



KATODIMATERIAALIT LITIUM-RIKKI-AKUISSA

Niko Pellonpää
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2023

TIIVISTELMÄ

Litium-rikki-akut ovat potentiaalinen korvaaja nykyisin käytössä oleville litium-ioni-akuille. Litium-rikki-akut tarjoavat äärimmäisen korkean teoreettisen kapasiteetin ja hyödynnettävissä olevan energiatiheyden ja voivat siten mahdollistaa esimerkiksi verkkotason energian varastoinnin ja yli 500 km ajoetäisyyden sähköautoille. Rikki on myös halvempi ja ympäristöystävällisempi raaka-aine verrattuna moniin litium-ioni-akuissa käytettyihin raaka-aineisiin. Vaikka litium-rikki-akut tarjoavat erinomaista potentiaalia akkujen kehityksen kannalta, niissä on huomattavasti haasteita jäljellä. Merkittävimmät haasteet liittyvät rikin heikkoon sähkökemialliseen suorituskykyyn, polysulfidien sukkulailmiöön (engl. shuttle effect) ja rikin tilavuuden muutokseen sähkökemiallisen reaktion aikana. Näiden rikin tuomien haasteiden ratkaiseminen on ollut viime vuosikymmenenä keskeisin litium-rikki-akkujen kehityksen kohde.

Tutkielmassa käydään läpi litium-rikki-akkujen rakenne ja toimintaperiaate sekä perehdytään erilaisiin rikkikatodiratkaisuihin, joita on kehitetty vastaamaan rikin sähkökemiasta aiheutuviin haasteisiin. Yleisimmät valmistetut katodit ovat rikki-komposiittikatodeja, joissa on johtokykyisenä substraattina useasti joko hiili- tai polymeeripohjainen materiaali. Komposiittikatodit tarjoavat runsaasti erilaisia rakennevaihtoehtoja ja ominaisuuksia. Tutkielmassa käydään läpi myös alkuaine rikin vaihtoehtona toimivaa litiumsulfidikatodia ja sen haasteita sekä erilaisia sulfidikatodirakenteita.

Katodimateriaalit vaativat monesti myös erilaisia muokkausmenetelmiä niiden toiminnan parantamiseksi. Näistä pinnoittaminen, rikkilataus ja kemiallinen muokkaaminen erilaisten heteroatomien ja metalliyhdisteiden avulla ovat merkittävimpiä. Tässä työssä tarkastellaan erilaisten pinnoitusmenetelmien ja materiaalien vaikutusta, rikin määrän säätelyyn katodilla vaikuttavia tekijöitä ja kemiallisen muokkaamisen vaikutusta ja mekanismeja.

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO.....	1
2. LITIUM-RIKKI-AKUN TOIMINTAPERIAATE	2
2.1. LITIUM-RIKKI-AKUN RAKENNE	2
2.2. LITIUM-RIKKI-AKUN TOIMINTA	4
3. RIKKIKATODI.....	7
3.1. YLEISESTI	7
3.2. RIKKI-KOMPOSIITTIKATODIT.....	7
3.2.1. RIKKI-HILI-KOMPOSIITTIKATODIT	7
3.2.2. MUUT KOMPOSIITTIKATODIT	13
3.3. SULFIDIKATODI.....	16
4. KATODIMATERIAALIEN MUOKKAUS.....	19
4.1. PINTAKÄSITTELY.....	19
4.2. RIKKILATAUS	20
4.3. KEMIALLINEN MUOKKAAMINEN	21
5. YHTEENVETO.....	23
LÄHDELUETTELO	24

1. JOHDANTO

Kasvava tarve tehokkaille ja taloudellisille energian varastointikeinoille on johtanut energiavarastojen tarpeen kasvuun ja lisännyt kiinnostusta myös litium-rikki-akkuja kohtaan. Litium-rikki-akkujen ajatellaan olevan mahdollisia korvaajia tällä hetkellä käytössä oleville litium-ioni-akuille. Litium-rikki-akut ovat lupaava korvaaja litium-ioni-akuille useammasta syystä. Näitä ovat muun muassa erittäin korkea teoreettinen energiatiheys (n. 2600 Wh/kg) ja korkea hyödynnettävissä oleva (n. 400–600 Wh/kg) energiatiheys¹. Energiatiheys tarkoittaa systeemiin eli tässä yhteydessä akkuun varastoitunutta energian määrää tilavuus- tai painoyksikköä kohti.² Elektrodien korkea teoreettinen kapasiteetti eli kyky tuottaa energiaa, helpommin saatavilla olevat ja vähemmän myrkylliset valmistusmateriaalit sekä saatavien akkujen keveys verrattuna vastaaviin litium-ioni-akkuihin ovat kaikki litium-rikki-akkujen etuja. Nämä ominaisuudet tarkoittavat, että saavuttaessaan potentiaalinsa litium-rikki-akut voivat mahdollistaa tehokkaamman ja taloudellisen energian varastoinnin verkon tasolla ja siten vähentää riippuvuutta fossiilisista polttoaineista ja mahdollistavat myös sähköautojen kehittymisen ja pidentävät niiden toimintasädetä.

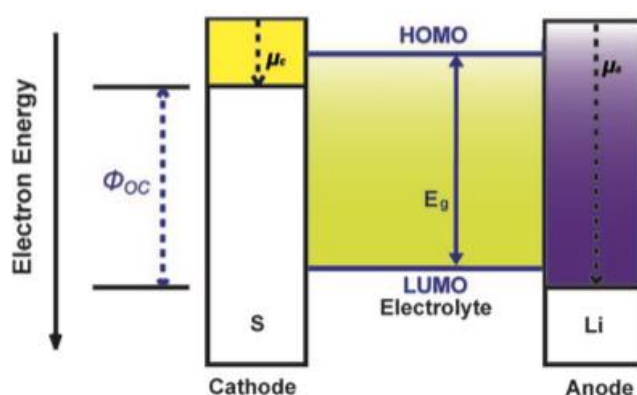
Litium-rikki-akkujen kaupallista käyttöönottoa haittaavat useat akun materiaaleista ja sähkökemiallisista reaktioista johtuvat ongelmat. Nämä haasteet estävät tällä hetkellä litium-rikki-akkuja saavuttamasta mahdollista potentiaaliaan. Litium-rikki-akku ei ole keksintönä enää mitenkään uusi, koska se on keksitty jo 1960-luvulla, mutta niihin on alettu kiinnittää enemmän huomiota tutkimuksessa taas 2010-luvulla ja sen jälkeen. Tällä hetkellä litium-rikki-akkuihin kohdistuva tutkimus keskittyy akkujen pääkomponenttien ja -teknologioiden kehittämiseen, jotta akuista saataisiin kaupallisesti toimivia ja luotettavia energiavarastoja.

Tutkielmani aiheena on litium-rikki-akut ja niiden katodimateriaalit. Tavoitteenani on perehtyä erilaisten rikkikatodien materiaaleihin ja ominaisuksiin. Käyn myös läpi sitä, miten erilaiset katodiratkaisut vaikuttavat akkujen toimintaan. Lopuksi tarkastelen myös erilaisia muokkausmenetelmiä, joita voidaan hyödyntää katodimateriaalien parantamiseksi.

2. LITIUM-RIKKI-AKUN TOIMINTAPERIAATE

2.1. Litium-rikki-akun rakenne

Litium-rikki-akku pohjautuu muiden uudelleen ladattavien energialähteiden tavoin sähkökemialliseen kennoon, joka voidaan sähkövirran avulla ladata uudestaan. Litium-rikki-akku koostuu elektrodeista eli katodista ja anodista ja niiden välissä sijaitsevasta elektrolyytistä. Vaikka käytettyjen elektrodien rakenteet ja elektrolyytti voivat vaihdella, litium-rikki-akkujen perusosat pysyvät samana. Kuvassa 1 on esitetty kaaviokuva litium-rikkiakun rakenteesta.



Kuva 1 Litium-rikki-akun rakenne ¹

Katodina näissä akuissa toimii rikki-pohjainen elektrodi. Useimmiten on käytössä joko puhtaasta alkuaine rikistä tehty katodi tai katodi, jossa on sekoitettu rikkiin hiiltä sähkönjohtavuuden parantamiseksi.^{1,3} Puhdas rikkikatodi tarjoaa parhaan teoreettisen kapasiteetin, mutta se ei ole käytännössä mahdollinen. Rikin ja sen reagoitavien muodostuvien välituotteiden, joista käytetään tässä työssä yhteisesti nimeä polysulfidi, ominaisuudet, kuten huono sähkönjohtavuus ja ionijohtavuus ja tilavuuden kasvu reaktion aikana, aiheuttavat huomattavia ongelmia.¹ Rikin määrä katodissa pinta-alaa kohden eli toisin sanoen rikin lataus vaikuttaa huomattavasti akun mahdolliseen ominaisenergiaan ja kapasiteettiin. Korkea rikin alueellinen määrä on tärkeää, jotta litium-rikki-akut ovat kannattavia käytännössä. Jos rikkilataus on vähemmän kuin 2,0 milligrammaa (mg) rikkiä neliösenttimetriä (cm²) kohden, litium-rikki-akun kapasiteetti ei nouse tarpeeksi korkeaksi, jotta sen ominaisenergia eli energia per massayksikkö ylittäisi tällä hetkellä tarjolla olevien litium-ioni-akkujen tarjoaman energian. Rikin latauksen katodilla tulee ylittää 2,0 mg/cm², jotta saavutetaan ominaisenergia, joka on suurempi kuin 400 Wh/kg. Parhaisiin ominaisenergioihin päästään, kun rikin lataus

on noin 4 mg/cm^2 , jolloin ominaisenergia lähestyy arvoa 500 Wh/kg .² Koska puhtaan rikin sähkökemialliset ominaisuudet tekevät siitä huonosti sopivan materiaalin katodiksi sellaisenaan, on kehitetty useita erilaisia rikkiä aktiivisena materiaalina hyödyntäviä katodiratkaisuja. Näihin katodiratkaisuihin ja niiden vaikutukseen akun toimintaan perehdytään tarkemmin luvussa 3.1.

