

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ОКСИДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

© 2022 г. Т. Л. Кулова^а, А. М. Скундин^{а,*}, Е. В. Чиркова^{а,б}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

^б Национальный исследовательский университет “МЭИ”, 111250 Москва, Россия

*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 18.04.2022 г.

Методами гальваностатического циклирования и спектроскопии электрохимического импеданса исследованы причины снижения емкости при циклировании электродов на основе $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. С привлечением анализа зарядно-разрядных кривых в относительных координатах сделан вывод об образовании микротрещин при циклировании и заполнении их пассивной пленкой, как важном механизме деградации электродов.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, слоистый оксид переходных металлов, поляризация, деградация, циклирование

DOI: 10.31857/S0044453722110139

Как известно, основным недостатком литированного оксида кобальта LiCoO_2 (активного вещества положительных электродов в большинстве коммерческих литий-ионных аккумуляторов) состоит в структурной нестабильности, не позволяющей извлекать при заряде более половины лития, что ограничивает практическую удельную емкость значениями около 150 мАч/г, несмотря на то что теоретическая удельная емкость LiCoO_2 составляет 273 мАч/г. Для преодоления этого недостатка предлагалось заменить LiCoO_2 слоистыми оксидами переходных металлов, в частности соединениями общей формулы $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, из которых наибольшую популярность приобрело соединение $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) [1–3]. NCA структурно стабильно, что позволяет получать удельную емкость более 200 мАч/г, кроме того, характерный потенциал разряда электродов на основе NCA положительнее чем потенциал разряда электродов на основе LiCoO_2 , что способствует повышению удельной энергии аккумулятора в целом. Основным недостатком NCA как активного материала сводится к заметной деградации электродов (т.е. снижению разрядной емкости) при циклировании. Литературные данные по количественной оценке темпа деградации чрезвычайно противоречивы, что связано, вероятно, с сильным влиянием как технологии изготовления электродов, так и методики проведения циклирования на характер дегра-

дации электродов. Предпринимались многочисленные попытки уменьшить деградацию электродов на основе NCA за счет нанесения различных нанопокровов [4–10]. В то же время исследования механизма деградации электродов на основе NCA довольно редки [11, 12]. Известно, что деградация при циклировании может иметь разнообразные причины и механизмы [13, 14], важнейшими из которых являются рост пассивных пленок (SEI), трещины и иные разрушения в активном материале, а также потеря активного материала (loss of active material, LAM) за счет отслаивания, резкого роста омических сопротивлений между частицами и т.п. Следует подчеркнуть, что пассивные пленки на положительных электродах как правило, оказывают меньшее влияние на характеристики этих электродов по сравнению с пассивными пленками на отрицательных электродах.

Настоящая работа преследовала цель установить возможные причины деградации электродов на основе $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ при циклировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемым материалом был коммерческий NCA (Gelion LIB Co., Ltd., КНР). По данным производителя порошок NCA состоит из сферических агломератов с характерным размером 11 мкм. Агломераты в свою очередь состоят из субмикронных частиц. Площадь истинной удель-

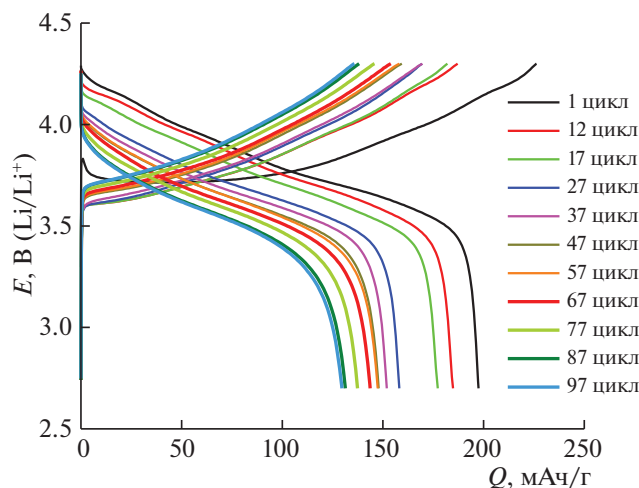


Рис. 1. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые для 1, 12, 17, 27, 37, 47, 57, 67, 77, 87 и 97-го циклов, полученные при плотности тока 20 мА/г.

