

Электрохимические характеристики LiMn_2O_4 в электролитах на основе смесей тетраэтиленгликоль диметиловый эфир – LiBOB

Н. И. Глоба, В. Д. Присяжный, А. В. Потапенко

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
бул. Вернадского, 38а, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: gnl-n@ukr.net*

Приведены результаты исследования электрохимических характеристик литий-марганцевой шпинели в электролитах LiBOB–тетраэтиленгликоль диметиловый эфир (тетраглим) в зависимости от концентрации LiBOB, температуры циклирования и хранения. Согласно результатам литий-марганцевая шпинель в электролитах на основе смесей LiBOB–тетраглим характеризуется высокой удельной емкостью и способностью к устойчивому циклированию в широком диапазоне температур. Электропроводность растворов определяется концентрацией соли и линейна в координатах уравнения Фогеля–Таммана–Фульчера в интервале температур 10–100°C. Исследования проведены в паре с литиевым анодом в ячейках дисковой конструкции 2016.

Ключевые слова: соль-сольватные электролиты, электропроводность, электрохимическая стабильность.

УДК 544.6

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) относятся к наиболее интенсивно развивающимся автономным источникам энергии, поскольку имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с другими электрохимическими системами. Однако вопросы сохранности, повышения эксплуатационных характеристик и снижения стоимости ЛИА остаются достаточно актуальными. Особое место отводится разработке электролитов, способных удовлетворить таким требованиям, как: устойчивость в широком интервале температур и диапазонов потенциалов электрохимической стабильности, электропроводности, высокой сохранности заряда ЛИА. При этом большое внимание уделяется температурной и электрохимической стабильности, обеспечению соответствующего уровня электропроводности, а также высокой сохранности заряда аккумуляторов. Немаловажную роль играет цена компонентов, входящих в состав электролита, а также их экологическая безопасность. Как правило, в современных источниках тока электролитом служат апротонные растворители, состоящие из смеси циклических и линейных карбонатов или эфиров, в состав которых входит одна из солей лития – LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , LiClO_4 [1–3]. Однако такие электролиты во многом не отвечают современным требованиям, поскольку не обеспечивают необходимого уровня безопасности и высоких электрохимических характеристик литий-ионных источников тока в широком диапазоне температур эксплуатации. В этой связи исследования новых растворов электролитов в паре с катодными материалами, имеющими высокие

анодные потенциалы заряда (такими как LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiMnPO_4 и др.), являются весьма актуальными.

Электролиты на основе апротонных растворителей, используемые в ЛИА, содержат литиевую соль, концентрация которой близка к 1М. При такой концентрации соли обеспечивается максимальное значение электропроводности. Их существенный недостаток – относительно низкие значения температур эксплуатации и хранения ЛИА, которые в основном не превышают 60°C. В отличие от разбавленных растворов электролиты, содержащие литиевую соль в значительной концентрации и образующие в смеси с апротонным растворителем дисольваты или монотольваты, химически и электрохимически устойчивы в достаточно широком интервале температур.

Ранее нами было показано [4], что электролиты на основе смесей тетраглим–литиевая соль характеризуются высокой термической устойчивостью: их электропроводность, динамическая вязкость и термическая устойчивость определяются природой аниона литиевой соли и её концентрацией в растворе [5, 6]. Показано [6], что наиболее устойчивые результаты при гальваностатическом циклировании LiMn_2O_4 получены в электролите LiBOB (литий бис(оксалато)борат) – тетраглим.

Недостатком соль-сольватных электролитов является их относительно невысокая удельная электропроводность, особенно при низких температурах. Это обусловлено тем, что удельная емкость и потенциалы заряда-разряда существенно зависят от сопротивления электролита в пористой структуре электрода, межэлектродном пространстве и на границе раздела фаз. Сниже-

ние концентрации соли приводит к росту удельной электропроводности, но вместе с тем сопровождается сужением диапазона потенциалов электрохимической стабильности и области повышенных температур эксплуатации. В связи с этим определение устойчивости удельных характеристик LiMn_2O_4 в зависимости от концентрации литиевой соли в электролите весьма актуально.

