

УДК 541.135

**ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА, ТОЛЕРАНТНЫЕ К ВЛАЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА****Т. Л. Кулова, А. М. Скундин***УРАН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

E-mail: trulova@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.10 г.

Проведено сравнение влияния влажности апротонного электролита на зарядно-разрядное поведение электродов из графита, тонкоплёночного аморфного кремния и тонкоплёночных композитов «кремний–углерод». Установлено, что с увеличением влажности от 50 до 400 ppm скорость деградации графитового электрода при циклировании увеличивается на порядок. Электрод с плёнкой аморфного кремния толщиной 0.2 мкм сохраняет способность к обратимому циклированию в электролитах с влажностью 600 и 3000 ppm, но увеличение влажности приводит к снижению ёмкости такого электрода (вероятно, за счёт частичного отслаивания кремния от подложки). Электроды с композитом «кремний–углерод» с содержанием углерода 40% оказались практически нечувствительны к влажности электролита вплоть до 3000 ppm.

*Ключевые слова:* .

The effect of electrolyte humidity on charge-discharge behavior of electrodes from graphite, thin-film amorphous silicon and thin-film composites «silicon–carbon» is estimated. Rise of humidity from 50 to 400 ppm is shown to accelerating capacity fade of graphite electrode by order of the magnitude. Electrode with 0.2 μm amorphous silicon film keeps the cyclability in electrolytes with water content up to 3000 ppm however its capacity diminishes upon humidity increase. Electrodes with «silicon–carbon» composites (40% C) happened to be virtually insensitive to electrolyte humidity up to 3000 ppm.

*Key words:* .**ВВЕДЕНИЕ**

Химические источники тока с металлическим литиевым анодом могут работать только с использованием тщательно обезвоженного электролита (если не рассматривать экзотического варианта элементов с концентрированным водным раствором LiOH), что определяется высокой восстановительной активностью лития. Появление литий-ионных аккумуляторов, в которых нет металлического лития, а отрицательный электрод изготовлен из углеродного материала, сделало требование минимизации влажности электролита неочевидным. На практике оказалось, однако, что углеродные (и особенно графитовые) электроды чрезвычайно чувствительны к влажности апротонного электролита. Механизм влияния воды на поведение углеродного интеркаляционного электрода довольно сложен. При рабочих потенциалах отрицательного электрода (0–1 В относительно Li/Li<sup>+</sup> электрода) вода восстанавливается с выделением водорода (см., например, [1–4]). В зависимости от содержания воды в электролите выделяющийся водород может растворяться, а может и выделяться в виде газовой фазы. Катодное восстановление воды сопряжено с протеканием анодного процесса растворения лития из интеркаляционного соединения LiC<sub>x</sub>. Кроме того, молекулы воды взаимодействуют с компонентами пассивной плёнки (SEI – solid electrolyte interface) на графите, в частности, с алкилкарбонатами лития, с образованием карбоната лития [5–7]. Плёнка

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в свою очередь, будучи более рыхлой, не защищает полностью графит от интеркаляции сольватированных ионов и разрушения решётки графита («эксфолиации») [8]. Следы воды в апротонном электролите способны вызывать его гидролиз, причём гидролизу могут подвергаться как собственно растворитель, так и анион соли лития. Например, гидролиз пропиленкарбоната приводит к образованию пропиленгликоля [9], а в результате гидролиза гексафторфосфата возможно образование HF [10–12]. В результате всех этих процессов деградация углеродных (графитовых) электродов при их циклировании во влажных электролитах ускоряется тем больше, чем выше влажность электролита [2].

В последнее время много внимания уделяется возможности замены углеродных отрицательных электродов на электроды из кремния или композитов кремний–углерод [13–15]. Несмотря на большое количество публикаций, посвящённых электрохимическому поведению таких электродов, сведений о влиянии влажности электролита на их работу в литературе нет.

Целью настоящей работы было сопоставить влияние влажности апротонного электролита на электрохимическое поведение графитовых электродов и электродов на основе аморфного кремния и композитов «кремний–углерод» в процессах обратимого внедрения лития. В качестве сравнительного материала был использован модифицированный оксидный графит [16], электродные свой-

ства которого были подробно исследованы ранее [17, 18].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды из модифицированного оксидного графита готовили так же, как описано в [9, 10]. Активную массу, состоящую из 95%-ного модифицированного оксидного графита и 5%-ного поливинилиденфторида, гомогенизировали в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1 и затем намазывали на никелевую сетку. Количество активного вещества (графита) на электродах размером 1.2×1.2 см, как правило, составляло 10 мг. Электроды сушили в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 5 ч, прессовали давлением 1000 кг/см<sup>2</sup> и затем дополнительно сушили в вакууме при температуре 120°C в течение 8 ч для удаления следов воды. Высушенные электроды хранили в боксе с атмосферой аргона.

