

Н. В. Чудова (м.н.с.), Н. В. Шакирова (к.х.н., м.н.с.),
Е. В. Кузьмина (к.х.н., зав. лаб.), В. С. Колосницын (д.х.н., проф., зав.лаб.)*

ВЛИЯНИЕ ДИАПАЗОНА ПОТЕНЦИАЛОВ ЗАРЯДА И РАЗРЯДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ЕМКОСТЬ НЕФТЯНОГО КОКСА И ГРАФИТА

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория новых материалов для электрохимической энергетики, *лаборатория электрохимии
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: kuzmina@anrb.ru

N. V. Chudova, N. V. Shakirova, E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

INFLUENCE OF THE RANGE OF CHARGE AND DISCHARGE POTENTIALS ON THE ELECTROCHEMICAL CAPACITY OF PETROLEUM COKE AND GRAPHITE

Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences
71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: kuzmina@anrb.ru

Изучено влияние потенциала окончания заряда электродов на основе нефтяного кокса и графита на их электрохимическую емкость. Установлено, что разрядная емкость электродов на основе нефтяного кокса линейно уменьшается с 300 до 160 мАч/г(С) с увеличением потенциала, ограничивающего заряд электродов от 10 до 200 мВ отн. Li/Li^+ . Для аналогичных графитовых электродов наблюдается экспоненциальное уменьшение разрядной емкости с 360 до 20 мАч/г(С). Показано, что нефтяной кокс является перспективным сырьем для получения активных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов с повышенной безопасностью.

Ключевые слова: графит; интеркаляция лития; литий-ионный аккумулятор; нефтяной кокс; отрицательный электрод.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания №12111900148-3.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) были коммерциализованы в 1991 г. группой компаний Sony and Asahi Kasei teams^{1,2}. В качестве активного материала отрицательного электрода был использован твердый углерод, а положительного — LiCoO_2 ^{1,2}. Позднее твердый углерод был заменен на графит, основной причиной чему была приемлемая удельная емкость (372 мАч/г), а также доступность и низ-

In this work it has been studied how the potential limiting the end of the charge affects discharge capacity of the electrodes based on petroleum coke and graphite. It was found that the discharge capacity of electrodes based on petroleum coke decreases linearly from 300 to 160 mAh/g(C) with the increase in the potential limiting the electrode charge from 10 to 200 mV vs. Li/Li^+ . The discharge capacity of similar graphite electrodes exponential decreases 360 to 20 mAh/g(C). It is shown that petroleum coke is a promising raw material for preparing active materials for negative electrodes of lithium-ion batteries with increased safety.

Key words: graphite; lithium intercalation; lithium-ion battery; negative electrode; petroleum coke.

The work was carried out within the framework of the theme of state assignment No. 12111900148-3.

кий потенциал электрохимической интеркаляции катионов лития относительно металлического литиевого электрода³.

Следует также отметить, что в ряде случаев достоинство графита — низкий потенциал электрохимической интеркаляции лития — становится его существенным недостатком. В процессе зарядно-разрядного циклирования на графитовом электроде накапливаются про-

Дата поступления 27.09.21

дукты деградации электролитных систем, дефекты. Это приводит к увеличению поляризационного сопротивления на графитовом электроде, что в свою очередь приводит к увеличению перенапряжения на электродах вплоть до достижения потенциала электрохимического выделения металлического лития. В этом случае на графитовом электроде образуются мелкодисперсные осадки лития, которые могут приводить к внутреннему замыканию, увеличению скорости восстановительной деградации компонентов электролитных систем. В худших случаях образование дендритов лития может приводить к возгоранию, разгерметизации и даже взрыву аккумуляторной батареи. Необходима разработка активных материалов отрицательного электрода, способных обратимо интеркалировать ионы лития при потенциалах, более положительных, чем потенциал осаждения металлического лития. Такие материалы могут быть созданы на основе структурно-неупорядоченных углеродов.

Электрохимическая интеркаляция катионов лития в структурно-неупорядоченные углероды, в том числе и коксы, осуществляется в диапазоне потенциалов 1.5–0 В относительно литиевого электрода сравнения⁴. Мы считаем, что интеркаляцию катионов лития можно остановить при более высоких величинах потенциалов, например 0.1 или 0.2 В, чтобы увеличение поляризационного сопротивления не приводило к достижению потенциалов электрохимического осаждения металлического лития. Таким образом, использование структурно-неупорядоченных углеродов может позволить избежать проблемы образования мелкодисперсных осадков лития.

