

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:546.34:544.65:541.138

### СИНТЕЗ И ТЕСТИРОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ВОЗДУШНОГО АККУМУЛЯТОРА

© 2021 г. С. В. Долгополов<sup>1</sup>, \*, О. В. Корчагин<sup>1</sup>, О. В. Трипачев<sup>1</sup>,  
В. А. Богдановская<sup>1</sup>, В. Н. Андреев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,  
пр-т Ленина, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: svd888@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2020 г.

После доработки 15.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Проведена оптимизация методики синтеза слоя карбоната лития на поверхности литиевого электрода. В результате был получен ряд образцов без добавок и с добавкой поливинилиденфторида. Тестирование на воздухе показало, что образец со слоем карбоната лития с добавкой поливинилиденфторида показывает лучшие результаты продолжительности работы на воздухе, чем образцы из чистого лития и лития, покрытого слоем карбоната лития. Описаны возможные причины данного явления.

**Ключевые слова:** литий-воздушный аккумулятор, литиевый анод, защитный слой, карбонат лития, поливинилиденфторид

**DOI:** 10.31857/S0044185621060061

#### ВВЕДЕНИЕ

Разработке новых материалов для литий-воздушных аккумуляторов [1–4] уделяется значительное внимание. В том числе ряду направлений, таких как создание бифункциональных катализаторов для положительного электрода и эффективных условий для их функционирования. Особое внимание уделяется развитию подходов для повышения стабильности литиевого анода. Использование кислорода воздуха вместо чистого кислорода в литий-воздушном аккумуляторе (ЛВА) является одним из условий его практической реализации [5–9]. Основной проблемой, затрудняющей создание ЛВА, использующего кислород из окружающего воздуха (так называемый свободно дышащий электрод), является активное взаимодействие литиевого анода с компонентами воздуха, что приводит к быстрому выходу системы из строя. Для решения данной проблемы предлагается нанесение защитного слоя на поверхность лития. Он должен обеспечивать защиту литиевого анода, в первую очередь, от паров воды (H<sub>2</sub>O) и других примесей в воздухе, обладать высокой проводимостью по ионам лития, при малой толщине и низком сопротивлении. По литературным данным [10–13] в качестве защитного слоя часто применяют соли лития: карбонат лития (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) или фторид лития (LiF). При этом остаются нерешенными вопросы мето-

дики нанесения данных материалов на поверхность электрода.

Целью данной работы является оптимизация методики синтеза слоя из карбоната лития на поверхности литиевого электрода, синтез защитной пленки на поверхности анода и оценка ее характеристик. В задачи входило тестирование полученных образцов в ЛВА со свободно дышащим катодом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все работы по сбору ячейки и синтезу защитной пленки проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Нанесение слоя карбоната лития на литиевый электрод проводили в ячейке Swagelok [1], через которую пропускали углекислый газ (CO<sub>2</sub>). Для увеличения растворимости углекислого газа в электролите [10] в него вводили ионную жидкость – 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил) имида, в количестве 25% от общего объема. Электролит представлял собой 1 М раствор LiClO<sub>4</sub> в смеси диметилсульфоксида (ДМСО) и тетраглима (ТГМ) (в соотношении 1 : 1 по объему). Сепаратором служили два слоя: фильтровальная бумага и коммерческий материал Celgard 2500. Введение ТГМ позволило улучшить смачиваемость сепаратора

Celgard 2500, который практически не впитывает электролит на основе чистого ДМСО.

В качестве катода использовали газодиффузионный слой (ГДС) с нанесенной активной массой. В ее состав входили сульфид молибдена (IV) ( $\text{MoS}_2$ ) и сажа ХС-72 в количестве 15% (по массе) для повышения электропроводности, поливинилиденфторид (ПВДФ) использовали в роли связующего вещества. Масса смеси на положительном электроде составляла  $600 \text{ мкг/см}^2$ . Плотность тока при синтезе пленки составляла  $210 \text{ мА/г}$  ( $\text{MoS}_2$  + сажа). Время 1 цикла – 2 ч при диапазоне потенциалов от 2.0 до 4.8 В. Количество циклов изменяли по мере необходимости.