В настоящей работе приведены некоторые физико-химические характеристики электролитов состава LiBOB–тетраглим и электрохимические характеристики LiMn_2O_4 в зависимости от концентрации соли, температуры, плотности тока разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов электролитов использовали соли лития: бис (трифторметансульфонимид) $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)$ чистотой 99,9% (Aldrich), тетраглим чистотой 99,9% (Aldrich). Литий бис(оксалато)борат $(\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$ синтезировали по методике, предложенной нами в [7]. Метод сводится к микроволновой обработке твердофазной смеси щавелевой и борной кислот с соединением лития. Растворы готовили прямым растворением рассчитанного количества литиевой соли в соответствующем количестве тетраглима при температуре $(50\text{--}60)^\circ\text{C}$. Электропроводность определяли путем измерения омического сопротивления двухэлектродной ячейки с платиновыми электродами с использованием Импедансметра Z2000 (Россия). Электролиты и ячейки изготавливали в сухом перчаточном боксе. Исследования осуществляли при фиксированной температуре в криостате, снабженном терморегулятором и ртутным термометром.

Электрохимические исследования проводили в ячейках с тремя электродами: рабочим, вспомогательным и сравнения. Также были использованы элементы дисковой конструкции в габаритах 2016.

Массу для катода готовили из смеси, включающей LiMn_2O_4 с электропроводной добавкой (карбонизированная сажа) и тефлоновым связующим (Ф42Л) в соотношении 80:10:10 (% массовых). Полученная катодная смесь была нанесена на сетку из нержавеющей стали, выполняющую роль токоподвода. После сушки при температуре $(120\text{--}125)^\circ\text{C}$ в течение 5–6 часов катодный блок вносили в сухой аргоновый бокс. Для разделения катодного и анодного пространства использовали полипропиленовый сепаратор марки УФМ (Россия).

Литиевый анод напрессовывали на крышку элемента 2016.

Диапазоны потенциалов электрохимической стабильности электролитов определяли в ячейках с платиновым рабочим электродом и литиевыми электродами сравнения и вспомогательным с помощью потенциостата Р-30 (Россия).

Модули УЗР 0.03-10 (Россия) были использованы при гальваностатическом циклировании макетных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость удельной электропроводности от концентрации и температуры, построенная в координатах уравнения Аррениуса для электролитов состава LiBOB–тетраглим, показана на рис. 1. Длина линейного участка зависимости $\ln \kappa - 1/T$ определяется концентрацией LiBOB и соответствует относительно небольшому диапазону концентрации соли в электролите (рис. 1а). Зависимость, построенная в соответствии с уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана (рис. 1б), линейна в широком диапазоне температур и концентраций LiBOB, что характерно для электролитов с квазикристаллической структурой.

Максимальные значения удельной электропроводности к получены для электролитов, концентрация LiBOB в которых близка к 1,0М, и составляют: 2,8 мСм/см при 25°C ; 7,87 мСм/см при 60°C ; 14,5 мСм/см при 100°C . При увеличении температуры максимум электропроводности смещается в область более высоких концентраций соли в электролите. При 60°C максимальное значение κ (8,25 мСм/см) соответствует концентрации соли 1,25М, при 100°C максимальная электропроводность (16,56 мСм/см) – концентрации LiBOB 1,7М. Полученные значения обеспечивают необходимый уровень электропроводности электролитов, а также их химическую и термическую устойчивость при относительно высоких температурах.

Тетраглим (ТГ) относится к растворителям с высокой температурой кипения (275°C при давлении 760 мм рт. ст.) [8], а температура разложения LiBOB составляет 302°C [9]. Поэтому следует ожидать, что электролиты на основе смеси LiBOB–тетраглим позволят обеспечить высокие значения температур эксплуатации ЛИА с катодами на основе LiMn_2O_4 . Это подтверждается не только полученными зависимостями удельной электропроводности от температуры, но и проведенными термогравиметрическими исследованиями (рис. 2). При концентрации соли 1М перегиб на кривой ТГ начинается при температуре $(120\text{--}130)^\circ\text{C}$. При концентрации LiBOB 2,3М (0,4 мольных доли) перегиб на кривой ТГ начинается при $(220\text{--}230)^\circ\text{C}$. Это позволяет считать, что увеличение концентрации соли приводит к