Litium-rikki-akkujen anodina toimii useimmiten puhdas litiummetalli, vaikka myös muita vaihtoehtoja on tutkittu, kuten litiumsulfidia. Litiumia käytetään nykyään monissa ladattavissa akuissa sen korkean teoreettisen ominaiskapasiteetin 3860 mAh/g ja matalimman negatiivisen elektrokemiallisen potentiaalin ($-3,040 \text{ V}$ verrattuna standardiin vetyelektrodiin) vuoksi.^{4,5} Ominaiskapasiteetti kuvaa sähkövarauksen määrää (milliampeeria tunnissa), jonka materiaali voi tuottaa grammaa materiaalia kohden. Litium-rikki-akuissa tarvitaan huomattava ylimäärä litiumia rikkiin nähden akkujen toiminnan varmistamiseksi johtuen reaktion stoikiometriasta sekä siitä, että litiumia kuluu reaktion aikana ja siirtyy anodilta katodille. Litium-anodit eivät ole myöskään täysin ongelmattomia litium-rikki-akkujen kehityksen kannalta. Merkittävimmät ongelmat akkujen toiminnan kannalta ovat kiinteän elektrolyyttipinnan (engl. solid electrolyte interface) epästabiilius ja epätasainen ja hallitsematon litiumin liukeneminen ja palautuminen.⁴ Epätasainen litiumin palautuminen saattaa myös aiheuttaa dendriittien eli litiummetallin pintaan kasvavien piikkien muodostumista, mikä voi aiheuttaa turvallisuusriskin. Suurin osa näistä ongelmista juontaa juurensa elektrolyytin sekä rikin reaktioissa muodostuvien liukenevien polysulfidien kanssa tapahtuviin reaktioihin.¹ Vaikka litium-anodi on myös hyvin merkittävä akkujen toiminnan kannalta, on se jäänyt vähemmälle huomiolle viime aikoina tutkimuksessa verrattuna rikkikatodeihin. Tässä työssä ei myöskään käsitellä anodeja tarkemmin.

Elektrolyytti toimii litium-rikki-akuissa Li^+ -ionien välittäjänä ja kuljettaa niitä elektrodien välillä. Yleisimmin elektrolyyttinä toimii orgaanisiin liuottimiin pohjautuvat elektrolyytit. Elektrolyytin valinta vaikuttaa huomattavasti litium-rikki akun toimintaan ja eri elektrolyyttien välillä akun toiminta voi vaihdella huomattavasti. Syynä tälle on se, että elektrolyytti on läheisessä vuorovaikutuksessa sekä litium-anodin että rikkikatodin kanssa ja erilainen polysulfidien liukoisuus elektrolyyttiin vaikuttaa koko akun toimintaan.¹ Alkuaine rikkiin pohjautuvat katodit ovat epäsoivia yleisesti käytettyjen karbonaattipohjaisten elektrolyyttien kanssa, koska akun reaktioissa syntyvät polysulfidit reagoivat hyvin nopeasti karbonaatti liuottimien kanssa, minkä seurauksena kennon kapasiteetti nousee aluksi suureksi ja putoaa

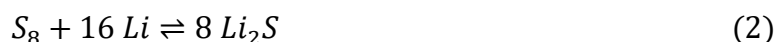
sitten hyvin nopeasti lähes nollaan toisen syklin aikana.⁶ Karbonaattipohjaisten elektrolyyttien tuoma epästabiilius on johtanut erilaisten vaihtoehtoisten elektrolyyttien ja inerttien eetteripohjaisten elektrolyyttien käyttöön.⁷ Tässä työssä ei tosin käydä tarkemmin läpi erilaisia elektrolyyttivaihtoehtoja ja niiden vaikutusta litium-rikki akun toimintaan.

2.2. Litium-rikki-akun toiminta

Litium-rikki-akun toiminta perustuu rikin ja litiumin väliseen kahden elektronin pelkistyshapetusreaktioon. Reaktiossa rikki reagoi kahden elektronin pelkistymisreaktiolla alkuaine rikistä polysulfidien kautta litiumsulfidiksi. Kyseinen sähkökemiallinen reaktio noudattaa pohjimmiltaan reaktioyhtälöä (1).



Litium-rikki-akussa tapahtuva kennoreaktio voidaan esittää myös kokonaisreaktiona muodossa



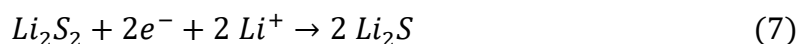
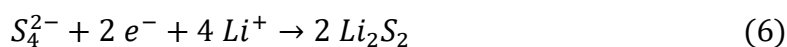
Vallitseva sähkökemiallinen reaktiomekanismi rikin ja litiumin välillä etenee seuraavalla tavalla syklin aikana. Normaalioloissa rikki esiintyy kahdeksan atomia sisältävänä renkaana eli muodossa S_8 . Kun se reagoi latauksen purkautuessa litium-ionien kanssa, tapahtuu hapettuminen eri vaiheiden kautta kaksi elektronia kerrallaan. Kennon jännite vaihtelee hieman reaktion aikana, kuten kuvasta (2) voidaan nähdä. Ensimmäisessä vaiheessa alkuaine rikki S_8 pelkistyy vaiheittain muotoon S_6^{2-} reaktioyhtälöiden (3) ja (4) mukaan. Samalla muodostuu liukenevia pitkäketjuisia polysulfideja. S_6^{2-} pelkistyy seuraavassa vaiheessa muotoon S_4^{2-} . Viimeisessä vaiheessa pitkäketjuiset polysulfidit pelkistyvät ensin muotoon Li_2S_2 , joka pelkistyy vielä Li_2S :ksi.^{8,9} Ensimmäisen vaiheen reaktiot etenevät seuraavien reaktioyhtälöiden mukaan.



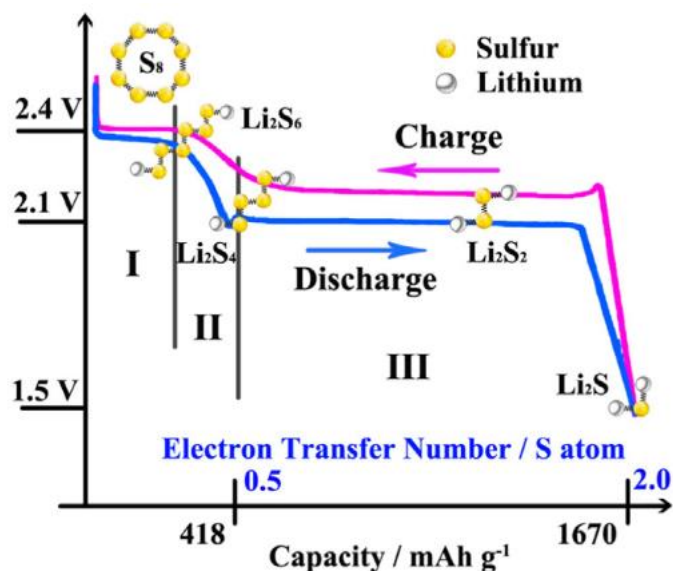
Ensimmäisen vaiheen jälkeen tapahtuu nopea pudotus jännitteessä 2,4V:sta 2,1V:n reaktion siirtyessä seuraavaan vaiheeseen, joka seuraa reaktioyhtälöä:



Viimeisen vaiheen aikana jännite pysyy melko pitkään vakaana, kunnes laskee reaktion lopussa 1,5 V:iin, kuten kuvasta 2 voidaan nähdä. Tässä vaiheessa tapahtuu reaktiot:⁹



Kennoreaktio tarjoaa akulle teoreettisen kapasiteetin 1672 mAh/g rikin massaa kohden². Tosin on huomioitava, että viimeisen vaiheen hidas reaktiokinetiikka johtaa usein siihen, että lopputuloksena saadaan sekoitus Li_2S_2 :ta ja Li_2S :ä. Tämän takia katodin kapasiteetti jää alle teoreettisen lukeman.⁹



Kuva 2 Li-S akun jännitteen (potentiaali vs. Li/Li^+) muutos reaktion aikana kapasiteetin funktiona. Kuvassa nähtävillä myös reaktiossa syntyvät polysulfidit⁹

Akun latautuessa uudelleen rikin hapettumisreaktio etenee vastakkaiseen suuntaan kennoreaktioon nähden. Kuvasta 2 voidaan nähdä, että myös latausprosessi etenee kahden jännitetason kautta, jotka ovat hieman ylempänä kuin latauksen purkautumisessa, eli noin 2,2 ja 2,5 V:ssa.

Vaikka yllä esitetty kennoreaktio tarjoaa litium-rikki-akuille niiden korkean kapasiteetin ja energiatiheyden, se tuo myös mukanaan ongelmia akun toiminnan kannalta. Merkittävimmät ongelmat akkujen käytön kannalta ovat rikin heikon johtavuuden lisäksi reaktion aikana

tapahtuva tilavuuden kasvu ja polysulfidien sukkulailmiö (engl. shuttle effect).⁵ Tilavuuden kasvu reaktion aikana johtuu siitä, että rikki on tiheimmillään muodossa S₈ ja reaktion aikana sen tiheys pienenee huomattavasti, mikä voi johtaa akun rakenteen vaurioitumiseen. Polysulfidien sukkulailmiöllä tarkoitetaan ilmiötä, jossa pitkäketjuiset polysulfidit liukenevat elektrolyyttiin, jossa ne kulkeutuvat anodille konsentraatiogradientin mukaan. Liuenneet pitkäketjuiset polysulfidit reagoivat siellä lyhyemmiksi polysulfideiksi ja palaavat takaisin katodille hapettumaan pitkäketjuiseksi polysulfidiksi. Tämä sukkulailmiö aiheuttaa anodin kulumista, heikentää tehokkuutta ja lyhentää akkujen käyttöikää. Jatkuva reaktio anodilla aiheuttaa myös akun varauksen purkautumista itseksensä.¹⁰

3. RIKKIKATODI

3.1. Yleisesti

Kuten osioissa 2.1 mainittiin, rikkikatodi on litium-rikki-akun kannalta kriittinen komponentti ja tarjoaa akulle sen korkean energiatihedden ja kapasiteetin. Rikki ei tosin sovellu sellaisenaan käytettäväksi katodimateriaalina sen huonojen sähkökemiallisten ominaisuuksien vuoksi.¹ Rikkikatodi tuo mukanaan paljon haasteita, mutta näihin haasteisiin on myös kehitetty useita ratkaisuja erilaisten katodiratkaisujen kautta. On kehitetty erilaisia lähestymistapoja niin kemian, tekniikan kuin materiaalitieteiden puolella, joilla rikkikatodi on pyritty saamaan toimivaksi litium-rikki-akuissa. Käytännöllisen katodiratkaisun ominaisuuksiin tulisi kuulua korkea sähkönjohtavuus ja erinomainen polysulfidien sitomiskyky (engl. trapping capability). Niiden tulisi olla myös rakenteeltaan hyvin kestäviä, jotta rakenne ei vaurioidu tilavuuden muuttuessa akun latauksen purkautuessa.¹¹ Kehitetyt rikkikatodit vaihtelevat runsaasti rakenteessaan ja koostumuksessaan, mutta ne voidaan siitä huolimatta jaotella karkeasti kahteen pääluokkaan, eli rikki-komposiittikatodeihin ja sulfidikatodeihin¹. Seuraavaksi tarkastellaan kumpaakin näistä luokista tarkemmin.