Электроды из аморфного кремния были изготовлены в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН магнетронным напылением на подложки из нержавеющей стали. Толщина плёнок аморфного кремния составляла 0.2 мкм. Электроды из композитов «кремний–углерод» были изготовлены в Физико-технологическом институте РАН методом послойного магнетронного напыления попеременно слоёв углерода и кремния на подложки из меди [15]. Слои кремния и углерода строго чередовались. Первым слоем (относительно толстым подслоем, гарантирующим отсутствие контакта кремния с металлической подложкой) всегда был углерод, наружным слоем — кремний. Толщину слоёв и состав плёнок рассчитывали из скоростей напыления каждого компонента, определённых в контрольных опытах по раздельному напылению компонентов в условиях, идентичных опытам по совместному напылению. Толщину плёнок измеряли также интерферометрическим методом, и эти результаты совпадали с данными о толщине, рассчитанной из скорости и времени напыления.

Методика электрохимических измерений подробно описана в [14]. Процессы внедрения и экстракции лития исследовали в гальваностатическом режиме. Измерения проводили в тefлоновых ячейках с плотной сборкой электродов. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из лития марки ЛЭ-1, накатанного на никелевую сетку. Электролитом был пропитан полипропиленовый сепаратор, разделяющий все три электрода. В качестве электролита во всех опытах был использован 1М раствор LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7:3) производства ОАО «Литий-элемент» (Саратов). Влажность исходного

электролита, измеренная по Фишеру, составляла 50 ppm. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе с атмосферой аргона. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризованной установки для циклирования производства ООО «Бустер» (Санкт-Петербург).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Влияние влажности электролита на характеристики электродов из графита.* На рис. 1 приведены гальваностатические зарядно-разрядные кривые, полученные при плотности тока 20 мА/г (140 мкА/см<sup>2</sup>) на электроде из графита в исходном электролите с влажностью 50 ppm и в электролитах с содержанием воды 400 и 3000 ppm.

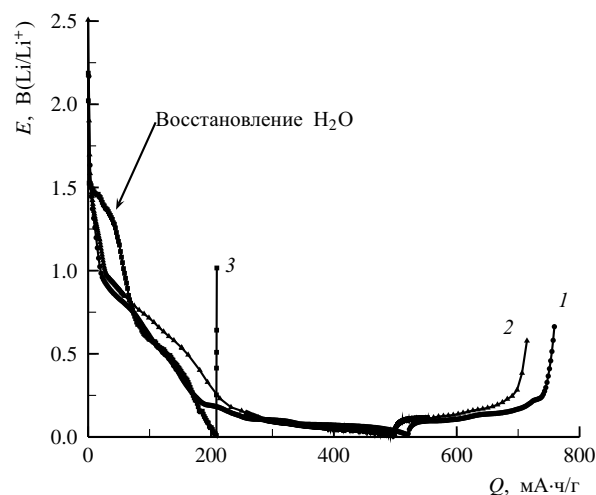


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые электродов из графита в электролитах с влажностью, ppm: 1 — 50, 2 — 400 и 3 — 3000

Как видно, увеличение содержания воды от 50 до 400 ppm не привело к принципиальным изменениям характера гальваностатических кривых. Однако заметное количество электричества в катодном полуцикле расходовалось при потенциалах на 0.1–0.2 В более положительных, чем в исходном «сухом» электролите, и такая деполяризация, несомненно, вызвана восстановлением следов воды. Обратимая ёмкость электрода в таком несколько более влажном электролите оказалась меньше, чем в более сухом исходном электролите.

При измерениях в электролите с влажностью 3000 ppm основное количество электричества в катодном полуцикле расходовалось на восстановление воды, и ёмкость, зарегистрированная в анодном полуцикле (т. е. ёмкость, соответствующая обратимому внедрению лития), оказалась ничтожно малой.

