN, Rezan. *Li-S batteries: the challenges, chemistry, materials, and future perspectives*. New Jersey: World Scientific, [2017]. ISBN 978-178-6342-492.