При синтезе защитной пленки была частично использована методика, описанная в работе [10]. На основании предварительных экспериментов, в эту методику был внесен ряд модификаций, одна из которых включала использование композитного сепаратора, состоящего из фильтровальной бумаги (со стороны положительного электрода) и материала Celgard 2500 (со стороны отрицательного электрода). Данная модификация позволила предотвратить срастание защитного слоя с сепаратором. При этом гидрофобные свойства материала Celgard могут обеспечить дополнительную защиту лития от влаги при функционировании системы на воздухе.

Для выяснения возможности улучшения защитных свойств пленки на поверхности анода был получен ряд образцов с добавлением перед синтезом в состав электролита 5% раствора ПВДФ в ДМСО. В ряде статей [13–16] было показано, что в его присутствии на поверхности лития образуется полимерный слой, снижающий образование дендритов в процессе работы литиевого аккумулятора. Массовую долю ПВДФ рассчитывали, как процент от массы перхлората лития ( $\text{LiClO}_4$ ), растворенного в объеме электролита.

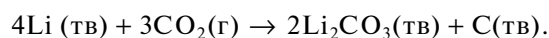
Тестирование анодов проводили в ячейке Swagelok [1] при плотности тока равной  $500 \text{ мА/г}$  ( $\text{MoS}_2$  + сажа). Составы сепаратора, электролита и катодного материала, а также параметры работы системы: диапазон потенциалов циклирования и продолжительность цикла – были аналогичны тем, что приведены для этапа синтеза защитной пленки. Тестирование образцов проводили до достижения системой порога в 2 В на стадии разряда или пока емкость системы не начнет снижаться. В работе использовали аноды из чистого лития, лития со слоем из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , лития со слоем  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  + ПВДФ. Для каждого варианта литиевого электрода было протестировано минимум по 3 образца.

Параллельно с тестированием систем проводили исследования влияния атмосферного воздуха на внешний вид литиевого электрода с защитным слоем. Для этого образцы выносили на воздух и фотографировали через 5 мин, 1, 2 и 24 ч. Были

получены снимки для анодов из чистого лития, лития после синтеза слоя карбоната лития на поверхности и лития после синтеза карбоната лития с добавкой ПВДФ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым из вопросов, которые необходимо решить, являлся выбор количества циклов для синтеза защитной пленки. Для отработки модифицированной методики исследования проводили в атмосфере чистого кислорода. Процесс синтеза включает послойное нанесение слоя  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на поверхность образца. Во время этапа заряда карбонат лития образуется на литиевом электроде, во время этапа разряда – он растворяется, оставляя на поверхности атомарный углерод, как побочный продукт реакции синтеза. Согласно данным работы [10], процесс растворения слоя на стадии разряда имеет выход менее 100%, что и будет давать послойный рост  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на поверхности образца. При этом последним шагом синтеза должен быть этап заряда системы для наработки слоя карбоната лития.

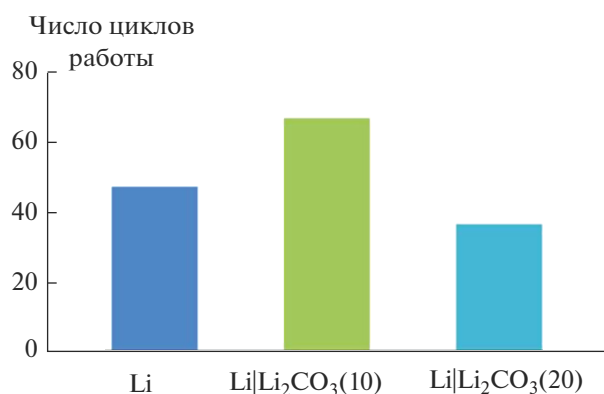


Авторы работы [10] показали, что с увеличением количества циклов происходит существенное увеличение площади под годографом импеданса, что указывало на рост сопротивления образующейся пленки. В качестве оптимального варианта ими было выбрано десять циклов.

В данной работе было проведено тестирование анодов в атмосфере чистого кислорода (7 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ) после десяти и двадцати циклов синтеза. На основании полученных результатов (рис. 1) был выбран вариант синтеза с 10 циклами, ячейка с которым проработала на 40% дольше, чем с образцом из чистого лития.

В табл. 1 представлены данные, показывающие количество циклов работы при использовании анода без и с нанесенной защитной пленкой в атмосфере воздуха. По результатам циклирования ЛВА с различными отрицательными электродами, система с чистым литием в качестве анода работает в среднем 45.3 цикла (табл. 1). Нанесение на поверхность анода слоя на основе карбоната лития приводит к снижению времени работы почти на 44%. Анод, полученный при синтезе защитной пленки с добавлением ПВДФ, показал повышение вдвое циклируемости по сравнению с данными для чистого лития.