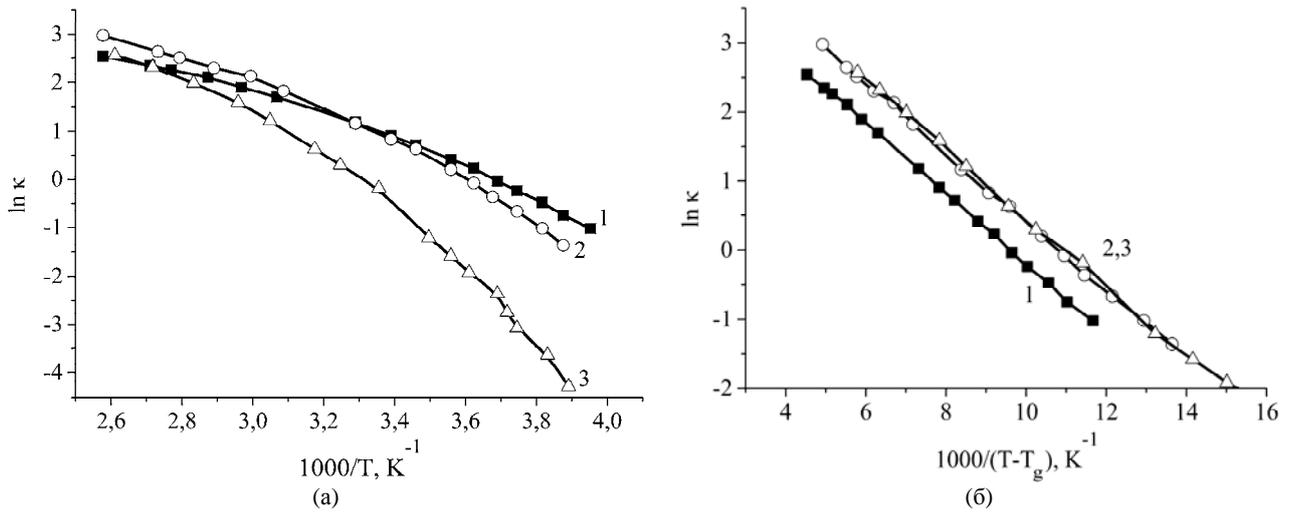


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности электролитов тетраглим – LiBOB от температуры в соответствии: (а) – с уравнением Аррениуса; (б) – с уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана. 1 – 0,8М LiBOB; 2 – 1,4М LiBOB; 3 – 2,3М LiBOB.

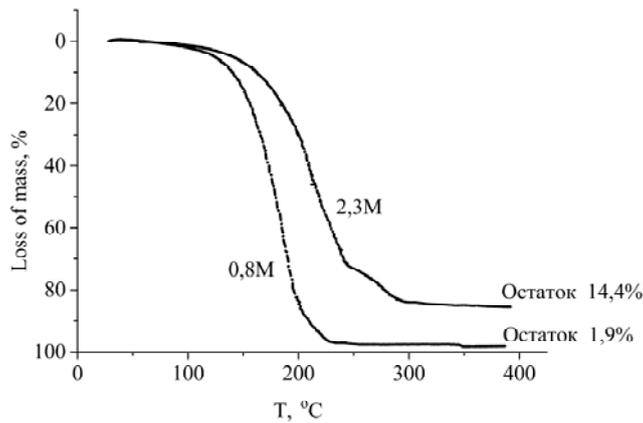


Рис. 2. Термогравиметрические характеристики электролитов тетраглим–LiBOB. Концентрация LiBOB: 1 – 0,8М; 2 – 2,3М, скорость нагрева 1,5°C/мин.

