

УДК 541.136.3:546.34:546.22.121

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЦИКЛИРОВАНИЕ Li-S АККУМУЛЯТОРОВ**В.С. Колосницын, Е.В. Карасева, Н.В. Шакирова, С.Э. Мочалов, А.Л. Иванов***Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Россия*

Поступила в редакцию 27.10.04 г.

Изучено влияние состава положительных электродов литий-серных ячеек на их циклирование. Показано, что содержание серы в электродах не оказывает существенного влияния на форму зарядно-разрядных зависимостей, характер снижения емкости в процессе циклирования и эффективность циклирования серных электродов, но достаточно сильно влияет на внутреннее сопротивление литий-серных ячеек.

Effect of positive electrodes composition of lithium-sulfur cells on them cycling life was studied. It is shown that the sulfur content in electrodes does not essential influence on the charge-discharge performance, decrease of capacity during cycling life and cycling efficiency of sulfur electrodes, but strongly influences on the internal resistance of lithium-sulfur cells.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день большой интерес вызывают литий-серные аккумуляторы с жидкими и полимерными апротонными электролитами. Теоретическая плотность энергии системы Li-S составляет 2600 Вт·ч/кг, что в 5–6 раз больше теоретической плотности энергии системы $\text{LiC}_6 - \text{LiCoO}_2$, используемой в литий-ионных аккумуляторах. Несмотря на привлекательность системы Li-S, литий-серные аккумуляторы до сих пор не созданы. Основная причина – быстрое снижение емкости серного электрода в процессе его циклирования. Сложность проблемы создания литий-серных аккумуляторов заключается в многообразии химических, электрохимических и физико-химических процессов, протекающих при электрохимическом восстановлении серы и окислении продуктов ее восстановления [1–3].

Так как элементарная сера является диэлектриком, но частично растворима во многих апротонных электролитных системах, ее электрохимическое восстановление осуществляется преимущественно по жидкофазному механизму. Промежуточные продукты восстановления серы (длинноцепные полисульфиды лития) также растворимы в электролитной системе, а конечные (дисульфид и сульфид лития) – практически нерастворимы. Из-за низкой растворимости, по мере образования, сульфид и дисульфид лития могут выделяться в отдельную фазу и, осаждаясь на электроде, блокировать его поверхность. Поэтому энергетические характеристики системы Li-S чрезвычайно чувствительны к физико-химическим свойствам электролитов [4–6], к природе связующего [7] и составу положительного электрода.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния состава серного электрода на закономерности его циклирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве деполаризатора положительных электродов использовали элементарную серу марки «ос.ч. – 16-5» (S), в качестве токопроводящего компонента – углерод марки EC-600JD (Ketjen black International Company, Japan) (C). Полимерным связующим служил полиэтиленоксид (Aldrich 18946-4 M.W. 4000000) (ПЭО).

Методика проведения экспериментов аналогична описанной в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

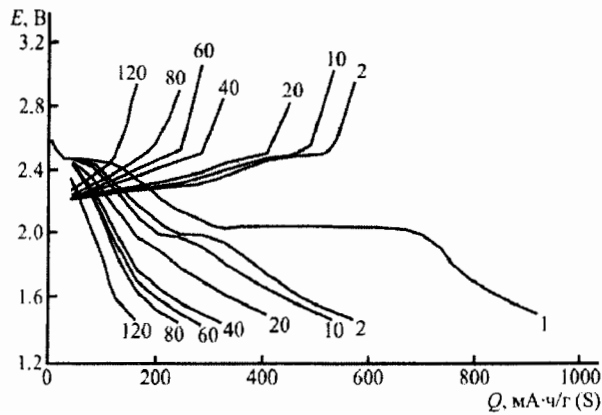
Состав изученных серных электродов представлен в таблице.

Состав серных электродов

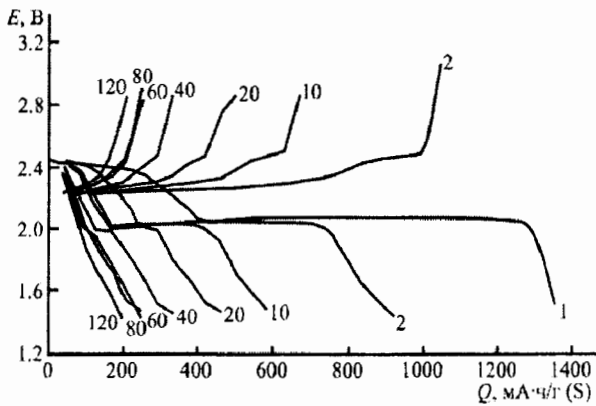
№ состава	Сера, %	Углерод, %	ПЭО, %	C/S
1-й состав	36	22	42	0,61
2-й состав	50	30	20	0,60
3-й состав	70	10	20	0,14

