

POLYMER ELECTROLYTE FOR LITHIUM-SULFURE BATTERIES

Potapenko O.V., Potapenko H.V.

Joint Department of Electrochemical Energy Systems of NAS of Ukraine, Akademika Vernads'koho Blvd., 38 A, Kyiv-03142, Ukraine

A new polymer electrolyte with high salt content for lithium sulfur batteries is proposed. The obtained values of the specific capacity of the sulfur electrode are in the range of 550-620 mA·h/g when cycling with low currents. It was noted that the use of a polymer electrolyte leads to a significant suppression of the processes of spontaneous dissolution, migration and recovery of polysulfides ("polyshuttle" process), which is reflected in high values of coulombic efficiency ($\approx 99\%$) and cycling stability without a significant loss of a specific capacity.

Keywords: lithium sulfur battery, polymer electrolyte, galvanostatic cycling, coulombic efficiency.

ПОЛІМЕРНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ЛІТІЙ-СІРЧАНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Потапенко О.В., Потапенко Г.В.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульв. Академіка Вернадського, 38-А, Київ 03142, Україна

Завдяки високій питомій ємності, низькій вартості та екологічності літій-сірчані батареї мають великий потенціал, щоб стати основою системи зберігання енергії наступного покоління. Проте, склад батареї із композиту сірки і вуглецю на катоді, органічного рідкого електроліту на основі легкозаймистих ефірів та металевого літію, викликає занепокоєння щодо безпеки експлуатації такого джерела струму. Саме тому тверді і полімерні електроліти для літій-сірчаних батарей (Li-S) є перспективним напрямком, що викликає значний інтерес.

В даний час полімерні композитні електроліти набувають популярності завдяки прийнятній електропровідності іонів Li^+ вище кімнатної температури та високій хімічній стабільності на металевій поверхні літію у

Li-S акумуляторах. Полімерні електроліти на основі поліетиленоксиду виявилися перспективними кандидатами для застосування в батареях завдяки їх здатності до сольватації та комплексоутворення. До інших переваг полімерних електролітів відносять відсутність внутрішнього замикання та негорючість, порівняно з рідкими органічними електролітами. Однак складнощі пов'язані з механічною міцністю та незначною іонною провідністю, обмежують їх практичне застосування [1].

В нашій роботі розглядається електрохімічна поведінка полімерного електроліту для Li-S акумуляторів, де в якості іоногенної домішки виступає біс-(трифторметан)сульфонімід літію (LiTFSI), а розчинником служить суміш тетраетиленгліколю (G4) і поліетиленгліколю диметилового ефіру (PEG).

1 Методика експерименту

Електроліт готували шляхом розчинення LiTFSI (Sigma Aldrich) у G4 (Sigma Aldrich). Співвідношення мольних часток складало 0.4:0.6. Після повного розчинення до розчину додавали PEG (Sigma Aldrich) із молекулярною масою 2000 та LiNO_3 . Співвідношення PEG:G4 становило 1:5 мол.ч., а концентрація LiNO_3 складала 0,2 М. За кімнатних температур даний електроліт знаходиться у твердому стані, а температура його плавлення становить 32 °С. Для порівняння електрохімічних параметрів сірчаного електроду також використовували комерційний рідкий електроліт складу: 1М LiTFSI в суміші 1,2-диметоксіетан (G1): діоксолан (DOL) (1:1) за об'ємом + 0.2М LiNO_3 (Sigma Aldrich).

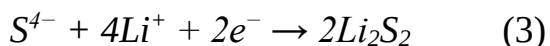
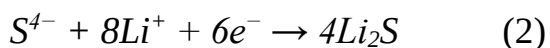
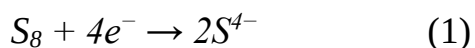
Сірчаний електрод складався з сірки (99,99 %, Україна), вуглецевої сажі (MTI Co. Ltd, США), нанотрубок (MTI Co. Ltd) і водорозчинного сполучного матеріалу NV-1A (Zhejiang Casnovo New Materials Co. Ltd, China) взятих у співвідношенні 7:2:2:1, відповідно. З метою більш рівномірного розподілення сірки у вуглецевій матриці, суміш сірки, Super P та нанотрубок після ретельного перемішування вносили в автоклав та витримували декілька годин при температурі 170 °С. Після охолодження

отриману суміш подрібнювали у агатовій ступці та змішували із водною суспензією NV-1A. Отриману катодну суспензію методом аплікації наносили на алюмінієву фольгу. Електрод сушили на вакуумі протягом 24 годин при температурі 60 °С. В якості робочої комірки використовували елемент габариту 2016. Сепаратором служив Celgard 2400, металевий літій використовувався як допоміжний електрод. Всі роботи по складанню комірки проводили в аргоновому боксі.

