

# Vliv lisovacího tlaku použitého při výrobě Li-S článku na jeho elektrochemické parametry

Kamil Jaško, Tomáš Kazda  
Ústav elektrotechnologie  
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií  
Vysoké učení technické v Brně  
kamil.jasso@vutbr.cz

## Influence of the Compression Pressure Used in the Production of the Li-S Cell on Its Electrochemical Parameters

**Abstract** – In this paper, new perspective type of battery (lithium-sulfur) is discussed. In the experimental part of this paper, the influence of the compression pressure used in the manufacture of the lithium-sulfur cell on its electrochemical parameters is measured and discussed.

*Keywords* – Batteries; Compression pressure; Galvanostatic cycling; Li-ion; Li-S; Lithium; Manufacture; Production; Sulfur.

### I. ÚVOD

V současnosti sú lítium-iónové batérie (Li-ion) využívané v značnom množstve mobilných elektronických zariadení a ich využitie narastá spolu s rozmachom elektromobilov. Ich výhodou oproti starším typom batérií (nikelkadmiový, nikelmetalhydridový, olovený akumulátor a i.) je najmä vyššia energetická hustota a dlhšia životnosť. Existuje niekoľko druhov komerčne používaných lítium-iónových batérií, ktoré sa líšia použitými materiálmi a tým aj elektrochemickými parametrami (energetická hustota, kapacita, potenciál, atď.). Navzdory ich značnému využitiu v moderných elektronických zariadeniach, ich merná kapacita prestáva postačovať a to predovšetkým kvôli rozvoju elektromobilov.

### II. AKUMULÁTORY LÍTIUM-SÍRA

Jednou z najdôležitejších oblastí výskumu lítium-iónových akumulátorov je výskum nových vysokokapacitných materiálov pre kladné elektródy. Medzi najperspektívnejšie materiály patrí hlavne síra a kyslík ako aktívne materiály kladných elektród. Výsledkom týchto výskumov sú batérie novej generácie (lítium-síra a lítium-kyslík) s podstatne vyššou energetickou hustotou (a mernou kapacitou), než akú dosahujú konvenčné lítium-iónové akumulátory. Ich vysoká energetická hustota ich tak činí perspektívnymi akumulátormi najmä v oblasti elektromobilového priemyslu.

Na rozdiel od lítium-iónových akumulátorov lítium-sírový akumulátor (Li-S) nepracuje na princípe interkalačného procesu, ale je konverzným typom batérie a na jeho vybíjanie a nabíjanie sa podieľajú elektrochemické reakcie.

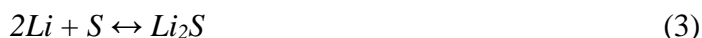
Reakcia na zápornej elektróde:



Reakcia na kladnej elektróde:



Celková reakcia ( $\rightarrow$  vybíjanie,  $\leftarrow$  nabíjanie):



Síra je vďaka vysokej teoretickej mernej kapacite (1675 mAh/g), teoretickej energetickej hustote (>3200 Wh/kg), ľahkej dostupnosti a tým aj nízkej cene perspektívnym nástupcom súčasných konvenčných materiálov využívaných ako aktívne materiály pre kladné elektródy lítium-iónových akumulátorov [1, 2, 4].

Nevýhodou využitia síry ako aktívneho materiálu kladných elektród je jej nízky potenciál voči Li/Li<sup>+</sup>, malá elektrická vodivosť a najmä 80% zmena objemu počas cyklovania článku. Oproti klasickým lítium-iónovým článkom, ktorých nominálna hodnota napätia sa pohybuje v okolí 3,7 V, sa nominálna hodnota lítium-sírových článkov nachádza v rozmedzí napätí 2 až 2,5 V. Tento nedostatok lítium-sírových článkov kompenzuje ich vysoká kapacita, vďaka ktorej vo výsledku dosahujú vyššiu energetickú hustotu. Ďalším nežiadúcim procesom je rozpúšťanie niektorých polysulfidov (produkty elektrochemických reakcií prebiehajúcich v článku počas jeho cyklovania) v elektrolyte, čím dochádza k tzv. „shuttle efektu“ počas nabíjania lítium-sírového článku, čo spôsobuje stratu aktívneho materiálu katódy, pasiváciu anódy a tým dochádza k rýchlemu poklesu kapacity počas cyklovania [1].

S cieľom zvýšiť elektrickú vodivosť aktívneho katódového materiálu, býva síra uzavretá do pórov amorfného uhlíku, uhlíkových nanovlákiem, či iných uhlíkových produktov alebo do vodivých polymérnych puzdier. Objemová zmena aktívneho materiálu počas nabíjania a vybíjania článku spôsobuje na katóde mechanický stres a zhoršuje elektrický kontakt medzi vodivým materiálom a sírou. Tento objemový nárast môže vo výsledku spôsobiť až rozpad aktívnej hmoty katódy. Vzhľadom na objemové zmeny síry počas cyklovania je dôležitá najmä pórovitosť a celková súdržnosť aktívneho materiálu počas nabíjania a vybíjania článku [1, 3].

