

УДК 544.65+621.355.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

О. Ю. Григорьева¹, Т. Л. Кулова², А. М. Скундин² ✉

¹Национальный исследовательский университет МЭИ
111250, Москва, Красноказарменная ул., 14

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп., 31, к. 4

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.16 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследована электрохимическая стабильность алюминиевого электрода в 0.5 М растворах NaPF₆ в смесях этиленкарбонат – диметилкарбонат – пропиленкарбонат и этиленкарбонат – диметилкарбонат – диэтилкарбонат. Сделан вывод о реальности использования алюминия в качестве токоотвода положительного и отрицательного электродов в натрий-ионных аккумуляторах.

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, алюминий, электрохимическая стабильность.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-1-30-33

STUDY OF ALUMINUM ELECTROCHEMICAL STABILITY IN ELECTROLYTES OF SODIUM-ION BATTERIES

O. Yu. Grigorieva¹, T. L. Kulova², A. M. Skundin² ✉

¹National Research University MPEI
14, Krasnokazarmennaya str., Moscow, 111250, Russia

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS
31, Leninskii prospect, Moscow, 119071, Russia

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Received 19.02.16

Electrochemical stability of aluminum in 0.5 M NaPF₆ solutions in mixtures of ethylene carbonate – dimethylcarbonate – propylene carbonate and ethylene carbonate – dimethylcarbonate – diethylcarbonate has been studied with cycling voltammetry. The reality of aluminum using as current-collector in negative electrode of sodium-ion batteries is declared.

Key words: sodium-ion battery, aluminum, electrochemical stability.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-1-30-33

ВВЕДЕНИЕ

Натрий-ионные аккумуляторы вызывают в последнее время повышенный интерес как наиболее реальная альтернатива литий-ионным аккумуляторам [1, 2]. Подавляющее большинство исследований в области натрий-ионных аккумуляторов касается функциональных электродных материалов, способных к обратимому внедрению ионов натрия, гораздо меньше внимания уделяется проблемам рационального выбора электролита, несмотря на всю важность этого аспекта проблемы. Проблема выбора электролита тесно связана с проблемой выбора материала токоотводов для положительного и отрицательного электродов. В литий-ионных аккумуляторах традиционно используются медная фольга как токоотвод отрицательного электрода и алюми-

ниевая фольга как токоотвод положительного электрода [3]. Применение меди в качестве подложки отрицательного электрода рассматривается как вынужденная мера, поскольку медь – один из немногих металлов, в которые литий не внедряется при катодной поляризации. В этом отношении натрий-ионные аккумуляторы имеют определённые преимущества, так как в них, вероятно, можно использовать алюминиевые токоотводы отрицательного электрода, учитывая, что натрий не образует твёрдых растворов с алюминием [4]. Вопрос об электрохимической стабильности алюминия в типичных электролитах натрий-ионных аккумуляторов ещё далёк от окончательного разрешения.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии исследована электрохимическая стабильность различных электролитов на основе

смесей карбонатных растворителей, содержащих NaPF_6 , на алюминиевой фольге. Для сравнения проводились аналогичные измерения с растворами LiPF_6 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическую стабильность электролитов изучали на электродах из алюминиевой фольги (ОК «Русал», Россия) толщиной 50 мкм. Перед каждым экспериментом поверхность электродов промывали этиловым спиртом и высушивали в атмосфере аргона.

Эксперименты проводили в стеклянной трёх-электродной ячейке, в которой рабочим электродом был образец Al фольги, вспомогательным электродом и электродом сравнения были пластины из металлического натрия или лития, накатанного на токопровод из нержавеющей стали. Расстояние между электродами составляло около 5 мм (использование сепаратора не требовалось). Изготовление электродов из лития или натрия, приготовление электролитов, сборку и заливку ячеек проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона (ООО «Спектроскопические системы», Россия). Содержание воды в электролитах, которое не превышало 30 ppm контролировали, используя кулонометрический титратор 684 KF-Coulometer.

В экспериментах использовали соли NaPF_6 и LiPF_6 (чистоты battery grade) и безводный пропиленкарбонат (ПК, anhydrous, 99.7%) производства Sigma-Aldrich (США), остальные растворители – этиленкарбонат (ЭК), диметилкарбонат (ДМК) и диэтилкарбонат (ДЭК) – были получены от компании Novolyte (США).

