

УДК 541.136

## ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

О.В.Комарова, Т.Л.Кулова\*, А.М.Скундин\*

*Московский энергетический институт (Технический университет), Россия*

*\*Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17.10.02 г.

Исследовано влияние диоксида углерода на электрохимическое поведение отрицательных электродов из натурального графита. Установлено, что замена аргона как рабочей атмосферы в боксе при сборке элементов на  $\text{CO}_2$  приводит к снижению необратимой емкости отрицательных электродов в 5–12 раз и увеличению обратимой в среднем на 20%. Кулоповская эффективность циклирования первого цикла графитовых электродов в 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси пропиленкарбоната и диэтилкарбоната (1:4) увеличивается в 2–2.5 раза и составляет 60–75%.

The influence of carbon dioxide on the electrochemical behaviour of negative electrodes made of natural graphite was studied. Argon replacement by  $\text{CO}_2$  in the assembly box was found to reduce the irreversible capacity of negative electrodes by 5–12 times and to enhance the reversible one by 20% on the average. The Coulombic cycling efficiency of the first cycle of graphite electrodes in a 1 M  $\text{LiPF}_6$  solution in a propylene carbonate – diethyl carbonate (1:4) mixture increases by 2–2.5 times, up to 60–75%.

### ВВЕДЕНИЕ

Графиты являются одним из наиболее изученных углеродных материалов, использующихся в качестве отрицательного электрода литий-ионного источника тока [1–5]. Этот класс углеродных материалов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими, а именно: высокие емкостные характеристики (близкие к теоретическим), а также характерную форму зарядно-разрядной кривой. Эта кривая, отражающая процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития, имеет протяженное плато при потенциалах, близких к потенциалу литиевого электрода, что в свою очередь обеспечивает стабильное высокое разрядное напряжение литий-ионного источника тока.

Основным недостатком графитов является так называемая необратимая емкость ( $Q_{irr}$ ). Причина появления необратимой емкости заключается в протекании побочных реакций на поверхности графита. Суть явления состоит в том, что на первом цикле при катодной поляризации графитового электрода на его поверхности происходит восстановление компонентов электролита и часть электричества тратится необратимо. В результате протекания этих побочных реакций поверхность графита постепенно покрывается пленкой, состоящей из продуктов восстановления электролита, в состав которых входят как минеральная (в основном  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , частично  $\text{LiF}$ ), так и органическая составляющие (полимеры или олигомеры олефинов, например полипропилен в электролите на основе пропиленкарбоната и полиэтилен в электролитах на основе этиленкарбоната). Эта пленка, представляющая собой твердый электролит с проводимостью по ионам лития, впоследствии предотвращает восстановление электролита, не затрудняя процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития.

Наличие необратимой емкости затрудняет использование графитов в литий-ионном источнике тока, так как требует дополнительного количества лития в материале положительного электрода, что в свою очередь снижает удельные характеристики источника тока. Необратимая емкость может в несколько раз превышать обратимую.

Ранее были предложены различные способы снижения необратимой емкости. Чаще всего они связаны с модифицированием поверхности углеродного материала (окисление и др.) [6–10]. Однако такая обработка графита может приводить к уменьшению не только необратимой, но также и обратимой емкости [10–13].

В работе [10] показано, что окисление графита озono-кислородной смесью, содержащей 5 об.%  $\text{O}_3$ , приводит к снижению необратимой емкости без уменьшения обратимой, однако при повышении содержания озона в смеси до 8 об.% происходит существенное снижение как необратимой, так и обратимой емкостей. Обнаружено также [11], что обработка в атмосфере азота при различных температурах (100–1000°C) натурального графита, смешанного с йодом (4:1 вес. ед.), приводит к изменению значений обратимой и необратимой емкостей. В зависимости от температуры обработки зарядная и разрядная емкости могут как увеличиваться, так и уменьшаться. Однако при оптимальной (с точки зрения наибольшей эффективности циклирования) температуре обработки – 1000° наблюдается уменьшение разрядной емкости натурального и йодированного графитов.

температура обработки – 1000° наблюдается уменьшение разрядной емкости натурального и йодированного графитов.

В статье [12] описываются результаты обработки синтетического графита при различных температурах в атмосферах кислорода и диоксида углерода. Например, обработка графита в кислороде при 420°C не приводит к уменьшению необратимой емкости, а обратимая емкость даже уменьшается. Обработка же графита в атмосфере CO<sub>2</sub> при 1000°C позволяет снизить необратимую емкость без уменьшения обратимой. По мнению авторов [12], это обстоятельство связано с тем, что CO<sub>2</sub> является более мягким окислителем, чем O<sub>2</sub>.