Положительное влияние добавки ПВДФ на продолжительность работы системы на воздухе может быть связано с рядом процессов, протекающих при синтезе слоя карбоната на поверхности литиевого анода. В процессе контакта с поверхностью лития поливинилиденфторида, в полимере

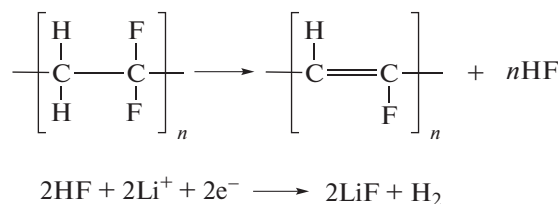


**Рис. 1.** Результат тестирования литиевых анодов в атмосфере чистого кислорода (7 ppm H<sub>2</sub>O). Приведены результаты для образцов со слоем карбоната лития после 10 и 20 циклов синтеза и для чистого лития. Плотность тока при циклировании была равна 210 мА/г (MoS<sub>2</sub> + сажа).

может происходить изменение изомерии молекулы из  $\alpha$ -ПВДФ, для которого характерно неупорядоченное расположение атомов водорода и фтора относительно цепи, в  $\beta$ -ПВДФ, с расположением атомов фтора с одной стороны цепи (обращенной к литию) и атомов водорода с другой [14, 17]. В этом случае электростатическое взаимодействие фтора и лития будет увеличивать прочность нанесенного слоя.

В процессе циклирования возможно также протекание побочных реакций, связанных с частичным разложением органических молекул как электролита, так и добавки ПВДФ. Авторы работы [12] показали, что в процессе циклирования ЛКИ, содержащего в растворе 1 M LiF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> в ТГМ добавку фторэтиленкарбоната, происходит образование на аноде устойчивого полимерного слоя с ионами лития, при этом включение фторида лития (LiF) в нанесенный слой обеспечивает его проводимость.

Аналогично работе [12] в процессе синтеза может происходить частичное разложение молекул ПВДФ (рис. 2). Тогда от полимера отделяются частицы H<sup>+</sup> и F<sup>-</sup>, с последующим образованием молекулы HF, которая в дальнейшем взаимодействует с литием с образованием LiF. В результате



**Рис. 2.** Возможные реакции с участием ПВДФ, протекающие на литиевом аноде в процессе синтеза слоя Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