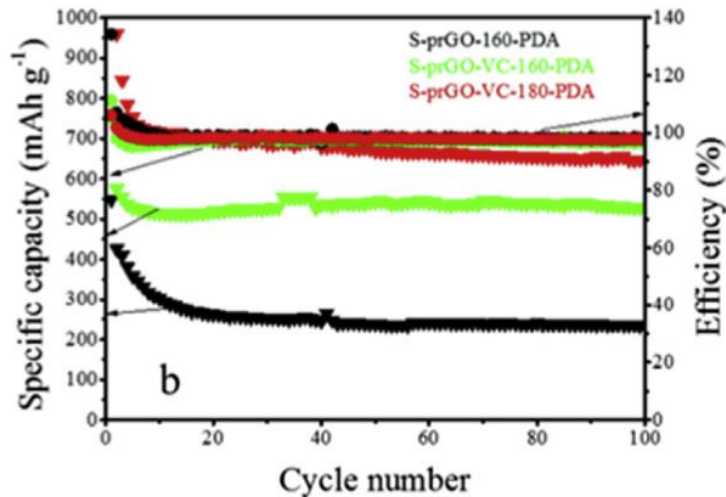
3.2. Rikki-komposiittikatodit

Yksi lupaavimmista lähestymistavoista toimivan rikkikatodin kehittämiseksi on rikin ja johtokykyisen substraatin muodostamat rikkipohjaiset komposiittikatodit.¹¹ Tavoitteena rikki-komposiittikatodien valmistuksessa on rikin sähkökemiallisista ominaisuuksista johtuvien ongelmien minimointi ja siten akkujen toiminnan varmistaminen. Katodin sähkönjohtokyvyn parantamiseksi on esitetty komposiitteja, joissa on mukana hyvin johtavia aineita, kuten hiiltä tai johtavia polymeerejä.¹² Koska substraattimateriaalin tuoma kapasiteetti on mitättömän pieni, sen liiallinen määrä katodissa laskee akun energiantuotantoa. Tästä syystä rikin osuuden tulisi olla mahdollisimman suuri katodimateriaaleissa.¹ Ratkaisuksi tähän tilanteeseen on ehdotettu muun muassa huokoisia johtavia rakenteita, jotka pystyvät pitämään sisällään tarvittavat määrät rikkiä, jotta rikkilataus saadaan tarpeeksi suureksi akkujen ominaisenergian ja kapasiteetin kannalta. Huokoinen katodirakenne auttaa myös tilavuuden muutoksen sietämisessä ja polysulfidien vangitsemisessa.⁵

3.2.1. Rikki-hiili-komposiittikatodit

Yleisimmin käytetyt johtokykyiset substraatit komposiittikatodeissa ovat erilaiset hiilipohjaiset materiaalit. Useita eri muotoja hiilipohjaisista materiaaleista on käytössä, kuten aktiivihiili, hiilimusta (engl. carbon black), grafeeni ja hiilinanoputki. Hiilipohjaiset materiaalit omaavat suuren pinta-alan painoon nähden ja erittäin hyvän sähkönjohtavuuden. Ne ovat myös kemiallisesti ja termisesti vakaita eli ne eivät reagoi herkästi lämpötilan muutoksiin tai muiden aineiden kanssa.² Hiilimateriaalit tarjoavat myös laajasti erilaisia muokkausmahdollisuuksia ja rakennevaihtoehtoja.

Grafeeni on yksi yleisimmin jo käytössä olevista materiaaleista akuissa sen korkean johtavuuden ja mekaanisen, kemiallisen ja termisen stabiiliuden vuoksi. Grafeeni on tästä syystä myös potentiaalinen materiaali rikki-komposiittikatodien valmistamisessa.^{5,13} Zhang ym. ovat valmistaneet grafeenipohjaisia rikki-komposiittikatodeja käyttämällä grafeenioksidia lähtömateriaalina. Rikki saatiin katodiin sekoittamalla rikkiä ja pelkistimenä toimivaa askorbiinihappoa (VC) etyleeniglykoli tai n-oktanolli liuottimeen. Seos lämmitettiin joko 160°C tai 180°C ja grafeenioksidi lisättiin suihkeena liuokseen. Liuottimen poiston jälkeen saadaan osittain pelkistynyt grafeenioksidi, jossa on yhtenäisiä rikkinanopartikkeleja eli S-prGO-komposiitti. S-prGO yhdistettiin vielä polydopamiinihydrokloridin kanssa, jolloin saatiin lopullinen S-prGO-PDA komposiitti.¹³ Zhang ym. valmistivat useampia S-prGO PDA komposiitteja, joiden valmistuksessa lämpötila ja lisätyn askorbiinihapon määrä vaihtelivat. Saadut komposiitit nimettiin valmistus olosuhteiden mukaan nimillä: S-prGO-160, S-prGO VC-160 ja S-prGO VC 180. Paras valmistetuista katodeista oli S-prGO VC-180, joka omasi erinomaisen lähtökapasiteetin 1122 mAh/g ja onnistui pitämään kapasiteetin lukemissa 647 mAh/g vielä sadan syklin jälkeen.¹³ Valmistettujen katodien kapasiteettien muuttuminen syklien aikana on esitetty kuvassa 3.

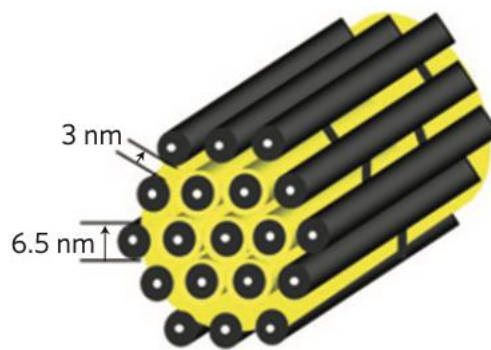


Kuva 3 Eri S-prGO komposiittien kapasiteetin muutos syklien aikana¹³

Papandera ym. raportoivat kehittäneensä myös korkean suorituskyvyn rikkikatodin, jossa rikki oli ankkuroituna 3D-grafeenikehikon sisään. 3D-grafeeni-rikki (lyhennetään 3DG-S) komposiitti valmistettiin yksinkertaisella yhden astian synteesillä, jossa sekoitettiin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:a ja HCl:ää grafeenioksidihutaleiden mukana ollessa. 3DG-S komposiitin muodostuminen käynnistetään lisäämällä askorbiinihappoa seokseen, joka aiheuttaa grafeenioksidin pelkistymisen ja konjugoitumisen 3D-grafeeni-hydrogeeliksi, jonka sisällä on kapseloituneita rikkipartikkeleja. Muodostunut materiaali vielä pakastekuivattiin.¹⁴ Tällä menetelmällä saatiin hyvin tukeva ja luotettava rikkikatodi ilman lisäaineita, jossa rikin pitoisuus oli jopa 95 m-%. Komposiitti tarjosi myös erinomaisen kapasiteetin 969 mAh/g syklien aikana ja pienen kapasiteetin häviön vain 0,052 % per sykli.^{5,14}

Grafeenin lisäksi myös erilaiset huokoiset hiilimateriaalit ja hiilinanoputket ovat keränneet merkittävää huomiota rikki-komposiittikatodien valmistuksessa potentiaalisina materiaaleina. Huokoiset hiilimateriaalit pystyvät absorboimaan kennoreaktioissa syntyviä polysulfideja. Vaikka rakenteet ja kemiallinen koostumus voivat vaihdella huokoisissa hiilimateriaaleissa, tavoitteena niissä on saavuttaa paras rikin pysyvyys katodilla. Yksi merkittävä tekijä huokoisien hiilimateriaalin käytössä katodeissa on rakenteen ja koostumuksen lisäksi materiaalin huokosten koko. Materiaalin huokosten halkaisijan koon perusteella ne voidaan jaotella kolmeen eri ryhmään: makrohuokoset (>50 nm), mesohuokoset (2-50 nm) ja mikrohuokoset (<2 nm).¹

Huokoisten substraattien käyttö rikin alustana tuotiin esille jo vuonna 2009, kun Nazar ym. raportoivat rikin lisäämisestä mesohuokoiseen hiileen (engl. mesoporous carbon), jotta rikkikatodin toiminta saatiin paremmaksi. Mesohuokoisena hiilenä valmistetussa katodissa toimi CMK-3, joka syntetisoitiin nanovalamismenetelmällä käyttäen silikapitoista SBA-15:ta muottina. Valmistettu CMK-3 koostui 6,5 nm leveistä ontoista hiilisauvoista, joiden välit olivat 3–4 nm leveitä. Rakenne on esitetty tarkemmin kuvassa 4. CMK-3/S komposiitti valmistettiin sulatus-diffuusio menetelmällä, jossa sekoitettiin jauhattua rikkiä ja CMK-3:a massasuhteessa 7:3 ja lämmitettiin seos hieman yli rikin sulamispisteen. Sula rikki kulkeutui sauvojen välisiin kanaviin kapillaarivoimien avulla, missä se jähmettyi uudestaan ja muodosti rikkinanosäikeitä.¹⁵ Valmis CMK-3/S komposiitti sisälsi 70 m-% rikkiä, mutta siitä huolimatta materiaalin johtokyky pysyi lähes samana kuin mesohuokoisen hiilen. Komposiitista valmistettu katodi tarjosi myös vaikuttavan kapasiteetin 1005 mAh/g.¹⁵