В ряде работ [12–14] описано благотворное влияние диоксида углерода на различные углеродные материалы. Предложены различные методы (зачастую достаточно трудоемкие) обработки углерода диоксидом углерода, например: повышенные температуры [12], высокое давление [13], размол углерода в атмосфере CO<sub>2</sub> [14].

Настоящая работа отражает результаты исследования влияния атмосферы в боксе при сборке и заливке макетов элементов на электрохимические характеристики натурального графита, а именно, на обратимую и необратимую емкости натурального графита.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды из природного графита готовили намазкой гомогенизированной в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 массы (85% графита, 11% ацетиленовой сажи и 4% связующего – раствора поливинилиденфторида в N-метил-2-пирролидоне) на никелевую сетку. После 6 часов предварительной сушки в сушильном шкафу при температуре 90°C электроды досушивали в течение 8 часов в вакууме при температуре 130°C. Количество активного вещества (графита) на электродах размером 1,5 × 1,5 см, как правило, составляло 25–40 мг. Гальваностатические исследования (регистрация зарядно-разрядных кривых) проводили в макетах элементов плоскопараллельной конструкции, содержащих один рабочий электрод, два литиевых противоиэлектрода, а также литиевый электрод сравнения. Все электроды разделялись сепараторами из пористого полипропилена марки ПОРП (НПО «Уфим», Москва). Сборку ячеек и заполнение их электролитом проводили по трем различным вариантам (табл. 1).

Таблица 1

Варианты сборки ячеек

№ варианта	Атмосфера в боксе при сборке и хранении углеродных электродов	Атмосфера в боксе при заливке макетов элементов
1	Аргон	Аргон
2	Диоксид углерода	Аргон
3	Диоксид углерода	Диоксид углерода

В качестве электролита использовали стандартный электролит LP-20 фирмы Merck (1M LiPF<sub>6</sub> в смеси пропиленкарбоната и диэтилкарбоната (1:4)). Содержание воды в электролите, измеренное по Фишеру (K.F. Titration, KF 562 Metrohm), не превышало 50 p.p.m.

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризированной установки для циклирования, изготовленной в Институте проблем химической физики РАН. Макеты циклировали в интервале потенциалов отрицательных электродов 0.80–0.02 В при температуре 20°C. Плотность тока при циклировании составляла 20 мА на 1 г графита, что соответствовало 0.13–0.20 мА/см<sup>2</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зарядно-разрядные кривые трех элементов, собранных по варианту 1, представлены на рис.1. Видно, что для всех элементов на катодной части зарядно-разрядной кривой регистрируются один или несколько «провалов напряжения», связанных, вероятно, с механизмом образования пассивной пленки на графите. Плато при потенциалах 0.7–0.75 В отражает процесс необратимого расходования электричества в результате восстановления компонентов электролита и образования пассивной пленки. Следует подчеркнуть, что электроды для всех макетов готовились из одной порции активной массы при максимально возможном соблюдении одной и той же технологии изготовления. Таким образом, на рис.1 показана большая невоспроизводимость значения необратимой емкости при достаточной воспроизводимости обратимой емкости.

Обратимая емкость для элементов, собранных и залитых в атмосфере аргона (вариант 1), невысока и составляет около 210–240 мА·ч/г. В единичных случаях значение разрядной емкости было около 260 мА·ч/г. Необратимая емкость лежит в диапазоне от 900 до 1200 мА·ч/г, поэтому эффективность циклирования первого цикла для таких элементов достаточно низка и не превышает 18%. Столь низкая эффективность циклирования характерна для графита при циклировании в электролите, содержащем пропиленкарбонат.

На рис.2 представлены зарядно-разрядные кривые первого цикла для элементов, собранных по варианту 2: их собирали в боксе с атмосферой CO<sub>2</sub>, а заливали электролитом в боксе, содержащем аргон.

В этом случае необратимая емкость уменьшается до значений 340–400 мА·ч/г с одновременным повышением обратимой емкости до 275–300 мА·ч/г. Таким образом, эффективность циклирования первого цикла повышается более чем в 2 раза и составляет 45%.