ной поверхности порошка составляет $2.2 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность около $2.5 \text{ г}/\text{см}^3$.

Исследуемые электроды представляли из себя подложку-токоотвод из сетки из нержавеющей стали размером $1.5 \times 1.5 \text{ см}$, на которую наносили активную массу. Активная масса состояла из 85% NCA, 10% сажи (Timcal, Бельгия) в качестве электропроводящей добавки и 5% поливинилиденфторида (Aldrich), растворенного в N-метилпирролидоне, в качестве связующего. Количество NCA на электродах составляло $5\text{--}6 \text{ мг}/\text{см}^2$. После нанесения активной массы электроды прессовали усилием $1 \text{ т}/\text{см}^2$ и сушили под вакуумом при температуре 120°C в течение 8 ч.

Электрохимические измерения сводились к гальваностатическому циклированию и измерениям спектров электрохимического импеданса. Для измерений использовались герметичные трехэлектродные ячейки плоскопараллельной конструкции с литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе (производства ОАО “Спектроскопические системы”, Россия) с атмосферой аргона. Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 1 ppm.

В качестве электролита был использован 1 M LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат–диметоксизтан (7 : 3) (все компоненты электролита имели квалификацию “extra dry” и были приобретены в Aldrich). Содержание воды в электролите, измеренное методом титрования по К. Фишеру (Ti-Touch (Metrohm, Switzerland), не превышало 15 ppm. В качестве сепаратора использовали пленку из нетканого полипропилена толщиной 15 мкм (НПО “Уфим”, Россия).

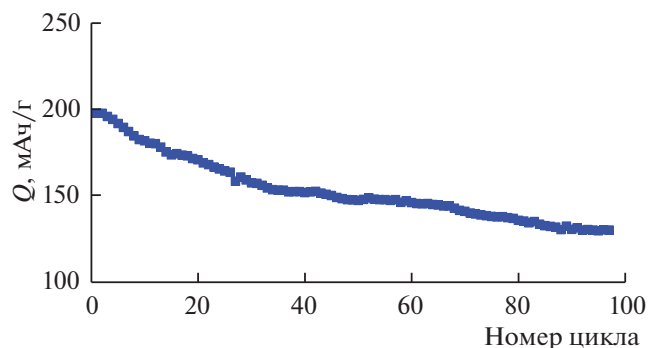


Рис. 2. Изменение разрядной емкости электрода на основе NCA по мере циклирования.

Для гальваностатического циклирования использовали автоматизированный зарядно-разрядный измерительно-вычислительный комплекс АЗРИВК-50 (ЗАО “Бустер”, Россия). Заряд и разряд проводили с одной и той же плотностью тока 20 мА/г, что приблизительно соответствовало режиму C/10. Спектры электрохимического импеданса регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Регистрацию спектров проводили после определенного числа гальваностатических циклов при потенциале около 3.2 В.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны гальваностатические зарядные (анодные) и разрядные (катодные) кривые для 1, 12, 17, 27, 37, 47, 57, 67, 77, 87 и 97-го циклов. Качественно эти кривые соответствуют доложенным в литературе (см., напр., [1, 4, 15, 16]). Анодная кривая первого цикла выбивается из общей картины, что в общем характерно для электродов литий-ионных аккумуляторов. На рис. 1 хорошо проявляется деградация, т.е. уменьшение емкости по мере циклирования, при этом и катодная и анодная емкости снижаются практически одинаково, так что кулоновская эффективность циклирования на протяжении, по крайней мере 100 циклов остается неизменной на уровне около 95%. Изменение емкости по мере циклирования показано на рис. 2. Как видно, зависимость емкости от номера цикла распадается на два практически линейных участка. Для первых 27 циклов темп деградации составил около $1.5 \text{ мАч}/\text{г.цикл}$, для циклов с № 27 по № 97 — около $0.4 \text{ мАч}/\text{г.цикл}$, т.е. почти вчетверо меньше.