Нефтяной кокс (НК) является крупнотоннажным продуктом вторичной переработки нефти. Он доступен, относительно дешев. Нефтяные коксы относятся к мягким (soft) углеродам. Мягкие углероды — это неупорядоченные углероды, содержащие центры кристалличности, расположенные под углом друг к другу. При высокотемпературной обработке (2500–3000 °C) мягкие углероды приобретают упорядоченную структуру, т.е. графитизируются.

Ранее было показано, что нефтяные коксы могут быть использованы в качестве материалов отрицательных электродов ЛИА^{5–7}. Однако влияние диапазона потенциалов циклирования нефтяного кокса на его удельные характеристики в литературных источниках не освещено. Поэтому с целью разработки дешевого, доступного и безопасного материала для отрицательных электродов литий-ионных ак-

кумуляторов нами было исследовано влияние потенциала окончания заряда углеродных электродов на их характеристики на примере нефтяного кокса и графита.

Материалы и методы исследования

Нефтяной кокс электродный НК (ТУ 0258-098-00151807-98 с изм. 1-4, ТУ 38.1011320-90 с изм. 1-4 Новоуфимский НПЗ г. Уфа, Россия) подвергали термической обработке в собственных парах, выдерживая образцы при 1000 °C в течение 10 ч в закрытом керамическом тигле, заполненном углеродом на 2/3 от его объема. Скорость нагрева составляла 10 °C/мин. При достижении заданной температуры образец выдерживали в течение 10 ч, затем выключали нагрев, не открывая тигель, переносили его в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры.

Графит (*Dianshi*, Китай) использовали без предварительной обработки.

Все эксперименты проводили в двухэлектродных дисковых разборных ячейках типа *Swagelock cell*[®]. Давление поджима электродного блока составляло 0.3 кг/см².

Углеродные электроды представляли собой слой смеси, состоящей из 94% мас. активного материала (нефтяной кокс или графит), 1% мас. сажи (*Super P*, Китай) и 5% мас. связующего LA-132 (Китай), нанесенного на медную фольгу толщиной 16 мкм. Содержание НК или графита в электродах составляло 5.7 мг/см².

Литиевые электроды изготавливали из металлической литиевой фольги толщиной 100 мкм (*China Lithium Energy Ltd.*, Китай).

В качестве сепаратора использовали 2 слоя нетканого полипропилена и 1 слой микропористого полипропилена *Celgard*[®] 3501.

В качестве электролита был использован 1М раствор LiPF₆ в смеси диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и этиленкарбоната (EC) (20:45:20 % мас. соответственно) с добавкой винилкарбоната (VC, 1%). Количество электролита в ячейках составляло 30 мкл/см².

Все операции по сборке электрохимических ячеек выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 2 ppm).

После сборки все электрохимические ячейки выдерживали при 30 °C в течение 1 ч до установки на циклирование. Точность стабилизации температуры составляла ±0.1 °C.

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование осуществляли с помощью батарейного тестера BCS-800 (*BioLogic*, Франция).

Условия циклирования ячеек. Потенциал заряда электродов на основе графита или нефтяного кокса в литий-углеродных ячейках ограничивали в диапазоне между 10 и 200 мВ. Потенциал окончания разряда во всех экспериментах составлял 1000 мВ отн. Li/Li^+ . Плотность тока 33 мА/г(С). Температура циклирования составляла 30 ± 0.1 °С.

Результаты и их обсуждение

Формы зарядно-разрядных кривых (рис. 1) электродов на основе нефтяного кокса отличаются от форм аналогичных кривых для графита и подобны зарядно-разрядным кривым электродов на основе структурно-неупорядоченных углеродов ².

