

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАТОДА $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СОЛЬВАТОВ ЛИНЕЙНЫЙ ЭФИР—ЛИТИЕВАЯ СОЛЬ *

Электрохимические характеристики системы $\text{Li}-\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ были исследованы в электролитах на основе растворов литиевых солей в линейных эфирах (глимах) следующих составов: $\text{LiTf}-1.5\text{MG}$, $\text{LiTf}-3.5\text{MG}$, $\text{LiTf}-2\text{MG}$, $\text{LiTf}-2\text{DG}$, $\text{LiTFSI}-2\text{MG}$, $\text{LiBOV}-2.3\text{DG}$, $\text{LiTf}-1.5\text{TG}$, $\text{LiTFSI}-\text{TG}$, $\text{LiBOV}-1.5\text{TG}$. Методами гальванического циклирования установлена взаимосвязь между электрохимической стабильностью $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ и устойчивостью сольвата. Показано, что электролиты, содержащие электропроводную добавку на основе (бис)-оксалатобората лития, способны обеспечивать стабильное циклирование шпинели при комнатных и повышенных (60°C) температурах.

ВВЕДЕНИЕ. Интенсивное развитие литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) берет свое начало в 80-х годах прошлого столетия. Причина — открытие обратимой электрохимической реакции, протекающей при заряде–разряде литированного оксида кобальта (LiCoO_2), практическое применение которого было установлено уже к концу 80-х годов 20 века. Однако, учитывая известные недостатки LiCoO_2 [1], поиск новых катодных материалов, а также разработка электролитов, обеспечивающих устойчивую работу электродных систем при длительном циклировании, продолжает интенсивно развиваться. К таким перспективным материалам относится шпинель (LiMn_2O_4), теоретическая удельная емкость которой ($Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$) при разряде в интервале напряжений 4—3.5 В составляет 148 мАч/г. Даже с учетом того, что реально достигаемая $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ не превышает 110—120 мАч/г, этот материал вызывает значительный интерес как относительно недорогой и экологически безопасный.

Использование LiMn_2O_4 в коммерческих целях ограничено низкой электрохимической устойчивостью при температурах выше 30°C , что ведет к снижению $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ как при циклировании, так и при хранении. Основными причинами, приводящими к уменьшению $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$, считаются следующие [1]:

– реакция диспропорционирования, приводящая к растворению Mn^{+3} в электролите. Этот процесс в значительной степени определяется составом электролита и температурой;

– нестабильность структуры LiMn_2O_4 , связанная с переходом двухфазной структуры, образующейся при заряде (при напряжении выше 4 В), в более стабильную однофазную структуру (процесс связан с потерей MnO);

– электрохимическое разложение электролита при высоких анодных потенциалах, необходимых для обеспечения эффективного заряда LiMn_2O_4 .

Было показано [2], что устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ в зависимости от номера цикла во многом определяется составом электролита, и, в частности, природой аниона литиевой соли. Такие соли лития, как LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, (LiTFSI) , $\text{LiCF}_3\text{SO}_3(\text{LiTf})$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{LiBOV})$ [3], являются электропроводной основой для жидких, гелевых и твердых полимерных электролитов ЛИА. К новому классу электролитных систем относятся ионные жидкости. Однако их достаточно высокая стоимость и относительно низкая электропроводность, особенно при невысоких температурах, создает трудности для практического применения.

В наших исследованиях [4] было показано, что растворы на основе сольватных и соль-сольватных систем могут быть использованы как электролиты ЛИА. Также авторы [5] показали возможность применения в качестве электролитов в литий-ионных источниках тока эквимольных комплексов TG (тетраглим) — соль LiTFSI в соотношении 1:1. Сольватные электролиты занимают промежуточное положение между разбавленными растворами и ионными расплавами, что позволяет сохранить в них преимущества солевых рас-

* Работа выполнена в соответствии с темой 0108U000093, утвержденной решением Бюро Отделения химии НАН Украины.

плавов (высокую термическую устойчивость) и жидких электролитов (высокую ионную проводимость при относительно низких температурах эксплуатации). Кроме того, системы глим—литиевая соль могут рассматриваться как модели для определения характеристик жидких и твердых полимерных электролитов литиевых батарей [6].

