

УДК 541.136

## РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

А.В.Чуриков, Н.А.Гридина, Н.В.Чурикова, Т.А.Солопова\*,  
С.А.Форостьяный\*, В.Ю.Левин\*

*Саратовский государственный университет, Россия*

*\*ОАО "Литий-элемент", Саратов, Россия*

Поступила в редакцию 16.10.2001 г.

Экспериментально изучена пригодность ряда индивидуальных углеродных материалов для изготовления анода литий-ионного аккумулятора, проведено исследование их электрохимической активности в реакции обратимой интеркаляции лития из растворов солей  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiPF}_6$  в растворителях на основе пропиленкарбоната, диметоксизтана, этиленкарбоната и диэтилкарбоната. Аналогичные исследования выполнены на композиционных электродах, содержащих два углеродных компонента. Найдены составы электродного материала, перспективные для применения в литий-ионных аккумуляторах.

The suitability of a number of individual carbon materials for making lithium-ion battery anodes has been examined, their electrochemical activity in the reaction of reversible lithium intercalation from solutions of  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{LiPF}_6$  in solvents based on propylene carbonate, dimethoxyethane, ethylene carbonate, and diethyl carbonate has been studied. A similar study was made on composite electrodes consisting of two carbon components. An optimal composition of the carbon material, promising for usage in lithium-ion batteries, has been found.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к разработке литиевых аккумуляторов обусловлен рядом причин, из которых можно выделить две главные: 1) на основе литиевых систем возможно создание аккумуляторов с более высокими удельными характеристиками, чем у аккумуляторов, созданных на основе традиционных систем; 2) литиевые химические источники тока (ХИТ) значительно дороже других видов первичных элементов, поэтому возможность их перезарядки и многократного использования привела бы к значительному экономическому эффекту. Однако известно, что аккумуляторам с литиевым анодом пока присущи серьезные недостатки, обусловленные наличием вторичного осажденного лития и связанные с общей проблемой катодного осаждения щелочных металлов из апротонных растворов электролитов [1–3]. При заряде такого аккумулятора возникают осложнения в виде дендритообразования и инкапсулирования (потери контакта частиц осажденного металла с токоотводом и друг с другом из-за их покрытия пассивной пленкой), что приводит к утрате части активного лития при каждом заряде и снижению степени безопасности источника тока. Поэтому идея перезаряжаемого литиевого ХИТ для массового применения нашла практическое воплощение в форме устройства, не содержащего нульвалентного лития, – литий-ионного аккумулятора.

В литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод из металлического лития заменен электродом из углеродного материала, в который ионы лития интеркалируются (внедряются) при заряде и деинтеркалируются (извлекаются) при разряде. Аналогичный процесс происходит и на положи-

тельном электроде из литированных оксидов переходных металлов, так что в результате ионы  $\text{Li}^+$  совершают челночные перемещения между анодом и катодом, а сама конструкция была названа "rocking-chair battery", т.е. источник тока типа кресла-качалки. Фактически здесь используется та же идея, как и в предлагавшихся ранее литиевых сплавах [1–4], – снять проблему дендритообразования лития, растворив его в инертной матрице. Морфологическая стабильность электродов обеспечивается малым изменением удельного объема углеродной матрицы при внедрении в нее лития, а многократное использование анода достигается, как и в случае сплавов, за счет существенного снижения удельной емкости: с 3,86 А·ч/г для чистого лития до 0,37 А·ч/г для графита (с образованием интеркалята  $\text{LiC}_6$ ).

### УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Потребности практики вызвали необходимость разработки научных основ синтеза литиевых интеркаляционных соединений, исследования их фазового состава и структуры, физико-химических свойств, электрохимического поведения в среде неводных растворов электролитов и т.п. Число публикаций по проблеме интеркаляции лития в различные материалы чрезвычайно велико. В последние годы появились обзоры по данной тематике [1–24], в том числе и на русском языке [1–3].

В качестве активного вещества анода литий-ионного аккумулятора применяются графит, углеродные и углеграфитовые материалы со слоистой структурой, которые способны обратимо интеркалировать литий с образованием литий-углеродных

соединений различного состава. Существуют различные классификации углеродных материалов, которые основаны на тех или иных признаках [25, 26]. С позиций использования углерода как матрицы для лития прежде всего важны структурные характеристики материала. Основными микроструктурными характеристиками углерода являются величины межслоевого расстояния  $d_{002}$  (расстояние между базисными плоскостями углеродных сеток в графитовой структуре) и размеры кристаллитов вдоль оси  $a$  (вдоль плоских базисных сеток, размер основания стопки  $L_a$ ) и вдоль оси  $c$  (перпендикулярно базисным плоскостям, высота стопки  $L_c$ ).