Влияние диоксида углерода на электрохимические характеристики электродов из природного графита для литий-ионных источников тока

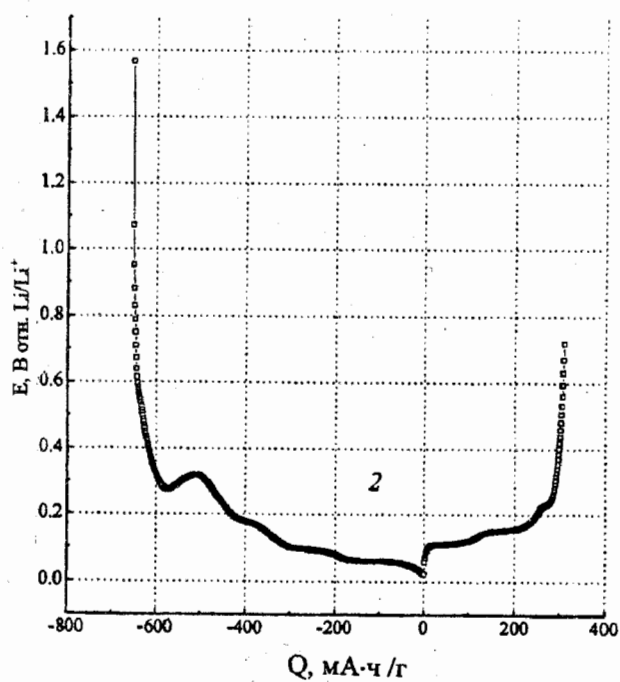
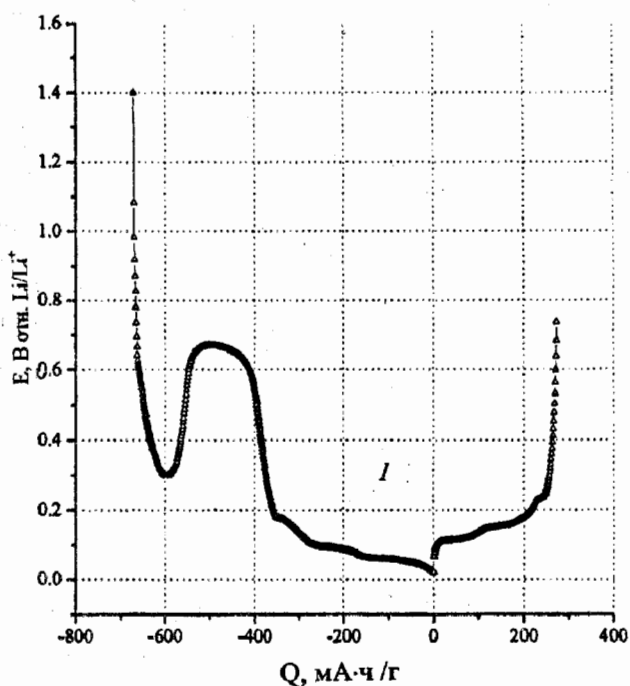
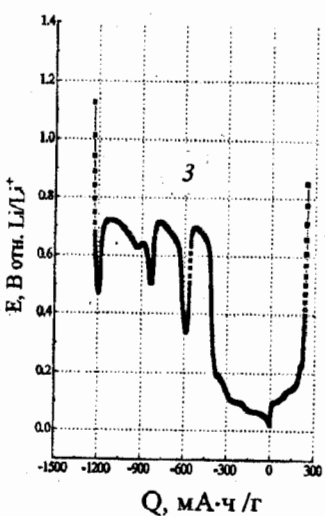
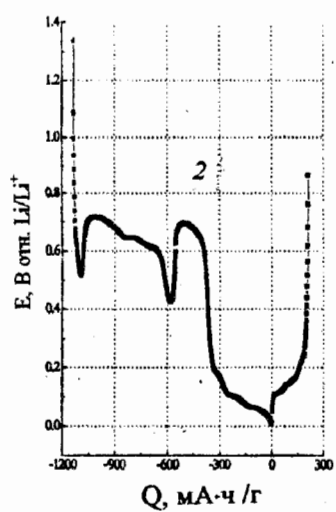
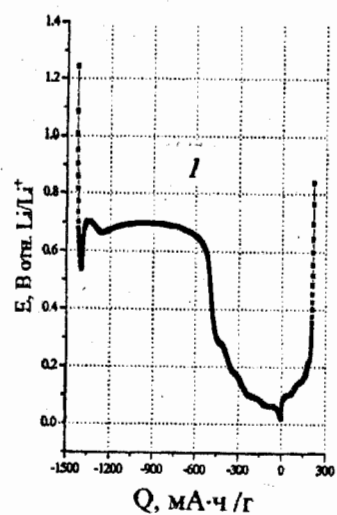