Учитывая значительный интерес исследователей к повышению $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ в процессе циклирования, а также для определения электрохимических характеристик сольватных электролитов при работе в паре с LiMn_2O_4 был проведен цикл гальваностатических исследований, позволивший установить взаимосвязь между составом электролитных систем глим—соль лития и электрохимическим поведением LiMn_2O_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для приготовления электролитов использовали следующие компоненты: литиевые соли $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ — LiTFSI (компания Fluka, 99 %); LiCF_3SO_3 — LiTf (компания Aldrich, 96 %); $\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ — LiBOB синтезировали по методике, описанной нами в работе [8].

Растворителями служили линейные эфиры: 1,2-диметоксиэтан (MG, компания Fluka, 99.5 %); диэтиленгликоль диметилового эфира (DG anhydrous, компания Fluka, 99 %); тетраэтиленгликоль диметилового эфира (TG, компания Fluka, 98 %). В качестве активного электродного материала использовали шпинель $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$, синтезированную твердофазным методом из смеси карбонатов марганца и лития [7]. Удельная емкость шпинели при циклировании в электролите на основе 1 М раствора LiClO_4 эквимольной смеси этиленкарбонат—диметилкарбонат составляла 110—115 мАч/г.

Катодные массы готовили, используя смесь $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$, связующего (тефлон марки Ф42Л) и электропроводной добавки (карбонизированная сажа), взятых в соотношении 8:1:1. Масса активного вещества на поверхности катода составляла: при испытаниях в элементах дисковой конструкции (габарит 2016) — 6–7 мГ/см² и 2–3 мГ/см² — при испытаниях в трехэлектродной ячейке. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из литиевой фольги. Все электролиты и ячейки готовили в атмосфере сухих герметичных перчаточных боксов.

Для обеспечения гальваностатических исследований были использованы зарядно-разрядные устройства УЗР 0.03-10 (производства компании

Бустер, Санкт-Петербург, Россия).

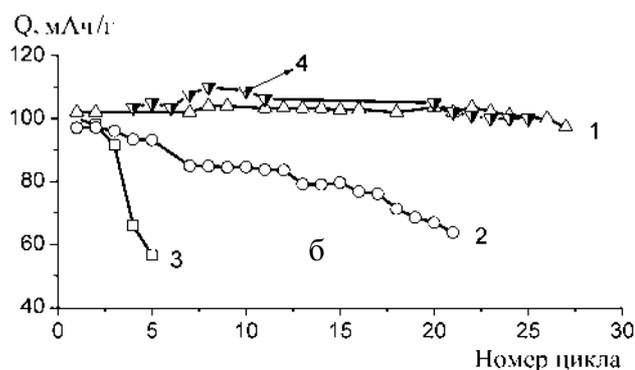
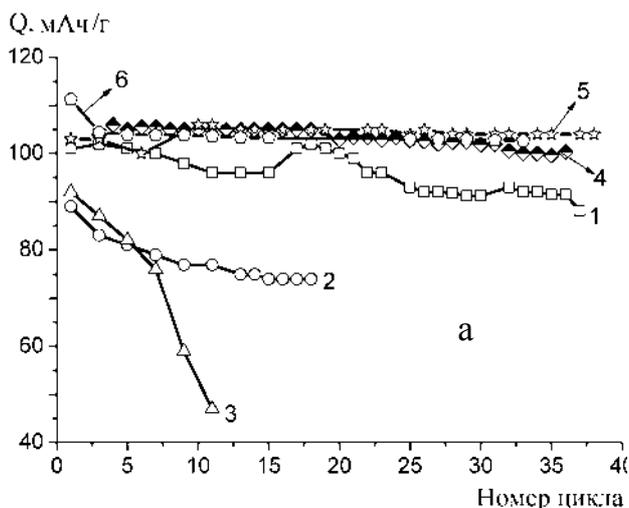
Импедансметр Z-2000 (производства компании Элинс, Черноголовка, Россия) был применен для определения удельной электропроводности растворов методом высокочастотного электродного импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Растворители на основе линейных эфиров (глимов), благодаря свойственной им высокой сольватирующей способности и относительно низкой вязкости, могут образовывать растворы с достаточно высокой электропроводностью. При этом в зависимости от природы глимового растворителя, концентрации и природы аниона литиевой соли возможно образование различных структур электролитов, характеризующихся наличием сольвато-разделенных пар, контактных ионных пар и агрегатов [6]. В электролитах, где образуются контактные ионные пары и агрегаты, в формировании сольватной оболочки принимают участие не только молекулы растворителя, но и анионы литиевой соли.