Хотя литература, посвященная вопросу корреляций между глубиной интеркаляции (удельной емкостью углеродного материала по литию) и различными структурными параметрами материала, довольно противоречива, тем не менее, имеется определенный общий взгляд на проблему. Так, углеродные материалы, не имеющие слоистой структуры (стеклоуглерод, различные виды саж), не годятся в качестве матрицы для лития (хотя в сажи литий может ограниченно внедряться [27]). Однако и высококристаллические графиты (типа природного графита) редко используются для этих целей. С микроскопической точки зрения оптимальный углеродный материал для анода литий-ионного аккумулятора не должен быть чрезмерно кристаллическим и не должен быть полностью аморфным. Он может содержать зародыши кристаллического графита (мезофазу), распределенные в аморфной углеродной матрице [2]. Согласно Дану с соавт. [12, 28–30], подходящие углеродные материалы относятся к одному из трех классов: графитированные углероды, водородсодержащие углероды и однослойные твердые углероды.

Таким образом, спектр углеродных материалов, пригодных для использования в литий-ионном аккумуляторе, довольно широк, и выбор конкретного материала определяется многими факторами. Графиты имеют оптимальную разрядную характеристику с плато, лежащим при низком потенциале, и приличную интеркаляционную емкость, приближающуюся к 300–350 мА·ч/г (максимальное значение индекса  $x$  в теоретической формуле  $Li_xC_6$  равно 0,8–1,0). Для многих из них также достигнуты длительная циклируемость и малый гистерезис зарядно-разрядных кривых. Однако отмечается, что при циклировании графиты менее стабильны [18, 31]. Причиной потери их эксплуатационных свойств обычно является эксфолиация – расщепление структуры вдоль базисных графеновых плоскостей крупными внедряющимися частицами, что приводит к разрушению электрода. Отмечается также, что графиты не способны выдерживать значительные скорости разряда из-за замедленности диффузии лития [31].

Широко используются выпускаемые промышленностью микрошарики мезоуглерода (mesocarbon microbeads (МСМВ)) – продукт карбонизации пековых смол, распыляемых в токе раскаленного газа, которые могут быть подвергнуты дальнейшему графитированию [1, 2, 18, 21, 32–37]. Хорошие результаты показывают частично графитированные коксы, полученные термическим разложением органического сырья и полимеров, и графитированные углеродные волокна [1–3, 5–12, 18–24, 28–37]. Зачастую характеристики углеродных материалов улучшаются, если они представляют собой не чистый углерод, а содержат значительные количества примесей (водорода, кислорода, серы, азота, фосфора, кремния и др.) [2, 21, 38].

По данным [19], доля различных типов углеродных материалов в коммерческих литий-ионных аккумуляторах, произведенных в 1996 году, составляла: графиты – 43, твердые углероды – 52, мягкие углероды – 5%. "Мягкими углеродами" (soft carbons) называют углеродные материалы, чья разупорядоченная структура изменяется при высокотемпературной термообработке в направлении к совершенной графитовой структуре, приближаясь к последней при температуре около 3000°C. Они состоят из более или менее единообразно ориентированных кристаллитов, чьи размеры и упорядоченность возрастают при термообработке [21]. Типичные мягкие углероды – графитируемые коксы, волокна, МСМВ. Для углеродных материалов, чья структура слабо реагирует на термообработку, используется название «твердые углероды» (hard carbons). Исходные вещества (прекурсоры) для их получения обычно включают гетероатомы, особенно кислород. Поэтому твердые углероды содержат в своей структуре перекрестно-сшивающие группы, которые мешают образованию графитовых стопок и их объединению (коалесценции) при термообработке [12, 21, 28–30].

Для совершенной структуры графита  $d_{002} = 0,3354$  нм, разупорядоченные же углеродные материалы из-за неполной параллельности плоскостей имеют заметно большее расстояние  $d_{002}$ . Низкотемпературный пиролиз органических соединений (при 400–1000°C) сопровождается сложным комплексом реакций разложения, перегруппировки и т.д., химизм которых зависит от исходного сырья. Тем не менее, оказывается, что углеродный остаток после первичной карбонизации при 500–600°C имеет приблизительно одну и ту же структуру. Первичная стопка-кристаллит состоит всего из 2–4 примерно параллельных графеновых плоскостей, каждая из которых содержит 10–20 ароматических колец [21]. Повышение температуры термообработки улучшает структуру и повышает степень кристалличности мягкого углерода. Это происходит вначале путем соединения исходных стопок в искривленные колонки, которые затем коалесцируют. В начальной стадии графитации (около 1200°C) размеры кри-

таллитов достигают уже около 5 нм в обоих направлениях, а  $d_{002}$  составляет около 0,344 нм. Дальнейшее улучшение структуры проявляется в уменьшении межслоевого расстояния  $d_{002}$  (например, для МСМВ от 0,348 нм при 1000°C до 0,337 нм при 3000°C), увеличении размеров кристаллитов  $L_C$  (начиная примерно с 1000°C) и  $L_a$  (начиная примерно с 1600°C), а также в увеличении плотности вещества (вплоть до теоретического значения  $d = 2,26$  г/см<sup>3</sup>) [34]. Эта взаимосвязь показана в табл. 1.

