

Badania elektrolitów siarczkowych do zastosowania w nowych akumulatorach litowych w fazie stałej

Autor: Krzysztof Słupczyński

Promotor: Dr inż. Dominika A. Buchberger

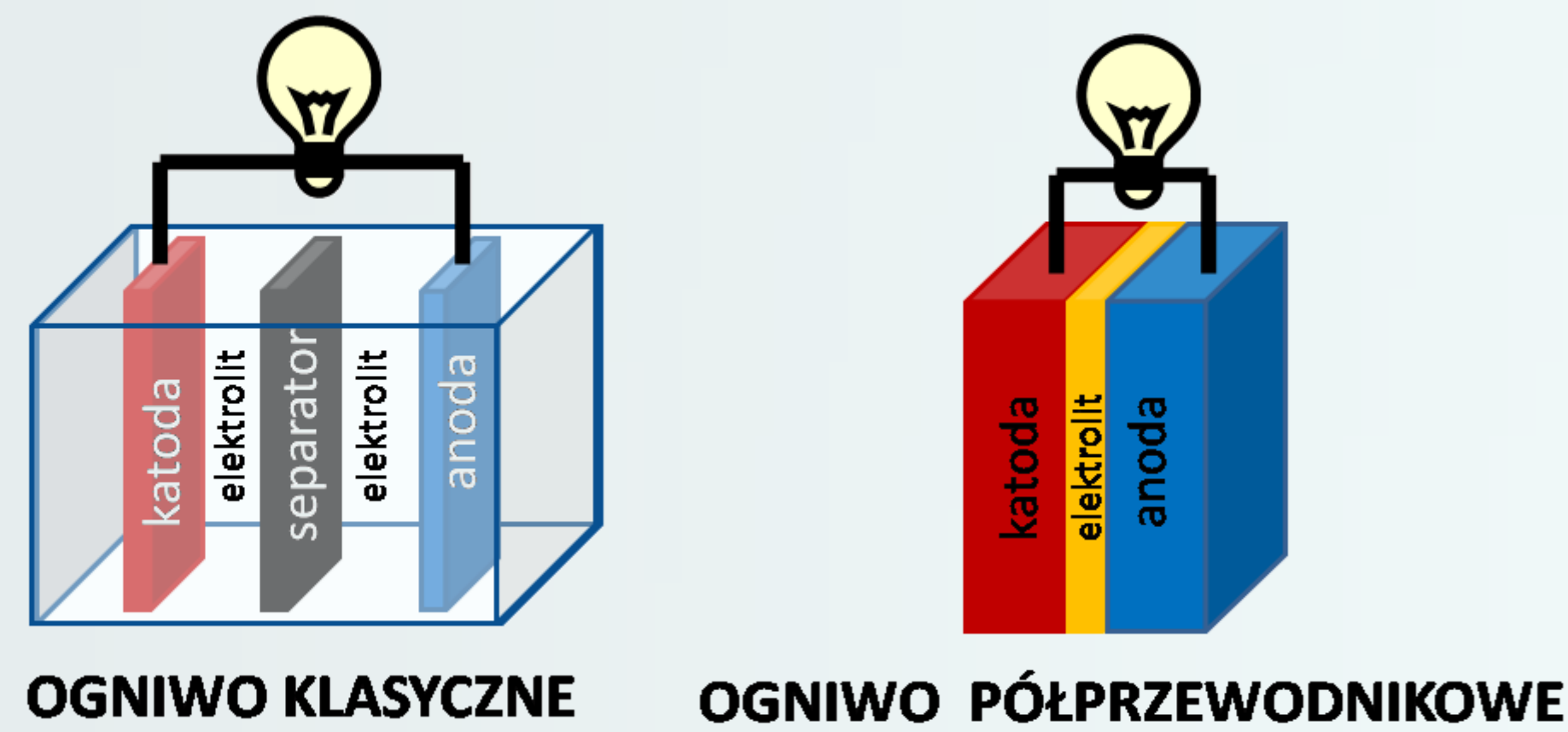
Zakład Chemii Fizycznej i Radiochemii

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii

Streszczenie

Ogniwa litowo-jonowe, ze względu na jedną z najwyższych gęstości energii spośród dostępnych elektrochemicznych źródeł, zdominowały rynek urządzeń mobilnych oraz samochodów elektrycznych. Krytycznym elementem w powszechnie stosowanych bateriach Li-ion jest łatwopalny ciekły elektrolit na bazie organicznych rozpuszczalników. Atrakcyjną alternatywą dla standardowo używanego elektrolitu mogą okazać się stałe elektrolity nieorganiczne [1]. Celem pracy było zbadanie jednej z najbardziej obiecujących grup związków do zastosowania w ogniwach litowych. Do badań wybrano elektrolit na bazie siarczków ze względu na wysokie przewodnictwo jonowe (osiągające nawet $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) oraz dobrą odkształcalność. Praca zakładała syntezę elektrolitu stałego Li_3PS_4 (LPS) z fazy mokrej będącej alternatywą do kosztownej i długiej reakcji z fazy stałej w młyńcu kulowym z następnym długotrwałym wygrzewaniem w atmosferze ochronnej. Następnie