### III. EXPERIMENT

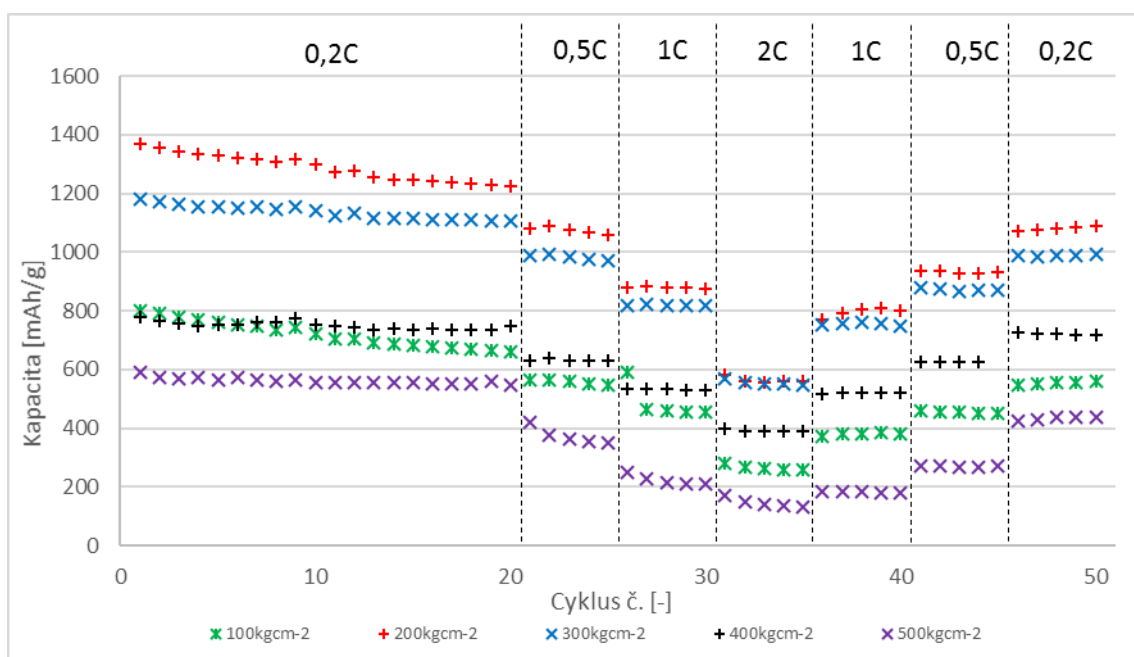
Pre účely experimentu bola namiešaná pasta v hmotnostnom zastúpení 60% Síra od Sigma-Aldrich, 30% Uhlík Super P Carbon Black a 10% spojivo PVDF (Polyvinylidénfluorid). Postup výroby pasty bol nasledovný:

- Navážilo sa požadované množstvo spojiva PVDF a nechalo sa rozpustiť v NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon)
- Po rozpustení spojiva, bolo navážené a pridané požadované množstvo uhlíku (Super P Carbon Black) a pasta sa nechala miešať po dobu niekoľkých hodín na magnetickej miešačke
- Po dôkladnom premiešaní bolo pridané požadované množstvo síry a pridané rozpúšťadlo NMP v prípade potreby. Pasta bola ponechaná na magnetickej miešačke po dobu 24 hodín pri rýchlosti 500 ot/min.

Po 24 hodinovom miešaní bola pasta nanosená na hliníkovú fóliu pomocou náterovej tyče s výškou vrstvy 200  $\mu$ m a ponechaná po dobu 24 hodín v sušiarňi pri teplote 60 °C. Po vysušení boli vyseknuté kruhové elektródy o priemere 18 mm a zalisované požadovanými tlakmi (100, 200, 300, 400 a 500 kg/cm<sup>2</sup>).

Testované lítium-sírové články boli zložené v elektrochemických meracích celách EI-Cell® v prostredí argónového boxu Jacomex (<0,1 ppm O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O). Ako záporná elektróda bolo použité kovové lítium a ako separátor bola použitá skelná tkanina. Do elektrochemickej meracej cely bolo kvapnutých 130 µl elektrolytu zloženého z LiTFSI (bis(trifluoromethanesulfonyl)imid) a LiNO<sub>3</sub> (Dusičnan lítny) rozpustených v DME (Dimethoxyethane) a DOL (1,3-dioxolane).

Zložené elektrochemické meracie cely boli podrobené niekoľkým elektrochemickým testom. Prebehli dva cykly GCPL (Galvanostatické Cyklovanie s Potenciálovou Limitáciou) pri 0,1C za predpokladu, že merná kapacita aktívneho materiálu je 1200 mAh/g. Kapacita dosiahnutá v druhom cykle GCPL bola použitá pre korekciu nabíjacieho/vybíjacieho prúdu. Po prepočte nabíjacieho/vybíjacieho prúdu prebehlo 20 cyklov GCPL pri 0,2C, následne 5 cyklov pri 0,5C, 1C a 2C a nakoniec prebehlo opäť 5 kontrolných cyklov pri 1C, 0,5C a 0,2C (viď Obrázek I.). Vo všetkých prípadoch GCPL bolo nastavené potenciálové okno v rozmedzí 1,8 – 2,8 V.