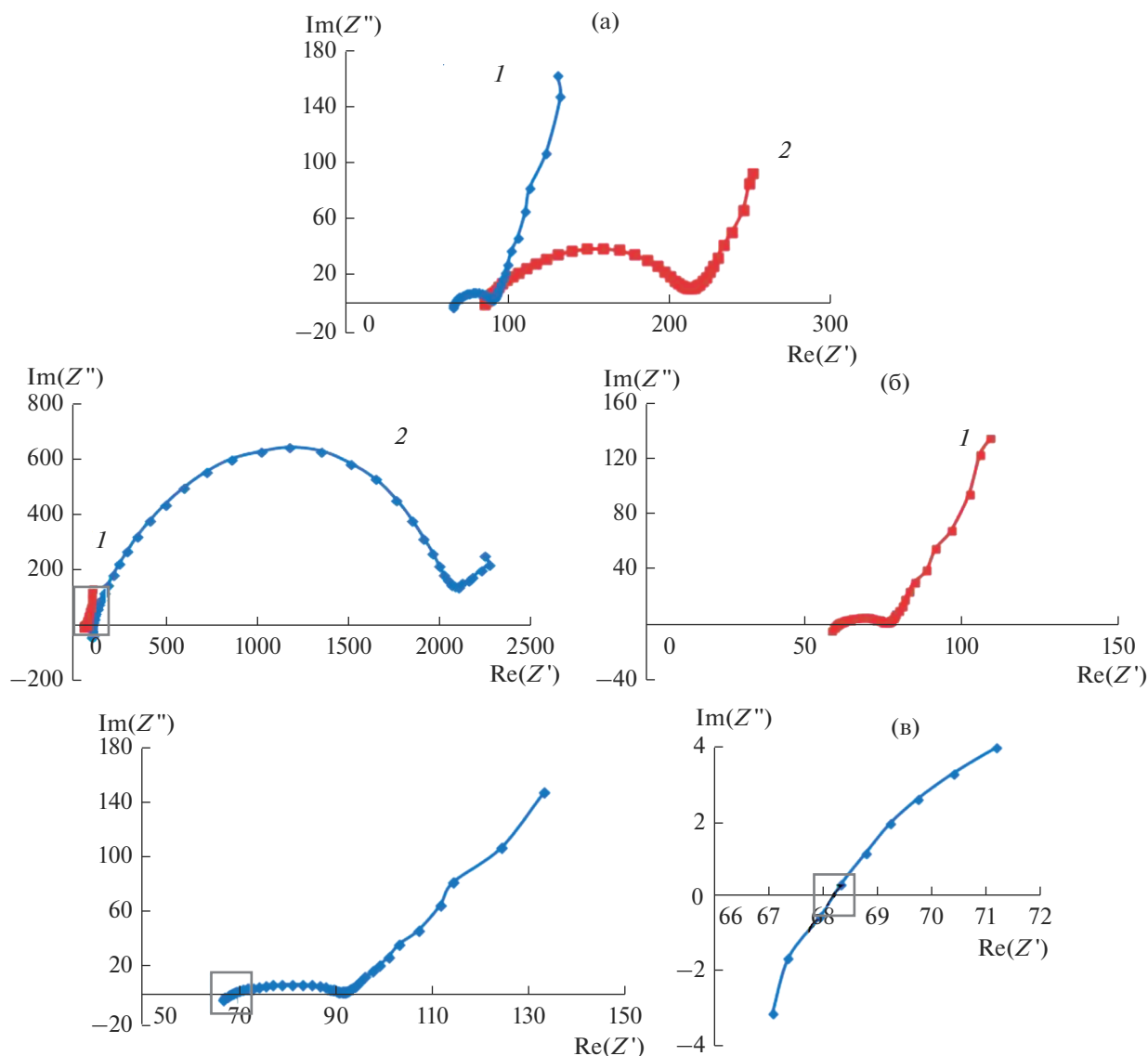
поверхность лития может покрываться защитным слоем сложной структуры, состоящим из карбоната лития, фторида лития и полимерной пленки. При этом соли лития, включенные в полимер, будут работать как пути для транспорта ионов лития между электродом и электролитом.

Измерение импеданса проводили на приборе Solartron SI 1287. В качестве показателя образования слоя на поверхности лития рассматривали изменения в годографах импеданса, измеренных до и после синтеза. Из рис. 3а видно, что после работы системы в течение десяти циклов в атмосфере углекислого газа, наблюдается незначительное изменение формы годографа. В то время как в случае синтеза с добавлением к электролиту раствора ПВДФ (рис. 3б) наблюдается существенное изменение годографа импеданса как относительно чистого лития, так и предыдущего образца. Это говорит об осаждении слоя полимера, обеспечивающего увеличение времени циклирования при одновременном незначительном увеличении сопротивления по сравнению с пленкой, полученной без ПВДФ.

Омическое сопротивление системы ( $R_{\text{вч}}$ ) определяли как координату точки пересечения высокочастотного участка годографа импеданса с осью действительных чисел ( $\text{Re}(Z')$ ) (рис. 3в). Как видно (табл. 1), в результате синтеза наблюдается рост сопротивления системы в ~1.6–1.7 раза независимо от присутствия добавки ПВДФ в электролите. Из этого можно сделать вывод, что полимерный слой ПВДФ является проводящим, так же как и слой Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, и не оказывает заметного влияния на сопротивление системы в режиме циклирования.

**Таблица 1.** Сравнение продолжительности работы систем ЛВЭ с разными анодами. В качестве катода использовали ГДС со смесью MoS<sub>2</sub> и сажи. Плотность тока была равна 500 мА/г (MoS<sub>2</sub> + сажа). Значение количества циклов соответствует средней величине, определенной на основании минимум 3-х экспериментов

Тип анода	Число циклов на воздухе	$R_{\text{вч}}$ , Ом
Li чистый	45.3 ± 4.7	56.4 ± 3.2
Li Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25.3 ± 5.3	89.2 ± 1.7
Li Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 5% ПВДФ	86.0 ± 2.3	97.5 ± 7.2



**Рис. 3.** Результаты измерения импеданса системы до проведения синтеза защитного слоя в атмосфере углекислого газа (1) и после синтеза защитного слоя (2) в отсутствие ПВДФ (а) и с добавлением 5% раствора ПВДФ (б). Отдельно на рисунке (в) показан годограф до синтеза слоя на электроде. На рисунке (г) приведен годограф для системы с чистым литием и обозначена точка в высокоомной области, характеризующая сопротивление системы.