Электролитная система MG—LiTf была использована нами как модель для определения влияния концентрации соли лития на устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ в процессе электрохимических превращений. Для смесей MG—LiTf характерно образование одного сольвата состава LiTf·2MG (температура плавления –3 °С). Следующая за сольватом эвтектика (температура плавления –9 °С) соответствует составу LiTf·1.5MG и образована сольватом и индивидуальной солью [6]. Раствор состава LiTf·3.5MG можно отнести к концентрированным жидким электролитам. Определенные значения удельной электропроводности составляли: LiTf·3.5MG — 3.8; LiTf·2MG — 2.23 и LiTf·1.5MG — 0.95 мСм·см⁻¹.

Результаты гальваностатического циклирования LiMn_2O_4 в перечисленных электролитах показаны на рисунке. В соответствии с представленными кривыми увеличение концентрации соли, несмотря на снижение удельной электропроводности, ведет к росту количества заряд-разрядных циклов, что свидетельствует о повышении электрохимической устойчивости электролита.

Для изучения влияния природы аниона литиевой соли, типа глимового растворителя на устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ -катода при циклировании были использованы следующие составы электролитов: LiTf·1.5MG, LiTf·2DG, LiImid·2MG и LiBOB·2.3 DG. Значения удельной электропроводности растворов составляли: LiTf·2DG — 1.65, LiImid·2MG



Изменение удельной емкости LiMn_2O_4 при циклировании в электролитах: 1 — LiTf-1.5MG; 2 — LiTf-2MG; 3 — LiTf-3.5MG; 4 — LiTf-2DG; 5 — LiImid-2MG; 6 — LiBOB-2.3DG (а); 1 — LiBOB-2.3TG; 2 — LiImid-TG; 3 — LiTf-2TG ($t=25^\circ\text{C}$); 4 — LiBOB-2.3TG ($t=60^\circ\text{C}$) (б). Ток разряда равен току заряда ($0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$). Интервал напряжений циклирования — 3–4.3 В.

— 3.08, LiBOB-2.3DG — $2.87\text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$. Гальваностатические исследования были проведены с использованием трехэлектродных ячеек с объемом электролита 1.5 см^3 .

Зависимости изменения $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ от номера цикла в исследуемых электролитах представлены на рисунке. Стабильность $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ в ряду LiTf-1.5MG < LiTf-2DG < LiImid-2MG < LiBOB-2.3DG увеличивается. Это соответствует аналогичному росту термической устойчивости сольватов — LiTf-2MG < LiTf-2DG < LiIm-3MG < LiIm-2DG [9]. Данные по фазовому состоянию систем глим—LiBOB и по устойчивости растворов на их основе в литературе крайне ограничены. Этим объясняется отсутствие составов глим—LiBOB в представленном ряду сольватов. Однако максимальная устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ при циклировании была получена в электролите LiBOB-2.3DG (рисунок, а, кривая б). Известно [10], что в электролитах на основе LiBOB доля реакции диспропорционирования, которая является одной из причин деградации LiMn_2O_4 , уменьшается, с чем, в основном, и связывают более высокую электрохимическую устойчивость $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$. По-видимому, такое специфическое влияние LiBOB сохраняется и в концентрированных растворах на основе глимо-растворителей.

Тетраглим — электрохимически и термически наиболее устойчивое соединение среди исследуемых линейных эфиров. С литиевыми солями TG образует концентрированные растворы с относительно высокой электропроводностью, сохраняющие жидкофазное состояние в достаточно широком интервале температур. Однако системы

на основе смесей TG—литиевая соль являются малоизученными составами и практически не используются в ЛИА. Тем не менее ввиду их высокой термической устойчивости и относительно высокой удельной электропроводности они представляют практический интерес. Электропроводность смесей TG—литиевая соль, определенная нами по результатам импедансной спектроскопии, составляет: LiTf-1.5TG — 0.63, LiIm-TG — 1.65 и для LiBOB-1.5TG — $0.75\text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ (результаты получены при температуре 25°C).