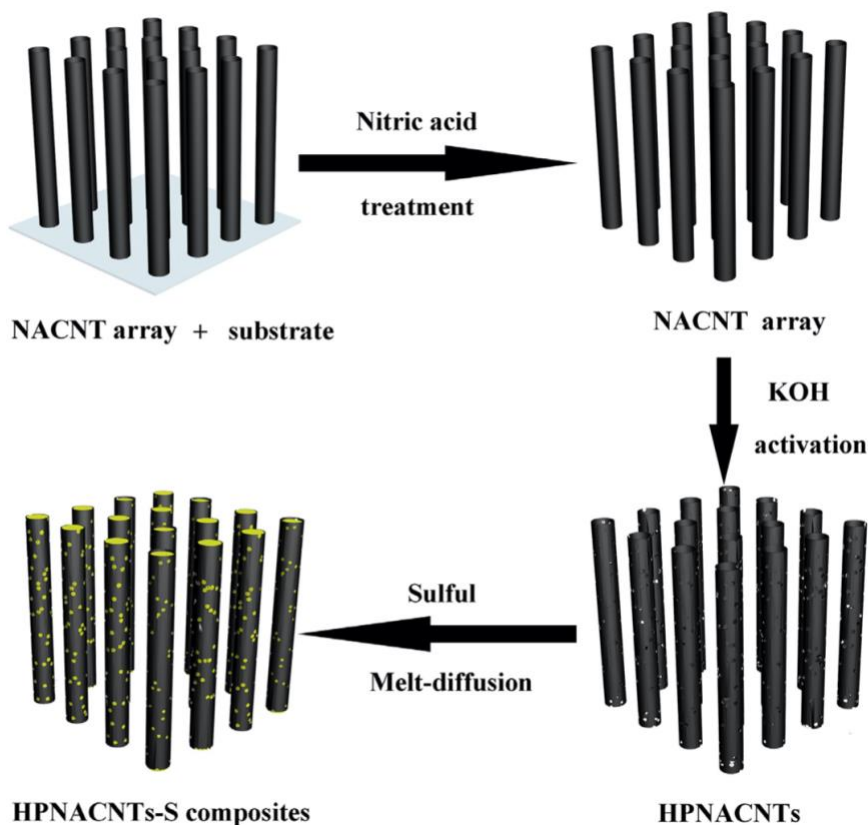


Kuva 3 CMK-3/S komposiitin rakenne¹⁵

Hieman uudempi esimerkki huokoisen hiilimateriaalin käytöstä on Niu ym. raportoima typpikäsitelty (engl. nitrogen-doped) mikrohuokoinen hiili. Typpikäsitelty mikrohuukoiset hiilipallot (NPCS) valmistettiin aktivoimalla pyrroli-monomeerien polymerisaatio ammoniumpersulfaatilla ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Polymerisaatiota seurasi karbonisointi ja polymeeri aktivoitiin sinkkikloridilla (ZnCl_2). NPCS sekoitettiin rikin kanssa tasaiseksi. Seos lämmitettiin 155 °C asteeseen 12 tunniksi N_2 -ilmakehässä. Seos kuumennettiin vielä hitaasti 300 °C asteeseen kahdeksi tunniksi, jotta pallojen ulkopuolelle jäänyt rikki haihtui pois. Jäähdytymisen jälkeen NPCS-S komposiitti oli valmis.¹⁶ Varsinainen katodi valmistettiin sekoittamalla NPCS-S komposiittia, hiilimustaa ja polyvinyyliidifluoridia (PVdF) suhteessa 80:10:10 liuottimena toimivaan n-metyylipyrrolidoniin (NMP). Seos levitettiin hiilipinnoitetulle alumiinifoliolle ja kuivattiin. Valmistetulla katodilla oli korkea rikkipitoisuus ja se sopi

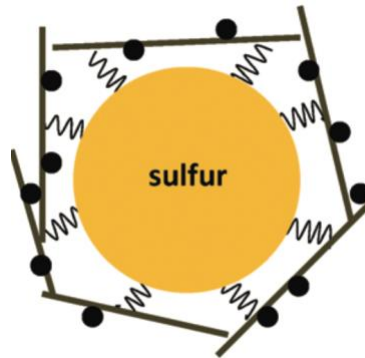
käytettäväksi myös yleisten karbonaattipohjaisten elektrolyyttien kanssa, jotka eivät sovi yhteen useimpien rikkikatodien kanssa. Katodi myös osoitti erinomaista stabiiliutta syklien aikana ja tarjosi korkean pysyvän kapasiteetin 1002 mAh/g jopa 200 syklin jälkeen.¹⁶

Makrohuokoiset substraatit voivat olla hankalia käyttää, vaikka niillä on suurin huokostilavuus. Suurempi huokosten koko tekee niistä heikompia polysulfidien liukenemisen estämisessä ja rikin hyödyntämisessä. Jotta makrohuokoisia substraatteja voidaan käyttää, tarvitaan vahvaa vuorovaikutusta substraatin ja rikin välillä. Tähän pyritään muun muassa aiemmin esitellyn grafeenin tai hiilinanoputkien avulla. Hiilinanoputkia on esitetty myös yhtenä mahdollisena johtavana substraattina rikkikatodimateriaaleissa niiden erittäin korkean johtavuuden ansiosta.^{1,5} Hiilinanoputkia ovat käyttäneet esimerkiksi Su ym., jotka hyödynsivät moniseinäisiä (engl. multiwalled) hiilinanoputkia (MWCNT) valmistaessaan itsekutovan rikki MWCNT -komposiitti katodin. MWCNT levitettiin Triton X-100:n avulla ja hiilinanoputket pinnoitettiin rikillä käyttämällä reaktiota suolahapon (HCl) ja natriumtiosulfaatin ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) välillä. Vakuumisuodatuksen jälkeen saatiin taipuisia ja itsenäisiä korkean rikkilatauksen kalvoja, jotka tarjosivat vaikuttavan kapasiteetin.¹⁷ Toinen nanoputkia hyödyntävä lähestymistapa on esimerkiksi 3D hierarkkiset huokoiset typpikäsitellyt yhdensuuntaiset hiilinanoputket (HPNACNT). HPNACNT valmistettiin sekoittamalla ferroseenia, ksyleeniä ja sykloheksyliamiinia, atomisoimalla seos ja lisäämällä se substraattina toimivalle kvartsilaatalle. Kvartsi poistettiin typpihappokäsittelyn avulla, jolloin saatiin NACNT:t. NACNT:t aktivoitiin kaliumhydroksidi (KOH) -liuoksella huokosten määrän lisäämiseksi. KOH:n poiston ja kuivauksen jälkeen saatiin lopullinen HPNACNT-materiaali. Saadut materiaalit sekoitettiin rikin kanssa massasuhteessa 1:2 ja kuumennettiin 155°C asteeseen 10 tunniksi, jotta sula rikki diffusoi HPNACNT-materiaaliin. Kuvassa 5 on esitetty valmiin komposiitin rakenne ja valmistus vaiheet Valmis katodi osoitti vaikuttavan palautettavan kapasiteetin 1340 mAh/g matalalla 0,1 C purkausnopeudella ja korkeammalla 5 C nopeudella kapasiteetti pysyi kuitenkin melko suurena 879 mAh/g.¹²



Kuva 4 HPNACNT-S komposiitin valmistus ja rakenne¹²

Hiilinanoputkien ja huokoisten hiilimateriaalien lisäksi on myös tutkittu onttojen tai hiilellä pinnoitettujen materiaalien käyttöä rikkikatodeissa. Wang ym. ovat raportoineet grafeenilla päällystettyjen rikkipartikkelien käytöstä katodimateriaalina. Tässä menetelmässä alle mikrometrin kokoiset rikkipartikkelit päällystettiin ensin polyetyleeniglykolilla (PEG) ja sitten hieman hapetetuilla grafeenioksidilevyillä, joihin oli lisätty hiilimustahiukkasia. Rikkipartikkelit syntetisoitiin sekoittamalla $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:a ja HCl :ää PEG ketjun sisältävän Triton X-100:n vesiliuoksessa. Hiilimusta-nanopartikkelit lisättiin grafeenilevyihin sekoittamalla ne keskenään vesiliuoksessa ultraäänen avulla. Lopullinen komposiittimateriaali saatiin sekoittamalla nämä kaksi liuosta keskenään.¹⁸ Valmiiden partikkelien rakenne on esitetty kuvassa 6. Valmistettu materiaali osoitti jatkuvasti omaavan korkean kapasiteetin noin 750 mAh/g alussa ja tasaantui noin 600 mAh/g kapasiteettiin syklien edetessä. Komposiittimateriaalilla oli myös hyvän stabiilius syklien aikana.¹⁸



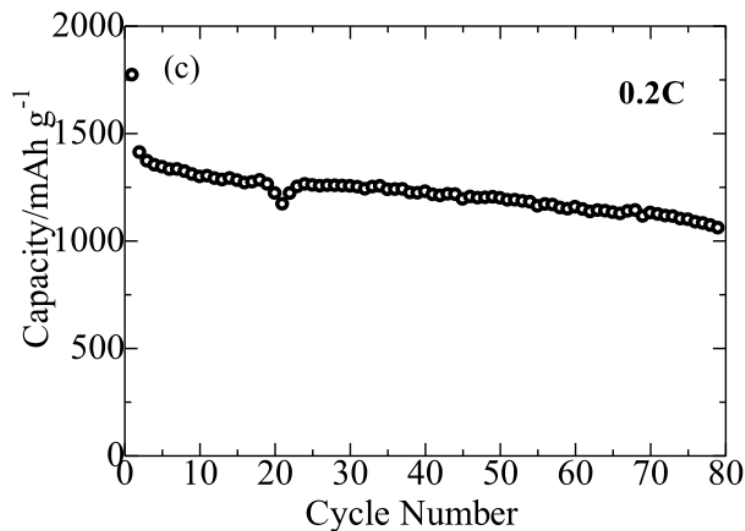
Kuva 5 Grafeenilla päällystetyn PEG-pinnoitetun rikkipartikkelin rakenne¹⁸

Kuten läpikäydyistä esimerkeistä voidaan nähdä, hiilikomposiittikatodit ovat monipuolinen ja tehokas vaihtoehto litium-rikki-akkujen elektrodiksi. Nämä materiaalit tarjoavat useita erilaisia rakennevaihtoehtoja levyistä ja huokoisista kennoista nanoputkiin. Hiilimateriaalit myös tarjoavat hyviä ominaisuuksia, jotka tasapainottavat rikin heikkoa sähkökemiallista suorituskykyä ja siten tarjoavat yhdessä komposiittimateriaaleja, joilla on korkea kapasiteetti ja huomattavasti parantunut toimintavakaus. Tosin on huomioitavaa, että myös hiilikomposiittikatodeissa on vielä ongelmia ja ne vaativat reilusti optimointia ja kehitystä muiden osien ohella ennen kuin mahdollistavat litium-rikki-akkujen käyttöönoton.