На рис. 2 показано, как изменяется обратимая ёмкость графитового электрода по мере его циклирования в электролитах с влажностью 50, 400 и 3000 ppm. Темп уменьшения ёмкости при циклировании в электролите с влажностью 50 ppm составляет около 0.2% за цикл, что можно считать приемлемым при эксплуатации реальных литий-ионных аккумуляторов. При циклировании графитового электрода в электролите с влажностью 400 ppm регистрируется заметная деградация на первом цикле, а скорость снижения ёмкости на последующих циклах составляет уже около 2.5% за цикл. Такое ускорение деградации, несомненно, связано с тем фактом, что состав пассивной плёнки, образующейся на поверхности графита во «влажном» электролите, отличается от состава пассивной плёнки в «сухом» электролите.

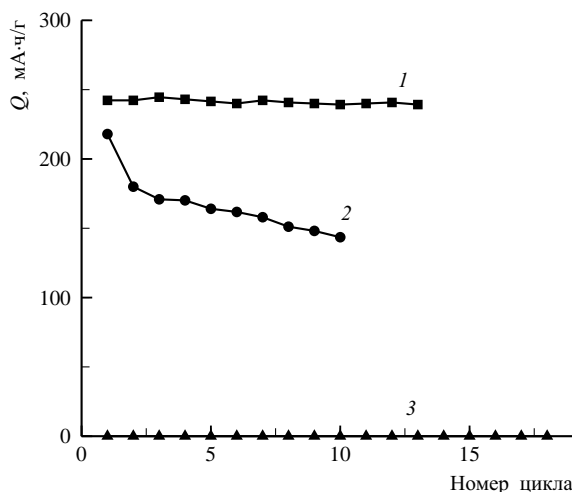


Рис. 2. Изменение ёмкости графитового электрода при его циклировании в электролитах с разным уровнем влажности, ppm: 1 – 50, 2 – 400, 3 – 3000

*Влияние влажности электролита на характеристики электродов из аморфного кремния.* На рис. 3 приведены гальваностатические зарядно-разрядные кривые для электрода с плёнкой аморфного кремния толщиной 200 нм, полученные при плотности тока 600 мА/г ( $24 \text{ мкА/см}^2$ ) в электролитах с влажностью 50, 600 и 3000 ppm.

На катодных участках гальваностатических кривых, полученных в электролитах с влажностью 600 и 3000 ppm, процесс восстановления воды отражается наличием заметных «горбов» при потенциалах около 0.3 В. Как видно, характеристики электрода из аморфного кремния также ухудшаются по мере увлажнения электролита, однако этот эффект выражен в гораздо меньшей степени, чем для графитовых электродов. Более наглядно это положение иллюстрируется рис. 4, где приведены

данные об изменении обратимой ёмкости кремниевого электрода при циклировании в электролитах с разным уровнем влажности.

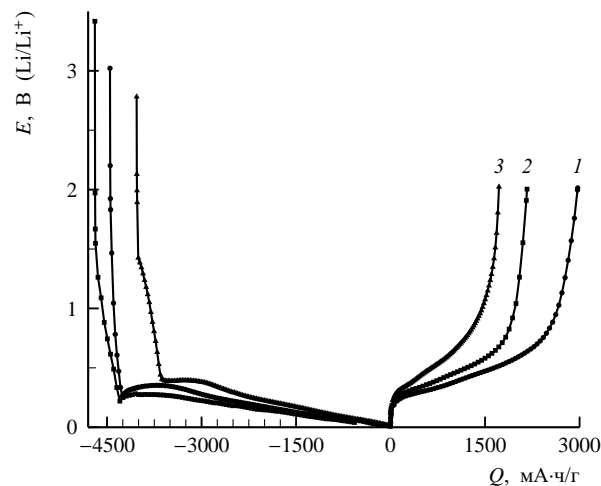


Рис. 3. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые на электроде с аморфным кремнием в электролитах с влажностью, ppm: 1 – 50, 2 – 600, 3 – 3000

