

ВПЛИВ ДОБАВКИ LiNO_3 НА ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРЧАНОГО КАТОДА

Сірош В.А., Шматок Ю.В., Глоба Н.І.

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна

vtl.sirosh@gmail.com

Літій-сірчана батарея розглядається як одна з найбільш перспективних джерел накопичення енергії нової генерації. До основних її переваг належать високі теоретичні значення питомої ємності та енергії (1675 мА·год/г та 2600 Вт·год/кг, відповідно), доступність і низька вартість матеріалу та екологічна безпечність [1]. Проте існує ряд недоліків, які гальмують подальший промисловий розвиток літій-сірчаних акумуляторів, а саме: розчинність полісульфідів літію в електроліті і, як результат, зменшення питомої ємності сірки при циклуванні та високий саморозряд при зберіганні [2].

Для вирішення цієї проблеми застосовують різні методики та підходи, що в основному стосуються модифікування позитивного електроду та пошуку і розробки відповідних розчинів електролітів. У першому випадку це введення до складу катода різних вуглецевих матеріалів (нанотрубок, графену тощо) або інших сполук (наприклад, MnO_2 , TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та ін.), що здатні адсорбувати розчинні полісульфіди літію та запобігати їхньому переходу в електроліт [3, 4]. Іншим не менш важливим способом є розроблення електролітів з низькою здатністю до розчинення полісульфідів літію. Такі розчини передусім містять у своєму складі солі літію з високою константою дисоціації та розчинники на основі глімів (моноглім, тетраглім) у поєднанні з діоксоланом, а також різні функціональні добавки [5]. Нітрат літію (LiNO_3) розглядається як ефективна добавка до електроліту, але його концентрація визначається складом розчинників і коливається в інтервалі від 0,1 до 0,8 моль/л. Основна дія нітрату літію полягає в утворенні захисної плівки на поверхні літійового аноду, що запобігає взаємодії металічного літію з полісульфідами як при циклуванні, так і в разі зберігання акумулятору. По-друге, іони нітрату діють як окиснювачі для полісульфідів літію, перетворюючи їх на Li_xSO_y частинки. Таким чином, обидва типи цих частинок помітно посилюють пасивацію літійового анода і запобігають побічній реакції. Але при роботі акумулятору відбувається зниження концентрації нітрату літію, що може негативно позначатися на величині питомої ємності сірчаних електродів.

В роботі обговорюються результати впливу концентрації нітрату літію на питомі характеристики сірчаних комірок габариту 2016 з катодами на основі елементарної сірки та літійовим анодом.

Методика експерименту.

Сірчаний катод складався з 70% елементарної сірки (Aldrich), 10% електропровідної домішки (SuperP, Timcal), 10% природного графіту (EY3-M, Zavalie Integrated Graphite Plant) та 10% сполучника (PVDF, Solef[®]6020). Катодну суміш наносили на алюмінієву фольгу ($\delta = 20$ мкм) з вуглецевим покриттям. Маса активного матеріалу у складі катода складала $1,6 \div 1,8$ мг/см². В якості сепаратору використовували поліпропіленову плівку Celgard[®] 2400. Як електроліт був використаний 1М розчин біс(трифторметан)сульфоніміду літію (LiTFSI) у суміші розчинників диметилового ефіру тетраетиленгліколю (TEGDME) та 1,3-діоксолану (DOL) взятих у об'ємному співвідношенні 7:3 з добавкою LiNO_3 різної концентрації. Гальваностатичне циклування проводили на багатоканальній системі BTS-300 (Neware) за густини струму $0,2$ мА/см² у діапазоні напруги $1,5 \div 2,7$ В (без добавки LiNO_3) та $1,75 \div 2,7$ В (за наявності добавки LiNO_3) та робочої температури 30 °С.

Результати та їх обговорення.

На рис.1 представлені залежності питомої ємності та кулонівської ефективності (КЕ) літій-сірчаних комірок в електролітах за різною концентрації нітрату літію.

