

УДК 621.355.9; 544.65

**ПРОСТОЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ПРИЧИН ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ  
ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ****Т. Л. Кулова, А. М. Скундин***Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.11 г.

Показано, что анализ гальваностатических зарядно-разрядных кривых в нормированных координатах позволяет сделать предварительные выводы о механизме деградации электродов при циклировании. Если деградация обусловлена потерей активного вещества, все нормированные кривые совпадают. В случае, когда деградация связана с образованием изолирующих поверхностных плёнок, нормированные кривые смещаются по оси потенциалов. При структурных изменениях происходит качественное изменение формы гальваностатических кривых.

*Ключевые слова:* литий-ионные аккумуляторы, деградация, нормированные кривые.

It is shown that an examination of reduced galvanostatic charge-discharge curves allows making preliminary conclusion on degradation mechanism upon cycling. If such degradation is due to loss of active material all normalized curves coincide. In the case of insulating films building up normalized curves are shifted along potential axis. Various structure changes result in qualitative change of curves shape.

*Key words:* lithium-ion batteries, degradation, normalized curves.

**ВВЕДЕНИЕ**

Большинство фирм-производителей литий-ионных аккумуляторов декларируют ресурс их изделий порядка 500–1000 циклов при полной глубине циклирования. Как правило, гарантируется сохранение 80% первоначальной ёмкости, что соответствует среднему темпу деградации 0.02–0.04% за цикл. В большинстве случаев эти данные соответствуют реальности. В то же время во многих научных публикациях, посвящённых как исследованиям новых электродных материалов, так и другим вопросам механизма процессов, протекающих в литий-ионных аккумуляторах, приводятся результаты по нескольким десяткам циклов с темпом деградации от 0.1 до 1% за цикл и даже больше. Проблема деградации электродов при циклировании является одной из наиболее важных при исследованиях аккумуляторов, ей посвящены отдельные работы, причём для выяснения механизма деградации часто привлекаются весьма сложные методы исследования. Между тем анализ формы разрядных и зарядных гальваностатических кривых и их изменений при циклировании позволяет сделать определённые выводы о механизме деградации отдельных электродов и аккумулятора в целом. Для такого анализа удобно использовать разрядные и зарядные кривые в нормированном виде. В этом случае по оси абсцисс откладывается не абсолютное значение заряда, а отношение заряда при текущем значении потенциала к ёмкости электрода на данном полцикле.

В литературе рассматриваются различные процессы, приводящие к деградации при циклировании: потеря активного вещества (за счёт его растворения, растрескивания и отслаивания, за счёт потери контакта отдельных фрагментов активного вещества с токоотводом и т. п.), образование пассивных плёнок, обладающих заметным омическим сопротивлением (которое может увеличиваться при циклировании), различные структурные изменения и т. п. При тривиальной потере активного вещества нормированная гальваностатическая кривая вообще не изменяется при циклировании. При росте омического сопротивления электрода (при образовании пассивных плёнок и по иным причинам) нормированная гальваностатическая кривая по мере циклирования смещается по оси ординат параллельно самой себе. Наконец, при разнообразных структурных изменениях заметно изменяется форма нормированных кривых (хотя в начальных и конечных точках эти кривые совпадают).

Ниже приводятся примеры построения нормированных кривых, по данным авторов статьи, а также по литературным данным.

**ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА**

На рис. 1 показаны катодные и анодные гальваностатические кривые, полученные на тонкоплёночном золотом электроде [1]. В этом случае плёнка золота толщиной около 0.2 мкм была нанесена вакуумным термическим испарением на медную подложку с хромовым подслоем толщиной около 25 нм.

При внедрении лития в золото (при образовании сплава) происходит значительное увеличение удельного объёма, сопровождающееся растрескиванием и отслаиванием части золотого покрытия. Как видно, количество внедрённого лития заметно снижается от цикла к циклу со средней скоростью около 3.5% за цикл (рис. 1, *a*), но форма гальваностатических кривых внедрения и экстракции лития практически не изменяется (рис. 1, *б*). Сохранение формы нормированных кривых свидетельствует о неизменности механизма внедрения лития в золото, а уменьшение ёмкости связано с разрушением слоя золота.