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые первого цикла для графитовых электродов после сборки и заливки ячеек в атмосфере аргона (образцы 1, 2, 3)

Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые первого цикла для графитовых электродов после сборки ячеек в атмосфере аргона и заливки в атмосфере  $\text{CO}_2$  (образцы 1, 2)

По своему виду катодная часть зарядно-разрядной кривой элементов, собранных по варианту 2, похожа на катодную ветвь кривой элементов, собранных по варианту 1. Но все же некоторые различия можно проследить. «Провал напряжения» регистрируется при более отрицательных потенциалах. Плато, относящееся к процессу восстановления электролита, имеет меньшую протяженность или вообще отсутствует.

Уменьшение необратимой емкости при сборке элементов по варианту 2 можно объяснить следующим образом. На поверхности графита существуют различные функциональные кислородсодержащие группы, преимущественно карбонильные, фенольные, карбоксильные, лактонные. При хранении графитовых электродов в боксе с атмосферой  $\text{CO}_2$  на их поверхности дополнительно формируются функциональные карбонатные группы



Эти функциональные группы в дальнейшем участвуют в процессе образования пассивной пленки на графите при первой катодной поляризации (см., например, [13, 15, 16]). Состав функциональных групп, а также их количество определяют состав и динамику образования пассивной пленки и соответственно значение необратимой емкости.

Увеличение разрядной емкости можно объяснить формированием на поверхности графита более тонкой пассивной пленки, обладающей большей ионной проводимостью, опять же благодаря наличию функциональных карбонатных групп.

На рис.3 представлены зарядно-разрядные кривые первого цикла для элементов, собранных и залитых в атмосфере  $\text{CO}_2$  (вариант 3). Из рисунка видно, что для всех трех образцов зарядно-разрядные кривые абсолютно одинаковы. Полностью отсутствует «провал напряжения» и плато при потенциале 0.70–0.75 В, хотя некоторое значение необратимой емкости остается. Необратимая емкость при этом варианте сборки элементов составляет 100–200 мА·ч/г. Значения обратимой емкости достаточно высоки 280–320 мА·ч/г. Кулоновская эффективность циклирования составляет 60–75%.

Таким образом, сборка элементов в боксе с атмосферой диоксида углерода и последующая заливка в той же атмосфере приводит к усилению эффекта  $\text{CO}_2$ , вероятно, из-за растворения диоксида углерода в электролите, что отражается на условиях формирования пассивной пленки на графите. В результате меньшее количество электричества необратимо тратится на восстановление электролита, а это приводит к уменьшению необратимой емкости. Важно отметить, что обратимая емкость при третьем варианте сборки увеличивается, что может быть связано с формированием хорошей тонкой пассивной пленки на графите.

Элементы, собранные в различных условиях (варианты 1, 2, 3), были протестированы гальвано-

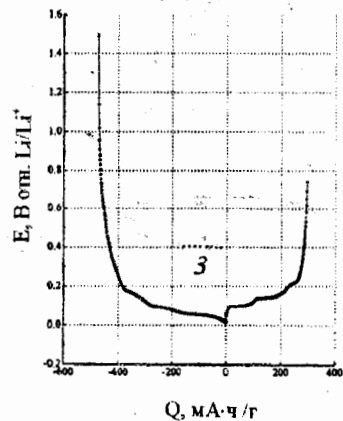
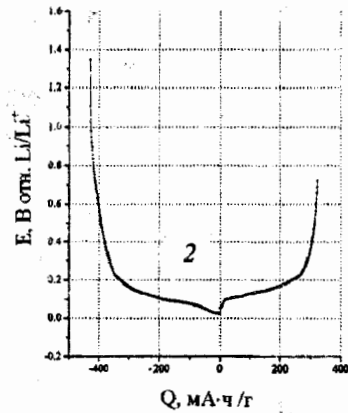
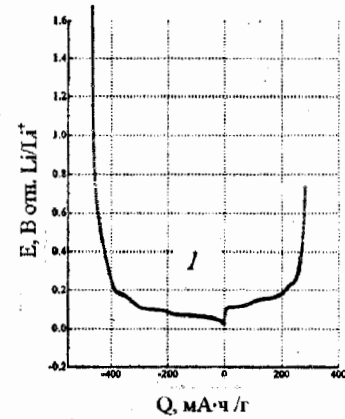


Рис.3. Зарядно-разрядные кривые первого цикла для графитовых электродов после сборки и заливки ячеек в атмосфере  $\text{CO}_2$  (образцы 1, 2, 3)

статически для оценки изменения разрядной емкости при длительном циклировании. Результаты представлены на рис.4.

