

УДК 621.355:544.653

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-1-106-111

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© Е.В. Кузьмина, Л.Р. Дмитриева, Н.В. Шакирова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

Суммированы результаты исследований влияния набухаемости полимерных связующих положительного электрода в электролитном растворе (1М LiCF₃SO₃ в сульфолане) на глубину восстановления серы при разряде литий-серных аккумуляторов. Объектами исследований были литий-серные ячейки с серными электродами состава 70 масс. % серы, 10 масс. % углерода и 20 масс. % связующего. Серные электроды были изготовлены с двумя видами углеродных материалов: сажей Ketjenblack® EC-600JD и многостенными нанотрубками MWCNT (LUCAN CP1001M, LG Chem). В качестве полимерных связующих были исследованы сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (Solef 21510, Solvay RA), полиакриловый латекс (LA-132, Китай), полиэтиленоксид (ММ 4×10⁶, Sigma Aldrich).

Установлено, что в случае использования многостенных углеродных нанотрубок в составе положительных электродов наблюдается линейная зависимость между разрядной емкостью литий-серных ячеек и набухаемостью полимерных связующих. В случае использования углеродной сажи в составе положительных электродов – линейной зависимости между разрядной емкостью литий-серных ячеек и набухаемостью полимерных связующих не наблюдается. Отличия в закономерностях объяснены особенностями строения углеродных частиц и взаимодействием полимер – углерод.

Ключевые слова: полимерное связующее, литий-серные ячейки, многостенные углеродные нанотрубки, углеродная сажа, сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена, полиакриловый латекс, полиэтиленоксид, серный электрод.

Введение. Разработка литий-серных аккумуляторов (ЛСА) привлекает значительное внимание исследователей, благодаря высокой удельной энергии и доступности серы. Для создания коммерчески приемлемых литий-серных аккумуляторов необходимо решить ряд проблем. Одной из таких проблем является быстрый спад емкости прототипов литий-серных аккумуляторов в процессе длительного зарядно-разрядного циклирования, что ограничивает срок их службы.

Одной из причин снижения емкости прототипов ЛСА может быть механическое разрушение положительного серного электрода в процессе зарядно-разрядного циклирования из-за объемных изменений. Сера (плотность

2.07 г·см⁻³) – исходный компонент положительного электрода ЛСА – при их разряде восстанавливается до полисульфидов лития, которые растворяются в электролитном растворе. Затем полисульфиды лития восстанавливаются до нерастворимого сульфида лития (плотность 1.66 г·см⁻³), который осаждается на поверхности положительного электрода. При заряде ЛСА происходят обратные процессы. Вследствие разницы плотности серы и сульфида лития объем серного электрода в процессе зарядно-разрядного циклирования ЛСА изменяется как минимум на 20%.

Механическую прочность положительного электрода должны обеспечивать полимерные связующие.

КУЗЬМИНА Елена Владимировна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: kuzmina@anrb.ru

ДМИТРИЕВА Лиана Рифовна, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, e-mail: dmitrievalr@gmail.com

ШАКИРОВА Надежда Васильевна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: shakirova.elchem@gmail.com

КАРАСЕВА Елена Владимировна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: karaseva@anrb.ru

КОЛОСНИЦЫН Владимир Сергеевич – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: kolos@anrb.ru

Глубина электрохимического восстановления серы и длительность циклирования литий-серных аккумуляторов определяются количеством электролита, удерживаемого в положительном электроде. Ранее нами было установлено, что для полного электрохимического восстановления серы при разряде литий-серных ячеек необходимо 1.5 мкл/мАч(S) раствора электролита (1M LiClO₄ в сульфолане или 1M LiCF₃SO₃ в сульфолане) [1].

В свою очередь количество электролита, способного удерживаться в положительном электроде ЛСА, определяется его пористостью и способностью связующего к набуханию в электролите. Поэтому большое влияние на характеристики литий-серных аккумуляторов оказывают свойства полимерных связующих, применяемых в положительном электроде.

Целью представленной работы было исследовать влияние набухаемости полимерного связующего в электролите на разрядную емкость литий-серных ячеек.

Экспериментальная часть. Объектами исследования были серные электроды состава 70 масс. % серы, 10 масс. % углерода и 20 масс. % связующего. В качестве полимерных связующих использовали: сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (PVDF-HFP, ММ 290–310 тыс., Solef 21510, Солвей РА, Бельгия), полиактировый латекс (LA-132, Китай) и полиэтиленоксид (ПЭО) (ММ 4×10⁶, Sigma Aldrich). Пористость серных электродов была 50–55%.

Углеродными добавками в составе положительного серного электрода были: сажа – Ketjenblack® EC-600JD (KB) и многостенные нанотрубки – LUCAN CP1001M, LG Chem (MWCNT).