Наиболее характерная особенность рис. 1 состоит в том, что деградация при циклировании выражается не только в уменьшении емкости, но и в увеличении поляризации по мере циклирования, причем рост поляризации катодного процесса (литирования NCA) заметно превышает

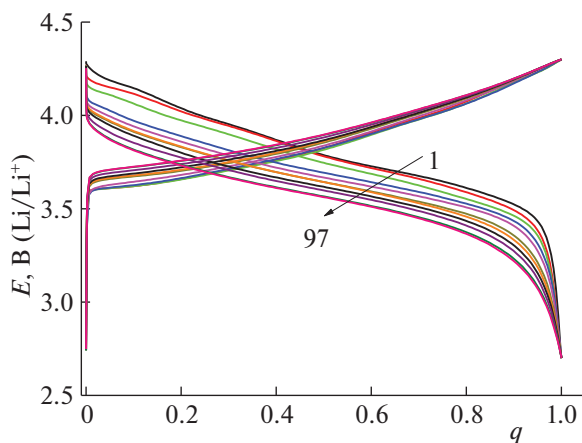


Рис. 3. Гальваностатические кривые рис. 1 в относительных координатах.

рост поляризации анодного процесса (делитирования). Этот факт не отмечался в литературе.

Более наглядно изменение формы гальваностатических кривых при циклировании проявляется при представлении этих кривых в относительных (нормализованных) координатах, когда по оси абсцисс откладывается не абсолютное значение емкости, а доля емкости от максимальной для каждого цикла. Такой прием был применен, в частности в работе [17]. Зарядные и разрядные кривые в относительных координатах приведены на рис. 3. (Анодная кривая для первого цикла здесь не показана).

Видно, что по мере циклирования катодная кривая смещается в сторону отрицательных потенциалов практически параллельно самой себе, без изменения формы. Этот факт может свидетельствовать в пользу предположения о том, что важной причиной деградации является потеря активного материала. В то же время, анодная кривая при этом несколько меняет свою форму: поляризация в самом начале делитирования нарастает по мере циклирования заметно быстрее, чем в конце заряда. Это свидетельствует о более сложной картине деградации, чем простая потеря активного материала.

Часто в качестве количественного критерия поляризации используют значение поляризации при заряде (или разряде) электрода на 50%. На рис. 4 показано, как изменяются катодный и анодный потенциалы в средней точке зарядных (разрядных) кривых по мере циклирования.

Сложный характер изменения анодных кривых при циклировании вынуждает, однако, характеризовать анодную поляризацию не по одной точке гальваностатических кривых. На рис. 5 показано изменение анодного потенциала для электродов, заряженных на 10% (то есть почти полностью литированных), на 50% и на 90% (почти

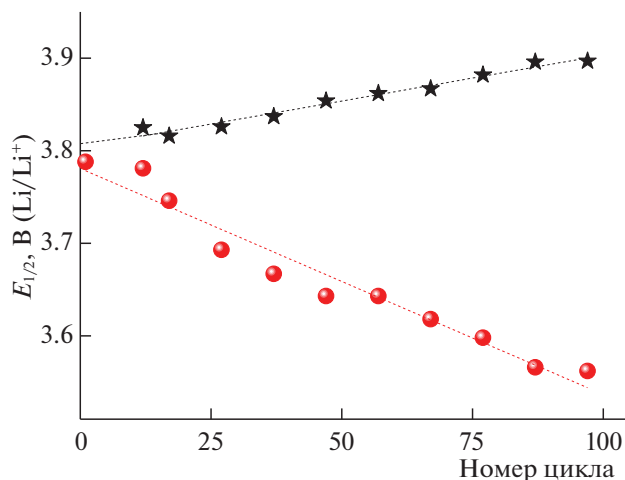


Рис. 4. Изменение потенциалов в средней точке зарядных и разрядных кривых при циклировании.

полностью делитированные электроды). Видно, что скорость нарастания поляризации литированных электродов впятеро превышает скорость нарастания поляризации почти делитированных электродов.

Анализируя разные механизмы деградации при циклировании, можно сделать вывод, что рост омических сопротивлений между частицами активного материала не может в данном случае играть заметной роли, поскольку омическое падение по абсолютной величине не зависит от направления тока, а поляризация в анодном и катодном процессах различаются заметно. Более реалистичным кажется предположение, что при циклировании во вторичных частицах NCA возникают микротрещины, доступные для электроли-