Элементы, собранные по варианту 1, показывают самую большую невоспроизводимость в значениях обратимой емкости. Разрядная емкость таких элементов составляет от 210 до 265 мА·ч/г. Ранее было отмечено, что необратимая емкость для таких элементов также имеет сильный разброс (900–1200 мА·ч/г), однако значение необратимой емкости не коррелирует с обратимой, т.е. увеличение необратимой емкости не приводит к уменьшению обратимой.

Влияние диоксида углерода на электрохимические характеристики электродов из природного графита для литий-ионных источников тока

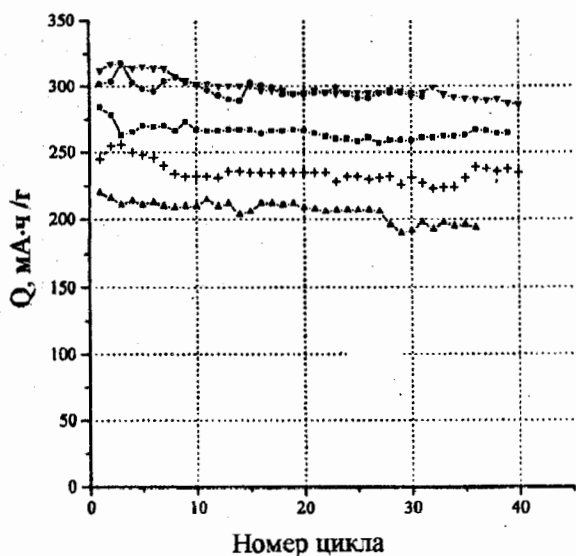


Рис.4. Изменение разрядной емкости графитовых электродов при циклировании после сборки в различных условиях:  
 • — вариант 3; ▽ — вариант 2; ■, +, ▲ — вариант 1

Обратимая емкость элементов, собранных по вариантам 2 и 3, составляет около 300 мА·ч/г с очень хорошей воспроизводимостью.

В экспериментальной части было отмечено, что при изготовлении отрицательных электродов из натурального графита в активную массу добавляли 11% ацетиленовой сажи. Добавки сажи способствуют формированию необходимой структуры электрода и повышают смачиваемость электрода электролитом [17]. Поскольку ацетиленовая сажа является углеродным материалом и сама способна интеркалировать литий (хотя ее интеркаляционная емкость невысока [13, 18]), интересно было оценить влияние диоксида углерода на необратимую и обратимую емкости электродов из ацетиленовой сажи. Электроды (96% ацетиленовой сажи, 4% связующего — раствора поливинилиденфторида в N-метил-2-пирролидоне) готовили и тестировали по описанной выше методике.

На рис.5 представлены зарядно-разрядные кривые первого (а) и второго (б) циклов электродов из ацетиленовой сажи после сборки и заливки элементов в атмосфере аргона (кривые 1) и диоксида углерода (кривые 2). Видно, что после сборки и заливки ячейки в атмосфере аргона необратимая емкость сажевых электродов составляет около 1300 мА·ч/г, в то время как обратимая — не превышает 50 мА·ч/г. Эффективность циклирования первого цикла в этом случае составляет лишь 3%. Необратимым процессам соответствуют две площадки на катодной части зарядно-разрядной кривой при потенциалах 2.3–2.4 В и 0.7–0.8 В. В том случае, когда сборку ячеек проводили в атмосфере диоксида углерода, необратимая емкость уменьшилась в 3 раза