Серные электроды изготавливали как описано в [1].

Адгезию электродного слоя к токовому коллектору (алюминиевой фольге с углеродным покрытием, Tob New Energy Ltd., Китай) оценивали методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78 [2]. Эластичность определяли методом изгиба электродного полотна вокруг цилиндра, диаметром 0.5 мм, по ГОСТ Р 52740-2007 [3].

Под набухаемостью положительных электродов мы понимаем количество электролита, которое электроды способны удерживать в себе. Набухаемость электродного слоя серных электродов оценивали весовым способом при

комнатной температуре (23–25°C). Предварительно взвешенные сухие серные электроды выдерживали в электролите до постоянного веса (обычно 48 ч). Затем серные электроды извлекали из электролита, фильтровальной бумагой удаляли избыток электролита с поверхности электродов и взвешивали. Массу электролита, сорбированного серным электродом, рассчитывали как разницу масс серных электродов после и до выдержки в растворе электролита.

Для определения влияния свойств полимерного связующего на разрядную емкость положительных электродов были собраны дисковые литий-серные ячейки (ЛСЯ) в разборных корпусах типа Swagelock® аналогично [1]. Электролитом был 1M раствор LiSO₃CF₃ в сульфолане. В качестве сепаратора использовали 1 слой микропористого полипропилена (Celgard® 3501). Условия циклирования были следующие: плотность тока заряда – 0.1 мА/см², разряда – 0.2 мА/см². Диапазон потенциалов циклирования составлял 1.5–2.8 В. Эксперимент проводили в суховоздушном термостате при температуре +30°C.

Результаты и их обсуждение. Исследования показали, что серные электроды на основе всех исследуемых полимерных связующих обладали хорошей эластичностью: при изгибе серных электродов вокруг цилиндра, диаметром 0.5 мм, растрескиваний и отслаивания электродного слоя не наблюдалось. Адгезия электродного слоя к токовому коллектору также соответствовала требованиям к электродам (табл.).

Было установлено, что на набухаемость положительных электродов в электролите оказывают значительное влияние как полимерное связующее, так и углеродная компонента (табл.).

Разрядные кривые литий-серных ячеек с серными электродами, содержащими различные полимерные связующие, существенно различаются (рис. 1). Форма разрядных кривых литий-серных ячеек с полимерным связующим ПЭО – традиционная, на ней наблюдаются две площадки: высоковольтная и низковольтная. На разрядных кривых ЛСЯ со связующими LA-132 и PVDF-HFP низковольтная площадка практически отсутствует, а разрядная емкость, соответствующая концу высоковольтной стадии, значительно ниже, чем для ячеек со связующим ПЭО.

Влияние полимерного связующего на свойства серных электродов

Некоторые характеристики серных электродов	Сажа (Ketjenblack® EC-600JD)			Многостенные нанотрубки (LUCAN CP1001M)		
	ПЭО	PVDF-HFP	LA-132	ПЭО	PVDF-HFP	LA-132
Адгезия по ГОСТ 15140-78, бал	1	2	1	2	1	1
Набухаемость серного электрода, мкл/мАч(S)	2.6	1.8	0.6	2.8	1.5	1.1
мкл/мг(S)	4.4	3.1	1.0	4.6	2.5	1.8