przeprowadzono modyfikację wyjściowego związku LPS przez dalszą reakcję z Li_2S i LiCl w bezwodnym etanolu. Ostatecznie otrzymano związek $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSC) w formie stałego białego proszku [2-4]. Związek charakteryzuje się bardzo dobrym przewodnictwem jonowym rzędu $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej. W dalszej części prowadzono badania wpływu wysokości temperatury wygrzewania poreakcyjnego LPSC na jego przewodnictwo jonowe oraz badano zmianę przewodnictwa jonowego wraz ze zmianą energii aktywacji w funkcji temperatury. Ostatnim elementem było złożenie w pełni półprzewodnikowego ogniwa oraz w wersji z kroplą elektrolitu ciekłego. Na koniec omówiono rezultaty prac, napotkane problemy oraz potencjalne kierunki dalszych badań.

Wstęp



OGNIWO KLASYCZNE

OGNIWO PÓŁPRZEWODNIKOWE

Rys 1. Porównanie budowy konwencjonalnych ogniw Li-ion z ogniwami półprzewodnikowymi

Zalety elektrolitów stałych:

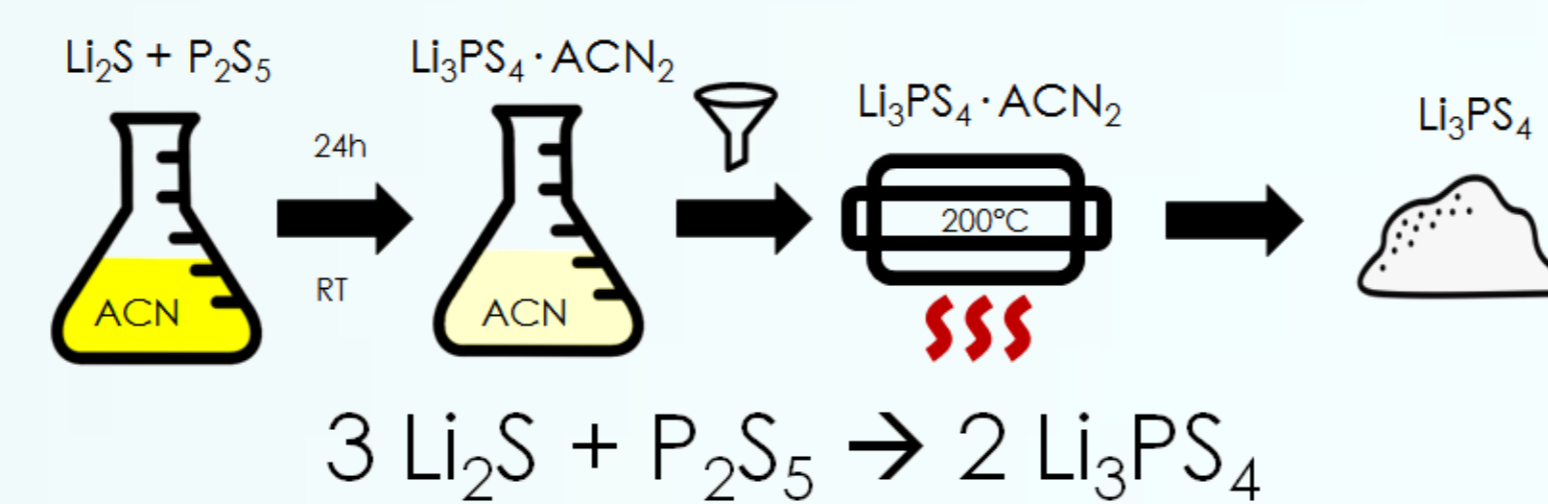
- Wysoka stabilność termiczna
- Wysokie bezpieczeństwo
- Szerokie okno potencjału pracy
- Stabilne chemicznie
- Ograniczają narastanie dendrytów litowych
- Umożliwiają stosowanie anod z metalicznego litu
- Pełnią funkcję separatora
- Umożliwiają produkcję ogniw wielowarstwowych [4]