3.2.2. Muut komposiittikatodit

Hiilen lisäksi myös muita johtavia substraatteja on käytetty erilaisten komposiittikatodien valmistuksessa. Komposiitteja, joissa on rikkiä johtavan polymeerin kanssa, on tutkittu paljon, koska ne pystyvät hiilimateriaalien tavoin kestämään rikin tilavuuden muutoksia, estämään polysulfidien liukenemista ja toimimaan johtokyvyn parantajina. Tutkituista komposiiteista yksi lupaavimpia on rikkikäsitelty polyakrylonitriili (S-PAN), joka on osoittanut korkeaa rikin hyödyntämistä ja tarjoaa suhteellisen vakaan lataus/latauksen purku syklin.¹⁹ S-PAN komposiitissa rikki on sitoutunut kovalenttisesti PAN-rungosta poistettujen vetyjen tilalle.² Konarov ym. ovat valmistaneet yksinkertaisella menetelmällä S-PAN komposiittikatodin käytettäväksi litium-rikki-akuissa. Rikkijauhetta ja polyakrylonitriiliä sekoitettiin ensin massasuhteessa 4:1 kahden minuutin ajan. Seos kuumennettiin 300°C asteeseen argon ilmakehässä kolmeksi tunniksi, jolloin saatiin lopullinen rikki/dehydrogenoitu polyakrylonitriili (S-DPAN) -komposiitti. Komposiittikatodi valmistettiin sekoittamalla S-DPAN komposiittia, Ketjen mustaa, joka on korkealaatuista hiilimustaa, ja polyvinyyliidifluoridia (PVdF) massasuhteessa 80:10:10. Kaikki aineet sekoitettiin n-

metyylipyrrolidoniin. Muodostunut liete (engl. slurry) levitettiin nikkelivahtolevylle ja kuivattiin 60°C asteessa 12 tunnin ajan.¹⁹ Valmiilla katodilla oli viiden syklin jälkeen 1343 mAh/g kapasiteetin 0,2 C nopeudella, mikä on huomattavan korkea kapasiteetti. Komposiittimateriaali onnistui myös säilyttämään kapasiteetin melko hyvin, kuten kuvasta 7 voidaan nähdä, ja säilytti 74 % alkukapasiteetista 80 syklin jälkeen.¹⁹

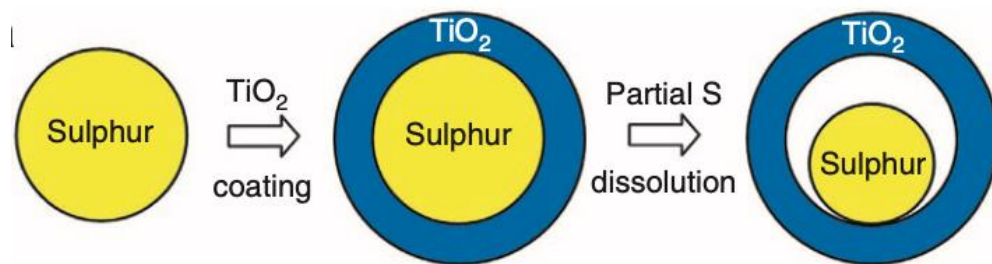


Kuva 6 S-DPAN komposiitin kapasiteetin muutos syklien aikana¹⁹

S-PAN komposiitin lisäksi myös muita johtavia polymeerejä on kehitelty ja käytetty rikki-komposiittikatodien valmistuksessa. Yksi näistä polymeereistä on esimerkiksi polypyrroli, jolla on korkea johtavuus sopivissa oloissa, erinomainen absorptiokyky ja se sallii tasaisen rikin jakautumisen siitä valmistetuissa komposiiteissa. Esimerkiksi Zhang ym. raportoivat haarautuneen rikki/polypyrroli-nanokomposiittikatodin valmistuksesta ilman lämpökäsittelyä, mikä on yleinen askel rikki/polypyrroli-komposiittien valmistuksessa. Polypyrroli syntetisoitiin liuottamalla setyylitrimetyyliammoniumbromidia (engl. cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)) deionisoituun veteen. Liuokseen lisättiin pyrrolimonomeeriä ja sekoitettiin kolmen tunnin ajan. Seokseen lisättiin ammoniumpersulfaattia polymerisoitumisen käynnistämiseksi. Saatu polypyrroli kerättiin suodattamalla ja kuivattiin 70°C asteessa. Rikki/polypyrroli-komposiitti valmistettiin sekoittamalla jauhettua rikkiä ja polypyrroliä massasuhteessa 2:1 pallomyllyssä kolmen tunnin ajan.²⁰ Komposiittikatodi valmistettiin melko tyypillisellä menetelmällä, jossa sekoitettiin rikki/polypyrroli-komposiittia, polyvinyylidifluoridia (PVdF) ja asetyleenimustaa massasuhteissa 80:10:10 n-metyylipyrrolidonissa. Muodostunut liete levitettiin

nikkelivaahtolevylle ja vakuumikuivattiin 60°C asteessa 12 tuntia. Katodi puristettiin 8 MPa paineella hydraulisella painolla, jotta varmistettiin hyvä kontakti nikkelivaahdon ja aktiivisen materiaalin välillä. Valmiin katodin kapasiteetti tasaantui 25 syklin jälkeen noin 600 mAh/g lukemiin ja pysyi noin 500 mAh/g lukemissa vielä 40:n syklin jälkeen.²⁰ Vaikka kyseinen komposiittikatodi ei yllä yhtä korkeisiin lukemiin kapasiteetissa kuin jotkin rikkihiilikomposiitti katodit, sen sisältämä rikkilataus oli noin 4 mg/cm², mikä on tavoitteena käytännöllisissä litium-rikki-akuissa.^{2,20}

Myös muita ratkaisuja rikkikatodeille on kehitetty kuin hiili- ja polymeerikomposiitteja. Yksi hieman erilainen ratkaisu on esimerkiksi titaanidioksidin (TiO₂) hyödyntäminen. Seh ym. ovat kehittäneet rikki/TiO₂ keltuainen-kuori (engl. yolk-shell) nanorakenteen, jota voidaan hyödyntää pitkäikäisten litium-rikki-akkujen kehittämisessä. Ensin he valmistivat tasajakoisia rikki-nanopartikkeleja Na₂S₂O₃:n ja HCl:n reaktion avulla. Rikkinanopartikkelit pinnoitettiin titaanidioksidilla hyödyntämällä kontrolloitua titaanidiisopropoksidi-bis-asetyyliacetonaatin hydrolyysiä emäksisessä isopropanoli/vesi liuoksessa. Tuotteena saatiin rikki/TiO₂ ydin-kuori nanopartikkeleja. Lopullinen keltuainen-kuori rakenne saatiin aikaan rikin osittaisella liuottamisella tolueniin, jolloin titaanidioksidi-kuoren ja rikin väliin syntyi tyhjää tilaa.²¹ Kuvassa 8 on esillä vielä eri valmistusvaiheet sekä ydin-kuori rakenne ja keltuainen-kuori rakenne.



Kuva 7 Kaaviokuva rikki/titaanidioksidi yolk-shell nanorakenteesta ja sen valmistuksen etenemisestä²¹

Varsinainen toimiva katodi valmistettiin hyvin samantapaisesti kuin aiemmin esitellyt katodit. Rikki/TiO₂ nanorakenne sekoitettiin hiilimustan ja polyvinyylidifluoridin (PVdF) kanssa n-metyylipyrrolidoniin. Muodostunut liete levitettiin virrankerääjänä toimivalle alumiinifoliolle ja kuivattiin. Valmiin elektrodin rikkipitoisuus oli 53 m-% ja se tarjosi erinomaisen 1030 mAh/g lähtökapasiteetin. Katodi myös tarjosi hyvän kapasiteetin säilyvyyden, kun kapasiteetista oli jäljellä 81 % 500 syklin jälkeen 0,5 C purkunopeudella ja 1000 syklin jälkeen

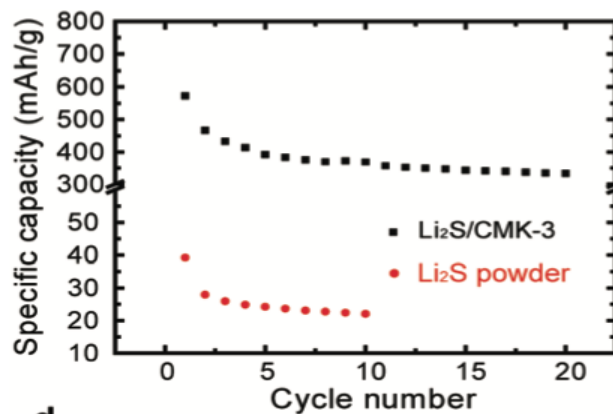
kapasiteettia oli jäljellä 67 % lähtökapasiteetista. Tämä tarkoittaa vain 0,033 % kapasiteetin menetystä per sykli.²¹

Voidaan todeta, että rikki-hiilikomposiittimateriaalien lisäksi myös erilaiset polymeerit ja muut materiaalit voivat toimia hyvin rikin kanssa komposiittikatodeissa. Tosin on huomattavaa, että myös näissä katodiratkaisuissa hiiltä käytettiin usein lisäaineena johtavuuden parantamiseksi lopullisen elektrodin kasaamisessa. Silti huolimatta siitä, että hiilimateriaalit tarjoavat paljon etuja, on tärkeää tarkastella myös muita materiaaleja ja niiden käyttökelpoisuutta rikkikatodin toiminnan parantamiseksi.

3.3. Sulfidikatodi

Puhtaan rikin ja rikkikomposiittikatodien lisäksi myös rikin ja litiumin välisen reaktion lopputuote litiumsulfidi (Li_2S) on kerännyt huomiota mahdollisena kandidaattina litium-rikki-akkujen elektrodimateriaaliksi. Li_2S katodi hyödyntää samaa sähkökemiallista reaktiota kuin tavallinen litium-rikki-akku, mutta käänteisessä järjestyksessä. Tämä prosessi tarjoaa Li_2S :lle korkean teoreettisen kapasiteetin 1166 mAh/g johtuen reaktioon osallistuvan aktiivisen rikin suuresta osuudesta.²² Sulfidikatodi tarjoaa myös joitain uniikkeja etuja verrattuna rikkikatodiin. Litiumsulfidin käyttö poistaa tarpeen käyttää metallista litiumia anodina. Tällöin sulfidikatodin parina voidaan käyttää metallittomia elektrodeja, joilla on korkea kapasiteetti ja jotka reagoivat herkästi litiumin kanssa, kuten pii (Si), tina (Sn) ja muut metalliseos-anodit.²² Muun kuin metallisen litiumin käyttö anodimateriaalina saattaa myös poistaa litumanodin tuomia ongelmia, kuten litiumin heikon palautumisen ja dendriittien muodostumisen, mikä parantaa akkujen turvallisuutta.¹ Litiumsulfidin korkea 900°C asteen hajoamislämpötila tekee siitä myös helpomman käsitellä ja yhdistää eri hiilimateriaalien kanssa komposiitteja valmistettaessa. Vaikka litiumsulfidi myös kärsii huomattavasta tilavuuden muutoksesta sähkökemiallisten reaktioiden aikana, sen tilavuus pienenee laajenemisen sijaan, mikä aiheuttaa vähemmän ongelmia elektrodien rakenteelle. Litiumsulfidikatodissa, kuten rikkikatodissakin, on myös merkittäviä ongelmia. Merkittävimmät ongelmat niistä ovat Li_2S :n korkea resistenssi ja huono ioninen johtavuus, jotka tekevät litiumsulfidikatodista erittäin sähkökemiallisesti epäaktiivisen. Toinen merkittävä ongelma litiumsulfidikatodin kannalta on litiumsulfidin hydroskooppinen luonne ja herkkyys hapelle ja kosteudelle, mikä tekee siitä epävakaata normaaliolosuhteissa. Näiden lisäksi myös litiumsulfidi kärsii samasta pitkien polysulfidien liukenemisongelmasta ja sukkulailmiöstä kuin tavalliset litium-rikki-akut.^{1,5}

