

УДК 541.136; 541.6.018.42-16

BINARY ELECTROLYTES FOR IMPROVING PYRITE CATHODE PERFORMANCE

SIROSH V.A.

*Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine
SiroshVitalik@ukr.net*

The aim of this study was improvement of the cycle life of Li/FeS₂ cells through modification of solid electrolyte interface (SEI) by using electrolytes based on binary mixtures of lithium salts, one of which is lithium bis(oxalato)borate (LiBOB). Analysis of the results of the research in the 1,3-2,6 V operating voltage range showed a significant effect of the concentration ratio of lithium salts on the specific capacity of FeS₂ cathode and its stability upon galvanostatic cycling at room temperature. It was found that the highest cyclic stability of FeS₂ electrode could be achieved by using electrolytes based on lithium triflate with 2-5 wt.% of LiBOB and lithium perchlorate with 10 wt.% of LiBOB.

БІНАРНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ПРОДУКТИВНОСТІ ПІРИТОВОГО КАТОДУ

СИРОШ В.А.

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН
України; SiroshVitalik@ukr.net*

Метою роботи є покращення електрохімічних характеристик Li/FeS₂ системи шляхом використання електролітів на основі бінарних сумішей солей літію, однією з яких є біс(оксалато)борат літію (LiBOB). Аналіз результатів дослідження у діапазоні напруги 1,3-2,6 В показав суттєвий вплив співвідношення літієвих солей на питому ємність FeS₂ катоду та її стабільність в процесі циклування при кімнатній температурі. Встановлено, що підвищена стабільність при циклуванні FeS₂ електроду може бути отримана при застосуванні електролітів на основі 1М розчину трифлату літію із вмістом LiBOB 2-5 %мас. та 1М розчину перхлорату літію при концентрації LiBOB 10 %мас.

Створення високопотужних джерел струму для задоволення потреб різних галузей промисловості стимулює пошук та розробку нових електродних матеріалів з підвищеними питомими

характеристиками. В якості перспективних катодних матеріалів значну увагу привертають сульфід металів, зокрема, TiS_2 , CuS , NiS і FeS_2 через їх низьку вартість та високі питомі характеристики [1]. Поміж вказаних сполук, дисульфід заліза або пірит (FeS_2) має одні з найвищих теоретичних значень питомої ємності (0,89 А·год/г) та питомої енергії (1304 Вт/кг або 2500 Вт/дм³). Крім того, пірит є досить розповсюдженим, дешевим та екологічно безпечним матеріалом [1,2]. Проте, незважаючи на комерціалізацію первинних літій-піритових джерел струму (Energizer) [2], використання FeS_2 в якості позитивного електроду вторинних батарей ускладнено через низьку здатність піриту до перезарядження за кімнатних температур.

За роботами [3,4], процес електрохімічного відновлення природного піриту протікає згідно реакцій:



Процес заряду є стадійним і його схема може бути подана як:



За аналогією з Li/S батареями з неводним рідким електролітом, електрохімічне окиснення Li_2S [4] проходить через серію полісульфідів літію (Li_2S_n , $2 \leq n \leq 8$) як проміжних продуктів, здатних розчинятися в неводному електроліті при $n \geq 4$, що призводить до протікання паразитних побічних реакцій з літєвим анодом та зміною складу катоду. Отже, Li/ FeS_2 батареї мають проблеми, подібні до тих, що відбуваються в Li/S комірках [4].

В цій роботі нами зроблено спробу усунути ці проблеми і підвищити продуктивність Li/ FeS_2 -системи шляхом використання бінарної суміші солей, одна з яких є біс(оксалато)боратом літію (LiBOB). Останній за рахунок розкладу в області катодних потенціалів здатен змінювати природу твердоелектролітної плівки (ТЕП), що може призводити, за певних концентрацій LiBOB, до збільшення ефективності роботи FeS_2 -катоду. В роботі визначено концентраційний вплив LiBOB на питомі характеристики FeS_2 в процесі гальваностатичного циклування.

Методологія досліджень

Для приготування розчинів електролітів в якості основної солі використовували трифторметансульфонат літію, LiTf («Aldrich», 96%) та перхлорат літію, LiClO_4 («Синбіаз», >98%), які попередньо сушили у вакуумі протягом 6 годин за температури 130 °C та 160 °C, відповідно. Біс(оксалато)борат літію (LiBOB) отримували згідно роботи [5]. Електроліти (концентрація 1 моль/л) готували шляхом розчинення наважки окремої солі або кількох солей в бінарній суміші

пропіленкарбонату (PC, «Sigma-Aldrich», 99,7%) і дигліму (DG, «Sigma-Aldrich», $\geq 99,5\%$) з об'ємним співвідношенням 1:4.