Podziękowania

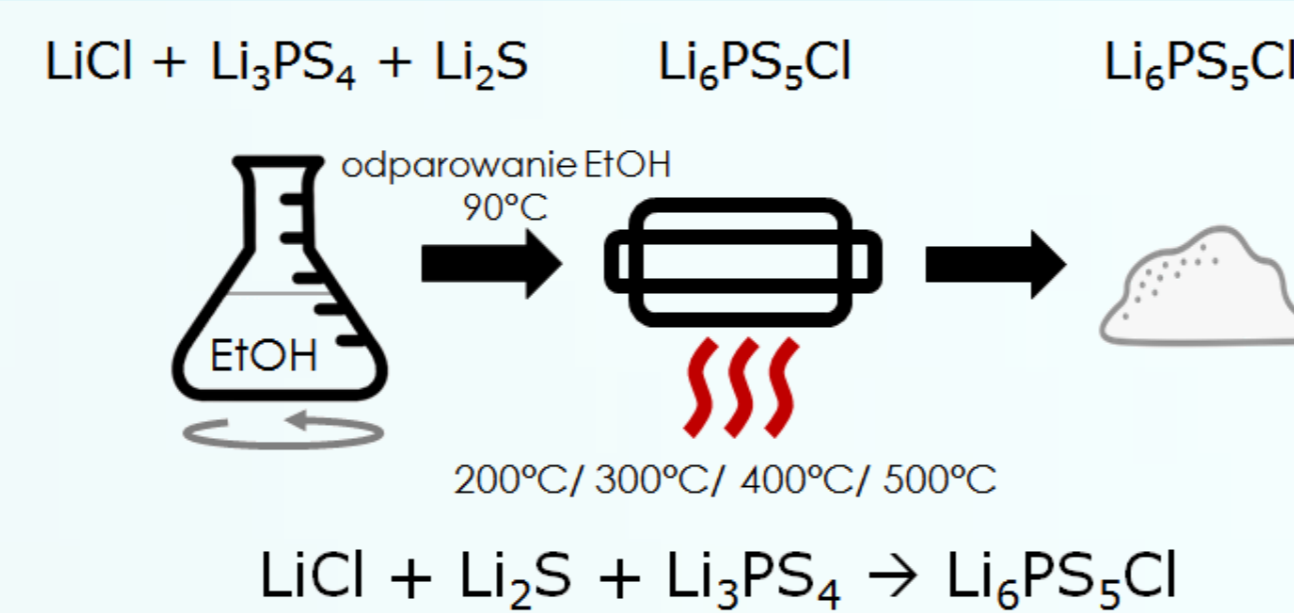
Autorzy dziękują za wsparcie w ramach programu Homing Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (POIR.04.04.00-00-5EC3 / 18-00) współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego

Część eksperymentalna

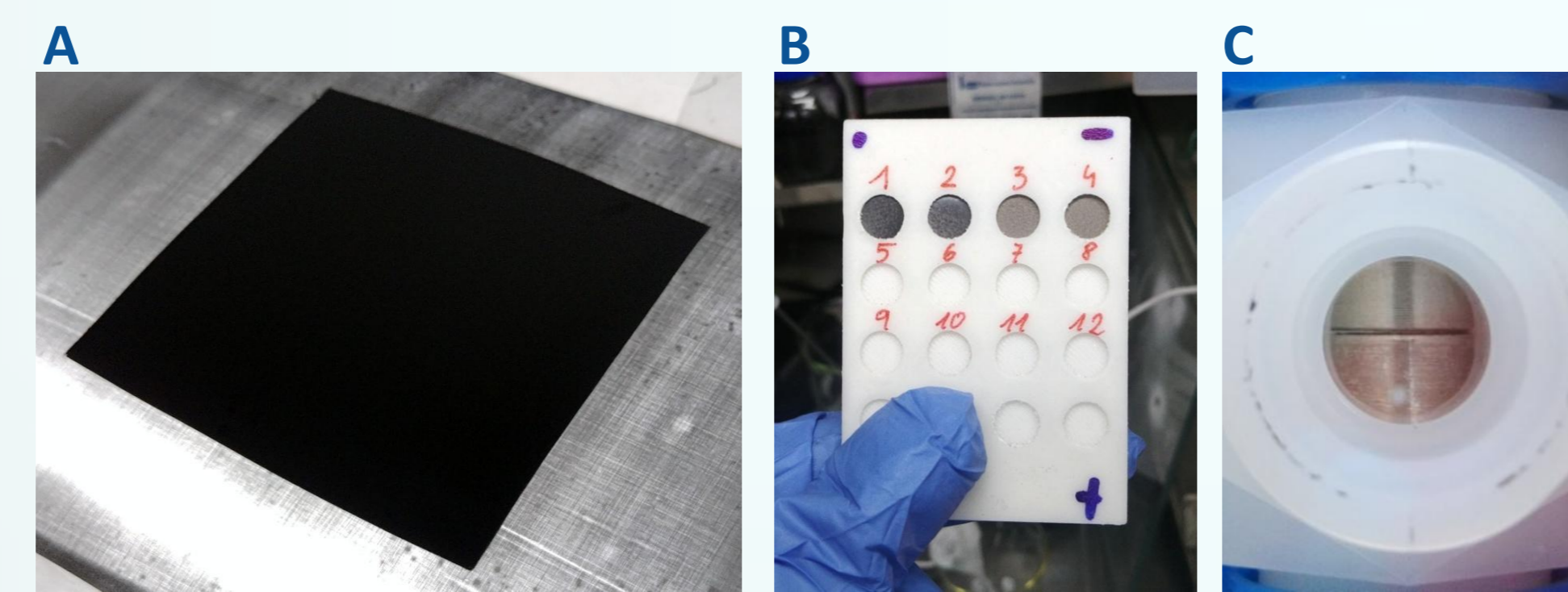
Etap I: synteza LPS [3]



Etap II: modyfikacja LPS do LPSC [2]