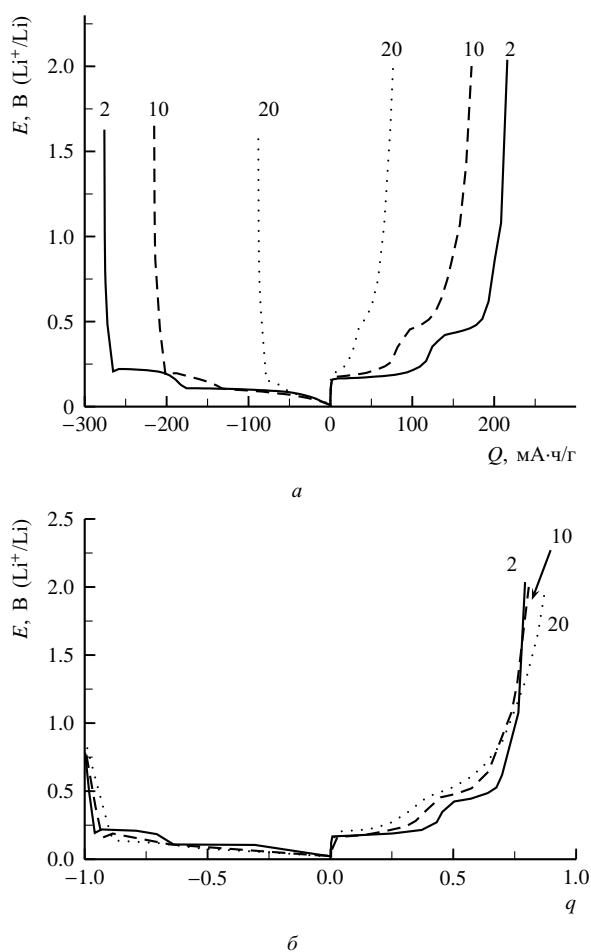


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые электрода с тонким слоем золота на подложке из медной фольги: *a* — обычные координаты, *б* — нормированные координаты. Ток 0.04 мА/см<sup>2</sup>. Электролит 1М LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбоната с диметоксизтаном (7 : 3). Номера циклов указаны около кривых

Другой пример снижения ёмкости при циклировании за счёт потери активного материала показан на рис. 2. Здесь приведены гальваностатические кривые внедрения лития в электрод с нанолентами пентоксида ниобия и обратного процесса — экстракции лития. Исходные кривые (рис. 2, *a*) заимствованы из работы [2]. Кривые получены при токе 100 мА/г,

что примерно соответствует режиму C/2. Как видно, скорость снижения ёмкости при циклировании составила в этом случае 0.56% за цикл, и авторы квалифицировали способность к циклированию как превосходную и поэтому никак не обсуждали причины деградации. На рис. 2, *б* те же кривые приведены в нормированных координатах. Рис. 2, *б* показывает превосходное совпадение кривых для всех циклов от 1-го до 50-го, что подтверждает потерю активного вещества как единственную причину деградации.

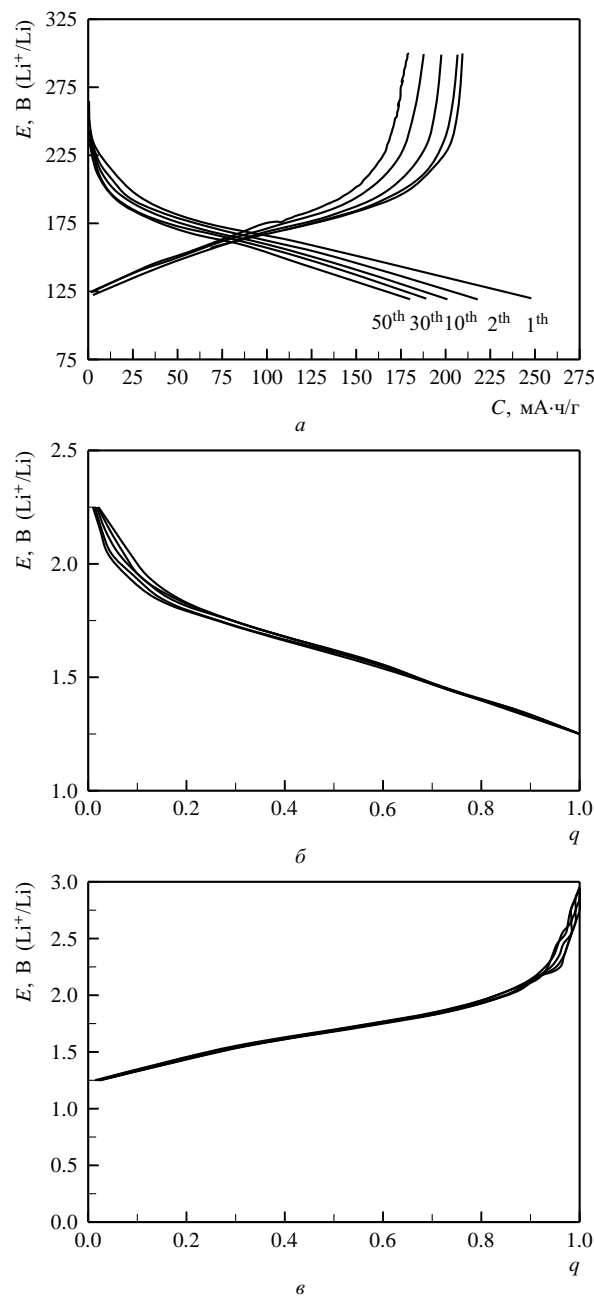
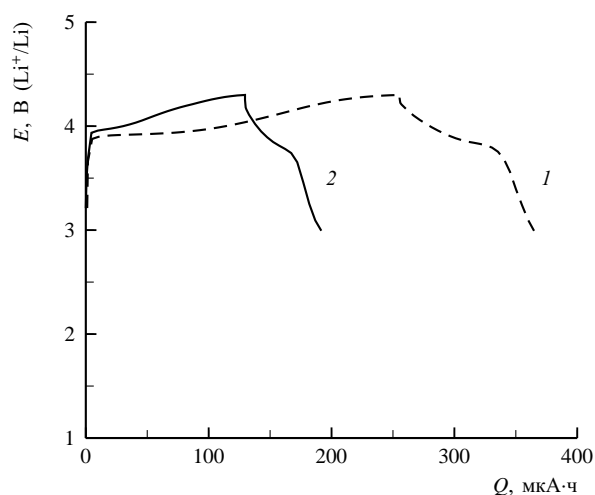