Параллельно с испытаниями ЛВА проводили исследования влияния атмосферного воздуха на внешний вид литиевого электрода с защитным слоем. В качестве образцов выступали кусочек чистого лития и аноды из лития после синтеза слоя  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на поверхности и лития после синтеза  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с добавкой ПВДФ.

При разборе ячейки после синтеза было отмечено (табл. 2), изменение цвета поверхности литиевого электрода. Собственно литий покрывается оксидом черного цвета и через 24 ч становится серым. Для образцов с защитной пленкой цвет изменялся от серебристо-белого до различных оттенков серого. При этом металлический блеск

исчезал, и цвет становился темносерым в зависимости от количества циклов синтеза.

Как видно (табл. 2), поверхности обоих образцов с нанесенным защитным слоем быстро становятся белыми. Вполне вероятно, это связано с присутствием электролита на поверхности электрода, т.к. он был выставлен на воздух сразу после извлечения из ячейки и не подвергался сушке. После получения пребывания на воздухе образец с добавлением ПВДФ незначительно изменился под действием компонентов воздуха, в отличие от образца без ПВДФ. Следовательно, многокомпонентная защитная пленка, включающая ПВДФ, и модифицирующая поверхность более устойчива к

**Таблица 2.** Изменение внешнего вида при пребывании на воздухе незащищенного лития, лития с защитным покрытием на основе карбоната лития и на основе карбоната лития и ПВДФ

	Li	Li Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + ПВДФ
Начало			
30 мин			
1 ч			
24 ч			

влиянию примесей из воздуха, что согласуется с результатами циклирования данных образцов на воздухе (табл. 1).

### ВЫВОДЫ

Предложена модифицированная методика синтеза защитного слоя карбоната лития на по-

верхности литиевого электрода. В качестве сепаратора использована комбинация материала Celgard и фильтровальной бумаги. В состав электролита введен ТГМ для улучшения смачивания комбинированного сепаратора. На примере ПВДФ показана возможность использования специальных добавок в электролит для повышения характеристик защитного слоя.

Модифицированные литиевые электроды были протестированы в ячейке ЛВА. Показана хорошая воспроизводимость результатов циклирования и, соответственно, характеристик синтезированного защитного покрытия. Введение ПВДФ в электролит на этапе синтеза оказывает незначительное влияние на омическое сопротивление системы и приводит к увеличению продолжительности работы ЛВА почти в 2 раза. Можно предположить, что полученный положительный эффект обусловлен образованием на литиевом электроде полимерного защитного слоя с включениями фторида и карбоната лития.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корчагин О.В., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В., Богдановская В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 345.
2. Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Tripachev O.V., Emets V.V. // Electrochemistry Communications. 2018. V. 90. P. 43.
3. Корчагин О.В., Богдановская В.А., Трипачев О.В. и др. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 644.
4. Богдановская В.А., Корчагин О.В., Тарасевич М.Р. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 232.
5. Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Корчагин О.В., Трипачев О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53 № 1. С. 3.
6. Zhang X. Metal–Air Batteries: Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2018. P. 1–61.
7. Sun Y. // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 801.
8. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I. et al. // Solid State Ionics. 2011. V. 184. P. 62.
9. Farooqui U.R., Ahmad A.L., Hamid N.A. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 77. P. 1114.
10. Asadi M., Sayahpour B., Abbasi P. et al. // Nature. 2018. V. 555. P. 502.
11. Qiao Y., Yi J., Wu S. et al. // Joule. 2017. V. 1. P. 1.
12. Liu Q., Xu J., Yuan S. et al. // Advanced materials. 2015. V. 27. P. 5241.
13. Chung K., Lee J., Kim E. et al. // Microchemical Journal. V. 75. 2003. P. 71.
14. Luo J., Fang C., Wu N. // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. P. 1.
15. Lee Y., Choi N., Park J., Park J. // J. Power Sources. 2003. P. 964.
16. Jang I., Ida S., Ishihara T. // J. The Electrochemical Society. 2014. V. 161. № 5. P. A821.
17. Martins P., Lopes A., Lanceros-Mendez S. // Progress in Polymer Science. 2014. V. 39. P. 683.