Etap III: przygotowanie warstw elektrodowych i montaż ogniwa

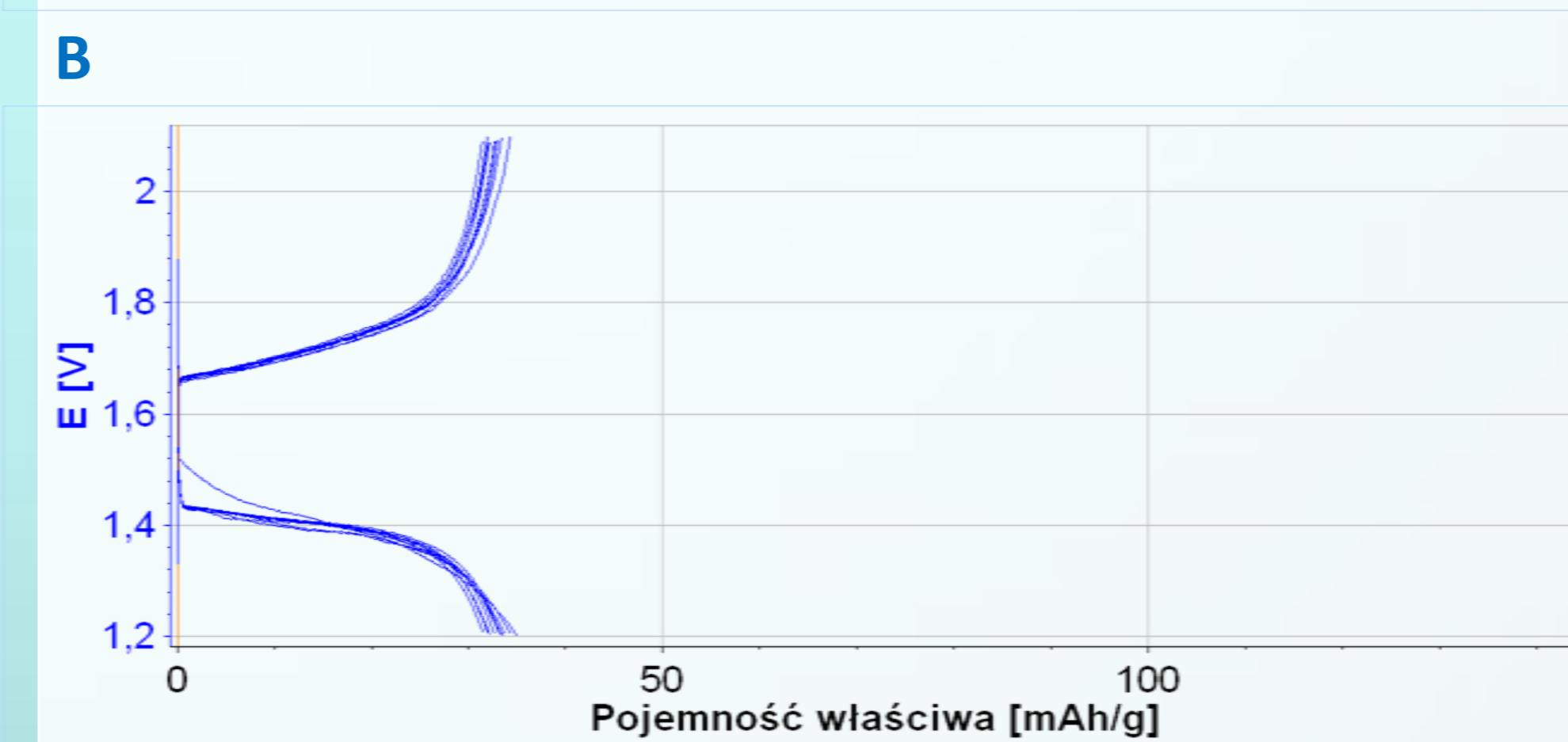
