

УДК 541.136

## КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ С ГРАФИТОМ

Чудинов Е.А., Ткачук С.А., Шишко В.С.

*Сибирский государственный технологический университет,  
Красноярск, e-mail: five\_project@mail.ru*

Проведен анализ электрохимических испытаний макетов литий-ионного аккумулятора с использованием в качестве материала отрицательного электрода различных углеродистых материалов. С использованием потенциостатического и потенциодинамического метода проведены расчеты диффузионно-кинетических параметров процесса внедрения лития в структуру углеродистого материала. Показано, что на кинетику процессов, протекающих на отрицательном электроде литий-ионного аккумулятора, существенно влияет природа углеродного материала. Показано, что диффузионно-кинетические параметры процессов, протекающих на электродах из природного графита Курейского месторождения, соизмеримы с аналогичными показателями материала CZ-50 (Nippon Carbon (Япония)). Показано, что в первом цикле заряда в независимости от природы углеродного материала протекает 2 процесса: интеркаляция ионов лития в структуру углеродного материала и образования твердоэлектролитной пленки на его поверхности.

**Ключевые слова:** кинетика, отрицательный электрод, литий-ионный аккумулятор

## KINETICS OF FORMATION PROCESS OF COMPOUNDS OF LITHIUM INTRODUCTION INTO GRAPHITE

Chudinov E.A., Tkachuk S.A., Shishko V.S.

*Siberian state technological university, Krasnoyarsk, e-mail: five\_project@mail.ru*

Analysis of electrochemical tests of lithium-ion battery models using negative electrode of different carbon materials as material was done. Calculations of diffusion-kinetic parameters of the introduction process of lithium into the structure of the carbon material were done using potentialstatic and potentialdynamic methods. It is shown that the processes kinetics running on the negative electrode of lithium-ion battery is significantly affected by the nature of the carbon material. The diffusion-kinetic parameters of the processes running at Kureiskoye deposit graphite electrodes are shown to be comparable with those of the material CZ-50 (Nippon Carbon, Japan). It is shown that regardless of the nature of carbon material 2 processes run at first charge cycle: lithium-ion intercalation into carbon material structure and formation of the solid electrolyte interphase on its surface.

**Keywords:** kinetics, negative electrode, lithium-ion battery

На кинетику процесса интеркаляции и свойства соединений внедрения лития с графитом (СВ) существенно влияют природа углеродного материала (УМ) [1, 3, 8, 9, 10], компонентный состав электролита и режим заряда [2, 5, 6, 7].

Общезвестным фактом является то, что первый цикл заряда литий-ионного аккумулятора (ЛИА) отличается от последующих циклов [2]. Обязательным условием нормальной работы аккумулятора является наличие двух процессов. Первый – это непосредственно обратимая интеркаляция ионов лития в структуру углеродного электрода и распределения ионов лития в отрицательном электроде. Второй – образование на поверхности электрода, при взаимодействии иона лития с компонентами электролита, изолирующего поверхностного слоя (далее ИПС), обладающего свойствами диэлектрика.

Величина расхода лития на второй процесс определяет весогабаритные характеристики ЛИА, поскольку для компенсации иммобилизованного лития приходится закладывать в катод избыток активной массы, являющейся источником лития.

Сложность протекающих на углеродном (отрицательном) электроде процессов в первом цикле заряда и обусловленность

эффективности дальнейшей работы аккумулятора рациональным проведением первого цикла заряда позволяют поставить задачу о детальном анализе этого явления.

**Цель исследования:** изучить влияние природы материала отрицательного электрода ЛИА на кинетику протекающих на нем процессов.

### Материалы и методы исследования

В данной работе в качестве материала отрицательного электрода применялся графит спектрально-чистый (ГСЧ) и углеродный материал марки CZ-50 (Nippon Carbon (Япония)), УТ – улеткань (ФГУП НИИЭИ, г. Электроугли), ГКМ – природный графит Курейского месторождения. Для изготовления электродов в качестве материала связующего использовали фторопласт Ф-2МЕ (10%), электропроводной добавки – ацетиленовый технический углерод А-437 (5%). В качестве электролита использовали 1 моль/дм<sup>3</sup> LiClO<sub>4</sub> ПК:ДМЭ 7:3.

Технология изготовления электродов и электрохимических ячеек приведена в работе [4]. Макеты аккумуляторов собирали в металлических корпусах элемента типоразмера R2590. Циклирование проводилось плотностью тока 0,1–1 мА/см<sup>2</sup> (C/20–C/2) на измерительном стенде УЗР 0,03–10, производства ООО «Бустер». В работе были использованы потенциостатический и потенциодинамический методы. Для интерпретации полученных данных были использованы представления, изложенные в работе [1].