На рис.1 представлены зарядно-разрядные зависимости серных электродов различного состава. Видно, что как зарядные, так и разрядные зависимости схожи по форме. На каждой из них наблюдается по две площадки. Между площадками на разрядных зависимостях можно видеть «провал» потенциала. С увеличением содержания серы в электродах форма зарядно-разрядных кривых становится более выраженной.

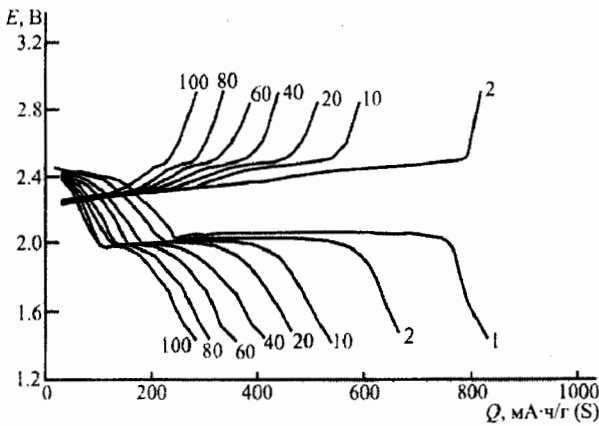
В процессе циклирования происходит постепенное изменение длины и величины потенциалов площадок на зарядных и разрядных зависимостях. Длина первой площадки на разрядных зависимостях не зависит от содержания серы и составляет на первых циклах около 250–300 мА·ч/г (серы). Состав серных электродов оказывает влияние на длину и



a



b



v

Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые литий-серных ячеек с серными электродами различного состава в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане в зависимости от продолжительности циклирования t . Цифры у кривых – номера циклов. Режим циклирования – $0.5 C_{\text{теор}}$; $t = 25^\circ\text{C}$. Состав положительных электродов, %: а – S – 36, С – 22, ПЭО – 42; б – S – 50, С – 30, ПЭО – 20; в – S – 70, С – 10, ПЭО – 20

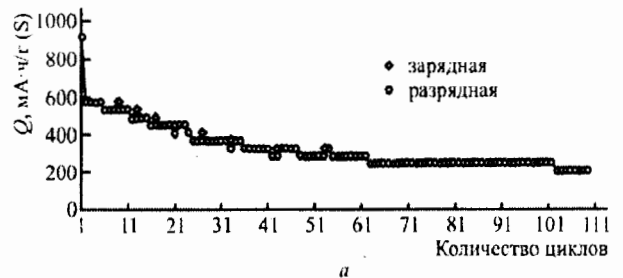
величину потенциала второй площадки, а также степень увеличения перенапряжения в процессе циклирования. Увеличение содержания серы в электродах приводит к существенному увеличению длины второй площадки и снижению перенапряжения в процессе циклирования. Начальная удельная разрядная емкость составила около 800 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (серы)

для электродов с содержанием серы 36% и 70% серы и 1300 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (серы) – для электродов, содержащих 50% серы.

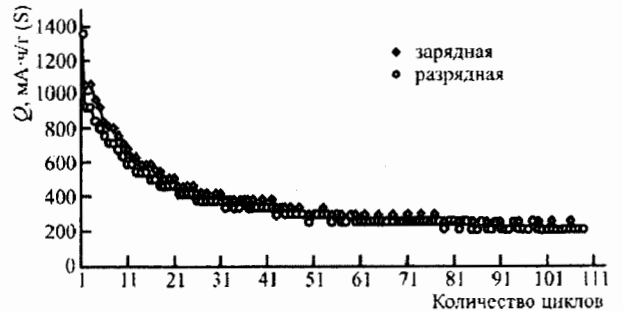
Формы кривых зарядной и разрядной емкости серных электродов в процессе циклирования изменяются слабо, но зависят от их состава (рис.2). Во всех случаях они представляют собой плавные ниспадающие кривые. Наиболее сильное снижение емкости в процессе циклирования наблюдается для электродов, содержащих 50% серы. На 100-м цикле их емкость составила всего 210 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (серы), т.е. уменьшилась в 6.5 раз. Наиболее слабо в процессе циклирования снижается емкость электродов, содержащих 70% серы. На 100-м цикле она достигла 244 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (серы), т.е. снизилась в 3.3 раза.