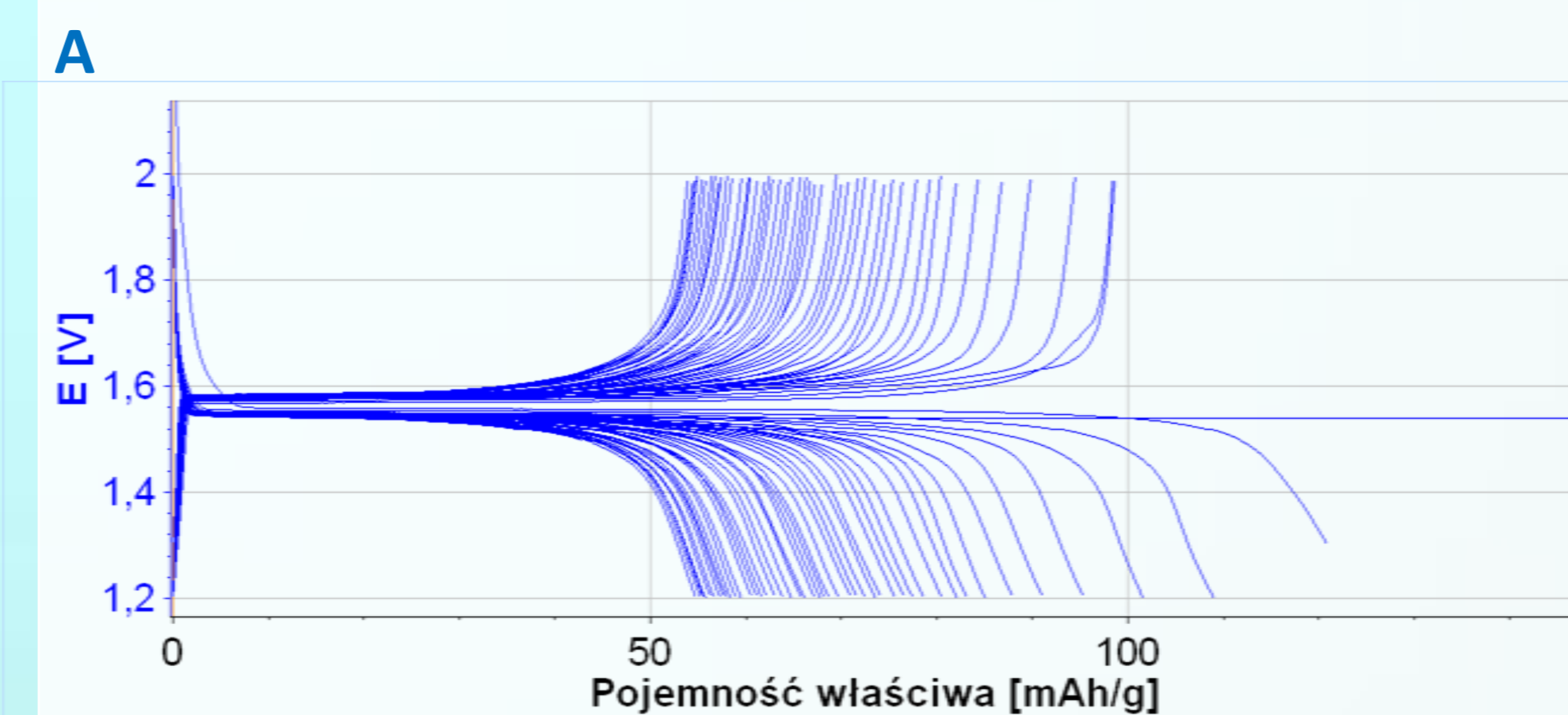
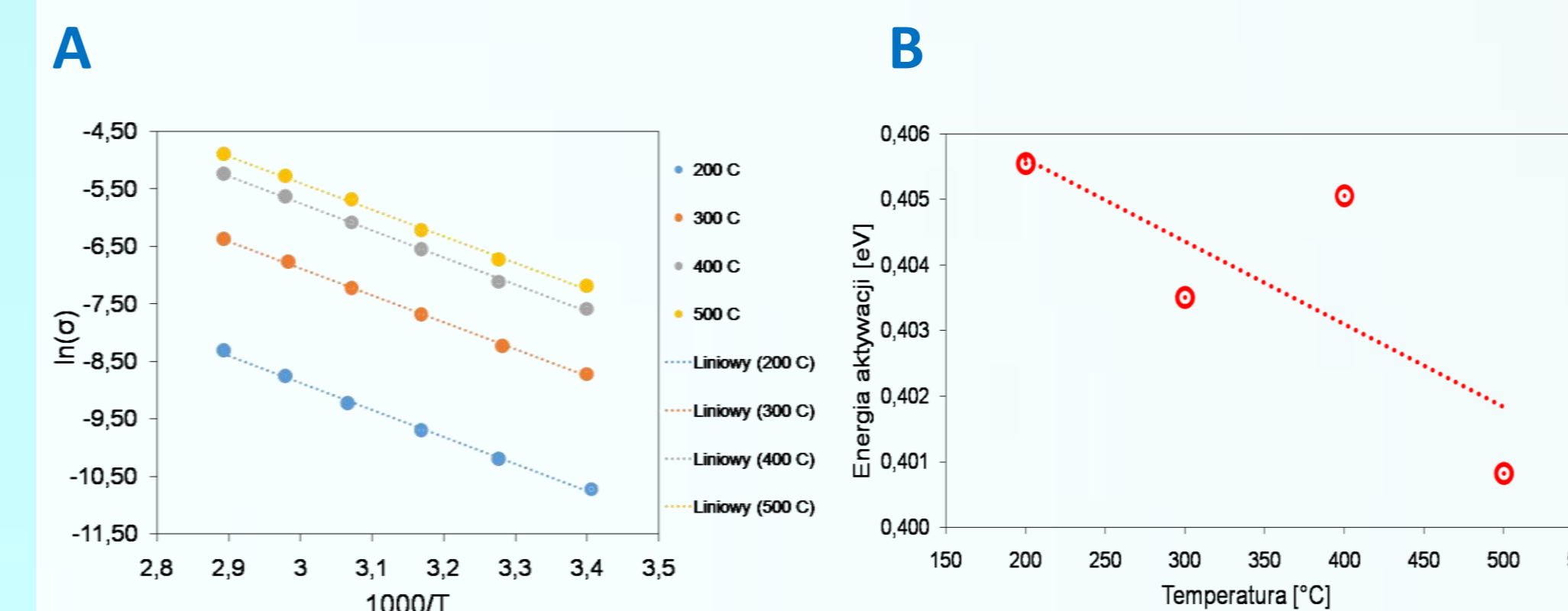