Таблица 1

Параметры некоторых углеродных материалов (по данным [35])

Углеродный материал	Температура термообработки, °С	Межслоевое расстояние $d_{002}$ , Å	Размер кристаллитов $L_C$ , нм	Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>
Углеродное волокно	900	3,47	1,8	1,85
Углеродное волокно	1500	3,47	4,5	2,1
Углеродное волокно	2000	3,44	13	2,17
Углеродное волокно	2300	3,40	16	2,2
Углеродное волокно	3000	3,375	34	2,22
Петролейный кокс	1300	3,45	3,3	2,1
Искусственный графит	3000	3,354	> 100	2,25
Природный графит	—	3,355	> 100	2,25

Одновременно с увеличением степени кристалличности углерода улучшается форма разрядной кривой при деинтеркаляции лития – она становится всё более пологой с плато, приближающимся по потенциалу к чистому литию, и резко выраженным подъемом потенциала при полной экстракции лития. Таким образом, имеется определенная взаимосвязь электрохимических и кристаллографических характеристик, обусловленная их общей зависимостью от степени совершенства структуры углерода.

Что касается интеркаляционной емкости (количества лития, которое электрод способен обратимо поглощать), то ее связь с кристаллической структурой углерода неоднозначна. Сообщается, что обратимая емкость проходит через минимум при  $d_{002} = 0,343$  нм [2], а также что аналогичный вид имеет зависимость емкости от  $L_C$  (минимум емкости в районе  $L_C \approx 5$  нм, возрастание емкости при  $L_C \approx 1$  нм и  $L_C > 20$  нм). Высокографитированные материалы, имеющие  $d_{002}$  в интервале 0,335–0,338 нм и  $L_C > 30$  нм, обнаруживают некоторое увеличение емкости при достижении нижнего предела  $d_{002}$  и увеличении  $L_C$ . Часто приводят диаграммы «удельная обратимая емкость по литию – размер кристаллитов» или «удельная обратимая

емкость – температура термообработки», представляющие собой плавно убывающие кривые, проходящие через минимум в области средних температур или средних размеров кристаллитов, а затем вновь возрастающие [19, 28, 37].

С одной стороны, такое поведение емкости объясняется тем, что при интеркаляции лития в графитированные материалы большое значение имеет степень совершенства их структуры. Согласно многочисленным исследованиям, способность углерода обратимо поглощать значительные количества лития возрастает с увеличением степени графитизации, т.е. с упорядочением структуры углерода и расширением областей, имеющих совершенную графитовую структуру. С другой стороны, емкость сильно разупорядоченных углеродных материалов, полученных низкотемпературным пиролизом органики (при 500–1000°C), наоборот, возрастает с усилением разупорядоченности за счет включения дополнительных (кроме межслоевого внедрения) механизмов поглощения лития. Для ряда таких разупорядоченных веществ при поглощении ими лития характерны сверхъёмкости (т.е.  $x > 1$ , до 1 А·ч/г) [2, 13, 18, 19, 21, 28–31].

Природа механизмов хранения избыточного лития в низкотемпературных углеродах ещё обсуждается. В частности, предполагается, что часть атомов Li находится в межслоевом пространстве (центры карбеновых колец), другая часть непосредственно связана с атомами углерода с участием водородных атомов [39–41], или же связанные избыточные атомы лития располагаются на краях и обрывах графитовой структуры [42]. Литий, непосредственно присоединенный к углеродному атому, связан гораздо сильнее лития, находящегося в межслоевом пространстве графита, поэтому отщепление связанного Li происходит при более положительном потенциале. Неопределенность ближайшего окружения в разупорядоченной структуре приводит к сильному «размытию» энергетических уровней и характерной (почти линейной) форме разрядной кривой без сколько-нибудь заметных площадок. Термообработка таких материалов ведет к резкому снижению их емкости, минимум которой лежит при 1500–2000°C, затем емкость возрастает до 3000°C уже за счет графитации. Из-за недостатка таких материалов – нестойкости структуры при внедрении/экстракции лития – данное направление считается пока малоперспективным [3]. Однако относящиеся к этому классу однослойные твердые углероды выделены, тем не менее, в третью категорию углеродных материалов, подходящих для литий-ионных батарей [28, 29]. Данные материалы имеют полностью разупорядоченную структуру, сильно отличающуюся от строго выстроенных графеновых слоев в графите, почему и получили название однослойных. Они имеют большую обратимую емкость, но одновременно отличаются и большой необрати-

мой емкостью, затрачиваемой на первичный заряд, а также большим гистерезисом зарядно-разрядных кривых. Их получают, в частности, пиролизом углеводов (сахаров) [12, 28–30].

Водородсодержащие углеродные материалы также имеют сверхъемкость, но отличаются большим гистерезисом при заряде-разряде, поэтому они пока не нашли широкого применения в практических изделиях [28, 41].