Исследуемые электролиты: 1) 0.5 М NaPF_6 в смеси ЭК/ДМК/ПК; 2) 0.5 М NaPF_6 в смеси ЭК/ДМК/ДЭК; 3) 1 М LiPF_6 в смеси ЭК/ДМК/ДЭК; 4) 1 М LiPF_6 в смеси ЭК/ДМК/ДЭК; 5) 1 М LiPF_6 в смеси ЭК/ДМК. Все электролиты содержали растворители в эквивалентном соотношении. Концентрация натриевых солей определялась их малой растворимостью (невозможностью приготовить 1 М растворы)

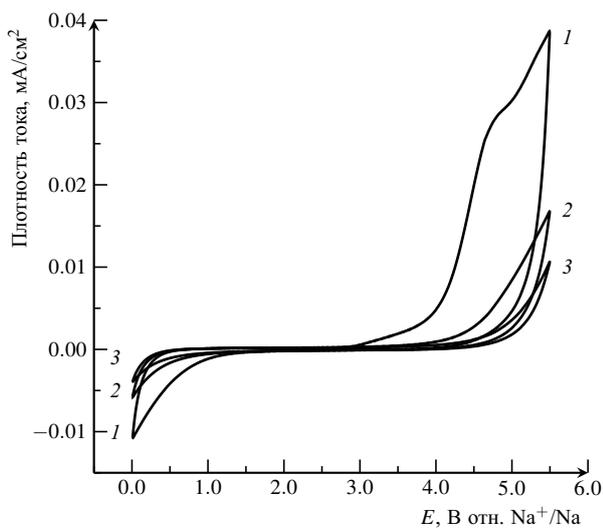
Пределы электрохимической устойчивости электролита изучали методом циклической вольтамперометрии в области потенциалов от 10 мВ до 5.5 В относительно натриевого или литиевого электродов сравнения со скоростью развёртки 20 мВ/с на многоканальном потенциостате P-20X (ООО «Элинс», Россия). Развёртка потенциала начиналась от значения стационарного потенциала и после достижения 5.5 В направление развёртки менялось на обратное.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

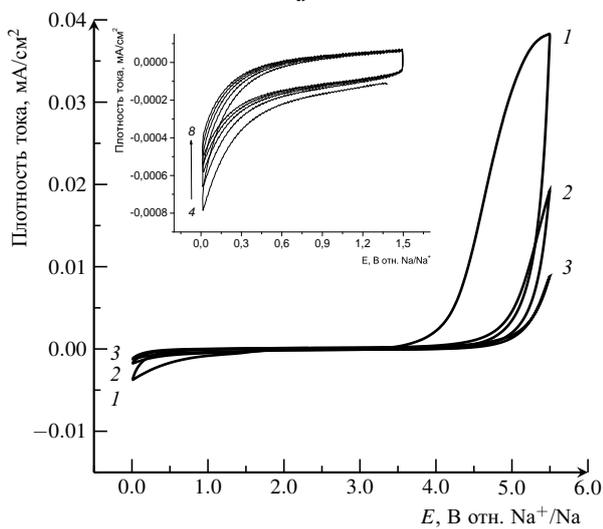
На рис. 1 (а, б) показаны циклические вольтамперограммы для алюминиевого электрода, полученные в 0.5 М NaPF_6 в смеси ЭК/ДМК/ПК и 0.5 М NaPF_6 в смеси ЭК/ДМК/ДЭК соответственно. При первой анодной поляризации в электролите, содержащем ПК, наблюдается широкий пик тока в области потенциалов от 4 до 5.5 В, относящийся, скорее всего, к окислению компонентов электролита. При дальнейшем циклировании интенсивность анодного пика снижается, и материал Al-электрода остаётся инертным по отношению к электролиту в области потенциалов от 0.2 до 4.8 В. Можно предполагать, таким образом, что при первой анодной поляризации в таком растворе на поверхности алюминия образуется надёжная пассивная плёнка, обладающая достаточной электронной проводимостью. В случае электролита, содержащего ДЭК вместо ПК (см. рис. 1, а), вид вольтамперных зависимостей принципиально не отличается, но область рабочих потенциалов увеличивается до 5.2 В. Следует учитывать, что равновесный потенциал системы Na^+/Na примерно на 0,3 В более положителен, чем равновесный потенциал системы Li^+/Li , так что стабильность алюминия в 0.5 М NaPF_6 в смеси ЭК/ДМК/ДЭК можно считать вполне удовлетворительной. Характерно, что в обоих электролитах не наблюдается никаких катодных пиков, связанных с внедрением натрия в материал электрода. В области потенциалов отрицательнее 1 В в электролите, содержащем ПК, на первом катодном ходе протекает ток, обусловленный, вероятнее всего, восстановлением компонентов электролита. При этом образуется некоторый пассивный слой (solid electrolyte interphase – SEI), что приводит к снижению этих токов на последующих циклах. Сопоставление рис. 1, а, б показывает, что основным компонентом электролита, претерпевающим восстановление при потенциалах в области от 0 до 1 В, является именно ПК.