Rys 2. (A) Warstwa elektrodowa LTO. (B) Półogniwa LTO/LPSC (C) Pełne ogniwo LTO/LPSC/Li w Swageloku

Etap IV: pomiary elektrochemiczne

- Za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) określono przewodnictwo jonowe wyjściowego LPS oraz czterech próbek LPSC wypalonych kolejno w 200°C, 300°C, 400°C i 500°C.
- Testy ogniw wykonano za pomocą chronopotencjometrii stosując prąd C/20.

Rezultaty badań



Rys 4. Chronopotencjometria cykliczna, test prądem C/20. (A) Ogniwo LTO/LPSC/Li + 1M LiTFSI w PC. (B) Ogniwo LTO/LPSC/Li w pełni półprzewodnikowe.

Podsumowanie

- Z powodzeniem przeprowadzono syntezę LPS w fazie mokrej (ACN) oraz jego modyfikację do LPSC
- Potwierdzono doniesienia literaturowe o lepszym przewodnictwie jonowym formy domieszkowanej halogenkami
- Dla próbki LPSC wypalanej w 500°C otrzymano przewodnictwo jonowe rzędu 10^{-3} S/cm w RT (Rys 3. A)
- Logarytm przewodnictwa jonowego wzrasta liniowo z odwrotnością temperatury dzięki czemu obliczono energię aktywacji, która jest zgodna z wartościami literaturowymi (Rys 3. B)
- Ogniwa półprzewodnikowe złożone z cienkich warstw charakteryzują się nadpotencjałem 0,2 V oraz znacznie mniejszą od teoretycznej (175 mAh/g) pojemnością właściwą materiału aktywnego (Rys 4.B) [5]
- W obu ogniwach zaobserwowano duże spadki pojemności właściwej z każdym kolejnym cyklem
- Jako kierunek poprawy wydajności ogniw typuje się syntezę in situ elektrolitu na materiale aktywnym oraz zmianę metalicznego litu na jego stopy

Literatura

- Feng Zheng, Masashi Kotobuki, Shufeng Songa, Man On Lai, Li Lu; Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries; Journal of Power Sources 389 (2018) 198–213
- William Arnold, Dominika A. Buchberger, Yang Li, Mahendra Sunkara, Thad Druffel, Hui Wang; Halide doping effect on solvent-synthesized lithium argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X: Cl, Br, I) superionic conductors; Journal of Power Sources 464 (2020) 228158
- Hui Wang, Zachary D. Hood, Younan Xia and Chengdu Liang; Fabrication of ultrathin solid electrolyte membranes of $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ nanoflakes by evaporation-induced self-assembly for all-solid-state batteries; Journal of Materials Chemistry A 15/05/2016
- K. Nie *et al.*, „Interfaces Between Cathode and Electrolyte in Solid State Lithium Batteries: Challenges and Perspectives”, *Front. Chem.*, t. 6, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00616.
- B. Vikram Babu *et al.*, „Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries”, *Results in Physics*, t. 9, s. 284–289, cze. 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.02.050