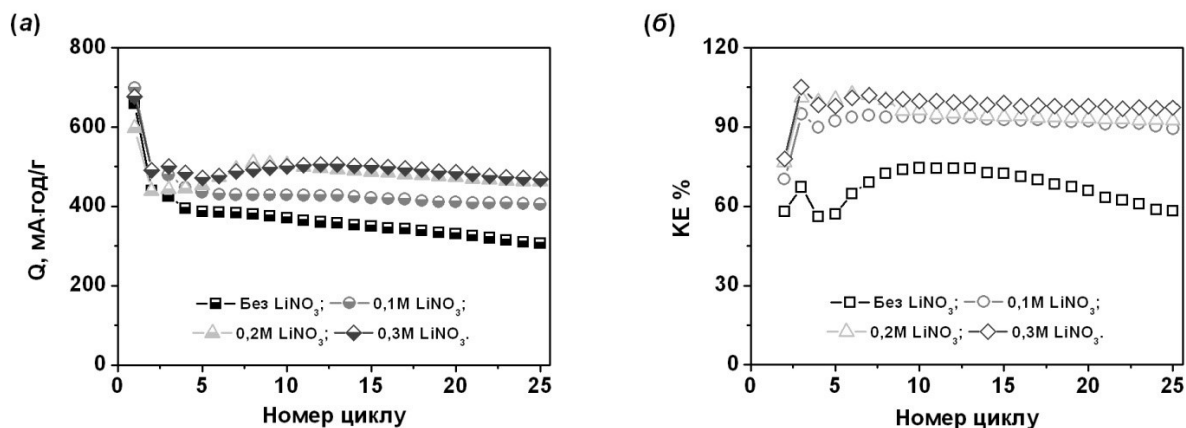


Рис.1 Залежності зміни питомої ємності (а) та кулонівської ефективності (б) літій-сірчаних комірок при гальваностатичному циклуванні в розчині електроліту складу 1M LiTFSI – TEGDME:DOL (7:3) з різним вмістом добавки нітрату літію

Як слідує з наведених кривих, незважаючи на близькі значення питомої ємності Li-S комірок на першому циклі для всіх розчинів, введення до складу розчину електроліту добавки LiNO₃ значно підвищує стабільність при циклуванні (рис. 1а). Так, зокрема, відновлювана ємність для Li-S комірки без добавки нітрату літію становила 47% після 25 циклів, тоді як з добавкою LiNO₃ (0,3M) вона була на рівні 69% за такий же період. Схожа ситуація щодо стабільності характеристик спостерігається також і для кулонівської ефективності (рис. 1б). Так, KE для Li-S комірки, що не містить добавки нітрату літію не перевищує 70% і постійно знижується, в той час як з добавкою LiNO₃ вона становить понад 90% і залежить від її концентрації.

Таким чином, слід відзначити, що використання добавки нітрату літію в розчинах електролітів для літій-сірчаних комірок позитивно впливає на питомі характеристики при циклуванні, а їх стабільність визначається концентрацією нітрату літію в електроліті. Проте, як відомо, використання LiNO₃ не є найкращим варіантом для зниження «човникового ефекту» у Li-S батареї, оскільки передбачає обмеження кінцевої розрядної напруги до 1,8 В через відновлення нітрат аніону, що в свою чергу призводить до зниження отримуваної питомої ємності.

1. Kumar R., Liu J., Hwang J.Y., Sun Y.K. Recent research trends in Li-S batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – 6, No 25. – P. 11582–11605.
2. Deng R., Wang M., Yu H., Luo S., Li J., Chu F., Liu B., Wu F. Recent advances and applications toward emerging lithium-sulfur batteries: working principles and opportunities // *Energy Environ. Mater.* – 2022. – 5, No 3. – P. 777–799.
3. Li F., Liu Q., Hu J., Feng Y., He P., Ma J. Recent advances in cathode materials for rechargeable lithium-sulfur batteries // *Nanoscale.* – 2019. – 11, No 33. – P. 15418–15439.
4. Knoop J.E., Ahn S. Recent advances in nanomaterials for high-performance Li-S batteries // *J. Energy Chem.* – 2020. – 47. – P. 86–106.
5. Wang L., Ye Y., Chen N., Huang Y., Li L., Wu F., Chen R. Development and challenges of functional electrolytes for high-performance lithium-sulfur batteries. // *Adv.Funct.Mater.* – 2018. – 28, No 38. – P. 1800919.