### Результаты исследования и их обсуждение

Внедрение лития в различные УМ в потенциостатическом режиме при увеличении потенциала катодной поляризации от 1 до  $-0,5$  В (отн. Li<sup>+</sup>/Li) характеризуется увеличением скорости процесса. На рис. 1 представлена зависимость тока  $i_{ст}$ , установившегося через 30 мин после начала поляризации ( $t_{кп}$ ) от потенциала  $E_{кп}$  для различных материалов.

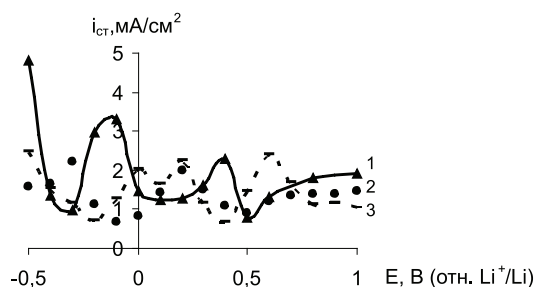


Рис. 1. Зависимость  $i_{ст} - E_{кп}$  для  $t_{кп} = 30$  мин, построенных из потенциостатических  $i_{ст}$ ,  $t$  – кривые катодного внедрения лития в различные материалы при различных потенциалах  $E_{кп}$  в 1М LiClO<sub>4</sub> ПК+ДМЭ (7:3). 1 – CZ-50, 2 – УТ, 3 – ГКМ

Как видно из рис. 1, в области потенциалов 0,0–0,3 В в структуру CZ-50, УТ, ГКМ возможно формирование устойчивых фаз Li<sub>2</sub>C<sub>6</sub> со стабильными бестоковыми потенциалами, лежащими в области 0,1–(–0,3) В. Дальнейший сдвиг потенциала катодной поляризации до  $-0,4...-0,5$  В приводит к увеличению плотности тока на электродах из CZ-50, ГКМ (рис. 1 кр. 6,7). Возможной причиной этого может быть дополнительное разложение компонентов электролита. В случае электродов из УТ при потенциалах отрицательнее  $-0,3$  В произошло снижение плотности тока, вследствие пассивирующего действия продуктов взаимодействия лития с компонентами раствора, накапливающихся на поверхности, что согласуется с данными [1].

Отличительной особенностью электродов из CZ-50, ГКМ, УТ является наличие пиков тока при различных потенциалах в области 0,2–0,6 В (см. рис. 1, кр. 1, 2, 3). В данной области и происходит восстановление пропиленкарбоната (ПК). Причем значение данного пика для электродов из ГКМ составляет 0,6 В, CZ-50 0,4 В, УТ 0,2 В, т.е. переход от скрытно-кристаллического графита Курейского месторождения к аморфным приводит к сдвигу данных потенциалов в катодную область. Возможно, это связано с различием истинной поверхности электродов.

После снятия нагрузки бестоковый потенциал со временем становится более положительным и через 30–60 минут достигает

постоянного значения. Значения бестоковых потенциалов электродов, замеренных через 1–2 минуты после снятия незначительной катодной нагрузки (в области потенциалов, положительнее 0,0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li) составляют 0,2–0,7 В и в течение 30 минут поднимаются еще на 0,2–0,5 В (см. рис. 2, кр. 1–4). В случае более значительной поляризации (см. рис. 2, кр. 5–7) до значения электродных потенциалов от  $-0,1$  до  $-0,5$  В, равновесный потенциал (см. рис. 2, кр. 5–6) через 1600 с после снятия нагрузки составляет порядка 0,05–0,05 В, что говорит об образовании соответствующих стадий внедрения лития в графит.

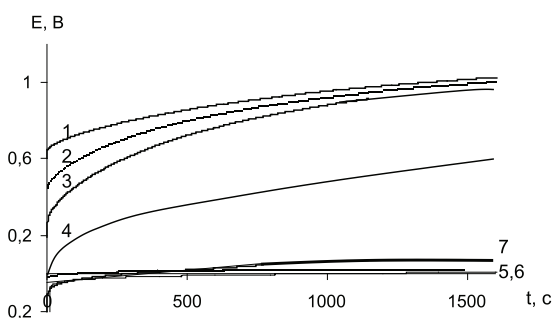


Рис. 2. Бестоковые хронопотенциограммы Li<sub>2</sub>C<sub>6</sub>, сформированного на электродах из CZ-50 при различных  $E_{кп}$  (отн. Li<sup>+</sup>/Li), В: 1 – 0,6; 2 – 0,4; 3 – 0,2; 4 – 0,0; 5 – (–0,1); 6 – (–0,3); 7 – (–0,5) и  $t_{кп} = 30$  мин

Значение катодного тока зависит от свойств, строения и состава электрода. Снятие поляризационных  $i - t$  – кривых при длительной катодной поляризации ( $t_{кп} = 60$  мин) показало наличие более высоких плотностей тока, при соответствующем времени катодной поляризации  $t$ , для электродов на основе пенографита (ПГ) и графита спектрально-чистого (ГСЧ), что связано с их более развитой поверхностью.