Внедрение лития в графитированные материалы ограничивается наличием турбостратной разупорядоченности (случайного чередования или случайной последовательности каждой пары графеновых слоев относительно друг друга). В принципе, возможны два варианта чередования углеродных базисных сеток: ...АВАВАВ... (гексагональный или 2Н графит) и ...АВСАВСАВС... (ромбоэдрический или 3R графит) [26, 43]. Основным компонентом графита является 2Н фаза. Различные сорта графита содержат ту или иную долю (до 30%) 3R фазы, которая при нагревании до высокой температуры переходит в 2Н фазу [21, 43]. Турбостратность означает нарушение заданной последовательности чередования и может касаться каждой фазы в отдельности. Повышение температуры термообработки до 3000°C уменьшает вероятность турбостратного чередования  $P$  практически до нуля. На ряде примеров показано существование закономерности  $x_{\max} \approx (1-P)$ , если  $x_{\max}$  измеряется в области потенциалов 0–0,25 В. С другой стороны, наоборот, емкость, отбираемая в области потенциалов выше 0,25 В, пропорциональна  $P$  [21, 44]. Эти корреляции являются весьма убедительным аргументом в пользу того, что разряд при низких потенциалах (вблизи потенциала  $\text{Li}/\text{Li}^+$  электрода) обеспечивается компонентом с графитовой структурой, а в остальной области потенциалов работает неграфитированный компонент.

В связи с проблемой выбора подходящего анодного материала следует отметить, что о химическом внедрении лития в графит было сообщено Герольдом еще в 1955 году [45], а электрохимическое внедрение лития в графит было изучено в 70-х годах [46], однако это не привело к появлению литиевого аккумулятора. Как революционный прорыв в данной области отмечается сделанная специалистами Sony Energetic [47] замена графита на неграфитированный твердый углерод [18]. Именно эта замена позволила решить проблему эксфолиации графита, а образующаяся на углероде защитная пленка обеспечила обратимую работу электрода. Введение в дальнейшую практику графитов имело целью улучшить форму разрядных характеристик.

Есть много примеров, которые не укладываются в вышеприведенные корреляции, тем не менее, сложилось убеждение, что для изготовления анода литий-ионного аккумулятора пригодны графиты, мягкие низкотемпературные и твердые углероды с высокой емкостью, а углероды из температурной

области вблизи 1500–2000°C обладают худшими свойствами. Авторы обзора [19] отмечают, что "в аноде коммерческих батарей используются два типичных вида углеродных материалов: высокоупорядоченный графит, термообработанный при такой высокой температуре, как 3000°C, и неграфитированный углерод, термообработанный при низкой температуре около 1100°C". Весьма перспективным представляется направление, в котором для улучшения характеристик электрода используются смеси двух и более подходящих разновидностей углеродных материалов, например графита с низкотемпературным коксом.

Целью настоящей работы было исследование характеристик таких смесей в реакции обратимой электрохимической интеркаляции лития из неводных растворов. Основываясь на предварительных данных, для дальнейшего изучения авторы отобрали несколько углеродных материалов, различающихся структурой: мягкий мезофазный углерод (МУ), полученный пиролизом нефтяного битума, и несколько сортов графита – пирографит (ПГ), термически расширенный графит (ТРГ) и карандашный графит (ГК).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Графиты использовались в готовом виде, углерод синтезировался путем карбонизации исходного сырья в токе аргона при 500°C с последующей термообработкой. В зависимости от конечной температуры, которая находилась в интервале от 500 до 1300°C, получались углеродные остатки, различающиеся степенью кристалличности. Индивидуальность материала проверялась рентгенографически.

Рабочие электроды готовились на никелевой подложке с использованием в качестве связующего раствора фторопласта Ф-42-В в N-метилпирролидоне и представляли собой односторонние электроды с видимой площадью поверхности 0,5 см<sup>2</sup>. Все операции, связанные со сборкой и герметизацией ячеек, выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха. Электрохимические измерения проводили в герметичных ячейках с литиевым противозлектродом и литиевым электродом сравнения, содержащих в качестве электролита 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК) + диметоксизтан (ДМЭ) или 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смешанном растворителе этиленкарбонат (ЭК) + диэтилкарбонат (ДЭК), изготовленном из компонентов фирмы Merck. Зарядно-разрядные характеристики измеряли на сериях образцов по специально разработанной методике, позволяющей достаточно полно выявить емкостные возможности электрода. Циклирование вели при 35°C и плотности тока 0,2 мА/см<sup>2</sup>, заряд производили до потенциала  $E = 0$  В, разряд – до 0,5 В (относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$  электрода). Ограничивая разряд приемлемым для практики потенциалом 0,5 В, авторы ставили целью увеличить цикличе-

скую жизнь электрода за счет некоторого уменьшения циклируемой емкости. В отдельных случаях, чтобы установить предельные возможности электрода, выполняли глубокие разряды. Использовались два режима заряда: гальваностатический и комбинированный (гальваностатический с потенциостатическим дозарядом при  $E = 0$  В, т.е. после заряда постоянным током электрод дополнительно заряжали при постоянном потенциале до практического исчезновения зарядного тока).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл.2 сравниваются кристаллографические параметры некоторых углеродных материалов. Эти данные вполне сопоставимы с литературными (см. табл.1) и четко показывают различие между кристаллическими и аморфными углеродными материалами.