Несмотря на различные значения емкостей серного электрода на начальных циклах, в конце циклирования они выходят на один уровень: 200–220 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (серы).

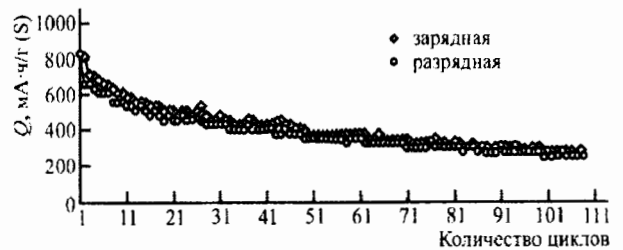
Эффективность циклирования серных электродов незначительно зависит от их состава и составляет 90–100%.



a



b



v

Рис.2. Кривые изменения емкости литий-серных ячеек с серными электродами различного состава в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане в процессе циклирования. Режим циклирования – $0.5 C_{\text{теор}}$; $t = 25^\circ\text{C}$. Состав положительных электродов, %: а – S – 36, С – 22, ПЭО – 42; б – S – 50, С – 30, ПЭО – 20; в – S – 70, С – 10, ПЭО – 20

Было также изучено изменение в процессе циклирования внутреннего сопротивления литий-серных ячеек в заряженном и разряженном состоянии. Внутреннее сопротивление литий-серных ячеек в процессе циклирования рассчитывали по формулам:

$$R_{з-р} = (U_{к.з} - U_{н.р}) / (I_k + I_a),$$

$$R_{р-з} = (U_{к.р} - U_{н.з}) / (I_k + I_a),$$

где $R_{з-р}$ – сопротивление заряженной ячейки, Ом; $R_{р-з}$ – сопротивление разряженной ячейки, Ом; $U_{н.р}$ – напряжение ячейки в начале разряда, мВ; $U_{к.р}$ – напряжение ячейки в конце разряда, мВ; $U_{н.з}$ – напряжение ячейки в начале заряда, мВ; $U_{к.з}$ – напряжение ячейки в конце заряда, мВ; $I_{к(a)}$ – плотность поляризующего тока, мА/см².

Изменение в процессе циклирования внутреннего сопротивления литий-серных ячеек с положительными электродами различного состава представлено на рис.3. Видно, что для всех трех составов внутреннее сопротивление литий-серных ячеек в процессе циклирования незначительно увеличивается. Вопреки ожиданиям, увеличение общего содержания серы в электроде приводит к существенному снижению внутреннего сопротивления литий-серных ячеек. Так, для электродов, содержащих 36% серы (1), внутреннее сопротивление (в разряженном состоянии, рис. 3, б) изменяется от 3500 (на начальных циклах) до 4000 Ом (в конце циклирования), содержащих 50% серы – от 1250 до 1500 Ом (2) и для электродов, содержащих 70% серы, – от 800 до 1000 Ом (3). Также с увеличением содержания серы уменьшается различие сопротивлений заряженных и разряженных ячеек.

Сопротивление литий-серных ячеек складывается из сопротивления электролита, находящегося в порах сепаратора и серных электродов (ионная составляющая), сопротивления электродов (электронная составляющая) и сопротивления электрохимических процессов (поляризационная составляющая).