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые электрода с активным слоем из нанолент Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ток соответствует режиму C/20. Электролит 1М LiClO<sub>4</sub> в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом (1 : 1). Номера циклов указаны около кривых: *a* — обычные координаты [2], *б*, *в* — нормированные координаты

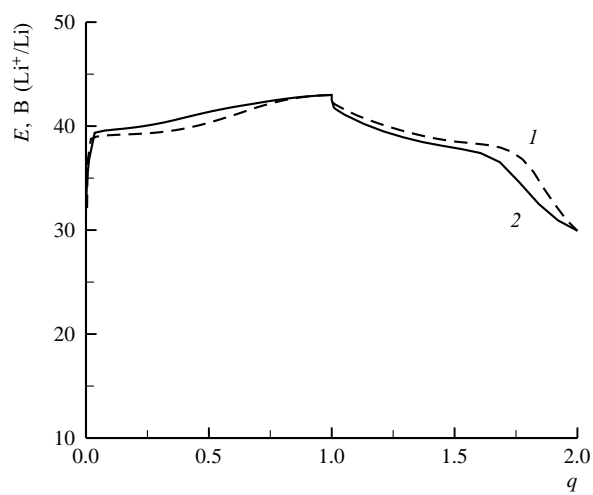
Третий пример — полученные в лаборатории авторы данные о первых двух циклах на электроде с тонкой плёнкой кобальтата лития, нанесённой магнетронным напылением на подложку из нержавеющей стали (рис. 3). Кривые на рис. 3, *a* приведены в натуральных координатах. Видно, что анодный процесс на 1-м цикле соответствует гораздо большей ёмкости, чем на втором. Обычно различие ёмкости на первом и последующих циклах связывают с протеканием необратимых процессов на 1-м цикле. Как видно на рис. 3, *б*, анодные кривые в нормированных координатах для 1-го и 2-го циклов хорошо совпадают, что свидетельствует о потере активного вещества при циклировании (возможном отслаивании), а не

об изменении механизма процесса. Столь же хорошо совпадают и катодные кривые для 1-го и 2-го циклов в нормированных координатах.

Рис. 4 иллюстрирует пример более или менее чёткого влияния увеличения омического сопротивления при циклировании. Здесь приведены гальваностатические зарядные и разрядные кривые электрода из кобальтата лития, приготовленного по обычной «намазной» технологии в лаборатории авторов. Толщина активного слоя такого электрода составляла около 100 мкм, т. е. была примерно на два порядка больше, чем толщина плёнки кобальтата лития на электроде, результаты циклирования которого представлены на рис. 3. При циклировании такого

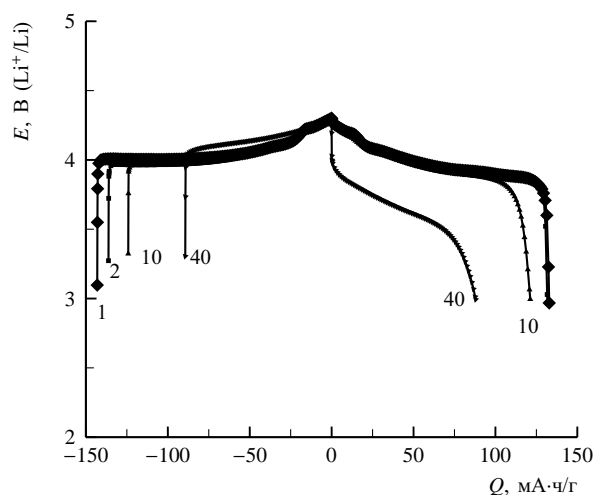


*a*

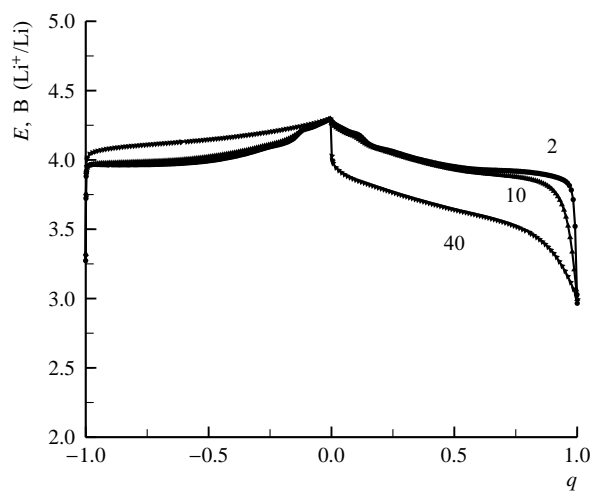


*б*

Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые электрода с тонкой плёнкой  $\text{LiCoO}_2$ . Ток  $0.05 \text{ mA/cm}^2$ . Электролит  $1\text{M LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном (7 : 3). Номера циклов указаны около кривых: *a* — обычные координаты, *б* — нормированные координаты