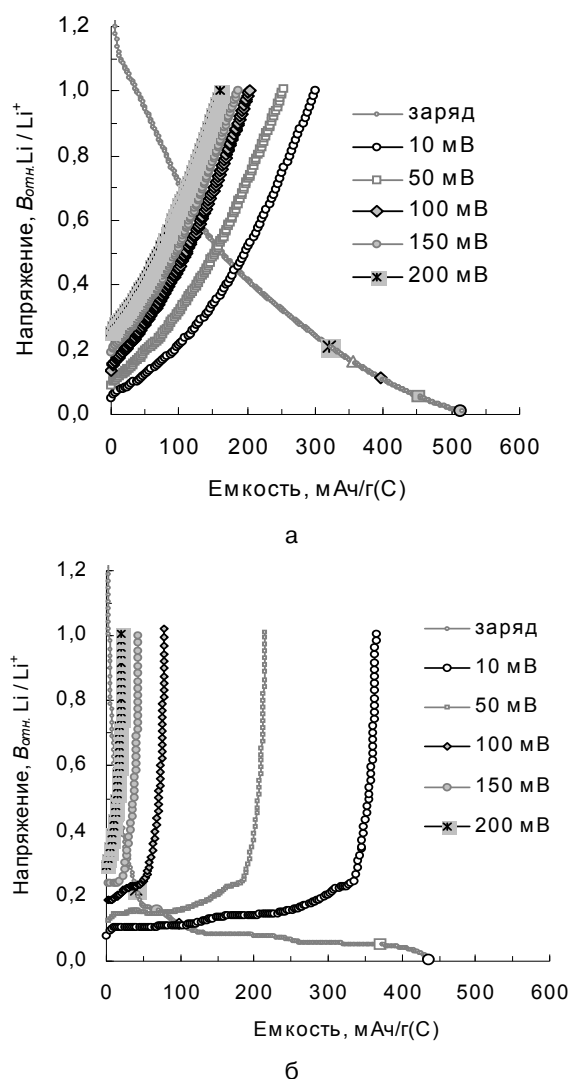
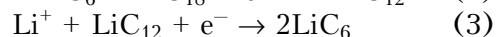
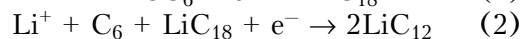
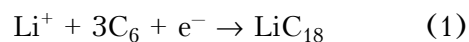


Рис. 1. Зарядные и разрядные кривые литий-углеродных полу-ячеек на 1 цикле. В легенде указан потенциал окончания заряда ячеек. На зарядных кривых соответствующими точками отмечены потенциалы окончания заряда. Активный материал углеродного электрода: а — нефтяной кокс; б — графит

Потенциал ячеек плавно уменьшается при заряде электродов на основе нефтяного кокса. Примерно при 500 мВ наблюдается слабо выраженный перегиб. Разрядные кривые электродов на основе НК подобны зарядным: происходит плавное увеличение потенциала с перегибом около 200 мВ.

Остановка заряда электродов на основе НК при достижении потенциалов 10–200 мВ отн. Li/Li^+ приводит к увеличению потенциала начала разряда электродов и уменьшению электрохимических емкостей. Следует отметить, что все потенциалы окончания заряда 10–200 мВ находятся в конце зарядной кривой электродов на основе НК. Форма зарядно-разрядных кривых электродов на основе НК не изменяется с изменением потенциала окончания заряда. Разрядная емкость электродов на основе НК линейно уменьшается с увеличением потенциала окончания заряда (рис. 2а).

Форма зарядной кривой электродов на основе графита классическая. В начале заряда графитовых электродов происходит восстановление примесей, содержащихся в электролитном растворе и сорбированных в электроде. Этому процессу соответствует резкое снижение напряжения на начальном участке зарядной кривой. Разрядная емкость этого участка составляет примерно 50 мАч/г(С). По достижению примерно 0.2В отн. Li/Li^+ наблюдается небольшая площадка, соответствующая восстановлению компонентов электролитной системы с формированием защитного слоя твердого электролита на поверхности графита. Длина площадки составляет примерно 30–40 мАч/г(С). При продолжении заряда графитового электрода на зарядной кривой наблюдаются три площадки примерно при 80, 50 и 10 мВ отн. Li/Li^+ , соответствующие электрохимической интеркаляции катионов лития в кристаллическую решетку графита (уравнения 1–3).



Изменение потенциала окончания заряда графитового электрода оказывает более сильное влияние как на форму зарядно-разрядных кривых, так и на величину емкостей, чем для электродов на основе нефтяного кокса (рис. 1б). Ограничение потенциала заряда в диапазоне потенциалов 10–200 мВ приводит к экспоненциальному уменьшению разрядной емкости графитовых электродов (рис. 2а). Это

можно объяснить следующим образом: наличие площадок (примерно при 10, 50 и 80 мВ) на зарядных кривых графитовых электродов приводит к тому, что ограничивающие заряд потенциалы 100, 150 и 200 мВ приходятся на начало зарядной кривой, а 50 и 10 мВ — ее конец (рис. 16).