**Obrázek I. Porovnanie vybíjacích kapacít vzoriek lisovaných rôznymi tlakmi**

**TABULKA I. POROVNANIE VYBRANÝCH HODNÔT Z NAMERANÝCH VÝSLEDKOV**

Vzorka	Kapacita v prvom cykle [mAh/g]	Kapacita v poslednom cykle [mAh/g]	Percentuálny pokles kapacity medzi prvým a posledným cyklom [%]
100 kg/cm <sup>2</sup>	801,9	561,1	-30,0
200 kg/cm <sup>2</sup>	1367,2	1088,9	-20,4
300 kg/cm <sup>2</sup>	1180,1	991,5	-16,0
400 kg/cm <sup>2</sup>	779,0	718,0	-7,8
500 kg/cm <sup>2</sup>	589,1	436,9	-25,8

Z grafu porovnania vybíjacích kapacít nameraných vzoriek (viď Obrázek I.) a z tabuľky vybraných hodnôt (viď Tabuľka I.) je možné vidieť, že najväčších kapacít dosahuje vzorka lisovaná tlakom 200 kg/cm<sup>2</sup>. V prípade tejto vzorky, je kapacita v prvom cykle GCPL 1367,2 mAh/g a v nasledujúcich cykloch dochádza k jej značnému poklesu až ku 1224,0 mAh/g v 20 cykle cyklovania prúdom 0,2C, čo značí

pokles približne o 10,5%. Ku koncu cyklovania klesla kapacita vzorky lisovanej 200 kg/cm<sup>2</sup> na 1088,9 mAh/g (v 50 cykle), teda o 20,4%. V prípade stability a návratnosti kapacity na pôvodné hodnoty sú na tom lepšie vzorky lisované tlakmi 300 a 400 kg/cm<sup>2</sup>, pričom vzorka lisovaná tlakom 300 kg/cm<sup>2</sup> dosahuje vyšších kapacít. Vzorka lisovaná tlakom 300 kg/cm<sup>2</sup> dosahuje kapacít v prvom cykle GCPL 1180,1 mAh/g, v 20 cykle 1104,2 mAh/g a v poslednom cykle 991,5 mAh/g. Percentuálny pokles medzi prvým a 20 cyklom GCPL je približne 6,4% a medzi prvým a posledným cyklom GCPL dosahuje približne 16,0%. Pri vzorke lisovanej tlakom 400 kg/cm<sup>2</sup> sú tieto poklesy ešte menšie a to 4,3% medzi prvým a 20 cyklom a 7,8% medzi prvým a posledným cyklom GCPL.

## ZÁVER

Z nameraných výsledkov galvanostatického cyklovania je možné vidieť, že najvyšších kapacít dosahuje vzorka lisovaná tlakom 200 kg/cm<sup>2</sup>. Avšak, vzhľadom k pomeru stability kapacity k jej veľkosti je na tom pomerne lepšie vzorka lisovaná tlakom 300 kg/cm<sup>2</sup>, prípadne 400 kg/cm<sup>2</sup>. Aby bolo možné jasne stanoviť aký lisovací tlak, použitý pri výrobe kladnej elektródy pre Li-S články je najvhodnejší, je nutné namerať väčšie množstvo vzoriek v rozmedzí lisovacích tlakov 150 – 450 kg/cm<sup>2</sup>. Z doposiaľ nameraných výsledkov, je však možné povedať že zmenou lisovacieho tlaku v malom rozsahu v okolí tlaku 300 kg/cm<sup>2</sup> je možné voliť medzi veľkosťou a stabilitou kapacity výsledného Li-S článku

## POĎAKOVANIE

Tento článok vznikl za podpory interného projektu na podporu studentských vedeckých konferencií SVK-2017-008. Publikace vznikla v Centru výzkumu a využitií obnovitelných zdrojů energie (CVVOZE) za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I (projekt č. LO1210) a projektu specifického výzkumu na VUT (č. FEKT-S-17-4595). Tento výzkum byl také sponzorován programem NATO Věda pro mír a bezpečnost v rámci grantu 985148.

## LITERATÚRA

- [1] YOO, Hyun Deog, Elena MARKEVICH, Gregory SALITRA, Daniel SHARON a Doron AURBACH. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today* [online]. Elsevier, 1404, 17(3), 110-121 [cit. 2017-02-16]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014. ISSN 1369-7021.
- [2] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. Elsevier, 1506, 18(5), 252-264 [cit. 2017-02-16]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 1369-7021.
- [3] FEDORKOVÁ, Andrea, et al. New Composite Cathode Materials for Li/S Batteries: A Review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2013, 8: 10308-10319.
- [4] ČECH, Ondřej; FEDORKOVÁ, Andrea; SEDLAŘÍKOVÁ, Marie. Progresivní elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory: Kladná elektroda na bázi elementární síry. 2013, 4. ISSN 1802-4564.