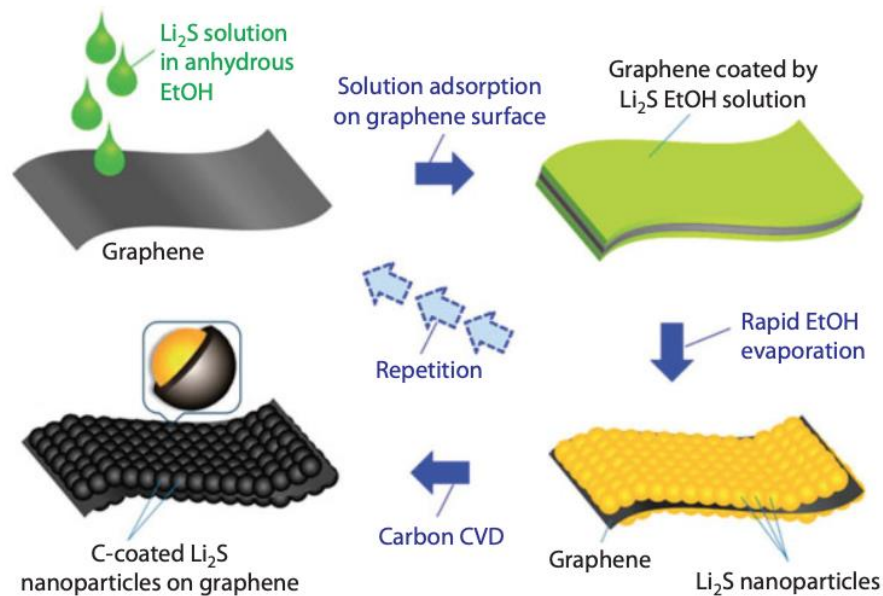
Huolimatta sen tuomista haasteista useita litiumsulfidikatodiratkaisuja on esitetty. Sulfidikatodiratkaisut hyödyntävät myös erilaisia komposiitteja kuten tavalliset rikkikatodit. Yang ym. ovat esimerkiksi kehittäneet Li_2S -silikoni akun hyödyntäen $\text{Li}_2\text{S}/\text{CMK-3}$ hiili-nanokomposiittikatodia. Ensin CMK-3 mesohuokoinen hiili syntetisoitiin käyttämällä mesohuukoista silika-muottia. CMK-3 hiilessä on tasainen 3–4 nm huokosten halkaisija, suuri huokostilavuus ja toisiinsa yhteydessä oleva huokosrakenne, mikä tarjoaa hyvä alustan elektronien siirtymiselle (katso kuva 4). Rikki sekoitettiin CMK-3 hiileen ja saatiin diffusoitumaan huokosrakenteeseen kuumentamalla seos 155°C asteeseen, missä rikin viskositeetti on matalin. Rikki-CMK-3 komposiitista valmistettiin elektrodikalvo, jonka sisältämä rikki muutettiin litiumsulfidiksi antamalla sen reagoida n-butyylilitiumin kanssa.²² Valmiilla katodilla oli 573 mAh/g lähtökapasiteetti litiumsulfidin massasta laskettuna. Kuvasta 9 nähdään, että kapasiteetti tasaantui viiden syklin jälkeen noin 400 mAh/g tasolle, mikä on huomattava parannus vertailukohtana olevaan litiumsulfidijauheeseen.



Kuva 8 Litiumsulfidi/CMK-3 komposiittikatodin kapasiteetin muuttuminen syklien aikana²²

Hieman toisenlaisen menetelmän litiumsulfidikatodin valmistamiseksi ovat raportoineet Wu ym., jotka valmistivat grafeeni- Li_2S -hiili-nanokomposiittikatodin. Komposiitin valmistus aloitettiin liuottamalla Li_2S jauhetta vedettömään etanoliin hansikaskaapissa. Litiumsulfidiliuosta lisättiin pelkistettyyn grafeenioksiidiin hyvin hitaasti jaksoittain, jotta etanoli ehti haihtua tarpeeksi nopeasti. Materiaali altistettiin vakuuille liuottimen tunkeutumisen parantamiseksi ja partikkelien yhdenmuotoisuuden takaamiseksi jauheessa. Liuoksen lisääminen/vakuuikuivaus sykli toistettiin neljä kertaa, minkä jälkeen jauhetta kuivattiin 80°C asteessa tunnin ajan. Saatu grafeeni- Li_2S nanokomposiitti vielä hiilipinnoitettiin käyttämällä normaalipaine CVD (Chemical Vapor Deposition) -menetelmää. Menetelmässä grafeeni- Li_2S nanokomposiitti kuumennettiin 500°C asteeseen argon

ilmakehässä, jonka jälkeen kaasuksi vaihdettiin asetyleeni (C_2H_2) 15 minuutiksi hiilen lisäämiseksi. Lopuksi lämpötila nostettiin $700^\circ C$ asteeseen argon ilmakehässä hiilen lisäämisen viimeistelemiseksi ja vedyn poistamiseksi.²³ Kuvassa 10 on esitetty havainnekuvana komposiittimateriaalin rakenne ja valmistus vaiheittain.



Kuva 9 grafeeni-litiumsulfidi-hiili nanokomposiitin valmistusvaiheet²³

Elektrodin valmistaminen saadusta komposiittimateriaalista tapahtui sekoittamalla komposiittimateriaalia, pureblack-hiililisäainetta ja polyvinyylipyrrolidonia (PVP) n-metyylipyrrolidoni liuoksessa. Seos valettiin alumiinifoliolle ja kuivattiin $135^\circ C$ asteessa argon ilmakehässä neljä tuntia. Valmis katodi osoitti vaikuttavaa lähtökapasiteettia $0,5 C$ purkunopeudella. Katodilla oli 988 mAh/g lähtökapasiteetti, joka hieman poikkeuksellisesti nousi 200 syklin jälkeen noin 1015 mAh/g :n. Grafeeni- Li_2S -hiili-komposiitilla oli myös erittäin hyvä kapasiteetin säilytyskyky ja se onnistui säilyttämään 97% kapasiteetistaan 700 syklin jälkeen suhteellisen nopealla $0,5 C$ purkunopeudella.²³

Litiumsulfidikatodi on potentiaalinen vaihtoehto litium-rikki-akuissa käytettäväksi. Sillä on joitain etuja verrattuna rikkikatodeihin, mutta myös merkittäviä ongelmia, joista oleellisimpana on sen erittäin heikko sähkönjohtavuus ja ionijohtavuus. Näihin ongelmiin on tosin keksitty joitain ratkaisuja ja potentiaalisia katodeja on jo kehitetty. Kehitetyt ratkaisut ovat pohjimmiltaan hyvin samankaltaisia komposiittikatodeja kuin hiili-rikkikomposiittikatodit, mikä osoittaa komposiittikatodien toimivuuden.

4. KATODIMATERIAALIEN MUOKKAUS

Katodimateriaaleja on useanlaisia ja niiden valmistustapoja on vähintään yhtä monia. Useimmiten katodimateriaalina toimii jonkinlainen komposiittimateriaali, koska rikki ei sellaisenaan sovi katodiksi. Vaikka monilla komposiitteja valmistettaessa käytetyillä materiaaleilla on hyviä ominaisuuksia, useasti katodimateriaalit vaativat erilaisia muokkauksia ennen kuin niistä saadaan luotettavasti toimivia vakaita katodeja. Tässä kappaleessa käyn läpi yleisimpiä katodimateriaalien muokkauksessa käytettyjä menetelmiä, kuten pintakäsittelyä, rikkilatausta ja funktionaalisten ryhmien käyttöä ja lisäksi hieman niiden vaikutuksia materiaaliin.

4.1. Pintakäsittely

Pintakäsittely ja pinnoittaminen ovat tehokkaaksi todettuja keinoja litium-ioni-akkujen sähkökemiallisen toiminnan parantamiseksi ja ne ovat myös sovellettavissa litium-rikki-akkuihin. Niillä voidaan vaikuttaa helposti polysulfidien liikkumiseen elektrodilla, ja ne soveltuvat myös tilavuuden muutoksen kestämiseen. Pinnoittamista käytetään myös useasti erilaisten rikkikomposiitti- ja rikkikatodien valmistuksessa (esim. 18, 21 & 23). Hiili on ideaalinen pinnoitusmateriaali rikkikatodeille sen ominaisuuksien vuoksi. Tosin rikin verrattain matalan kiehumispisteen (445°C) takia perinteiset hiilipinnoittamismenetelmät kuten CVD eivät sovellu käytettäväksi rikin kanssa, koska ne vaativat korkeita yli 500°C asteen lämpötiloja. Hiilimateriaaleista grafeeni tai pelkistetty grafeenioksidi ovat materiaaleja, joita voidaan hyödyntää rikkikatodien yhteydessä, koska ne mahdollistavat tehokkaan matalamman lämpötilan menetelmien hyödyntämisen.¹ Rikin pinnoittamisen grafeenilla onkin todettu parantavan hiili-rikki-komposiittien toimintaa huomattavasti verrattuna pelkkään rikkiin.²⁴ Grafeenin lisäksi löytyy myös muita toimivia pinnoitusmateriaaleja. Polymeerimateriaaleja, jotka sisältävät funktionaalisia ryhmiä, on käytetty pinnoitusmateriaalina yhdessä hiilipohjaisten materiaalien kanssa. Esimerkiksi rikkipartikkelien pinnoittaminen polyetyleeniglykolilla (PEG) ennen sen lisäämistä hiilipohjaiseen materiaaliin parantaa valmiin materiaalin suorituskykyä.²⁴ Tämä käy ilmi myös Wang ym. raportoimista tuloksista, joissa todettiin, että pelkät grafeenilevyt ilman pinnoitteena käytettyä PEG-polymeeriä eivät kyenneet säilyttämään samaa kapasiteettiä kuin komposiitti, jossa PEG-polymeeri oli mukana rikin pinnoitteena.¹⁸ Voidaankin todeta, että yhdistelmä polymeerejä ja korkean johtavuuden materiaaleja kuten grafeenia tarjoavat parhaan tehokkuuden. Yhdistelmäpinnoittaminen voi myös tarjota tarpeellisen tasapainon tehon ja hinnan välillä.¹ Polymeerien ja muiden

hiilipohjaisten materiaalin lisäksi myös oksideja ja sulfideja voidaan käyttää katodien valmistuksessa pinnoittamalla rikki niillä. Esimerkiksi Seh ym. valmistivat erittäin pitkäkestoisen rikkikatodin pinnoittamalla rikkipartikkeleita TiO_2 :lla. Niitä voidaan käyttää myös lisäaineena hiili-rikkikomposiittikatodien valmistuksessa parantamaan polysulfidien hallintaa ja hyödyntämistä.²⁴