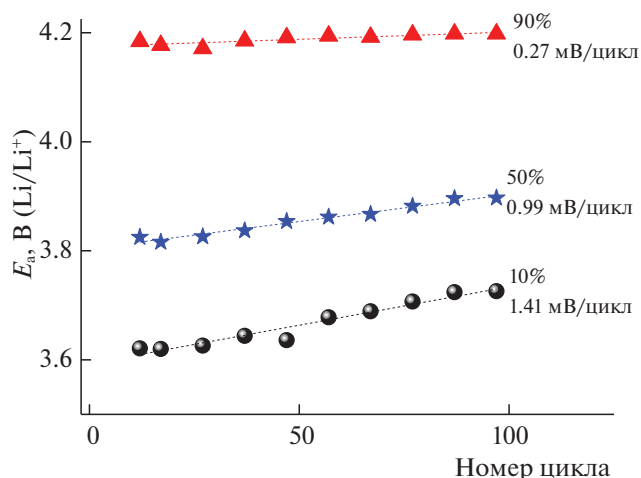


Рис. 5. Изменение при циклировании анодных потенциалов при заряде на 10, 50 и 90%. (Прямые проведены по методу наименьших квадратов).

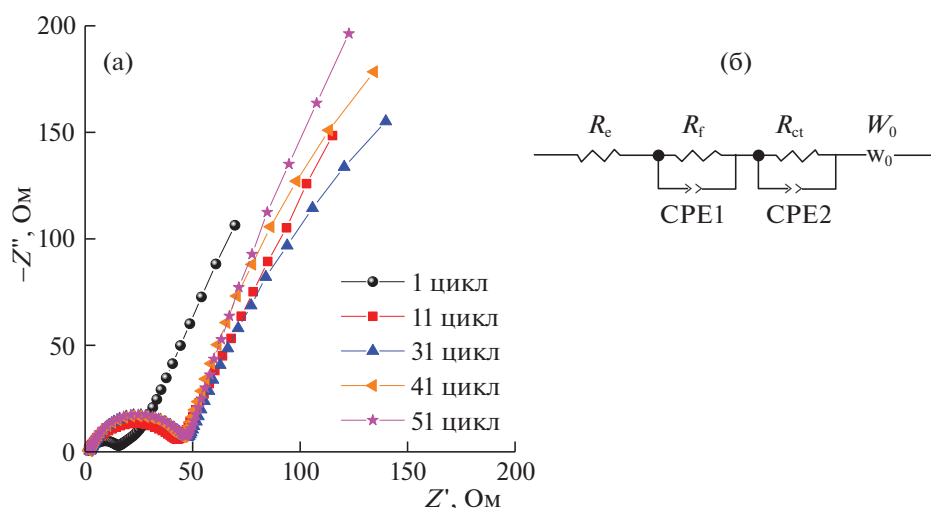


Рис. 6. Спектры импеданса электродов на основе NCA после 1, 11, 31, 41 и 51-го циклов (а), эквивалентная схема для моделирования спектров импеданса (б).

та. (Вероятность этого упоминается, в частности, в работе [11]). В конце заряда, т.е. при потенциалах положительнее 4.2 В возможно образование пассивных пленок, заполняющих эти трещины, и представляющих определенное сопротивление для последующего процесса разряда.

Спектры импеданса электродов на основе NCA и эквивалентная схема для моделирования спектров импеданса представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6а, спектры импеданса представляют собой полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс, переходящую в прямую линию в области низких частот. Спектры импеданса моделируются эквивалентной схемой, представленной на рис. 6б.

Эквивалентная схема включает сопротивление электролита (R_e), сопротивление пассивной пленки (R_f), элемент с постоянным сдвигом фаз (CPE2), относящийся к пассивной пленке на NCA, сопротивление переноса заряда (R_{ct}), эле-

мент с постоянным сдвигом фаз (CPE1), характеризующий емкость двойного электрического слоя, и элемент Варбурга (W_0), характеризующий твердофазную диффузию натрия.

Как видно из табл. 1, при циклировании происходит постепенное увеличение параметра R_e , характеризующего сопротивление электролита и сопротивления всех токоподводов. Сопротивление пассивной пленки (R_f) заметно уменьшается при переходе от 11-го к 31-му циклу и далее остается практически неизменным, что хорошо согласуется с данными рис. 2. Увеличение сопротивления переноса заряда наблюдается только в самом начале циклирования, а при дальнейшем циклировании этот параметр практически не меняется, что свидетельствует о малом вкладе этого фактора в механизм деградации. Элемент Варбурга (W_0) уменьшается в течение первых 50 циклов, что соответствует некоторому росту затруднения диффузии лития в твердой фазе.