Катодну масу готували із суміші природного піриту (FeS_2 , фракція < 40 мкм), електропровідної домішки (карбонізована сажа) та сполучника (тефлон марки Ф42Л), взятих у масовому співвідношенні 50:35:15. Маса активного матеріалу (FeS_2) в складі катоду становила близько $2,0 \div 2,5$ мг/см².

Для електрохімічних досліджень використовували макетні зразки елементів дискової конструкції в габаритах 2016 з літєвим протиелектродом товщиною 0,8 мм. Шар із мікропористої поліпропіленової плівки ПОРП-А («УФІМ», Росія) товщиною 30 мкм використаний як сепаратор. Питомі характеристики Li/ FeS_2 -комірок визначали методом гальваностатичного циклування з використанням заряд-розрядних пристроїв типу УЗР 0,03-10 («Бустер», Росія) за температури 25 ± 1 °C.

Результати та їх обговорення

Як у випадку літій-сірчаних комірок [6], введення до складу електроліту незначної кількості біс(оксалато)борату літію (LiBOB) може позитивно впливати і на роботу Li/ FeS_2 електрохімічної системи. Як відзначено в роботі [6], в присутності LiBOB за рахунок утворення ТЕП на поверхні сірчаного електроду вдається значно скоротити міграцію полісульфідів літію. Це суттєво підвищує кулонівську ефективність та стабільність при циклуванні Li/S пари.

Циклування Li/ FeS_2 -комірок проводили в діапазоні потенціалів 1,3-2,6 В за густини струму 0,2 мА/см². Використання струму відносно високої густини і кінцевої напруги розрядження 1,3 В уможлиблює більш ефективне відстеження залежності питомої ємності FeS_2 -електрода від складу електроліту.

Результати, наведені на рис. 1(а,б), свідчать, що питома ємність FeS_2 -катода в досліджуваному діапазоні потенціалів у всіх електролітах нижча за теоретичну та істотно залежить від природи аніона солі літію. За умов напруги в кінці розряду 1,3 В коефіцієнт використання FeS_2 складає не більше 40%.

На рис. 1а представлені залежності зміни питомої ємності Li/ FeS_2 комірок від номеру циклу в електролітах на основі LiTf з різним вмістом LiBOB. Аналіз отриманих кривих показує суттєву відмінність у значеннях питомої ємності при використанні LiBOB-вмісних електролітів на перших розрядних циклах, що може бути пов'язано з особливостями формування ТЕП на поверхні FeS_2 . Слід також відмітити, що при концентрації LiBOB у межах від 2 до 10 мас.% залежність питомої ємності від номера циклу у досліджуваних електролітах має схожий характер і проходить через певний

максимум. Така залежність може свідчити про зменшення загального опору електрохімічної системи в ході циклування, що призводить до підвищення напруги розряду i , як результат – до збільшення питомої ємності. Найбільш ефективним для LiTf-електролітів виявляється вміст LiBOB 2÷5 %мас. Питома ємність Li/FeS₂-системи при цьому в залежності від співвідношення LiTf-LiBOB становить від 408 до 344 мА·год/г на 1-му циклі і до 10-го циклу стабілізується на рівні 364 і 359 мА·год/г, відповідно.

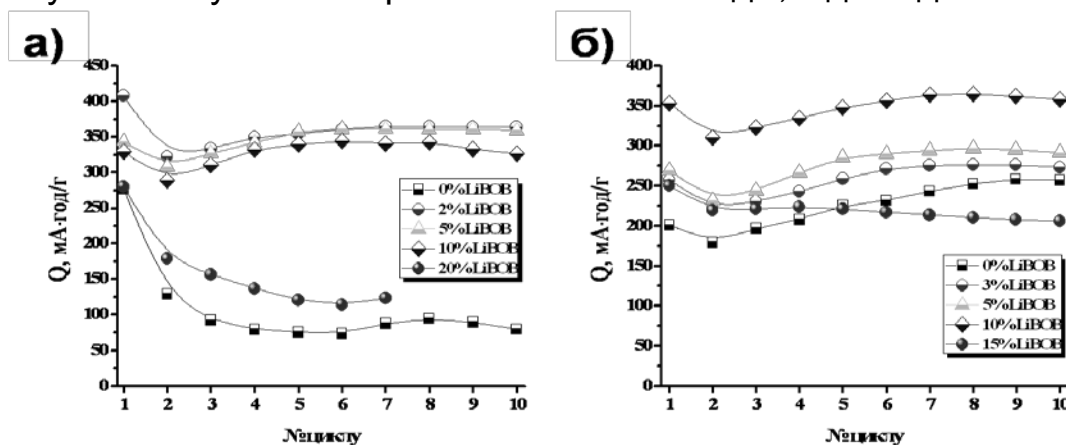


Рис. 1. Вплив вмісту LiBOB (%мас.) в електролітах на залежність питомої ємності Li/FeS₂ комірок від номера циклу та природи аніона фоновіої солі: а) LiTf; б) LiClO₄.