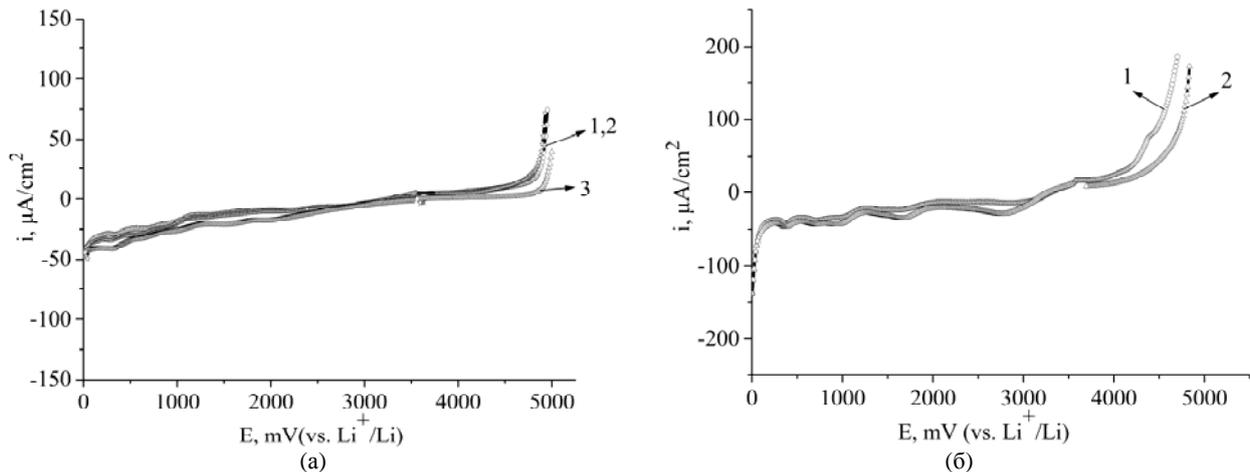


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики, полученные на Pt электроде в электролитах LiBOB–тетраглим: (а) – при комнатной температуре и (б) – при 60°C. Концентрация LiBOB: 1 – 0,8М; 2 – 1,4М; 3 – 2,3М.

повышению термической устойчивости электролитов.

На рис. 3 показаны вольт-амперные зависимости электрохимической стабильности электролитов в концентрированных растворах выше, чем в разбавленных. Это характерно как для комнатных, так и для повышенных температур. Значения потенциалов начала разложения электроли-

тов являются достаточными для обеспечения работы таких электродных материалов, как LiMn_2O_4 , напряжение заряда которых находится в интервале потенциалов (4,0–4,5) В.

Известно [10], что LiMn_2O_4 уже при относительно невысоких температурах (выше 35°C) характеризуется значительной потерей емкости в процессе циклирования и хранения. Потеря емкости в основном обусловлена реакцией диспро-

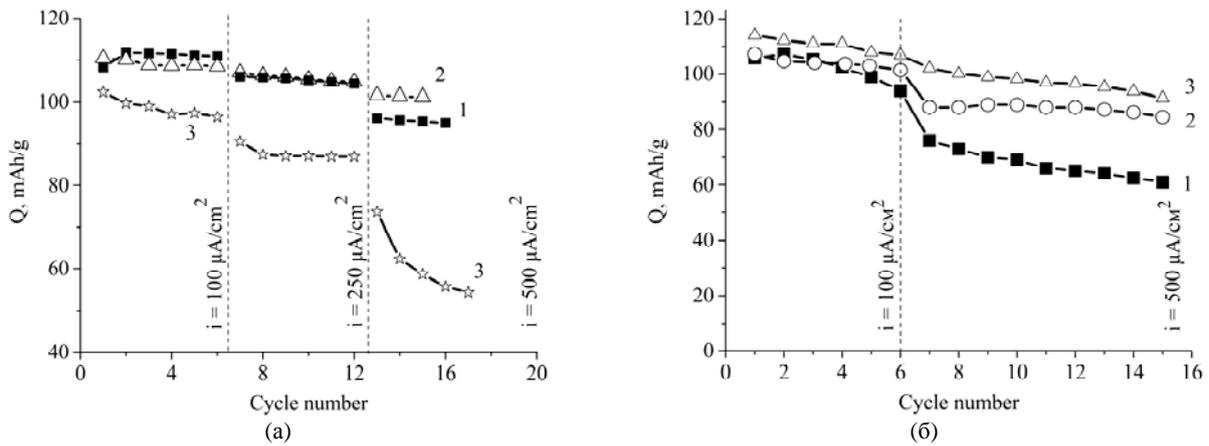


Рис. 4. Зависимость удельной емкости LiMn_2O_4 от номера цикла и плотности тока: (а) – при комнатной температуре; (б) – при 60°C. Концентрация LiBOB: 1 – 0,8М; 2 – 1,4М; 3 – 2,3М.