*a*



*б*

Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые традиционного намазного электрода с  $\text{LiCoO}_2$ . Ток  $20 \text{ mA/g}$ . Электролит  $1\text{M LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном (7 : 3). Номера циклов указаны около кривых: *a* — обычные координаты, *б* — нормированные координаты

электрода, особенно в конце заряда, на поверхности частиц кобальтата лития нарастает пассивная плёнка, обладающая повышенным омическим сопротивлением. Таким образом, омическое сопротивление электрода увеличивается по мере циклирования, но никаких существенных структурных изменений в активном материале не происходит. На рис. 4, б хорошо видно, что разрядная (т. е. катодная) кривая для 40-го цикла заметно сместилась в сторону менее положительных потенциалов. Средняя скорость снижения разрядной ёмкости за 40 циклов составила в этом случае 0.83% за цикл.

Другой пример сильного увеличения омического сопротивления при циклировании приведён на рис. 5, заимствованном из работы [3], где описаны электроды из  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Гальваностатические кривые типичны для этого материала. Первый катодный процесс состоит в необратимом восстановлении оксида до металлического кобальта, катодный процесс на последующих циклах сводится к обратимому внедрению лития. Катодная кривая для 1-го цикла качественно отличается от кривых для последующих циклов. Как видно, в этом случае наблюдается сильная деградация электрода: средняя потеря ёмкости со 2-го по 25-й цикл составила 2% за цикл. Перестроение катодных кривых для 2-го, 15-го и 25-го циклов демонстрирует сильное увеличение омического сопротивления при циклировании, приводящее к смещению катодных кривых в сторону более отрицательных потенциалов (рис. 5, б).

На рис. 6 показаны данные о циклировании электрода из смешанного оксида  $\text{CuFeO}_2$ . Исходные зарядные и разрядные кривые (рис. 6, а) заимствованы из [4]. При функционировании такого электрода первый катодный процесс также сводится к необратимому восстановлению оксида с образованием

металлической фазы. В последующем внедрение и экстракция лития протекают обратимо. Средняя потеря ёмкости за 100 циклов составляла в этом случае 0.31% за цикл. Авторы [4] никак не объясняют причин деградации электрода при циклировании, считая снижение ёмкости незначительным. Если судить по нормированным катодным кривым, то можно сделать вывод о том, что при длительном циклировании (100 циклов) происходит заметное увеличение омического сопротивления, приводящее к росту омической поляризации примерно на 0.23 В. На анодных кривых этот эффект выражен слабее, но более чётко видно небольшое изменение формы гальваностатической кривой.

Интересный случай деградации электродов описан в статье [5]. Здесь приводятся данные о циклировании электрода из  $\text{LiFePO}_4$ . Известно, что этот материал способен к длительному обратимому циклированию. На рис. 7, а, заимствованном из [5], приведены зарядные и разрядные кривые для 1, 100, 300 и 500-го циклов. Видно, что длительное циклирование сопровождалось заметной деградацией, причём темп этой деградации был неравномерным: за первые 250 циклов скорость потери ёмкости составляла 0.07% за цикл, а за последующие 250 циклов она возросла до 0.2% за цикл. Ускорение деградации во второй фазе циклирования, несомненно, было связано с ростом омического сопротивления. Авторы [5] объясняют этот рост сопротивления коррозией поверхности частиц  $\text{LiFePO}_4$  следами  $\text{HF}$  (образующегося при гидролизе электролитной соли  $\text{LiPF}_6$ ) и потерей (ухудшением) контакта этих частиц с частицами электропроводной добавки. На рис. 7, б, в катодные и анодные кривые приведены в нормированных координатах. Видно, что омическая составляющая поляризации, незначительная