Гальваностатичні залежності отримували за допомогою гальваностата Neware (Китай). Діапазон гальваностатичного циклування сірчаного електроду із полімерним електролітом становив 1,5 – 3,0 В (відн. Li⁺/Li).

2 Результати експерименту та їх обговорення

Гальваностатичні криві сірчаного електрода (рис. 1) характеризуються наявністю 2-х полиць розрядного / зарядного процесів, які відповідають наступним реакціям:



Зазвичай перше рівняння асоціюється з електрохімічним відновленням довголанцюгових полісульфідів, яке на розрядній кривій сірчаного електрода спостерігається у діапазоні 2,4 – 2,1 В. У свою чергу, друге та третє рівняння описують процеси відновлення коротколанцюгових полісульфідів і характеризуються наявністю "плато" нижче 2,0 В.

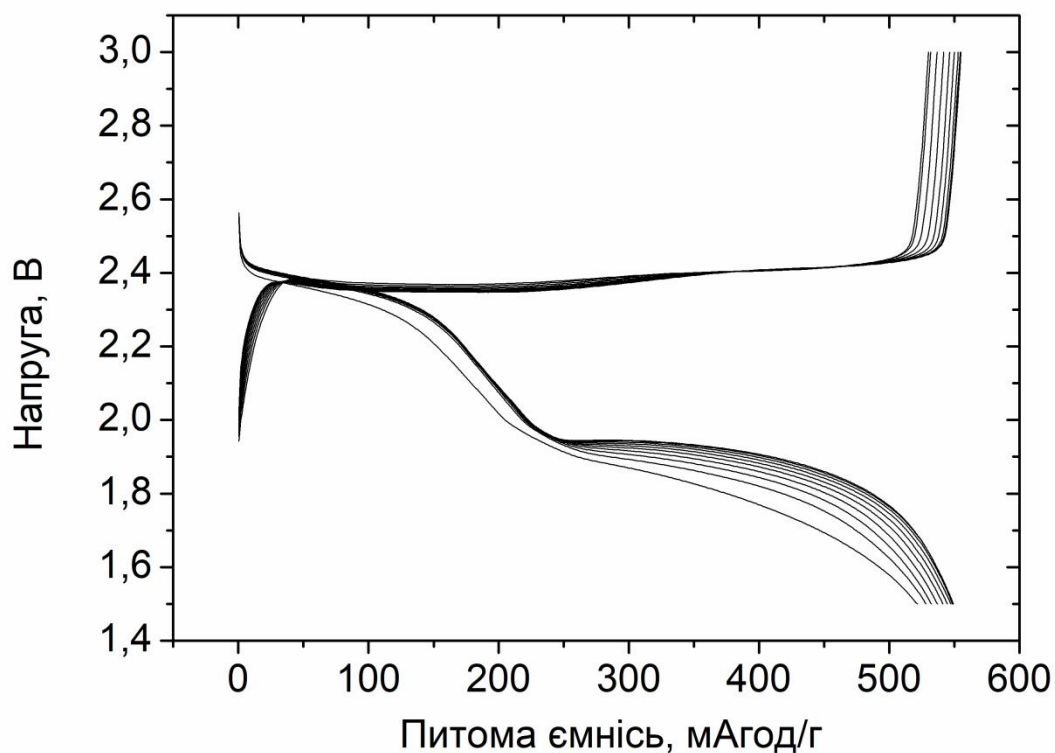


Рисунок 1 — Гальваностатичні криві сірчаного електроду в полімерному електроліті. Приведено цикли з 10 по 20. Струм заряду/розряду 0,02 С. $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

У ході циклування Li-S батареї відбуваються зміни її питомої ємності (рис. 2). Перші 10 циклів характеризуються зростанням питомої ємності при використанні полімерного електроліту, що пояснюється "проробкою" матеріалу, який при кімнатних температурах перебуває у твердому стані. Проте з подальшим циклуванням значення питомої ємності стабілізується у полімерному електроліті та поступово знижується у комерційному рідкому електроліті. Це свідчить про поступову деградацію електроду, що пов'язана з частковою втратою активної речовини через міграцію розчинних полісульфідів з катодного матеріалу в електроліт, а потім їх відновленням на вуглецевих компонентах робочого електроду та літійового протиелектроду. З урахуванням високої розчинності довголанцюжкових полісульфідів літію в DOL і глімових розчинниках, цей процес може відбуватися самовільно (так званий ефект «полішатла»):