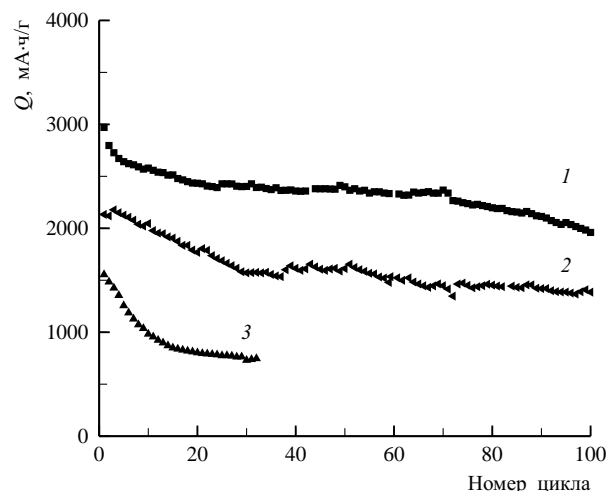


Рис. 4. Изменение ёмкости электрода из аморфного кремния при его циклировании в электролитах с разным уровнем влажности, ppm: 1 – 50, 2 – 600, 3 – 3000

Повышение влажности электролита от 50 до 600 ppm привело к снижению начальной ёмкости электрода примерно на 30%, но темп деградации при дальнейшем циклировании почти не увеличился. В электролите с влажностью 3000 ppm начальная ёмкость оказалась вдвое меньшей, чем в «сухом» электролите, затем в течение 10-ти циклов ёмкость уменьшалась довольно быстро, а начиная примерно с тринадцатого цикла, темп деградации был примерно таким же, как и в электролитах с существенно меньшей влажностью.

В [6] отмечалось, что деградация кремниевых плёнок при циклировании определяется, главным

образом, их отслаиванием от подложки в начальный период циклирования, и их растрескиванием при дальнейшем циклировании. Растрескивание кремниевых плёнок сопряжено с непрерывным процессом разрушения и залечивания пассивной плёнки (SEI). Близость значений скорости деградации электрода из аморфного кремния в электролитах с сильно различающейся влажностью позволяет предположить, что природа SEI в данном случае мало изменяется (почти не изменяется) при увеличении влажности электролита, что сильно отличает кремниевые электроды от электродов на основе графита.

*Влияние влажности электролита на характеристики электродов из композитов «кремний–углерод».* Гальваностатические зарядно-разрядные кривые на электроде с плёнкой композита «кремний–углерод» толщиной 0.17 мкм приведены на рис. 5.

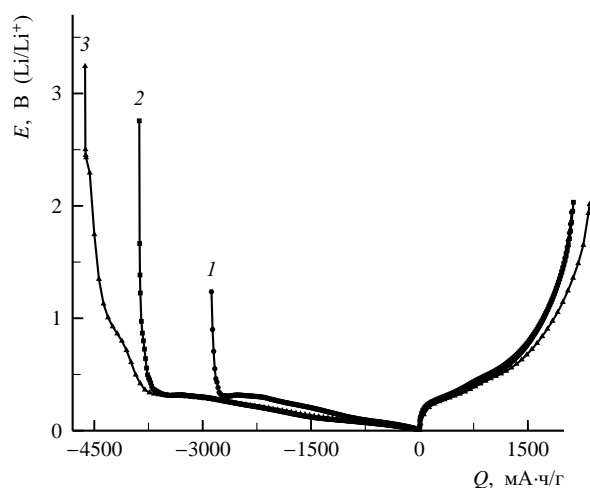


Рис. 5. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые на электроде с плёнкой композита «кремний–углерод» в электролитах с влажностью, ppm: 1 – 50, 2 – 600, 3 – 3000

Композиты «кремний–углерод» оказались ещё более толерантны к присутствию в электролите определённых количеств влаги. Наличие влаги в электролите приводит к определённому увеличению необратимой ёмкости первого цикла, однако практически не сказывается на обратимой ёмкости, что очень наглядно показано на рис. 6, где приведены данные об изменении ёмкости композитных электродов по мере циклирования.

Пониженная чувствительность композитных электродов к влажности апротонного электролита обусловлена, вероятно, несколькими факторами. Композитный электрод состоит из чередующихся слоёв углерода и кремния, причём к подложке прилегает относительно толстый слой углерода,

а наружный слой, обращённый к электролиту, состоит из кремния. Этот наружный слой предотвращает внедрение молекул воды в объём композита. Адгезия внутреннего углеродного слоя к материалу подложки (нержавеющая сталь), вероятно, превышает адгезию кремния, что и обуславливает преимущества композитного электрода перед чисто кремниевым.