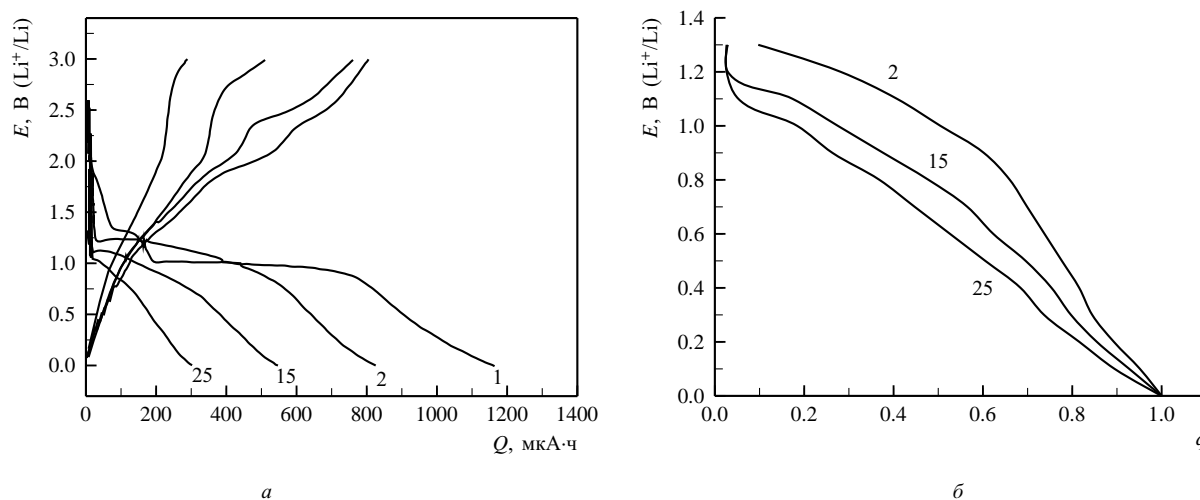
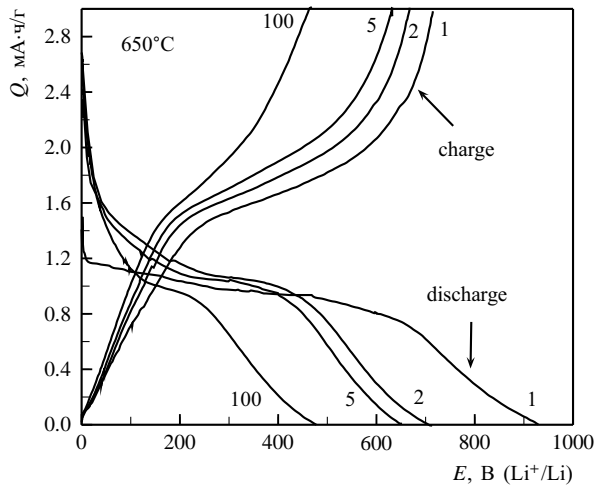
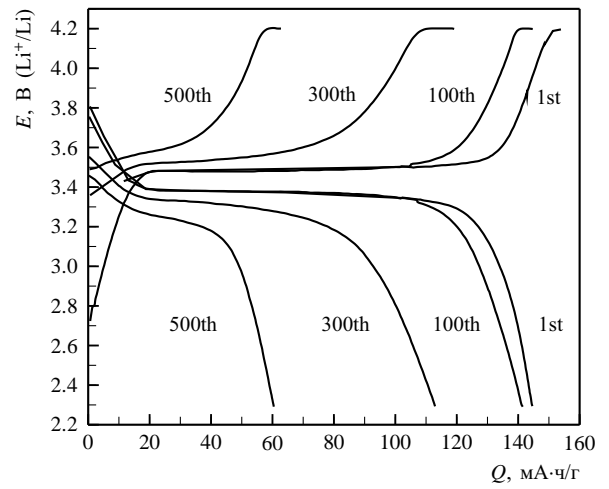


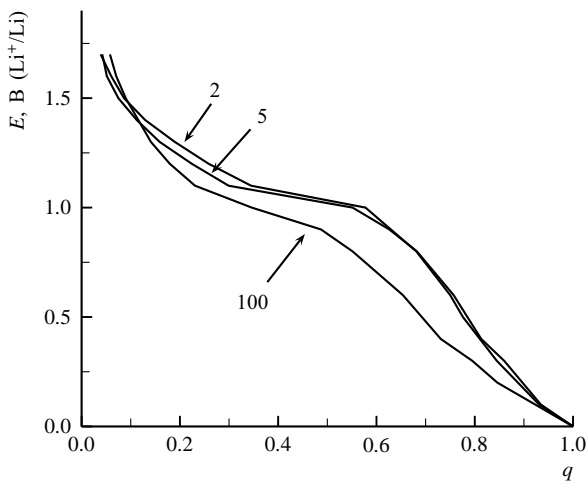
Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые для электрода с  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ток 30 мА/г. Электролит 1М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом (1 : 1). Номера циклов указаны около кривых: а — обычные координаты [3], б — нормированные координаты