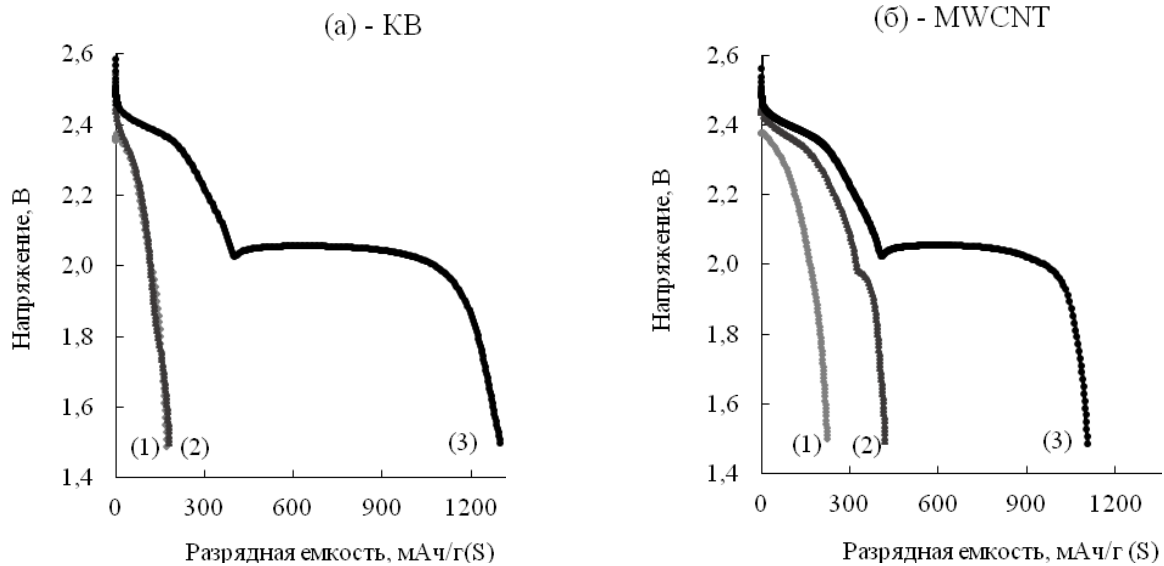


Рис. 1. Разрядные кривые ЛСЯ (1 цикл) с положительными электродами на основе различных связующих. Используемое связующее положительного электрода: LA-132 (1), PVDF-HFP (2) и ПЭО (3): (а) – углеродная добавка сажа Ketjenblack® EC-600JD; (б) – углеродная добавка MWCNT LUCAN CP1001M

На разрядную емкость положительных электродов ЛСЯ существенное влияние оказывает и природа углеродной компоненты (рис. 2).

Разрядная емкость литий-серных ячеек с положительными электродами на основе сажи Ketjenblack® EC-600JD нелинейно зависит от набухаемости серного электрода. Несмотря на то, что серный электрод на основе сажи и PVDF-HFP впитал в себя достаточно электролита для полного электрохимического восстановления серы и полисульфидов лития, разрядная емкость на высоковольтной площадке значительно ниже ожидаемой, а низковольтная площадка – практически отсутствует. Это может быть объяснено следующим. Поскольку сажа обладает высокой удельной поверхностью из-за большого количества пор, вероятно, что PVDF-HFP, обволакивая частицы сажи, блокировал доступ электролита к большинству пор, и тем самым значительная часть поверхности уг-

лерода казалась недоступной для осуществления электрохимических процессов.

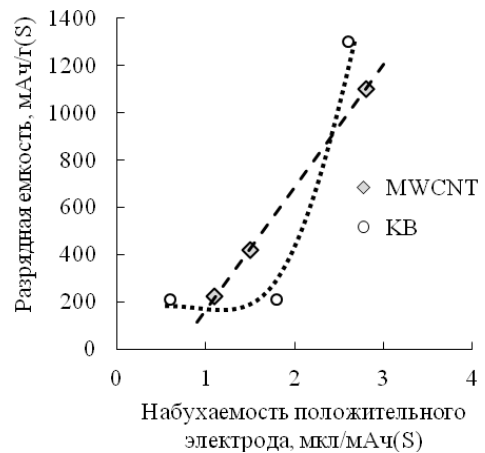


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости ЛСЯ на первом цикле от набухаемости серного электрода. В легенде указано название используемых углеродов

В отличие от ячеек с серными электродами на основе сажи, для литий-серных ячеек с положительными электродами на основе многостенных нанотрубок наблюдается линейная зависимость разрядной емкости от набухаемости серного электрода (рис. 2).

Заключение. Таким образом, наши исследования показали, что набухаемость полимерных связующих, входящих в состав серных электродов, в электролитных растворах литий-серных аккумуляторов, оказывает существенное влияние на глубину электрохимического восстановления полисульфидов лития. Оптимизация свойств (эластичности, прочности, адгезии, набухаемости) полимерных связующих позволит увеличить удельную энергию литий-серных аккумуляторов и длительность их циклирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А17-117011910031-7 (Н.В. Шакирова, В.С. Колосницын) и при финансовой поддержке РФФ (проект №17-73-20115) «Экспериментальные и теоретические исследования механизмов необратимых процессов в литий-серных аккумуляторах» (Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, Л.Р. Дмитриева).