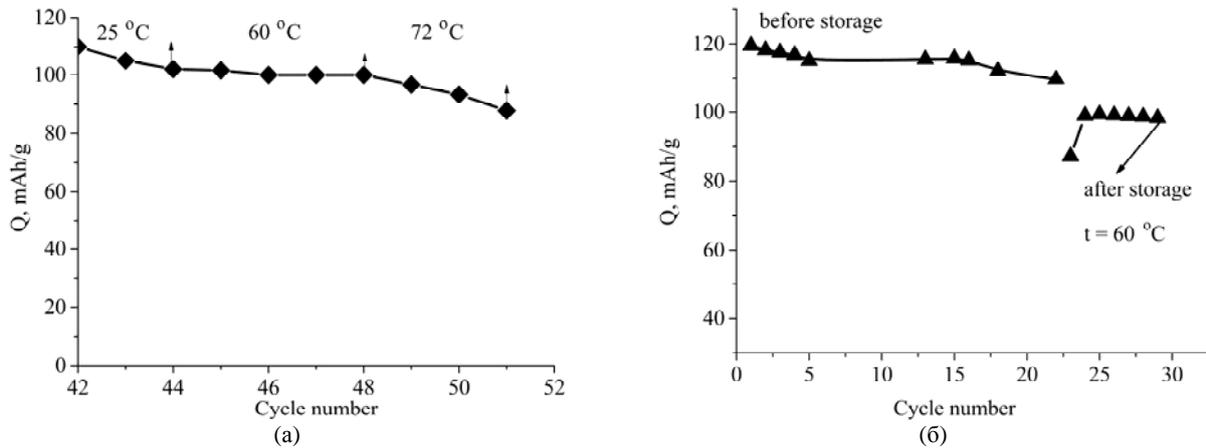


Рис. 5. Влияние температуры на удельные характеристики LiMn_2O_4 в процессе циклирования (а) и зависимость сохранности заряда LiMn_2O_4 (б) при температуре 60°C. Электролит 2,3М LiBOB–тетраглим. Ток заряда-разряда – 100 мкА/см².

порционирования, протекающей в соответствии с уравнением:



В связи с этим содержание трехвалентного и четырехвалентного марганца в составе шпинели снижается, что приводит к потере удельной емкости LiMn_2O_4 .

Для повышения стабильности LiMn_2O_4 в процессе циклирования в состав электролитов, содержащих литиевые соли, такие как LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiClO_4 , вводят незначительные количества LiBOB, что позволяет расширить диапазон температур эксплуатации и хранения LiMn_2O_4 [11]. Как правило, такие электролиты состоят из двух и более апротонных растворителей, включающих смесь циклических карбонатов и нелинейных эфиров. Однако диапазон стабильной работы шпинели в таких электролитах ограничивается температурой 60°C [12].

Полученные нами зависимости удельной емкости Q от плотности тока при температурах 25 и 60°C показаны на рис. 4. При температуре 25°C и плотности тока 100 мкА/см² значение Q определяется удельной электропроводностью электролита. Снижение электропроводности с увеличением концентрации соли ведет к умень-

шению Q . В соответствии с этим удельная емкость LiMn_2O_4 в 0,08М растворе LiBOB выше, чем в 1,4 и 2,3М растворах. При увеличении плотности тока до 500 мкА/см² максимальная удельная емкость наблюдается в электролите с концентрацией соли 1,4М. Мы полагаем, что это связано с сопротивлением твердоэлектролитной пленки (ТЭП), образующейся на поверхности электрода. Природа и толщина ТЭП зависят от свойства растворителя и концентрации литиевой соли, в данном случае – от концентрации LiBOB. Однако доказательство такого предположения требует дополнительных исследований и в этой работе не рассматривается. При температуре 60°C (рис. 4б) значение удельной емкости и ее устойчивость в процессе циклирования с ростом концентрации соли увеличиваются. В электролите с концентрацией соли 2,3М удельная емкость является максимальной. При повышении температуры до 72°C (рис. 5) наблюдается незначительное снижение удельной емкости шпинели. Уменьшение Q наблюдали также после хранения элемента в заряженном состоянии при температуре 60°C (рис. 5б). Однако в процессе циклирования емкость повышается, хотя и не достигает своего первоначального значения. Необходимо отметить, что процесс заряда макетных образцов

элементов 2016 проводили при температуре 60°C. В таких условиях циклирования величина удельной емкости может также зависеть от изменений, которые происходят с поверхностью литиевого электрода, которые связаны с известными процессами разложения электролита и образования дендритов. Испытания с использованием ячеек, содержащих электрод сравнения, показали, что литиевый электрод остается стабильным при циклировании электродной системы Li|LiBOB–TG|LiMn₂O₄ даже при повышенных температурах.

ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость удельной электропроводности растворов тетраглим–LiBOB в широком диапазоне концентрации и температур. Показано, что зависимость удельной электропроводности от температуры является линейной в координатах уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана. Максимальное значение удельной электропроводности колеблется в диапазоне (10⁻³–10⁻²) См/см, зависит от температуры и сдвигается от 1М раствора при температуре 25°C до 1,7М раствора при 100°C.

2. Термическая устойчивость электролитов возрастает с повышением концентрации соли, и при концентрации LiBOB 2,3М температура испарения тетраглима приближается к температуре разложения соли.

3. Методами потенциодинамического циклирования определены потенциалы анодной устойчивости электролитов и показано, что значения потенциалов электрохимической стабильности в анодной области превышают 4,5 В и увеличиваются с повышением концентрации соли.

4. Показано, что катоды на основе LiMn₂O₄ стабильно циклируются в электролитах состава LiBOB–тетраглим в широких диапазонах концентраций соли и температур, даже при температурах выше 70°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moumouzias G., Ritzoulis G., Siapkas D., Terzidis D. Comparative Study of LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆ and LiClO₄ as Electrolytes in Propylene Carbonate-dimethyl Carbonate Solutions for Li/LiMn₂O₄ Cells. *J of Power Sources*. 2003, **122**(1), 57–66.
2. Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-based Rechargeable Batteries. *Chem Rev*. 2004, **104**, 4303–4417.
3. Aurbach D., Marovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on Electrode-electrolyte Interactions Related to Cathode Materials for Li-ion Batteries. *J of Power Sources*. 2007, **165**, 491–499.

4. Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Диамант В.А., Потапенко А.В. Электрохимическое поведение сольватов на основе линейный эфир-литиевая соль. *Украинский химический журнал*. 2010, **76**(6), 101–104.
5. Потапенко А.В., Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Давиденко В.В. Соль-сольватные электролиты на основе смесей «литиевая соль-тетраглим» для ЛИА. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011, **2**(4), 142–144.
6. Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Диамант В.А., Потапенко А.В. Электрохимические характеристики электродных материалов в сольватных и соль-сольватных электролитах. *Материалы XI Международной конференции*, Новочеркасск, 2010. С. 261–262.
7. Ukraine 90234 2010.04.12, Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Диамант В.А., Потапенко, А.В. *Синтез бис(оксалато)бората лития*.
8. Tobishima S., Morimoto H., Aoki M., Saito Y., Inose T., Fakumoto T., Kuryu T. Glyme-based Nonaqueous Electrolytes for Rechargeable Lithium Cell. *Electrochem Acta*. 2004, **49**, 979–987.
9. Larush-Asraf L., Biton M., Teller H., Zinigrad E., Aurbuch D. On the Electrochemical and Thermal Behavior of Lithium Bis(Oxalate)Borate(LiBOB) Solutions. *J Power Sources*. 2007, **74**, 400–407.
10. Yamane H., Saitoh M., Sano M., Fujita M., Sakata M., Takada M., Nishibori E., Tanaka N. Cycle Performance in Each State-of-charge in LiMn₂O₄. *J Electrochem Soc.*, 2002, **149**(12), A1514–1520.
11. Wang S., Qiu W., Li T., Yu B., Zhao H. Properties of Lithium Bis(Oxalate)Borate (LiBOB) as a Lithium Salt and Cycle Performance in LiMn₂O₄ Half Cell. *Int J Electrochem Sci*. 2006, **1**, 250–257.
12. Zang S.S., Xu K., Low T.R. LiBOB-based Gel Electrolyte Li-ion Battery for High Temperature Operation. *J Power Sources*. 2006, **154**, 276–280.

Поступила 31.07.12

После доработки 07.11.12

Summary

The paper presents the results of investigation of electrochemical characteristics of lithium-manganese spinel in electrolytes lithium bis(oxalate)borate LiB(C₂O₄)₂ (LiBOB)–tetraethylglycol dimethylether (tetraglyme, TG). Dependence of its specific capacity and stability within a wide range of temperature on the LiBOB concentration has been investigated. The results obtained give evidence that lithium-manganese spinel in electrolytes based on the LiBOB–tetraglyme mixtures is characterized by a high specific capacity and ability of stable cycling in a wide temperature range. Conductivity of solutions is determined by the salt concentration, and its temperature dependence is linear in coordinates of the Fogel–Tamman–Fulcher equation within the temperature range 10–100°C. Investigations have been performed using the lithium anode in cells of the 2016-type disk construction.

Keywords: salt-solvate electrolytes, electrochemical stability, conductivity.