Vaikka pinnoittaminen on tärkeä ja hyödyllinen menetelmä rikkikomposiittien valmistamisessa ja muokkaamisessa, se ei ole silti täysin ongelmaton. Ensimmäinen ongelma tulee rikkipartikkelien koosta. Rikki on usein liian suurina partikkeleina ($> 500 \text{ nm}$) eri komposiiteissa, mikä heikentää sen hyödyntämistä kennoreaktioissa ja haittaa elektronien kuljetusta materiaalissa. Toinen ongelma on polysulfidien vangitsemisessa. Koska täydellisen pinnoitteen aikaansaaminen on lähes mahdotonta, joitain polysulfideja pääsee aina kulkeutumaan pois katodilta pinnoitteesta huolimatta. Tämä taas johtaa rikin toiminnan heikkenemiseen. Kolmas ongelma pinnoittamisessa on rikin matala kiehumispiste, joka rajoittaa käytettävien pinnoitusmenetelmien määrää. Ratkaisujen, kuten kerroksittaisten pinnoitteiden, kehittäminen näihin ongelmiin yhdistettynä useampien pinnoitusmateriaalien käyttöön voi mahdollistaa parempien pinnoitteiden aikaansaamisen.

4.2. Rikkilataus

Rikkilataus eli rikin määrä pinta-alaa kohden on merkittävässä osassa katodimateriaaleja. Rikin lataus vaikuttaa suoraan katodien saavuttamaan kapasiteettiin ja ominaisenergiaan. Alle 2 mg/cm^2 rikkilataus ei johda riittävän suuren kapasiteettiin, jotta nykyisin käytössä olevien litium-ioni-akkujen kapasiteetti ja ominaisenergia saavutettaisiin. Parhaaseen energiatilheyteen litium-riikki-akuilla päästään, kun rikin lataus on lähellä 4 mg/cm^2 .² Korkean rikkilatauksen ja kapasiteetin saavuttamiseksi tarvitaan siis suuren pinta-alan omaavia huokoisia substraatteja, kuten mikrohuokoista hiiltä. Yksi ratkaisu tähän haasteeseen on rikin lataaminen hiilimateriaaliin, jossa on hierarkkinen huokosrakenne. Hierarkkisen rakeen voi saada aikaan esimerkiksi aktivoimalla hiilimateriaali KOH :lla, kuten Deng ym. olivat tehneet tutkimuksessaan hiilinanoputkien kanssa. Etenkin materiaalissa olevat mikro- ja mesohuokokset ovat oleellisia rikkikatodin toiminnan kannalta. Mikrohuokokset pakottavat katodiin ladattavan rikin pysymään aktiivisena lyhytkejuisena rikkinä, mikä lisää akun kapasiteettia ja syklien vakautta. Mesohuokokset taas kasvattavat huokostilavuutta ja lisäävät siten materiaalin ladattavan rikin määrää. Ne lisäksi parantavat Li^+ -ionien kulkeutumista parantaen komposiitille käytettäviä purkunopeuksia.¹ Hierarkkisten huokosten käytössä on myös etuna

se, että huokosrakennetta voidaan säätää helposti muuttamalla KOH:n pitoisuutta.¹² Esimerkiksi Deng ym. totesivat parhaaksi KOH:n konsentraatioksi työssään olevan 5 mol/l.

Hiilisubstraatilla tulisi siis olla suuri huokostilavuus ja rikin osuuden tulisi olla yli 50 m-%. Tämä on valitettavasti haastavaa nykyisillä synteestiteknikoilla, koska se vaatii paksun rikkipohjaisen elektrodin, jonka valmistaminen perinteisillä menetelmillä on vaikeaa.^{1,2} Syynä sen haastavuudelle on se, että rikki ja käytetyt hiilimateriaalit ovat tiheydeltään pienempiä kuin nykyisissä litium-ioni-akuissa käytettävät materiaalit. Tämä aiheuttaa ongelmia valettaessa elektrodia, koska lietteen viskositeetti on rikin tapauksessa huomattavasti suurempi samalle massalle aktiivista ainetta kuin litium-ioni-akkujen kohdalla. Jos taas viskositeetti säädetään rikkilietteessä sopivaksi laimentamalla, se aiheuttaa epätasaisuutta partikkelien paakkuuntumisen vuoksi ja halkeilua materiaalin kuivuessa ja kutistuessa. Lisäksi rikin kanssa tarvittavat hiilimateriaalit, kuten grafeeni, lisäävät lietteen viskositeettia entisestään.²

4.3. Kemiallinen muokkaaminen

Erilaisia nanorakenteisia katodiratkaisuja, joissa on korkea pinta-ala ja huokoisuus, on kehitetty estämään polysulfidien liukenemista elektrolyyttiin ja kulkeutumista pois katodilta. Vaikka se on toimiva lähestymistapa, tehokkaampaa on hyödyntää kemiallista sitoutumista fyysisten esteiden sijaan polysulfidien pitämiseksi katodilla.²⁵ Tähän ideaan perustuu erilaisten funktionalisten ryhmien, heteroatomien ja metallien hyödyntäminen katodimateriaalien muokkaamisessa. Huolimatta niiden tehokkuudesta näiden ryhmien käyttöä on tutkittu melko vähän. Erilaisten heteroatomien, kuten hapen (O), typen (N), boorin (B) tai rikin (S) tai erilaisten metalliyhdisteiden lisääminen hiilipohjaisiin materiaaleihin voi parantaa niistä valmistettujen komposiittikatodien ominaisuuksia merkittävästi.²⁵

Happea sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, kuten hydroksyyli ja epoksi ryhmiä, on hyödynnetty viimeisimmissä tutkimuksissa. Näitä ryhmiä löytyy esimerkiksi pelkistetystä grafeenioksidista, jota muun muassa Zhang ym. ja Papandera ym. ovat käyttäneet valmistaessaan hiilirikkikomposiittikatodeja. Rikki muodostaa O–S sidoksia näissä ryhmissä olevien happiatomien kanssa pelkistämällä hapen muodostamia kaksoissidoksia. Samalla syntyy myös C–S sidoksia, kun rikki korvaa happiryhmiä hiilimateriaalissa.²⁵

Hapen lisäksi toinen heteroatomi, jota hyödynnettiin tarkastelemisani tutkimuksissa, on typpi. Laadukas ja yhdenmukainen typpikäsittely (nitrogen doping) parantaa merkittävästi rikin ja

polysulfidien affiniteettia hiilimateriaalin pintaan eli lisää niiden taipumusta tarttua hiilimateriaaliin. Se taas mahdollistaa korkean palautettavan kapasiteetin, hyvän syklien vakauden ja mahdollistaa jopa perinteisten karbonaattipohjaisten elektrolyyttien käytön.¹⁶ Typen vaikutus hiilimateriaalissa perustuu typen ja polysulfidien välisten sidosten muodostumiseen. Voimakas sidos typen ja polysulfidien litium-kationien välillä estää tehokkaasti polysulfidien leviämistä elektrolyyttiin. Etenkin pyrroliset (engl. pyrrolic) ja pyridiiniset (engl. pyridinic) typpiatomit ovat tehokkaita sitoutumaan polysulfideihin.²⁵ Zhang ym. ovat jo esimerkiksi hyödyntäneet polypyrrolia rikki-komposiittikatodien valmistuksessa

Boori on myös typen rinnalla lupaava atomi, jolla on positiivinen polaarisuus ja tehokas kemiallinen absorptiokyky kennoreaktiossa syntyviin välituotteisiin. Boorikäsitely myös lisää hiilimateriaalien, kuten grafeenin, johtavuutta. Nämä ominaisuudet tekevät boorikäsitelystä varteenotettavan vaihtoehdon litium-rikki-akuille. Boorikäsitellyt katodit pystyvät positiivisen polaarisuutensa ansiosta absorboimaan negatiivisia partikkeleja hiilimateriaalin pinnalle. Tämän seurauksena elektronirikkaat aineet kuten rikki ja polysulfidit sitoutuvat tehokkaasti boorikäsitelyn seurauksena. Etenkin elektronisesti negatiiviset (engl. electron negative) polysulfidit, joita muodostuu kennoreaktioissa (kts. reaktioyhtälöt 3–5), vuorovaikuttavat erittäin voimakkaasti boorikäsitellyn materiaalin kanssa ja siten niiden pitäminen katodilla on tehokkaampaa.²⁶

Edellä esiteltyjen heteroatomien tilalta tai niiden rinnalla voidaan myös käyttää erilaisia metallisia lisäaineita katodimateriaalin muokkaamiseksi. Metallilisiä aineita voivat olla joko metallioksideja, kuten Fe_2O_3 , MnO tai TiO_2 , tai erilaisia metalliyhdisteitä, kuten TiC , MXene, metalli-orgaaninen kehikkoja (engl. metal-organic frameworks (MOF)) tai sub-stoikiometrisiä (engl. sub-stoichiometric) metallikalkogeenejä. Metallirikki sitoutuminen perustuu Lewisin emäs-happo vuorovaikutukseen. Polysulfidianionit (S_x^{2-}) ovat rikin ylimääräisen elektroniparin ansiosta pehmeitä Lewisin emäksiä ja siten vuorovaikuttavat voimakkaasti metallien kanssa, joilla on Lewisin happo ominaisuuksia. Tämän vuorovaikutuksen ansiosta metallit onnistuvat sitomaan polysulfideja katodille.^{24,25}

5. YHTEENVETO

Litium-rikki-akut ovat potentiaalinen korvaaja nykyisin käytössä oleville litium-ioni-akuille, ja ne tarjoavat suuren kapasiteetin lisäksi myös muita etuja helpommin saatavien ja ympäristöystävällisempien materiaalien sekä keveämpien akkujen muodossa. Litium-rikki-akuissa on kuitenkin huomattavia haasteita, jotka rajoittavat niiden potentiaalin hyödyntämistä. Rikin huonot sähkökemialliset ominaisuudet ja tilavuuden muutos akun kennoreaktion aikana sekä välituotteena syntyvien polysulfidien sukkulailmiö ovat yhä haasteista merkittävimmät. Näiden ongelmien ratkaisemiseksi on kuitenkin tapahtunut huomattavaa kehitystä viimeisen kahden vuosikymmenen aikana. Erilaiset uudet katodiratkaisut onnistuvat paikkaamaan rikin tuomia ongelmia merkittävästi.