Литература

1. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. Carbon materials for lithium sulfur batteries. Ten critical questions // *Chemistry. European J.* 2016. V. 22. P. 7324–7351.
2. ГОСТ 13144-79. Графит. Методы определения удельной поверхности.
3. Yang X., Li F., Xia M., Luo F., Jiang Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2018. V. 256. P. 18–24.
4. Ai L., Li L. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon-montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process // *Chemical Engineering J.* 2013. V. 223. P. 688–695.
5. Demirbas E., Kobya M., Sulak M.T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon // *Bioresource Technology.* 2008. V. 99. P. 5368–5373.
6. Раздобреев Д.А., Лантух Ю.Д., Стряпков А.В., Пашкевич С.Н., Алиджанов Э.К. Спектры поглощения и константы диссоциации димерных форм тиазиновых красителей // *Вестник ОГУ.* 2004. Т. 2. С. 144–146.
7. Yazdani O., Irandoust M., Ghasemi J.B. Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis // *Dyes and Pigments.* 2012. V. 92, № 3. P. 1031–1041.
8. Tafulo P.A.R., Queirós R.B., González-Aguilar G. On the "concentration-driven" methylene blue dimerization // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2009. V. 73. P. 295–300.
9. Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М., Сергеева В.П. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей // *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19, № 2. С. 154–160.
10. Мартынюк В.С., Громозова Е.Н., Лукьяненко И.В., Цейслер Ю.В. Вариабельность оптических свойств Метиленового синего в растворах неорганического полифосфата натрия как одна из причин метахромазии // *Физика живого.* 2010. Т. 18, № 2. С. 41–46.
11. Maltseva A.A., Bibikova S.B., Kalinichenko V.N., Gudkov M.V., Melnikov V.P., Varfolomeeva S.D. Determining the specific surface area of carbon electrode materials for electrodes of supercapacitors via the adsorption of methylene blue dye // *Russian J. of Physical Chemistry.* 2018. V. 92, № 4. P. 772–777.
12. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. URL: <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения 21.11.2018).
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C.,

Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

References

1. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. Carbon Materials for Lithium sulfur batteries. Ten critical questions. *Chemistry. European Journal*, 2016, vol. 22, pp. 7324–7351.

2. GOST 13144-79. Graphite. Methods for determining specific surface.

3. Yang X., Li F., Xia M., Luo F., Jiang Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulose biomass carbon based montmorillonite composite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, vol. 256, pp. 18–24.

4. Ai L., Li L. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon-montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 223, pp. 688–695.

5. Demirbas E., Kobya M., Sulak M.T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 5368–5373.

6. Razdobreev D.A., Lantukh Yu.D., Stryapkov A.V., Pashkevich S.N., Alidzhanov E.K. Absorption spectra and dissociation constants of dimeric forms of thiazine dyes. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2004, vol. 2, pp. 144–146.

7. Yazdani O., Irandoust M., Ghasemi J.B. Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis. *Dyes and Pigments*, 2012, vol. 92, no. 3, pp. 1031–1041.

8. Tafulo P.A.R., Queirós R.B., González-Aguilar G. On the "concentration-driven" methylene blue dimerization. *Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, vol. 73, pp. 295–300.

9. Nayanova E.V., Elipasheva E.V., Sergeev G.M., Sergeeva V.P. Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for determining halogenic oxidizers. *Analitika i control*, 2015, vol. 19, no. 2, pp. 154–160.

10. Martynyuk V.S., Gromozova E.N., Lukyanenko I.V., Tseysler Yu.V. Variability of methylene blue optical properties in solutions of inorganic sodium polyphosphate as one of the reasons of metachromazia. *Fizika zhivogo*, 2010, vol. 18, no. 2, pp. 41–46.

11. Maltseva A.A., Bibikova S.B., Kalinichenko V.N., Gudkov M.V., Melnikov V.P., Varfolomeeva S.D. Determining the specific surface area of carbon electrode materials for electrodes of supercapacitors via the adsorption of methylene blue dye // *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2018, vol. 92, no. 4, pp. 772–777.

12. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Available at: <https://www.chemcraftprog.com> (accessed November 21, 2018).

13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.



INFLUENCE OF POLYMERIC BINDERS ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POSITIVE ELECTRODES OF LITHIUM-SULFUR BATTERIES

© **E.V. Kuzmina, L.R. Dmitrieva, N.V. Shakirova, E.V. Karaseva, V.S. Kolosnitsyn**

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

This article summarizes the results of studies on the effect of swelling of polymer binders of a positive electrode into the electrolyte solution (1M LiCF₃SO₃ in sulfolane) on the depth of sulfur reduction during the discharge of the lithium-sulfur batteries. The objects of this study were lithium-sulfur cells with the sulfur electrode composition of 70 wt % sulfur, 10 wt % carbon and 20 wt % binder. Sulfur electrodes were made with two types of carbon materials: carbon black Ketjenblack[®] EC-600JD and multi-walled carbon nanotubes MWCNT (LUCAN CP1001M, LG Chem). A copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene (Solef 21510, Solvay RA), polyacrylic latex (LA-132, China), polyethylene oxide (MM 4×10⁶, Sigma Aldrich) were studied as polymer binders.

It was established that in the case of using multi-walled carbon nanotubes as part of positive electrodes, a linear relationship was observed between the discharge capacity of the lithium-sulfur cells and the swelling of polymer binders. In the case of using carbon black in the composition of positive electrodes, a linear relationship between the discharge capacity of the lithium-sulfur cells and the swelling of polymer binders was not observed. The differences in the patterns are explained by the structural features of the carbon particles and the polymer-carbon interaction.

Key words: polymer binder, lithium-sulfur cells, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, polyacrylic latex, polyethylene oxide, sulfur electrode.