Таблица 2

Кристаллографические параметры некоторых углеродных материалов

Углеродный материал	Межслоевое расстояние $d_{002}$ , Å	Размер кристаллитов $L_c$ , нм	Размер кристаллитов $L_a$ , нм
Природный графит	3,353	527	478
Графит ГК-2	3,355	100	не определяется
Мягкий углерод (пиролиз битума при 970°C)	3,472	0,9	–
То же при 950°C	3,555	0,9	–
То же при 800°C	3,613	<0,9	–

Все исследованные материалы обнаруживают активность в реакции электрохимического внедрения лития, однако обратимая емкость невысока. Относительно лучшие результаты достигнуты для карандашного и терморасширенного графитов, у которых после комбинированного заряда емкость при разряде до 0,5 В была на уровне 200 и 180 мА·ч/г углерода соответственно, с тенденцией к постепенному снижению при циклировании. Мезоуглероды, полученные пиролизом битума при низких температурах (500 и 600°C), оказались практически неспособными к обратимой работе в качестве интеркаляционного анода. Наиболее высокие цифры удельной емкости в диапазоне 0 – 0,5 В были зафиксированы для образцов, синтезированных при 700 – 1100°C, – около 100 мА·ч/г, также с тенденцией к постепенному снижению при циклировании. Увеличение температуры пиролиза до 1300°C приводило к уменьшению удельной емкости. Эта закономерность вполне согласуется с литературными данными по емкостным характеристикам веществ, полученных пиролизом органики.

Отмечено влияние температуры термообработки на форму разрядной кривой. Вещества, полученные пиролизом при низких температурах, имеют

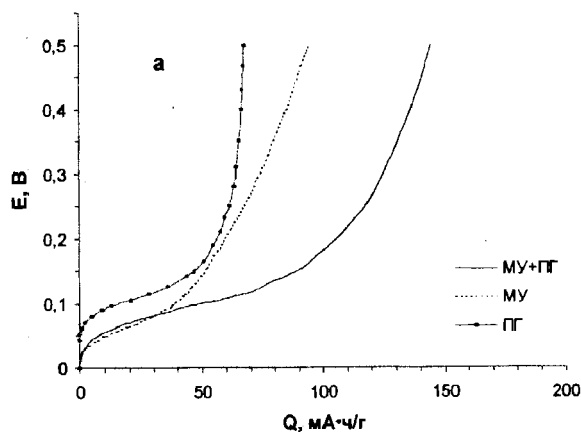
практически линейную разрядную кривую. По мере увеличения температуры пиролиза разрядная кривая приобретает уплощенную форму, т.е. все большая часть разрядной емкости отдается электродом при потенциалах, близких к потенциалу чистого лития, что также согласуется с литературными данными.

Как уже было сказано выше, для улучшения электрохимических характеристик электродов вместо индивидуального углеродного материала применялась их смесь (композит). Используя такой подход, мы предполагали, что смешанные электроды будут обладать достоинствами того и другого углеродного материала, при этом их недостатки могут в значительной мере компенсироваться. Мы также исходили из встречающихся в литературе указаний на возможный положительный эффект такого смешения [48].

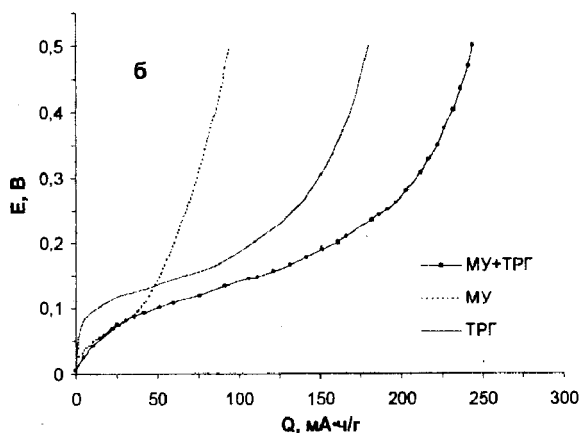
В качестве исходных материалов для приготовления композита целесообразно брать вещества, значительно различающиеся структурой, например неграфитированный углерод и кристаллический графит. Полученный композит может обладать высокой интеркаляционной емкостью и пологой разрядной характеристикой с достаточно отрицательным разрядным плато как у графита, в то же время входящий в его состав аморфный углерод будет обеспечивать длительную циклическую жизнь электрода.

На рис.1, а–в показан в сравнении с типичными характеристиками индивидуальных углеродных материалов типичный результат электрохимических испытаний электродов, чья активная масса представляет собой смесь графита и мягкого углерода, синтезированного при 1100°C (МУ1100), характеристики которого были наиболее высокими. Графики представлены в форме разрядных кривых в координатах "удельная разрядная емкость Q (мА·ч/г углерода) – потенциал". Почти во всех случаях наблюдался положительный эффект смешения, т.е. циклируемая емкость смешанного электрода была заметно выше, чем электродов, изготовленных из индивидуальных веществ, а не представляла собой среднее из емкостей компонентов. В то же время у композитного электрода "углерод + графит" сохранялась площадка вблизи 0,1 В, как и у чистого графита. Исключение составил графит ГК, добавление к которому второго компонента уменьшило обратимую емкость электрода (см. рис.1, в).