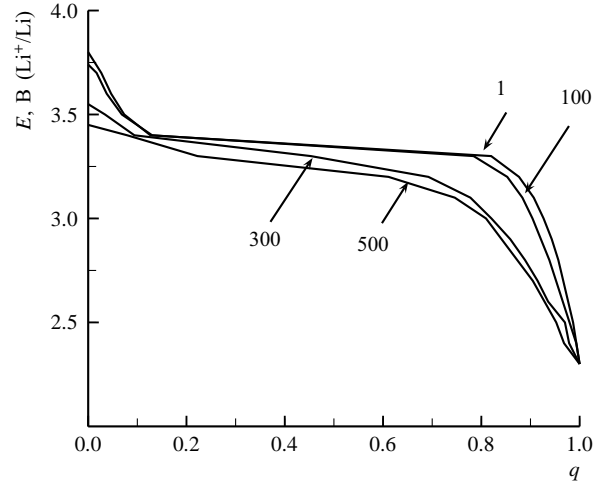
*a*



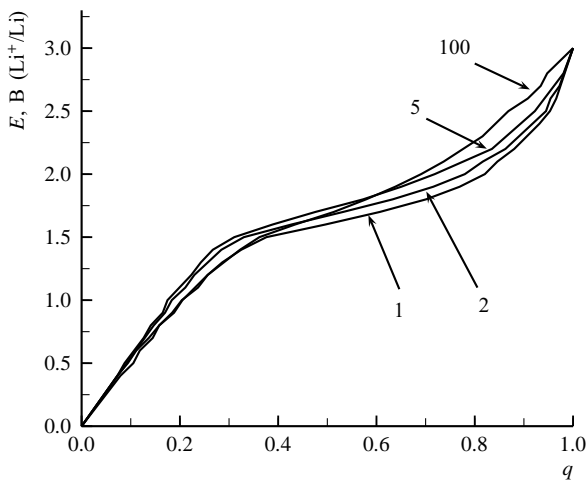
*a*



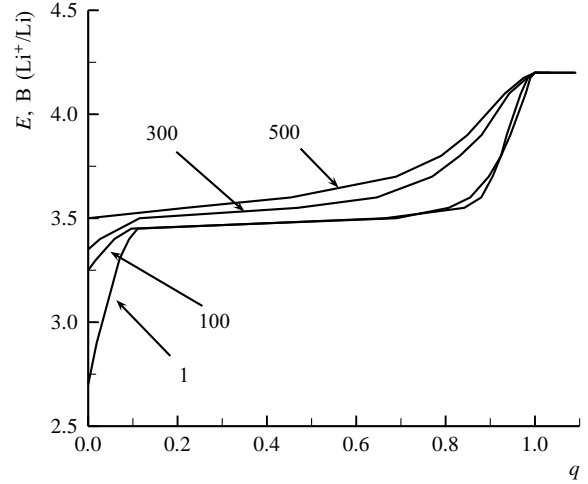
*б*



*б*



*в*



*в*

Рис. 6. Зарядно-разрядные кривые для электрода с  $\text{CuFeO}_2$ . Ток 100 мА/г. Электролит 1М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом (1 : 2). Номера циклов указаны около кривых: *a* – обычные координаты [4], *б*, *в* – нормированные координаты

Рис. 7. Зарядно-разрядные кривые для электрода с  $\text{LiFePO}_4$ . Ток соответствует режиму C/5. Электролит 1М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом (1 : 1). Номера циклов указаны около кривых: *a* – обычные координаты [5], *б*, *в* – нормированные координаты

за первые 100 циклов, заметно увеличилась к 300 и особенно 500-му циклу. Ясно также, что потеря контакта активного материала с электропроводной добавкой (и в конечном счёте с токоотводом) эквивалентна потере активного материала.

Несколько иные выводы можно сделать при анализе статьи [6], где также приводятся данные о циклировании электрода с  $\text{LiFePO}_4$ . Авторы этой статьи тоже приходят к заключению о потере контакта между частицами активного материала и частицами электропроводной добавки, но причину этого явления видят в растрескивании частиц  $\text{LiFePO}_4$  при циклировании. Средняя потеря ёмкости за 650 циклов в этом случае составляла 0.36% за цикл. На рис. 8, *а* приведён график из статьи [6], а на рис. 8, *б* и рис. 8, *в* — катодные и анодные кривые в нормированных координатах. Как видно, основные изменения поляризации электрода происходили в начальный период циклирования, а нормированные кривые для 30-го и 60-го циклов практически совпадают. В то же время по мере циклирования качественно изменяется вид гальваностатических кривых, что может свидетельствовать об определённых структурных изменениях активного материала.

Более наглядно структурные изменения проявляются при циклировании электродов на основе оксидов ванадия. На рис. 9 приведены полученные в лаборатории авторов статьи [6] данные о циклировании электродов с нанотрубками оксида ванадия  $\text{VO}_x$ . В этом эксперименте наблюдалась сильная деградация даже на 2-м цикле (рис. 9, *а*). Анализ кривых в нормированных координатах (рис. 9, *б*) показывает, что уже после первого цикла разряда-заряда произошли существенные структурные изменения, приведшие к изменению энергетического спектра внедрения лития.

Наконец, на рис. 10 приведены данные о структурных изменениях наночастиц олова при внедрении лития. Исходные кривые (рис. 10, *а*) заимствованы из статьи [7]. Такой электрод характеризовался очень сильной деградацией (3.16% за цикл), которую авторы статьи [7] связывают с укрупнением частиц по мере циклирования и переходу от наноструктуры к микроструктуре. По их мнению, при внедрении лития в наноструктурированное олово образуется последовательный ряд интерметаллических соединений ( $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{LiSn}$  и  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ), что отражается чёткими ступенями на гальваностатических кривых. Макроструктурированное олово ведёт себя как однородная среда, и соответствующие гальваностатические кривые становятся монотонными (рис. 10, *б* и рис. 10, *в*).