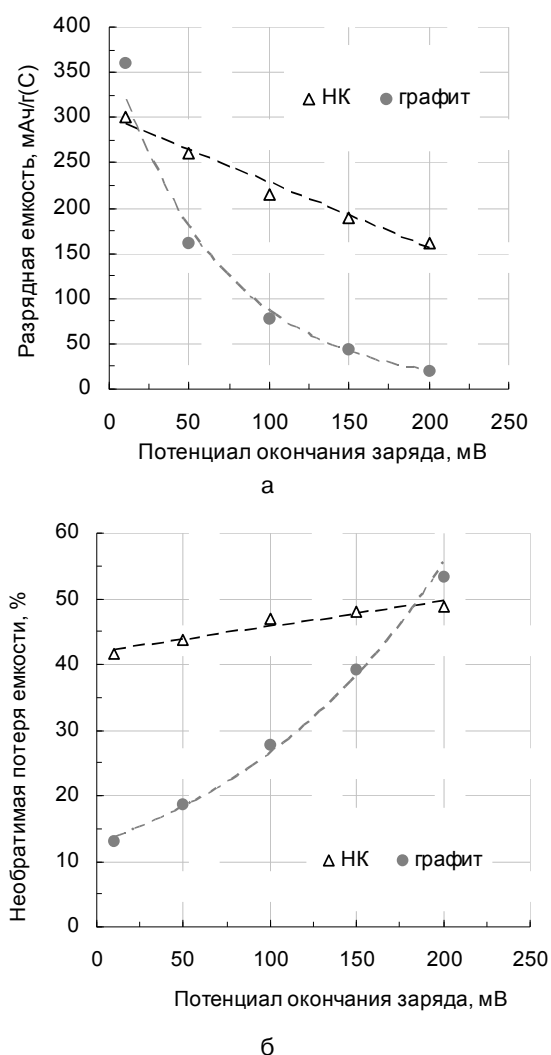


Рис. 2. Влияние величины напряжения окончания заряда литий-углеродных ячеек на величины разрядной емкости (а) и необратимой потери емкости (б) на 1-ом цикле. В легенде указан активный материал углеродного электрода

Известно, что на первом зарядно-разрядном цикле на начальных этапах заряда графитовых или коксовых электродов происходит восстановление компонентов электролитной системы и из продуктов восстановления формируется защитный барьерный слой твердого электролита (SEI), препятствующий со-интеркаляции молекул растворителя в углероды с катионами лития. На этот процесс необратимо затрачивается некоторое количество электричества, которое называется необратимой потерей емкости. Обычно ее выражают в процентах от зарядной емкости и рассчитывают как

отношение разницы зарядной и разрядной емкостей к зарядной емкости на 1 цикле.

Зависимость необратимой потери емкости от потенциала окончания заряда (рис. 2б) для электродов на основе нефтяного кокса увеличивается линейно с увеличением потенциала окончания заряда, а для графитовых электродов — экспоненциально. Это может быть объяснено следующим.

Формирование SEI происходит на начальных этапах заряда электродов. В условиях наших экспериментов (ограничение потенциала заряда до 200 мВ) формирование SEI завершается полностью и на этот процесс затрачивается примерно одинаковое количество электричества (необратимая емкость). Увеличение потенциала, ограничивающего заряд электродов, до 200 мВ уменьшает зарядную емкость. В величину зарядной электрохимической емкости входят необратимая емкость и емкость, соответствующая количеству катионов лития, которые обратимо интеркалируют в углероды. При разряде углеродных электродов происходит деинтеркаляция катионов лития, количество которых определяет разрядную емкость. Разрядная емкость графитовых электродов экспоненциально уменьшается с увеличением потенциала окончания заряда (рис. 2а).