Залежності питомої ємності від номера циклу, отримані при гальваностатичному циклуванні Li/FeS₂-комірок в LiClO₄-LiBOB електролітах наведені на рис. 16. Згідно наведених кривих, при використанні розчинів перхлорату літію впродовж 10 циклів спостерігається підвищення питомої ємності майже для всіх зразків, аналогічно до розчинів LiTf-LiBOB з низьким вмістом останнього. Також слід відмітити наявність на наведених кривих більш вираженого максимуму питомої ємності, на відміну від розчинів трифлату літію. Найвищі питомі характеристики та ефективність циклування були отримані в електроліті, що містив LiBOB в кількості 10 %мас. Величина питомої ємності при цьому складала 353 мА·год/г на 1-му циклі і 358 мА·год/г на 10-му циклі, відповідно.

Висновки

Проведено дослідження електрохімічної поведінки Li/FeS₂ системи в режимі гальваностатичного циклування з електролітами різного складу при кімнатній температурі. Проаналізовано зміну питомих характеристик піритового електроду під час перших 10-ти циклів зарядження/розрядження в залежності від співвідношення солей LiTf-LiBOB та LiClO₄-LiBOB в складі електроліту. Аналіз результатів засвідчив, що природа аніону основної літієвої солі

впливає на величину питомої ємності FeS_2 -катода. Це може бути обумовлено утворенням ТЕП, формування якої відбувається за участю всіх компонентів електроліту, в тому числі, при значній ролі LiBOB у цьому процесі. Природа ТЕП наряду з опором в міжелектродному просторі та в об'ємі сепаратору визначає опір електродної системи, що в результаті відбивається на величині розрядної напруги і, таким чином, визначає величину питомої ємності, одержуваної у процесі циклування в заданому інтервалі напруги. Показано, що величина питомої ємності Li/ FeS_2 -системи у процесі гальваностатичного циклування може бути збільшена введенням до складу електроліту незначної кількості біс(оксалато)борату літію. Встановлено, що найвищу стабільність при циклуванні FeS_2 -електроду вдається досягнути при використанні електролітів на основі солі трифлату літію з кількістю LiBOB в межах 2÷5 %мас., тоді як для розчинів з перхлоратом літію найкращий результат спостерігається при вмісті LiBOB 10 %мас.

Подяки

Автор вдячний к.т.н. Н.І. Глобі за допомогу в проведенні досліджень і обговорення результатів, а також д.х.н. С.О. Кириллову за зауваження.

Перелік посилань

- [1] Choi Y.J., Kim N.W., Kim K.W., Cho K.K., Cho G.B., Ahn H.J., Ahn J.H., Ryu K.S., Gu H.B. Electrochemical properties of nickel-precipitated pyrite as cathode active material for lithium/pyrite cell // J. Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 485, No.1. – P. 462–466.
- [2] Shao-Horn Y., Horn Q.C. Chemical, structural and electrochemical comparison of natural and synthetic FeS_2 pyrite in lithium cells // Electrochim. Acta. – 2001. – Vol. 46. – P. 2613–2621.
- [3] Takada K., Kitami Y., Inada T., Kajiyama A., Kouguchi M., Kondo S., Watanabe M., Tabuchi M. Electrochemical reduction of Li_2FeS_2 in solid electrolyte // J. Electrochem. Soc. – 2001. – Vol. 148, No.10. – P. A1085–A1090.
- [4] Zhang S.S. The redox mechanism of FeS_2 in non-aqueous electrolytes for lithium and sodium batteries // J. Mater. Chem. A. – 2015. – Vol. 3. – P. 7689–7694.
- [5] Пат. 90234 Україна, МПК С07F 5/00. Синтез біс-(оксалато)борату літію / Н.І. Глоба, В.Д. Присяжний, В.А. Діамант, О.В. Потапенко. – № а200908093; заявл. 03.08.2009; опубл. 12.04.2010, Бюл. № 7. – 4 с.
- [6] Xiong S., Kai X., Hong X., Diao Y. Effect of LiBOB as additive on electrochemical properties of lithium–sulfur batteries // Ionics. – 2012. – Vol. 18, No.3. – P. 249–254.