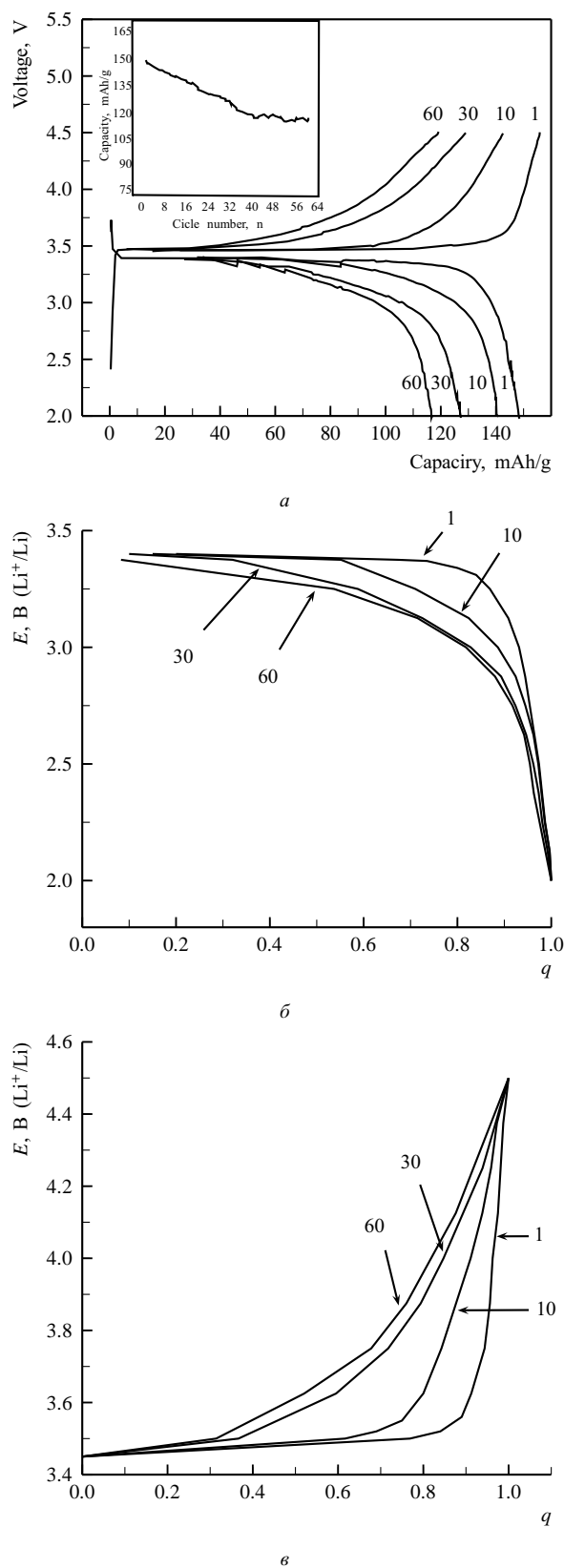


Рис. 8. Зарядно-разрядные кривые для электрода с  $\text{LiFePO}_4$ . Ток 30 мА/г. Электролит 1М  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом (1 : 1). Номера циклов указаны около кривых: *а* — обычные координаты [6], *б*, *в* — нормированные координаты

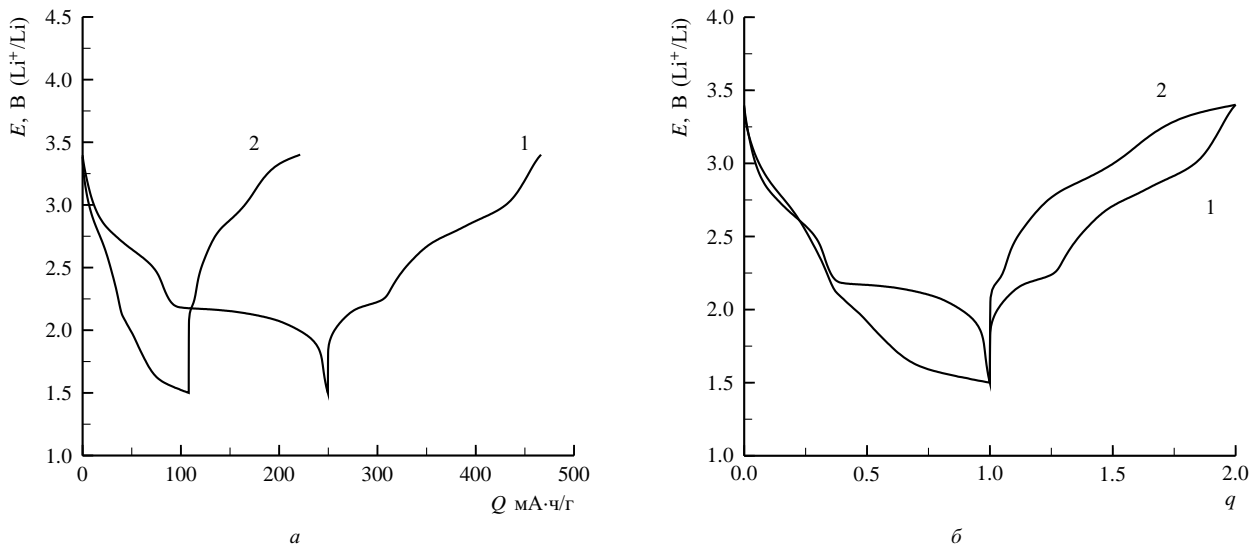


Рис. 9. Зарядно-разрядные кривые для электрода с нанотрубками оксида ванадия. Ток 20 мА/г. Электролит 1М LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном (7 : 3). Номера циклов указаны около кривых: *a* – обычные координаты, *б* – нормированные координаты