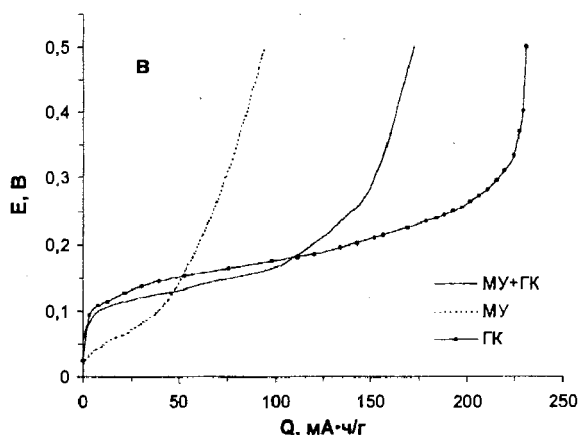
На рис.2 представлены некоторые данные по стабильности циклирования композитных электродов в электролитах 1 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ и 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК+ДЭК в виде зависимостей разрядной емкости от наработки циклов. Возрастание средней разрядной емкости после 3–4-го циклов связано с применением потенциостатического дозаряда. Можно видеть, что комбинированный режим заряда позволяет в большей или меньшей степени улучшить характеристики электродов. Как показано на рис.2, в электролите 1 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ получа-



а



б



в

Рис.1. Влияние эффекта смешения на разрядные кривые (6–8-й циклы) электродов, изготовленных из индивидуальных и смешанных (1:1) углеродных материалов. Плотность тока – 0,2 мА/см<sup>2</sup>, комбинированный заряд, электролит – 1 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ. Состав электродов указан на рисунках

ются несколько лучшие результаты, чем в 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК+ДЭК. Это иллюстрирует также рис.3, на котором приведены соответствующие разрядные кривые в двух электролитах. Разряд в электролите ЭК+ДЭК протекает с более высокой поляризацией, вследствие чего емкость при разряде до фиксированного потенциала оказывается меньше. Особенно большая разница обнаружена, если используется

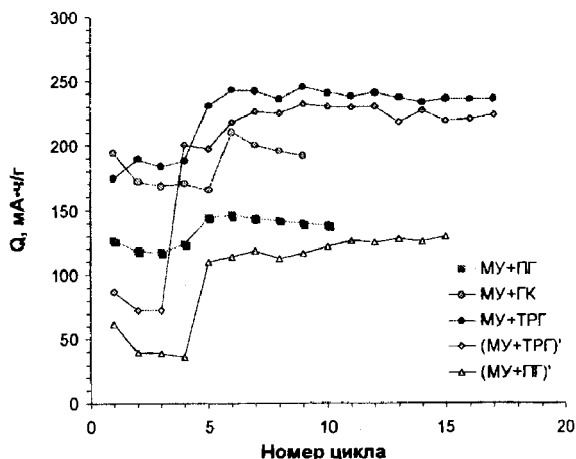


Рис.2. Зависимость разрядной емкости (разряд до 0,5 В током 0,2 мА/см<sup>2</sup>) от количества циклов. Режим заряда – гальваностатический на 1–4-м циклах и комбинированный – на последующих циклах, электролиты: 1 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ и 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК+ДЭК – со штрихом. Состав электродов указан на рисунке

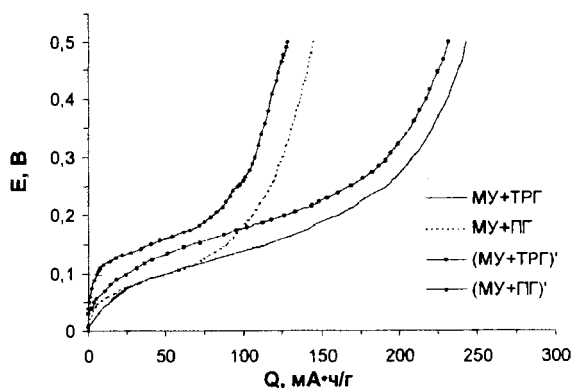


Рис.3. Влияние состава электролита на разрядные кривые (6–7-й циклы) электродов, изготовленных из смеси (1:1) углеродных материалов. Плотность тока – 0,2 мА/см<sup>2</sup>, комбинированный заряд, электролиты: 1 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ и 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК+ДЭК – со штрихом. Состав электродов указан на рисунке

гальваностатический режим заряда (1–4 циклы). Интересно отметить, что подобная ситуация наблюдалась Каневским с соавт. [49] при исследовании катодов на основе LiCoO<sub>2</sub>. Вместе с тем нами установлено, что в ходе достаточно длительного циклирования (10–20 циклов) с применением комбинированного режима заряда характеристики электродов в разных электролитах выравниваются.

Электроды «МУ+ТРГ» имеют наиболее высокую и стабильную удельную емкость из представленного набора, поэтому эксперименты по определению оптимального состава и соотношения компонентов были выполнены в основном на электродах этой системы. В результате установлено, что максимум емкости приходится на соотношение компонентов 1:1 (по массе), а электроды с соотношением 7:3 и 3:7 обнаруживают несколько меньшую емкость, однако применение комбинированного режи-

ма заряда выравнивает параметры электродов различного состава. Наилучшие характеристики показали электроды "МУ1100+ТРГ", которые имеют эффективность циклирования более 90 % и близкую среднюю разрядную емкость (до 0,5 В): 250 мА·ч/г для соотношения МУ:ТРГ = 1:1 и 220 мА·ч/г для соотношений 3:7 и 7:3. Этот показатель ниже для «МУ800+ТРГ» (200 мА·ч/г для соотношения 1:1) и существенно ниже для «МУ600+ТРГ» (170 мА·ч/г для соотношения 1:1). Таким образом, снижение температуры термообработки углерода ухудшает не только его собственные характеристики, но и емкостные характеристики композитных электродов.