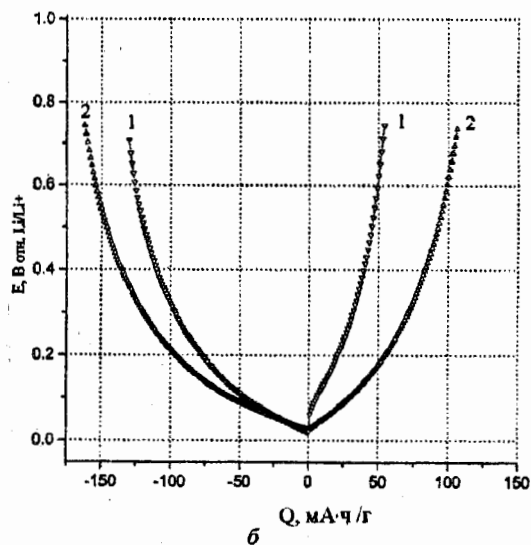
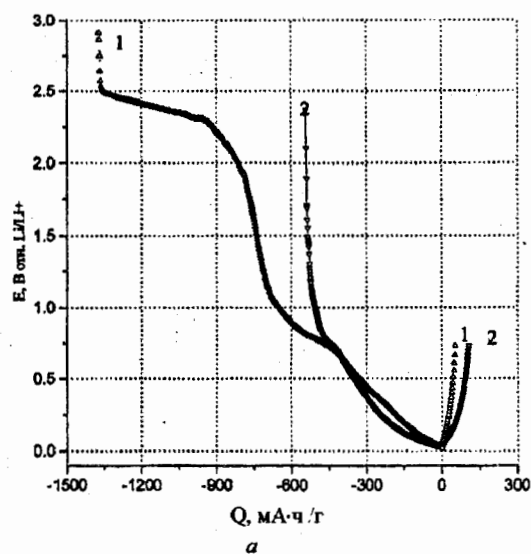


Рис.5. Зарядно-разрядные кривые первого (а) и второго (б) циклов для сажевых электродов после сборки и заливки ячеек в атмосфере аргона (1) и  $\text{CO}_2$  (2)

и составила 430 мА·ч/г. Одновременно с этим обратимая емкость увеличилась до 100 мА·ч/г, что соответствует эффективности циклирования первого цикла, равной 23%. Таким образом, эффект благотворного влияния  $\text{CO}_2$ , а именно, уменьшение необратимой емкости и увеличение обратимой, подтверждается при тестировании электродов, изготовленных из ацетиленовой сажи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным можно сделать вывод, что атмосфера бокса при сборке и заливке элементов оказывает существенное влияние на электрохимическое поведение электродов из ис-

ходного графита. Сборка и последующая заливка элементов в атмосфере диоксида углерода приводит к уменьшению необратимой емкости в 5–12 раз и увеличению обратимой емкости в среднем на 20% по сравнению со сборкой элементов в атмосфере аргона. Уменьшение необратимой емкости может быть связано с формированием на поверхности графита функциональных групп (преимущественно карбонатных), которые во время первой катодной поляризации превращаются в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – основной желательный компонент пассивной пленки на графите. В том случае, когда поверхностные пленки, образующиеся на графитовых электродах, содержат  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в качестве основного компонента, поведение электрода очень стабильное из-за улучшенной пассивации графита и улучшенных транспортных свойств ионов лития через эти пленки [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dahn J.R., Fong R., Spoon M.Y. // Phys. Rev. 1990. V.B42. P.644.
2. Ohzuku T., Iwakoshi Y., Sawai K. // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140, P.2490.
3. Shu Z.X., McMillan R.S., Murray J.J. // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140. P.992.
4. Iijima T., Suzuki K., Matsuda Y. // Synthetic Metals. 1995. V.73. P.9.
5. Aurbach D., Levi M.D., Levi E., Schechter A. // J. Phys. Chem. 1997. V.101. P.2195.
6. Peled E., Menachem C., Bar-Tow D., Melman A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.1A.
7. Menachem C., Peled E., Burstein L., Rosenberg Y. // J. Power Sources. 1997. V.68. P.227.
8. Ein-Eli Y., Koch V. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2968.
9. Kumar T.P. et al. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.118.
10. Кулова Т.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т.37. С.1179.
11. Wang H., Yoshio M. // J. Power Sources. 2001. V.101. P.35.
12. Buqa H., Golob P., Winter M., Besenhard J.O. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.122.
13. Chusid O.(Youngman) et al. // J. Power Sources. 1993. V.43-44. P.47.
14. Aurbach D. et al. // J. Electrochem. Soc. 2002. V.149. P.A152.
15. Besenhard J.O. et al. // J. Power Sources. 1993. V.43-44. P.413.
16. Takei K. et al. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.171.
17. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997.
18. Simon B., Boveue J.P. // J. Power Sources. 1993. V.43-44. P.65.