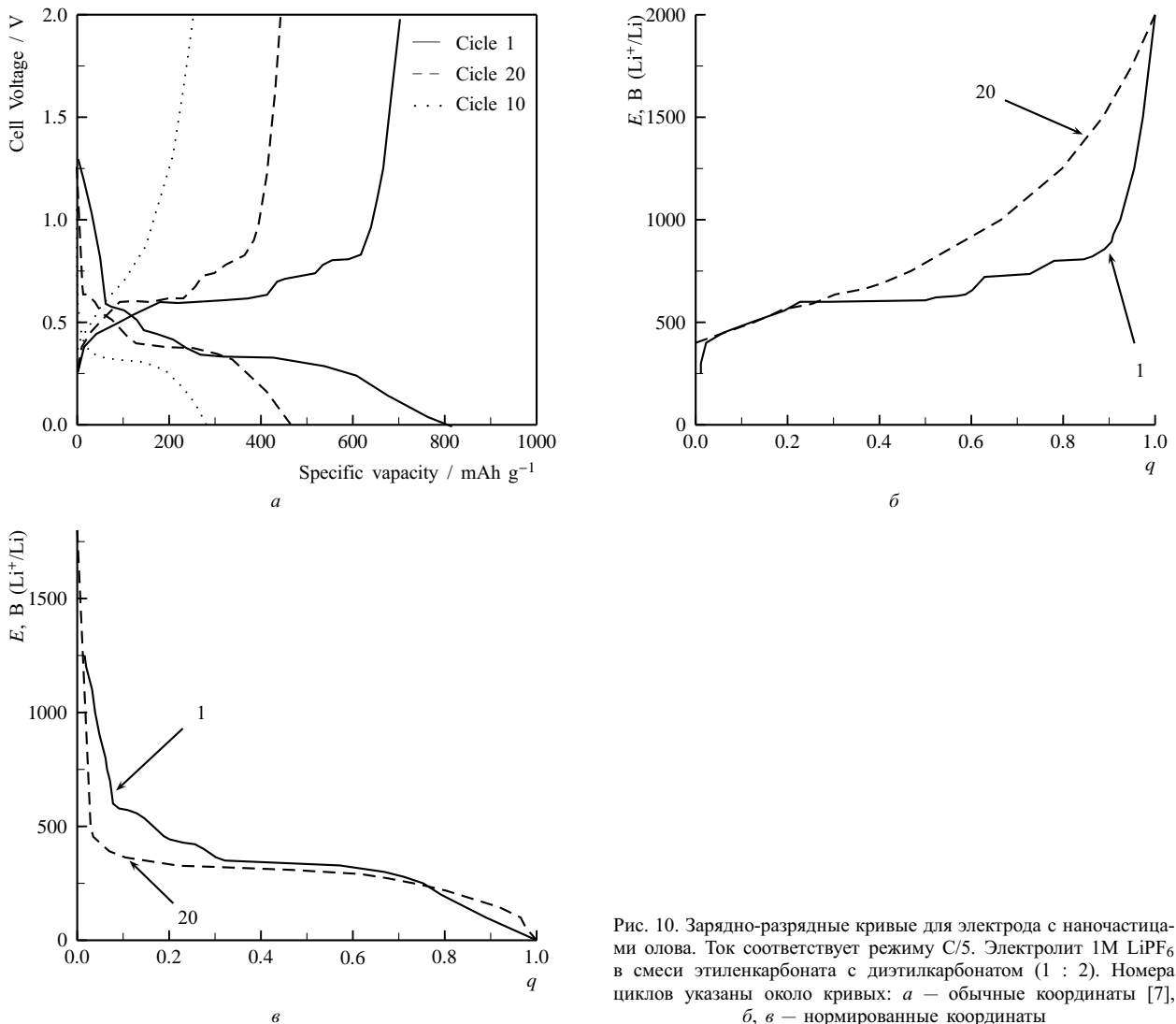


Рис. 10. Зарядно-разрядные кривые для электрода с наночастицами олова. Ток соответствует режиму C/5. Электролит 1М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом (1 : 2). Номера циклов указаны около кривых: *a* – обычные координаты [7], *б*, *в* – нормированные координаты

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построение гальваностатических зарядно-разрядных кривых в нормированных координатах является эффективным методом первичной диагностики механизма деградации электродов литий-ионных аккумуляторов.

*Настоящая работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса на 2007–2013 годы» (контракт № 16.526.11.6007).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т. Л., Скундин А. М., Кожевин В. М., Явсин Д. А., Гуревич С. А. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 934–938.
2. Mingdeng Wei, Kemei Wei, Masaki Ichihara, Haoshen Zhou // Electrochem. Com. 2008. Vol. 10. P. 980–983.
3. Rahman M. M., Jia-Zhao Wang, Xiao-Long Deng, Ying Li, Hua-Kun Liu // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 55. P. 504–510.
4. Lin Lu, Jia-Zhao Wang, Xue-Bin Zhu, Xuan-Wen Gao, Hua-Kun Liu // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 7025–7029.
5. Xiaoke Zhi, Guangchuan Liang, LiWang, Xiuqin Ou, Jingpeng Zhang, Junyan Cui // J. Power Sources. 2009. Vol. 189. P. 779–782.
6. Deyu Wang, Xiaodong Wu, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen // J. Power Sources. 2005. Vol. 140. P. 125–128.
7. Jae Hyun Lee, Byung-Seon Kong, Seung Bo Yang, Hee-Tae Jung // J. Power Sources. 2009. Vol. 194. P. 520–525.