С целью определения максимальной емкости, отдаваемой материалом, на отциклированных электродах после полного заряда был выполнен глубокий разряд, в качестве ориентира окончания которого был выбран потенциал 3 В. Как показано на рис.4, для электродов "МУ1100+ТРГ" при глубоком разряде получены значения разрядной емкости более 320 мА·ч/г (на некоторых образцах до 370 мА·ч/г, т.е. цифры, приближающиеся к теоретическому значению 372 мА·ч/г). При глубоком же разряде электродов "низкотемпературный МУ+ТРГ" нами обнаружена сверхемкость, превышающая теоретическую. В некоторых случаях для электродов, содержащих термообработанный при 600 и 800°C углерод, получены значения емкости, превышающие 800 мА·ч/г. Эти результаты для не подвергавшегося высокотемпературной термообработке углерода вполне сопоставимы с литературными сведениями о сверхемкости разупорядоченных углеродных структур, получаемых низкотемпературным пиролизом органики. Сверхемкость снимается при потенциалах выше 0,5 В, а при  $E < 0,5$  В разрядная емкость, наоборот, падает с понижением температуры термообработки, что также находится в согласии с литературными данными о роли графитированного и неграфитированного компонентов в абсорбции лития.

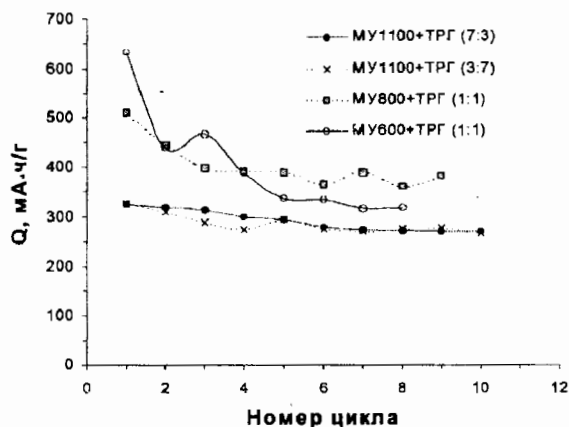


Рис. 4. Зависимость разрядной емкости от номера цикла (разряд до 3 В током 0,2 мА/см<sup>2</sup> после комбинированного заряда). Электролит – 1 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ ДМЭ. Состав электродов указан на рисунке

Обращает на себя внимание постоянство средней разрядной емкости в процессе циклирования до 0,5 В и снижение этой же емкости при проведении глубокого разряда. Особенно быстрое снижение разрядной емкости наблюдается для электродов с низкотемпературными МУ800 и МУ600, более медленное – с МУ1100. Эти экспериментальные факты согласуются с некоторыми литературными сведениями об отрицательном воздействии глубокого разряда на характеристики графитового электрода и о неустойчивости разупорядоченных углеродных структур при циклировании.

На длительно циклировавшихся электродах изучено влияние плотности тока заряда-разряда на удельные емкостные характеристики. Как показано на рис.5, даже при плотности тока 0,2 мА/см<sup>2</sup> возможности материала используются не полностью.

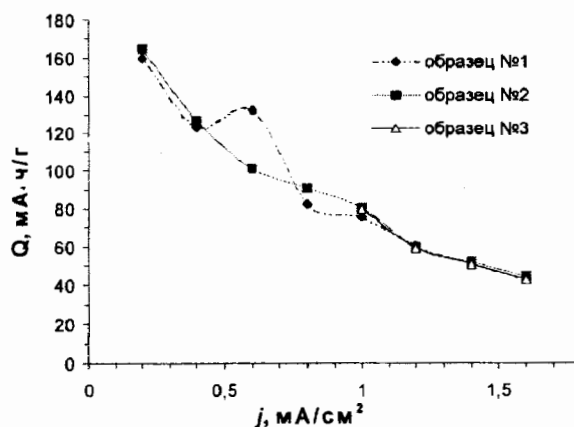


Рис. 5. Зависимость разрядной емкости (до 0,5 В, гальваностатический заряд) от плотности тока циклирования для трех параллельных образцов. Электроды "МУ1100+ТРГ", электролит – 1 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ ДМЭ

Дальнейшее увеличение плотности тока до 1,6 мА/см<sup>2</sup> привело к снижению отбираемой емкости в 3,5 раза. Потенциостатический дозаряд позволяет, однако, избежать столь резкого ухудшения характеристик с ростом токовой нагрузки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучена пригодность ряда индивидуальных углеродных материалов (мягкого углерода, полученного пиролизом битума; термически расширенного графита; карандашного графита; пирографита) для изготовления анода литий-ионного аккумулятора, исследована их электрохимическая активность в реакции обратимой интеркаляции лития из 1 М раствора LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ и 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК+ДЭК. Предложено использовать эффект смешения разнородных углеродных материалов для повышения их характеристик.