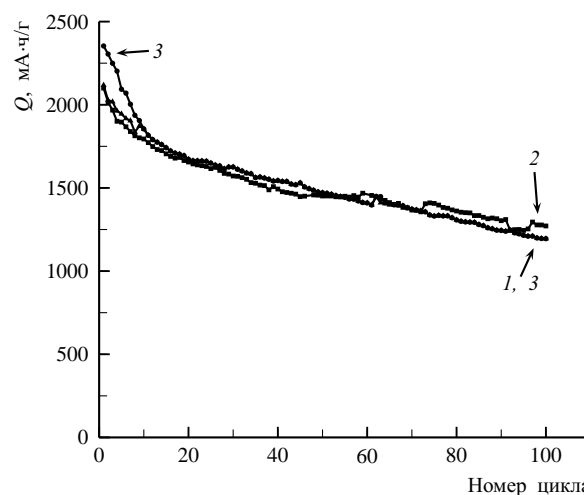


Рис. 6. Изменение ёмкости электрода из композита «кремний–углерод» при его циклировании в электролитах с влажностью, ppm: 1 – 50, 2 – 600, 3 – 3000

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение поведения электродов из графита, тонкоплёночного аморфного кремния и тонкоплёночных композитов «кремний–углерод» при внедрении лития из апротонного электролита с разным уровнем влажности. Показано, что электрод из модифицированного оксидного графита способен обратимо циклироваться в электролите с влажностью 50 ppm. В электролите с влажностью 400 ppm скорость его деградации при циклировании увеличивается примерно на порядок. В электролите с влажностью 3000 ppm такой электрод практически теряет способность к обратной интеркаляции лития. Электрод с плёнкой аморфного кремния толщиной 0.2 мкм сохраняет способность к обратимому циклированию в электролитах с влажностью 600 и 3000 ppm, но увеличение влажности приводит к снижению ёмкости такого электрода (вероятно, за счёт частичного отслаивания кремния от подложки); в электролитах с влажностью 600 и 3000 ppm обратимая ёмкость уменьшается на 30 и 50% соответственно. Электроды с композитом «кремний–углерод» с содержанием углерода 40% оказались практически нечувствительны к влажности электролита вплоть до содержания воды 3000 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке  
РФФИ (проект N 08-03-00052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makoto Ue, Kazuhiko Ida, Shoichiro Mori // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. P. 2989.
2. Hongyu Wang, Masaki Yoshio // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 389.
3. Aurbach D., Weissman I., Zaban A., Dan P. // Electrochim. Acta. 1999. Vol. 45. P. 1135.
4. Joho F., Rykart B., Imhof R., Novak P., Spahr M. E., Monnier A. // J. Power Sources. 1999. Vol. 81-82. P. 243.
5. Wu Y., Jiang C., Wan C., Tsuchida E. // Electrochem. Commun. 2000. Vol. 2. P. 626.
6. Jean M., Chaussé A., Messina R. // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43 P. 1795
7. Aurbach D., Markovsky B., Shechter A., Ein-Eli Y., Cohen H. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143 P. 3809.
8. Chung G. C., Jun S. H., Lee K. Y., Kim M. H. // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146. P. 1664.
9. Atanasoski R. T., Law H. H., McIntosh R. C., Tobias C. W. // Electrochim. Acta, 1987. Vol. 32. P. 877.
10. Amine K., Liu J., Kang S., Belharouak I., Hyung Y., Vissers D., Henriksen G. // J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 14.
11. Kawamura T., Okada S., Yamaki J. // J. Power Sources. 2006. Vol. 156. P. 547.
12. Kanamura K., Tamura H., Takehara Z. // Electroanal. J. Chem. 1999. Vol. 333. P. 127.
13. Kasavajjula U., Wang Ch., Appleby A. J. // J. Power Sources. 2007. Vol. 163. P. 1003.
14. Рогинская Ю. Е., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Брук М. А., Жихарев Е. Н., Кальнов В. А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1069.
15. Рогинская Ю. Е., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Брук М. А., Жихарев Е. Н., Кальнов В. А., Логинов Б. А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1289.
16. Пат. России RU 2198137 С1. с приоритетом от 26.04.02 г.
17. Кулова Т. Л., Скундин А. М., Нижниковский Е. А., Ганишин В. М., Чебышев А. В., Фесенко А. В. // Электрохимическая энергетика. 2004. Т. 4, С. 84.
18. Кулова Т. Л., Скундин А. М., Нижниковский Е. А., Ганишин В. М., Чебышев А. В., Фесенко А. В. // Электрохимическая энергетика. 2004. Т. 4, С. 159.