При внедрении ионов лития со временем образуются новые фазы (ступени) внедрения, о чем свидетельствует форма  $i - t$  – кривых. При образовании определенной стадии внедрения происходит снижение тока, вызванное затрудненностью диффузии ионов Li<sup>+</sup> в глубь электрода. При этом на поверхности образуется слой из продуктов восстановления электролита, что сказывается на значении сопротивления.

При перестроении начальных участков потенциостатических  $j, t$  – кривых в координатах  $j - 2\sqrt{t}$  (рис. 3) получают прямые зависимости с изломом, при этом они не идут в начало координат, что говорит о протекании кроме процесса интеркаляции ионов лития, процесса формирования на поверхности электрода слоя с проводимостью по ионам лития.

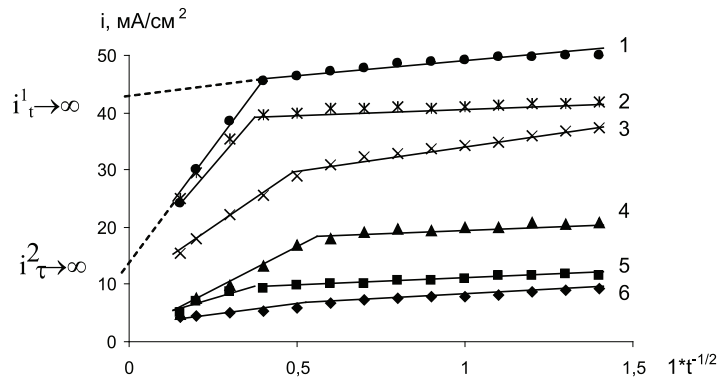


Рис. 3. Зависимость  $i - 1/\sqrt{t}$  для инеркаляции ионов лития в электрод на основе CZ-50 в 1M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ (7:3) при E<sub>кп</sub>, В: 1 - (-0,5); 2 - (-0,1); 3 - 0, 4 - 0,2; 5 - 0,4; 6 - 0,6

Рассчитанные по тангенсу угла наклона,  $i/\sqrt{t}$  – зависимостей в соответствии с уравнением Котрелла величины произведения концентрации  $c_{Li}$  внедренного лития на его коэффициент диффузии в степени 1/2 также подтверждают, что внедрение лития в электрод с наименьшими затруднениями протекает в области потенциалов 0,4 В и (-0,2) В (табл. 1). При этом необходимо отметить, что различия между значениями  $c_{Li}^0 \cdot \sqrt{D_{Li}}$ , полученными при разных потенциалах, могут отражать различия в значениях  $c_{Li}^0 \cdot \sqrt{D_{Li}}$ .

Циклируемость Li<sub>6</sub>C<sub>6</sub> – электродов с основой из различных УМ исследовалась в потенциодинамическом режиме в области потенциалов от 1,0 до -0,5 В при различной скорости развертки потенциала 1–100 мВ/с.

Форма потенциодинамической кривой 1 цикла для электродов из CZ-50 значительно отличается от кривых для последующих циклов (рис. 4). На катодной ветви 1 цикла наблюдаются неявные пики тока при потенциалах 1,05; 0,78; 0,42 В, кото-

рые отсутствуют при последующем циклировании.

Таблица 1

Диффузионно-кинетические параметры процесса внедрения лития в CZ-50 из 1M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ (7:3) при различных потенциалах (E<sub>кп</sub>)

E <sub>кп</sub> , В (Li <sup>+</sup> /Li)	$K \cdot 10^3 = \frac{\Delta i}{\Delta(1/\sqrt{t})}$ , $A \cdot c^{1/2} \cdot \text{см}^{-2}$	$c_{Li}^0 \cdot \sqrt{D_{Li}} \cdot 10^7$ , моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>1/2</sup>
1	2,78	0,51
0,6	2,36	0,43
0,4	3,18	0,58
0,2	7,93	1,46
0	1,93	0,35
-0,1	2,61	0,48
-0,2	2,28	0,42
-0,3	3,21	0,59
-0,5	7,32	1,34