Подтверждены и воспроизведены литературные сведения о влиянии температуры термообработки мягкого углерода на его кристалличность, удельную интеркаляционную емкость и форму раз-

рядной кривой, а также данные о сверхемкости разупорядоченных углеродных структур и их неустойчивости при циклировании, о негативном воздействии глубокого разряда на характеристики графитового электрода и др.

Экспериментально исследованы электрохимические характеристики углеродных композиций различного состава, обнаружен положительный эффект смешения: циклируемая емкость композитного электрода выше, чем электродов, изготовленных из индивидуальных веществ. Установлено, что максимальную емкость имеют электроды, состоящие из равных частей компонентов. Наиболее высокие разрядные характеристики, приближающиеся к теоретическим, обнаружены для системы «терморасширенный графит + мягкий углерод (термообработка при 1100°C)»: емкость 250 мА·ч/г при разряде до 0,5 В и 360 мА·ч/г при разряде до 3 В, кулоновская эффективность более 90%, стабильность циклирования на протяжении 50 циклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Университеты России» (проект 990551) и частичной поддержке РФФИ (проект 99-03-32320).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1995. Т.31. С.342.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1998. Т.34. С.732.
3. Скундин А.М. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1, № 1, 2. С.5.
4. Besenhard J.O., Yang J., Winter M. // J. Power Sources. 1997. V.68. P.87.
5. Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.2776.
6. Megahed S., Scrosati B. // J. Power Sources. 1994. V.51. P.79.
7. Megahed S., Ebner W. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.155.
8. Megahed S., Scrosati B. // Interface. 1995. V.4. P.34.
9. Scrosati B. // Nature. 1995. V.373. P.557.
10. Abraham K.M. // Electrochim. Acta. 1993. V.38. P.1233.
11. Koksang R., Barker J., Shi H., Saidi M.Y. // Solid State Ionics. 1996. V.84. P.1.
12. Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S. // Science. 1995. V.270. P.590.
13. Armstrong A.R., Bruce P.G. // Nature. 1995. V.373. P.598.
14. Winter M., Besenhard J.O. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.31.
15. Appetecchi G.B., Scrosati B. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.23.
16. Levi M.D., Aurbach D. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.167.
17. Aurbach D. et al. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.67.
18. Broussely M., Biensan P., Simon B. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.3.
19. Endo M. et al. // Carbon. 2000. V.38. P.183.
20. Tarascon J.M., Guyomard D. // Electrochim. Acta. 1993. V.38. P.1221.
21. Flandrois S., Simon B. // Carbon. 1999. V.37. P.165.
22. Marsh H., Martinez-Escandell M., Rodriguez-Reinoso F. // Carbon. 1999. V.37. P.363.
23. Noel M., Santhanam R. // J. Power Sources. 1998. V. 72. P.53.
24. Guyomard D., Tarascon J.M. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.937.
25. Мармер Э.Н. Углеродные материалы. М.: Металлургия, 1973.
26. Фалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997.
27. Chusid O. et al. // J. Power Sources. 1993. V.43, 44. P.47.
28. Buiel E., Dahn J.R. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.121.
29. Xing W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.3482.
30. Xing W., Xue J.S., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.3046.
31. Shi H. // J. Power Sources. 1998. V.75. P.64.
32. Takami N., Satoh A., Hara M., Ohsaki T. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.2564.
33. Mabuchi A., Fujimoto H., Tokumitsu K., Kasuh T. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P.3049.
34. Mabuchi A., Tokumitsu K., Fujimoto H., Kasuh T. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P.1041.
35. Takami N., Satoh A., Hara M., Ohsaki T. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.371.
36. Takami N., Satoh A., Ohsaki T., Kanda M. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.478.
37. Takami N., Satoh A., Ohsaki T., Kanda M. // Electrochim. Acta. 1997. V.42. P.2537.
38. Larcher D., Midalige C., Gharghoury M., Dahn J.R. // Electrochim. Acta. 1999. V.44. P.4069.
39. Peled E., Eshkenazi V., Rosenberg Y. // J. Power Sources. 1998. V.76. P.153.
40. Wang Z., Huang X., Xue R., Chen L. // Carbon. 1999. V.37. P.685.
41. Zheng T., McKinnon W.R., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.2137.
42. Wu Y.-P. et al. // Carbon. 1999. V.37. P.1901.
43. Shi H., Barker J., Saidi M.Y., Koksang R. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.3466.
44. Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T. // Carbon. 2000. V.38. P.871.
45. Herold A. // Bull. Soc. Chim. France. 1955. V.187. P.999.
46. Besenhard J.O. // Carbon. 1976. V.14 (2). P.93.
47. Nagaura T., Tozawa K. // Prog. Batt. Solar Cells. 1990. V.9. P.209.
48. Pat. 5677082 USA. Prior. 14.10.1997.
49. Каневский Л.С. и др. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Изд-во Набл, 2000. С.94.