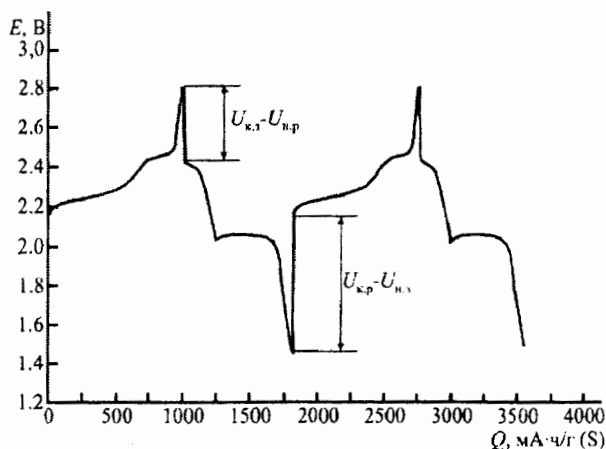
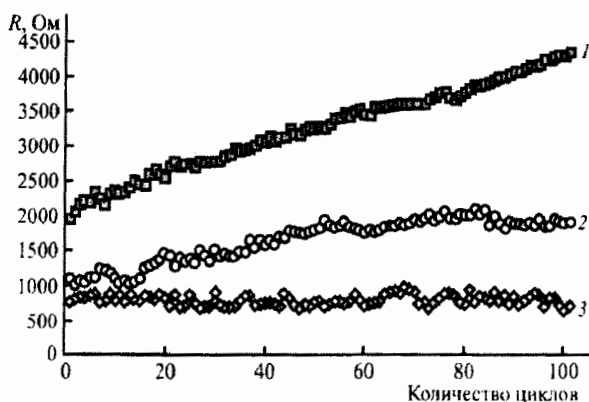
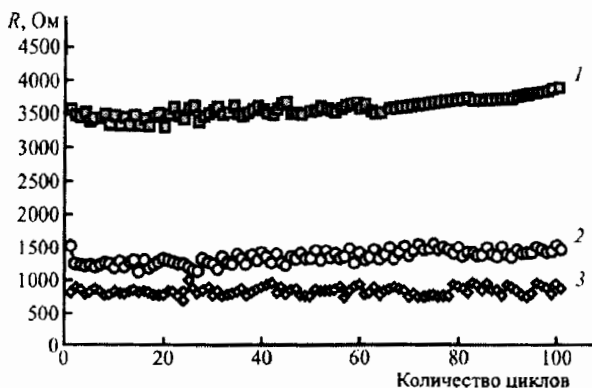


Рис. 3. Расчет внутреннего сопротивления литий-серных ячеек в процессе циклирования



а



б

Рис. 4. Влияние состава серных электродов на изменение внутреннего сопротивления литий-серных ячеек в процессе циклирования в заряженном (а) и разряженном (б) состоянии. Режим циклирования – 0,5 $C_{теор}$; $t = 25^{\circ}\text{C}$. Состав положительных электродов, %: 1 – S – 36, С – 22, ПЭО – 42; 2 – S – 50, С – 30, ПЭО – 20; 3 – S – 70, С – 10, ПЭО – 20

Из полученных нами данных следует, что основной вклад в сопротивление литий-серных ячеек вносит не сопротивление серных электродов, а сопротивление электролита и поляризационное сопротивление. Это можно объяснить тем, что в процессе циклирования образуются полисульфиды лития, которые растворяются в электролите и дают свой вклад в проводимость электролита. Концентрация полисульфидов в электролите будет определяться содержанием серы в электроде. Чем больше серы в электроде, тем больше образуется в результате электрохимических реакций растворимых полисульфидов. Поэтому сопротивление литий-серных ячеек с электродами, содержащими максимальное количество серы, минимально. С другой стороны, увеличение содержания полисульфидов в растворе будет приводить и к снижению перенапряжения электродных процессов, которое определяется скоростью реакции. Как известно, скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ. Поэтому с увеличением концентрации полисульфидов в электролите скорость реакций увеличивается и снижается перенапряжение процессов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что содержание серы не оказывает существенного влияния на эффективность циклирования серных электродов, но достаточно сильно влияет на внутреннее сопротивление литий-серных ячеек.

Эффективность использования серы (электрохимическая емкость электродов) не лимитируется количеством углерода, т.е. величиной поверхности токового коллектора. Так, изменение соотношения углерод:сера в 4 раза (электроды, содержащие 70 и 50% S) слабо сказывается на величине и изменении емкости серных электродов в процессе циклирования. Это свидетельствует о том, что поверхность углеродных частиц не блокируется твердофазными продуктами электрохимических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rauch R.D., Shuker F.S., Narston J.M., Brummer S.B. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977, V.39. P.1761.
2. Paris J., Plichon V. // *Electrochim. Acta.* 1981. V.26. P.1823.
3. Badoz-Lambling J. et al. // *Electrochim. Acta.* 1976. V.21. P.119.
4. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Сынг Д.Я., Чо М.Д. // *Электрохимия.* 2002. Т.38, №12. С.1452.
5. Колосницын В.С. и др. // *Электрохимия.* 2002. Т.38, №12. С.1501.
6. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Сынг Д.Я., Чо М.Д. // *Электрохимия.* 2003. Т.39, №12. С.1600.
7. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Мочалов С.Э. // *Электрохимическая энергетика.* 2004. Т.4, №1. С.55.