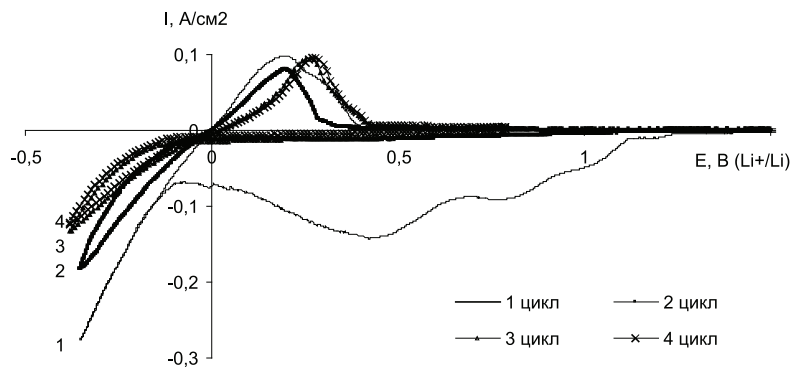


Рис. 4. Циклические потенциодинамические кривые 1–4 цикла электродов из CZ-50.  $v = 1$  мВ/с. 1 M LiClO<sub>4</sub> в ПК + ДМЭ (7:3). T = 298K; номера циклов указаны на графике

Значения пиков анодных токов и их потенциалы существенно не зависят от номера цикла, что говорит о том, что в 1 цикле в катодной области потенциалов от 1,1 до 0,2 В протекают необратимые процессы, которые заключаются в образовании поверхностного слоя на углеродном материале электрода из продуктов восстановления компонентов электролита.

Дифференцирование катодной и анодной ветви 1 цикла дают более явные пики тока. По потенциалам на катодной ветви, соответствующим максимумам тока, были отождествлены следующие процессы восстановления: 1,17 – следы  $H_2O$ , 1,08 – ДМЭ, 0,78 – 0,6 – ПК, от 0,2 до минус 0,3 В – процесс интеркаляции ионов лития в графит.

В табл. 2 представлены значения удельной емкости заряда  $Q_z$  и разряда  $Q_p$ , рассчитанных из катодной и анодной ветви 1 цикла, полученных потенциодинамически в зависимости от скорости развертки для электродов на основе ГСЧ.

**Таблица 2**

Зависимость эффективности процесса интеркаляции от скорости развертки. 1 М  $LiClO_4$  в ПК + ДМЭ (7:3) для электродов на основе ГСЧ

$v$ , мВ/с	$Q_z$ , мАч/г	$Q_p$ , мАч/г	$\eta$ , %
1	410,00	104,00	25,37
5	29,49	14,12	47,88
10	14,31	6,88	48,08
50	2,77	1,38	49,82
100	1,28	0,7	54,69

Из табл. 2 видно, что с ростом скорости развертки потенциала падают значения разрядной и зарядной емкости, при этом эффективность практически не меняется и для идентификации процесса интеркаляции ионов лития необходимо применение низких скоростей развертки.

#### Выводы

Результаты проведенных экспериментов говорят о том, что на удельные электро-

химические характеристики соединений внедрения лития с углеродными материалами существенное влияние оказывает природа исходного углеродного материала и свойства образующегося на его поверхности пассивирующего защитного слоя, на которые можно направленно влиять посредством варьирования режимом заряда/разряда (ток, потенциал, функция их изменения во времени).

#### Список литературы

1. Ольшанская О.Л., Лазарева Е.Н., Клепиков А.П. Влияние величины потенциала катодной поляризации на процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития в структуре электрода. // Вестник СГТУ. – 2007. – №2(25), Вып.2. – С. 116–124.
2. Подалинский Ю.Я. Первый заряд литий-ионного аккумулятора. дис. ... канд. техн. наук. – Красноярск: СибГТУ, 2005. – 184 с.
3. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект-пресс, 1997. – 720 с.
4. Чудинов Е.А. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т.48, №8. – С. 45–49.
5. Aurbach D. / D. Aurbach, Y. Eni-Eli, O. Chusid, Y. Carmel, M. Babai, H. Yamin // J.Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141, № 3. – P. 603–611.
6. Aurbach D. / D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli. // Electrochim. Acta. – 1999. – Vol. 45, № 1-2. – P. 67–86.
7. Fong R., Sacken U., Dahn J. R. // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, №7. – P. 2009–2013.
8. Jmanishi N. / N. Jmanishi, H. Kashiwagi, T. Jshikawa, M. Hara. // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, №2. – P. 315–320.
9. King W., Xue J.S., Dahk. J.R // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143, №9. – P. 3046–3054.
10. Levi M.D., Aurbach D. // J. Electroanal. Chem. – 1997. – Vol. 21, №1–2. – P. 79–88.

#### Рецензенты:

Пантелеев В.И., д.т.н., профессор, зав кафедрой «Электротехнические комплексы и системы» Политехнического института Сибирского федерального университета, г. Красноярск;

Патрушева Т.Н., д.т.н., профессор кафедры приборостроения и наноэлектроники Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

Работа поступила в редакцию 03.08.2011.