На врезке рис. 1, б показано циклирование Al-электрода в области потенциалов от 10 мВ до 1.5 В. Видно, что токи восстановления электролита на втором и последующем циклах, хотя и очень малы (менее 1 мкА/см²) и уменьшаются по мере циклирования, всё-таки не исчезают вовсе. Это свидетельствует о возможной, хоть и очень небольшой, сквозной пористости SEI (проницаемости для электролита).

Анодная устойчивость алюминия в обоих натриевых электролитах примерно одинакова – пассивная плёнка, образовавшаяся при первой анодной поляризации, предотвращает последующее окисление электролита.



a



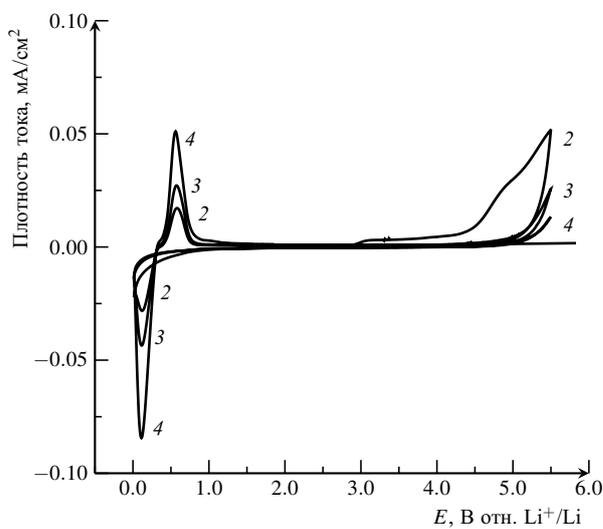
б

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для электрода из алюминиевой фольги, полученные в 0.5 М NaPF₆ в смеси ЭК/ДМК/ПК (*a*) и смеси ЭК/ДМК/ДЭК (*б*) при скорости развёртки 20 мВ/с; 1, 2, 3 – номера циклов

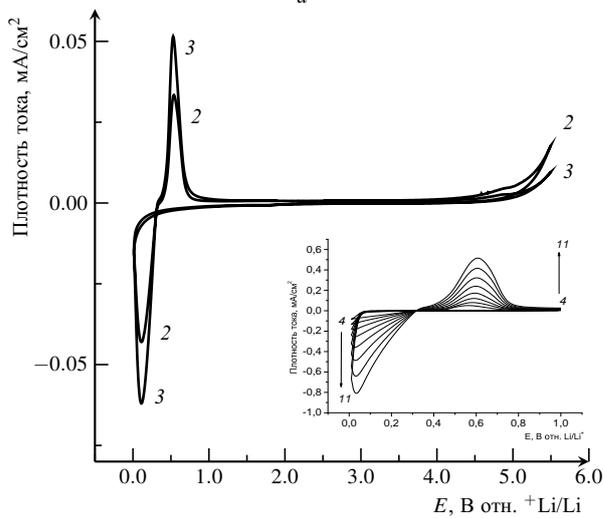
Характер вольт-амперных кривых, показанных на рис. 1, *a*, *б*, в общем согласуется с вольтамперными кривыми, полученными на алюминиевом электроде в растворе бис(фторсульфонил)имида натрия (NaFSI) в ПК при комнатной температуре, приведёнными в [5].