Таблица 1. Параметры эквивалентной схемы, рассчитанные на геометрическую площадь поверхности электрода

Номер цикла	R_e , Ом см ²	R_f , Ом см ²	C_f , мкФ/см ²	R_{ct} , Ом см ²	C_{dl} , мкФ/см ²	W_0 , Ом/см ^{0.5}
0 циклов	0.25	14.0	2.62	12	28.4	4.93
11 цикл	0.30	10.24	4.1	73.91	3.9	3.72
31 цикл	0.32	1.66	3.39	87.68	6.8	3.43
41 цикл	0.43	1.42	4.68	85.80	7.7	1.84
51 цикл	0.52	1.76	3.35	87.76	7.6	1.53
57 цикл	0.67	1.52	3.29	87.98	6.1	1.23
67 цикл	0.55	1.92	2.60	76.38	6.4	1.34
77 цикл	0.54	1.82	3.00	82.30	6.5	1.39
87 цикл	0.63	1.64	3.01	90.42	6.6	1.37

Таким образом, исследованы причины деградации положительных электродов (катодов) на основе слоистого оксида переходных металлов $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Установлено, что скорость снижения емкости при циклировании резко падает после первых тридцати циклов. С использованием методов хронопотенциометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и метода построения зарядно-разрядных кривых в относительных координатах установлено, что сопротивление пассивной пленки, сформированной на электроде, постепенно уменьшается при циклировании, при практически неизменной емкости пассивной пленки, что коррелирует со снижением темпа деградации. Это может свидетельствовать об увеличении истинной площади поверхности катодного материала из-за образования в нем микротрещин при циклировании. Сопротивление переноса заряда в течение 30–40 циклов возрастает в 7 раз и затем остается практически неизменным. Такой характер увеличения сопротивления переноса заряда свидетельствует об общем увеличении сопротивления электрода из-за его дополнительной пассивации и малом вкладе этого фактора в общий механизм деградации. Импеданс Варбурга имеет тенденцию к некоторому уменьшению при циклировании, но с учетом увеличения площади истинной поверхности при циклировании эффективный коэффициент диффузии лития в твердой фазе на различных циклах останется неизменным.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-79-10312.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Majumder S.B., Nieto S., Katiyar R.S.* // *J. Power Sources*, 2006. V. 154. P. 262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.186>
2. *Zhu X.J., Liu H.X., Gan X.Y. et al.* // *J. Electroceram.* 2006. V. 17. P. 645. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-6705-6>
3. *Purwanto A., Yudha C.S., Ubaidillah U. et al.* // *Mater. Res. Express*. 2018. V. 5. Article # 122001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae167>
4. *Xia S., Li F., Chen F., Guo H.* // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 731. P. 428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.047>
5. *Li Y., Yu H., Hu Y. et al.* // *J. Energy Chem.* 2018. V. 27. P. 559. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.004>
6. *Tian L., Liang K., Wen X. et al.* // *Ibid.* 2018. V. 812. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.045>
7. *Song C., Wang W., Peng H. et al.* // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. P. 378. <https://doi.org/10.3390/app8030378>
8. *Liu B.-S., Sui X.-L., Zhang S.-H. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 739. P. 961. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.340>
9. *Yoon S.* // *Bull. Mater. Sci.* 2018. V. 41. P. 143. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1671-6>
10. *Kim H.-B., Park B.-C., Myung S.-T. et al.* // *J. Power Sources*. 2008. V. 179. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.109>
11. *Li J., Harlow J., Stakheiko N. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. P. A2682. <https://doi.org/10.1149/2.049181jes>
12. *Xia Y., Zheng J., Wang C., Gua M.* // *Nano Energy*. 2018. V. 49. P. 434. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.062>
13. *Reniers J.M., Mulder G., Howey D.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. P. A3189–A3200. <https://doi.org/10.1149/2.0281914jes>
14. *Sulzer V., Mohtat P., Pannala S. et al.* // *Ibid.* 2021. V. 168. Article # 120531. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac3e48>
15. *Lyu H., Li Y., Jafta C.J. et al.* // *J. Power Sources*. 2019. V. 412. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.083>
16. *Liang M., Sun Y., Song D. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 300. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.125>
17. *Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Тусеева Е.К., Чиркова Е.В.* // *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 994.