Увеличение величины потенциала, ограничивающего заряд электродов на основе нефтяного кокса, с 10 до 200 мВ отн. Li/Li^+ приводит к линейному уменьшению разрядной емкости с 300 до 160 мАч/г(C) и увеличению необратимой потери емкости с 40 до 50 %. Для аналогичных графитовых электродов наблюдается экспоненциальное уменьшение разрядной емкости с 360 до 20 мАч/г(C) и экспоненциальное увеличение необратимой потери емкости с 13 до 53 %.

Исследования показали, что повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов путем предотвращения электрохимического выделения металлического лития возможно, используя нефтяной кокс в качестве активного материала отрицательного электрода и ограничивая потенциал окончания его заряда порядка 100 мВ отн. Li/Li^+ .

Таким образом, нефтяной кокс является перспективным сырьем для получения активных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов с повышенной безопасностью. Однако с целью снижения необратимой потери емкости и улучшения электрохимических характеристик углеродных материалов на основе нефтяного кокса необходимы углубленные исследования.

Литература

1. Reddy M.V., Mauger A., Julien C.M., Paolella, Zaghib K. Brief History of Early Lithium-Battery Development // *Materials*.— 2020.— V.13, №8.— Pp.1875-1884.
2. Broussely M., Biensan P., Simon B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries // *Electrochimica Acta*.— 1999.— V.45, №1-2.— Pp.3-22
3. Liu Y., Li W., Zhou X. An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites // *RSC Adv*.— 2019.— V.9.— Pp.11710-11730.
4. Moshtev R.V., Zlatilova P., Puresheva B., Manev V. Material balance of petroleum coke/ LiNiO₂ lithium-ion cells // *J. Power Sources*.— 1995.— T.56, №2.— Pp.137-144.
5. Чуриков А.В., Гридина Н.А., Чурикова Н.В., Солопова Т.А., Форостяный С.А., Левин Ф.Ю. Разработка углеродного материала для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*.— 2001.— Т.1, №3.— С.9-16.
6. Alcantara R., Lavela P., Ortiz G.F., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E., Jimenez-Mateos. Modification of Petroleum Coke for Lithium-Ion Batteries by Heat-Treatment with Iron Oxide // *J. Electrochem. Soc.*— 2004.—V.151, №12.— Pp.A2113-A2119.
7. Concheso A., Santamaria R., Menendez R., Jimenez-Mateos J. M., Alcantara R., Ortiz G. F., Lavela P., Tirado J. L. Effect of oxidation on the performance of low-temperature petroleum cokes as anodes in lithium ion batteries // *J Appl. Electrochem.*— 2009.— V.39.— Pp.899-906.

References

1. Reddy M.V., Mauger A., Julien C.M., Paolella, Zaghib K. [Brief History of Early Lithium-Battery Development]. *Materials*, 2020, vol.13, no.8, pp.1875-1884.
2. Broussely M., Biensan P., Simon B. [Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries]. *Electrochimica Acta*, 1999, vol.45, no.1-2, pp.3-22.
3. Liu Y., Li W., Zhou X. [An Overview of Stretchable Strain Sensors from Conductive Polymer Nanocomposites]. *RSC Adv.*, 2019, vol.9, pp.11710-11730.
4. Moshtev R.V., Zlatilova P., Puresheva B., Manev V. [Material balance of petroleum coke/ LiNiO₂ lithium-ion cells]. *J. Power Sources*, 1995, vol.56, no.2, pp.137-144.
5. Churikov A.V., Gridina N.A., Churikova N.V., Solopova T.A., Forostianyi S.A., Levin F.Yu. *Razrabotka uglerodnogo materiala dlya otritsatel'nogo elektroda litiy-ionnogo akkumulyatora* [Development of a carbon material for the negative electrode of a lithium-ion battery]. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical power engineering], 2001, vol.1, no.3, pp.9-16.
6. Alcantara R., Lavela P., Ortiz G.F., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E., Jimenez-Mateos. [Modification of Petroleum Coke for Lithium-Ion Batteries by Heat-Treatment with Iron Oxide]. *J. Electrochem Soc.*, 2004, vol.151, no.12, pp.A2113-A2119.
7. Concheso A., Santamaria R., Menendez R., Jimenez-Mateos J. M., Alcantara R., Ortiz G. F., Lavela P., Tirado J. L. [Effect of oxidation on the performance of low-temperature petroleum cokes as anodes in lithium ion batteries]. *J Appl. Electrochem.*, 2009, vol.39, pp.899-906.