Для сравнения на рис. 2, *a*, *б* показаны циклические вольтамперные зависимости, полученные на алюминиевом электроде в 1 М LiPF₆ в эквивалентной смеси ЭК/ДМК/ДЭК (рис. 2, *a*) и в 1 М Li LiPF₆ в эквивалентной смеси ЭК/ДМК (рис. 2, *б*). Видно, что анодные области вольтамперограмм в растворах солей лития практически совпадают с анодными областями вольтамперограмм в растворах солей натрия (с учётом разницы в потенциалах

электродов сравнения). В катодных областях вольтамперограмм наблюдаются существенные различия.



a



б

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для электрода из алюминиевой фольги, полученные в 0.5 М LiPF₆ в смеси ЭК/ДМК/ДЭК (*a*) и смеси ЭК/ДМК (*б*) при скорости развёртки 20 мВ/с; 2, 3, 4 – номера циклов

В литиевых растворах при потенциалах отрицательнее 0,5 В происходит внедрение лития в алюминий, сопровождающееся разрушением алюминия, увеличением площади его поверхности. В результате как катодные максимумы внедрения лития, так и анодные максимумы его выщелачивания возрастают от цикла к циклу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы наглядно показывают, что алюминий вполне может быть использован в качестве подложек и токоотводов отрица-

тельных и положительных электродов в натрий-ионных аккумуляторах, при этом состав электролита не оказывает существенного влияния на электрохимическое поведение алюминия в широком диапазоне потенциалов (от 0.01 до 5.2 В). Учитывая, что плотность алюминия более чем в 3 раза меньше плотности меди (традиционного материала подложки для отрицательного электрода лития-ионного аккумулятора), следует ожидать, что удельная практическая ёмкость натрий-ионного аккумулятора будет соизмерима с практической удельной ёмкостью литий-

ионного аккумулятора, несмотря на тот факт, что по теоретической удельной ёмкости натрийсодержащие функциональные материалы проигрывают литийсодержащим функциональным материалам. Кроме того, использование одного и того же материала для токоотводов разноимённых электродов представляет определённые технологические преимущества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 16-13-00024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ellis B. L., Nazar L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2012. Vol. 16. P. 168–177.
2. Kubota K., Komaba S. Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. A2538–A2550.
3. Julien Ch., Mauger A., Vijn A., Zaghbi K. *Lithium Batteries. Science and Technology*. Switzerland: Springer Intern. Publ., 2016.

4. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 176.
5. Otaegui L., Goikolea E., Aguesse F., Armand M., Rojo T., Singh G. Effect of the electrolytic solvent and temperature on aluminium current collector stability: A case of sodium-ion battery cathode // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 297. P. 168–173.

REFERENCES

1. Ellis B. L., Nazar L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2012, vol. 16, pp. 168–177.
2. Kubota K., Komaba S. Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2015, vol. 162, pp. A2538–A2550.
3. Julien Ch., Mauger A., Vijn A., Zaghbi K. *Lithium Batteries. Science and Technology*. Switzerland, Springer Intern. Publ., 2016.

4. *Diagramma sostoiianiia metallicheskih sistem* [Diagrams of binary metallic systems]. Handbook in 3 vol. Vol. 1. Ed. N. P. Liakishev. Mashinostroenie Publ., Moscow, 1996, pp. 176.
5. Otaegui L., Goikolea E., Aguesse F., Armand M., Rojo T., Singh G. Effect of the electrolytic solvent and temperature on aluminium current collector stability: A case of sodium-ion battery cathode. *J. Power Sources*, 2015, vol. 297, pp. 168–173.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Григорьева Оксана Юрьевна – канд. хим. наук., доцент, Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва. Служебный тел.: +7(495) 362-76-94.

Скундин Александр Мордухаевич – д-р хим. наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: +7(495)95-214-38, e-mail: askundin@mail.ru

Кулова Татьяна Львовна – д-р хим. наук, заведующая лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: +7(495)952-14-38, e-mail: tkulova@mail.ru