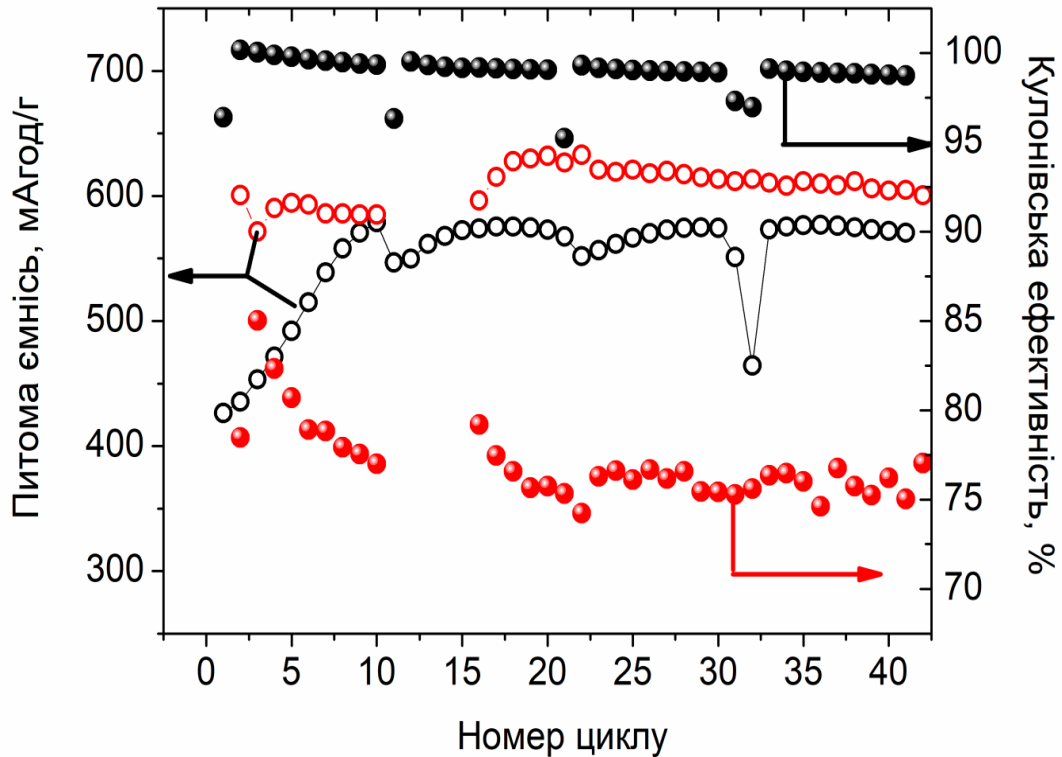
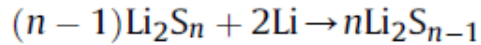
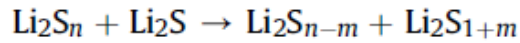


Рисунок 2 — Зміна питомої ємності та кулонівської ефективності при циклуванні сірчаного електрода в полімерному (чорний) та рідкому (червоний) електроліті. Струм заряду/розряду 0,02 С. $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Це в свою чергу негативно позначається на збереженні Li - S батареї і вимагає додаткової кількості електрики при її заряді. Цей процес можна спостерігати при циклуванні сірчаного електрода в рідкому електроліті, значення кулонівської ефективності у якому не перевищує 80 %. В той же час заміна рідкого електроліту на полімерний призводить до значного збільшення кулонівської ефективності, що пояснюється суттєвим пригніченням процесів «полішатла». До недоліків полімерного електроліту слід віднести більш низькі значення струмів розряду та заряду Li - S батареї, які не перевищують значень 0,05 С, і є результатом його низької

провідності. Фактичні значення питомої ємності у обох електролітах знаходяться у межах 550 – 620 мА·год/г.

3 Висновки

Проведено, електрохімічне циклування сірчаного електрода в рідкому та полімерному електролітах. Отримані значення питомої ємності співставні між собою та знаходяться в межах 550 – 620 мА·год/г. В той же час використання полімерного електроліту призводить до значного пригнічення процесів самовільного розчинення, міграції та відновлення полісульфідів на вуглецевих компонентах робочого електрода та літієвого протиелектроду. Це позначається на високих значеннях кулонівської ефективності ($\approx 99 \pm 0,2$ %) та стабільності циклування без суттєвої втрати питомої ємності.

Література

[1] J. Scheers et al. Journal of Power Sources. 255 (2014) 204-218.