Rikki-komposiittikatodit ovat osoittaneet pystyvänsä ainakin tutkimusoloissa tarjoamaan korkeaa kapasiteettia, sen säilymistä ja hyvää syklien vakautta. Erilaiset nanorakenteiset hiilimateriaalit ja johtokykyiset polymeerit auttavat parantamaan rikkikatodin heikkoa sähkökemiallista suorituskykyä ja niiden huokoinen rakenne auttaa sietämään tilavuuden muutosta ja rajoittaa polysulfidien liikkumista. Vaikka nämä komposiitit jo itsessään parantavat rikkikatodin toimintaa, sitä voidaan entisestään parantaa erialisin muokkausmenetelmin.

Pintakäsittely ja etenkin pinnoittaminen on yksi tehokas keino parantaa rikki-komposiittikatodien ominaisuuksia. Polymeeri ja hiilipinnoitteiden yhdistelmät voivat huomattavasti kohottaa katodien suorituskykyä ja pidentää niiden käyttöikä. Rikkilatauksen säätely on myös merkittävässä roolissa, jotta litium-rikki-akut voivat saavuttaa milloinkaan teoreettista kapasiteettiaan ja energiatiheytään. Huokoiset substraatit ja pienikokoiset rikkipartikkelit tarjoavat tällä hetkellä parhaan mahdollisuuden lisätä katodille ladattavan rikin hyödyntämistä. Näiden muokkausmenetelmien lisäksi myös katodimateriaalien kemiallinen muokkaaminen on lupaava ratkaisu etenkin polysulfidien sukkulailmiön hillitsemiseksi ja siten akkujen kapasiteetin ylläpitämiseksi. Hapen, typen, boorin tai metallien lisääminen osaksi käytettyjä katodimateriaaleja auttaa sitomaan rikkiä ja polysulfideja johtavan substraatin pintaan.

Litium-rikki-akuissa on tapahtunut lupaavaa kehitystä, mutta silti niiden kaupallinen ja laajamittainen käyttöönotto on vielä todennäköisesti melko kaukana. Sitä ennen on ratkaistava rikkikatodin ongelmat loppuun asti ja kehitettävä myös muita osia, kuten litium-anodia

eteenpäin. Kuitenkin jos litium-rikki-akkujen kehitystyö jatkuu yhtä lupaavasti eteenpäin, voidaan ne saada mahdollisesti käyttöön muutaman vuosikymmenen sisällä.

LÄHDELUETTELO

- (1) Yin, Y.-X.; Xin, S.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, *52* (50), 13186–13200. <https://doi.org/10.1002/anie.201304762>.
- (2) Pope, M. A.; Aksay, I. A. Structural Design of Cathodes for Li-S Batteries. *Adv Energy Mater* **2015**, *5* (16), 1500124. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500124>.
- (3) Shim, J.; Striebel, K. A.; Cairns, E. J. The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell. *J Electrochem Soc* **2002**, *149* (10), A1321. <https://doi.org/10.1149/1.1503076>.
- (4) Peng, H.-J.; Huang, J.-Q.; Cheng, X.-B.; Zhang, Q. Review on High-Loading and High-Energy Lithium–Sulfur Batteries. *Adv Energy Mater* **2017**, *7* (24). <https://doi.org/10.1002/aenm.201700260>.
- (5) Bai, X.; Li, T.; Gulzar, U.; Zaccaria, R. P.; Capiglia, C.; Bai, Y.-J. *Comprehensive Understanding of Lithium-Sulfur Batteries: Current Status and Outlook*; 2019. <https://doi.org/10.1002/9781119407713.ch7>.
- (6) Gao, J.; Lowe, M. A.; Kiya, Y.; Abruña, H. D. Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (50), 25132–25137. <https://doi.org/10.1021/jp207714c>.
- (7) Peled, E.; Gorenshtein, A.; Segal, M.; Sternberg, Y. Rechargeable Lithium–sulfur Battery (Extended Abstract). *J Power Sources* **1989**, *26* (3–4), 269–271. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80133-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80133-8).
- (8) Cheon, S.-E.; Ko, K.-S.; Cho, J.-H.; Kim, S.-W.; Chin, E.-Y.; Kim, H.-T. Rechargeable Lithium Sulfur Battery. *J Electrochem Soc* **2003**, *150* (6), A796. <https://doi.org/10.1149/1.1571532>.
- (9) Liang, J.; Sun, Z.-H.; Li, F.; Cheng, H.-M. Carbon Materials for Li–S Batteries: Functional Evolution and Performance Improvement. *Energy Storage Mater* **2016**, *2*, 76–106. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.09.007>.

- (10) Barghamadi, M.; Kapoor, A.; Wen, C. A Review on Li-S Batteries as a High Efficiency Rechargeable Lithium Battery. *J Electrochem Soc* **2013**, *160* (8), A1256–A1263. <https://doi.org/10.1149/2.096308jes>.
- (11) Manthiram, A.; Chung, S.-H.; Zu, C. Lithium-Sulfur Batteries: Progress and Prospects. *Advanced Materials* **2015**, *27* (12), 1980–2006. <https://doi.org/10.1002/adma.201405115>.
- (12) Deng, W.; Hu, A.; Chen, X.; Zhang, S.; Tang, Q.; Liu, Z.; Fan, B.; Xiao, K. Sulfur-Impregnated 3D Hierarchical Porous Nitrogen-Doped Aligned Carbon Nanotubes as High-Performance Cathode for Lithium-Sulfur Batteries. *J Power Sources* **2016**, *322*, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.024>.
- (13) Zhang, Y.; Li, K.; Huang, J.; Wang, Y.; Peng, Y.; Li, H.; Wang, J.; Zhao, J. Preparation of Monodispersed Sulfur Nanoparticles-Partly Reduced Graphene Oxide-Polydopamine Composite for Superior Performance Lithium-Sulfur Battery. *Carbon N Y* **2017**, *114*, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.079>.
- (14) Papandrea, B.; Xu, X.; Xu, Y.; Chen, C.-Y.; Lin, Z.; Wang, G.; Luo, Y.; Liu, M.; Huang, Y.; Mai, L.; Duan, X. Three-Dimensional Graphene Framework with Ultra-High Sulfur Content for a Robust Lithium–Sulfur Battery. *Nano Res* **2016**, *9* (1), 240–248. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1005-1>.
- (15) Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. A Highly Ordered Nanostructured Carbon–Sulphur Cathode for Lithium–Sulphur Batteries. *Nat Mater* **2009**, *8* (6), 500–506. <https://doi.org/10.1038/nmat2460>.
- (16) Niu, S.; Zhou, G.; Lv, W.; Shi, H.; Luo, C.; He, Y.; Li, B.; Yang, Q.-H.; Kang, F. Sulfur Confined in Nitrogen-Doped Microporous Carbon Used in a Carbonate-Based Electrolyte for Long-Life, Safe Lithium-Sulfur Batteries. *Carbon N Y* **2016**, *109*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.07.062>.
- (17) Su, Y.-S.; Fu, Y.; Manthiram, A. Self-Weaving Sulfur–Carbon Composite Cathodes for High Rate Lithium–Sulfur Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (42), 14495. <https://doi.org/10.1039/c2cp42796f>.
- (18) Wang, H.; Yang, Y.; Liang, Y.; Robinson, J. T.; Li, Y.; Jackson, A.; Cui, Y.; Dai, H. Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Lett* **2011**, *11* (7), 2644–2647. <https://doi.org/10.1021/nl200658a>.
- (19) Konarov, A.; Gosselink, D.; Doan, T. N. L.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Chen, P. Simple, Scalable, and Economical Preparation of Sulfur–PAN Composite Cathodes for Li/S

- Batteries. *J Power Sources* **2014**, *259*, 183–187.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.078>.
- (20) Zhang, Y.; Bakenov, Z.; Zhao, Y.; Konarov, A.; Doan, T. N. L.; Malik, M.; Paron, T.; Chen, P. One-Step Synthesis of Branched Sulfur/Polypyrrole Nanocomposite Cathode for Lithium Rechargeable Batteries. *J Power Sources* **2012**, *208*, 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.006>.
- (21) Seh, Z. W.; Li, W.; Cha, J. J.; Zheng, G.; Yang, Y.; McDowell, M. T.; Hsu, P.-C.; Cui, Y. Sulphur-TiO₂ Yolk-Shell Nanoarchitecture with Internal Void Space for Long-Cycle Lithium-Sulfur Batteries. *Nat Commun* **2013**, *4*.
<https://doi.org/10.1038/ncomms2327>.
- (22) Yang, Y.; McDowell, M. T.; Jackson, A.; Cha, J. J.; Hong, S. S.; Cui, Y. New Nanostructured Li₂S/Silicon Rechargeable Battery with High Specific Energy. *Nano Lett* **2010**, *10* (4), 1486–1491. <https://doi.org/10.1021/nl100504q>.
- (23) Wu, F.; Lee, J. T.; Zhao, E.; Zhang, B.; Yushin, G. Graphene–Li₂S–Carbon Nanocomposite for Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2016**, *10* (1), 1333–1340.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06716>.
- (24) Pang, Q.; Liang, X.; Kwok, C. Y.; Nazar, L. F. Advances in Lithium-Sulfur Batteries Based on Multifunctional Cathodes and Electrolytes. *Nat Energy* **2016**, *1* (9).
<https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.132>.
- (25) Fan, X.; Sun, W.; Meng, F.; Xing, A.; Liu, J. Advanced Chemical Strategies for Lithium–Sulfur Batteries: A Review. *Green Energy & Environment* **2018**, *3* (1), 2–19.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.08.002>.
- (26) Xie, Y.; Meng, Z.; Cai, T.; Han, W.-Q. Effect of Boron-Doping on the Graphene Aerogel Used as Cathode for the Lithium–Sulfur Battery. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (45), 25202–25210. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08129>.