Для испытаний в гальваностатическом режиме циклирования использовали элементы дисковой конструкции в габаритах 2016. В этом случае, в отличие от трехэлектродной ячейки, весь объем электролита сосредоточен в порах катода и сепаратора. Это, при наличии побочных электрохимических процессов, ведет к более быстрому расходу растворителя, вызванному процессами разложения. Результаты изменения $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ от номера цикла при гальваностатическом циклировании показаны на рисунке, б. Как и в случае с электролитами на основе сольватов или эвтектических смесей, стабильность $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ при циклировании определяется природой аниона литиевой соли и в ряду LiTf < LiImid < LiBOB растет. Это позволяет сделать заключение о максимальной устойчивости $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ во всех типах используемых глимо-растворителей в смеси с LiBOB.

Гальваностатические испытания LiMn_2O_4 , проведенные при температуре 60°C в электроли-

те LiBOB–1.5TG, також показали відсутність значительного зниження удельної ємкості, що свідчить про уповільненні або відсутності побічних електрохімічних і хімічних процесів, характерних для LiMn_2O_4 при температурах вище 30°C , в відміння від електролітів на основі інших літійових солей. Отримані нами результати і огляд наведених літературних даних дозволяють вважати, що електрохімічна стабільність електролітів на основі сумішей глимовий розчинитель—LiBOB пов'язана не тільки з складом електроліта, але також визначається специфічним впливом LiBOB.

ВИВОДИ. Исследована електрохімічна стійкість розчинів електролітів на основі сольватних і соль-сольватних розчинів літійової солі—глимовий розчинитель в парі з катодом на основі LiMn_2O_4 і літійовим анодом. Встановлено пряма залежність між стійкістю сольвата і стабільністю $Q_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ при циклюванні. Зміна удельної ємкості від номера циклу визначається концентрацією літійової солі, природою її аніона і типом глимового розчинителя. Встановлено, що розчини на основі тетраглима характеризуються більш високою електрохімічною і термічною стійкістю, а використання електролітів на основі LiBOB стабілізує процес циклювання LiMn_2O_4 .

РЕЗЮМЕ. Електрохімічні характеристики системи $\text{Li}-\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ досліджено в електролітах на основі розчинів літійових солей в лінійних ефірах (глимах). Використано електроліти, до складу яких входили: LiTf–1.5MG, LiTf–3.5MG, LiTf–2MG, LiTf–2DG, LiTFSI–2MG, LiBOB–2.3DG, LiTf–1.5TG, LiTFSI–TG, LiBOB–1.5TG. Методами гальваностатичного циклювання встановлено взаємозалежність між електрохімічною стабільністю $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ та стабільністю сольвата. Показано,

що електроліти з електропровідною домішкою біс(оксалато)борату літію здатні забезпечувати стабільне циклювання шпинельного катоду при кімнатних та підвищених (60°C) температурах.

SUMMARY. Electrochemical characteristics of the $\text{Li}-\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system have been investigated in electrolyte which include lithium salts and ethers (glymes). The electrolyte compositions contained at different lithium salts concentration and are based on next systems: LiTf–1.5MG, LiTf–3.5MG, LiTf–2MG, LiTf–2DG, LiTFSI–2MG, LiBOB–2.3DG, LiTf–1.5TG, LiTFSI–TG, LiBOB–1.5TG was study. It has been founded, that electrochemical stability of the $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode during charge-discharge cycling, dependence from stability of the solvate solution and the better characteristics have been observed for electrolyte based on LiBOB.

1. Van Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advances in Lithium-ion Batteries*. -New-York: Kluwer Academ., 2002.
2. Morita M., Yamada O., Ishikawa M. // *J. Power Sources*. -1999. -**81–82**. -P. 425–429.
3. Sasaki Y. // *The Electrochem. Soc. Japan*. -2008. -**76**, № 1. -P. 2–15.
4. Потапенко О., Крамаренко А., Присяжний В. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* -2002. -Вип. 42. -Ч. 2. -С. 149–150.
5. Nakamura M., Kazue Y., Seki S. et al. 214th ECS Meeting, 12–17 October, 2008. -P. 742.
6. Henderson W.A. // *J. Phys. Chem. B*. -2006. -**110**. -P. 13177–13183.
7. Глоба Н.І., Присяжний В.Д., Потапенко О.В., Андрійко О.О. // *Доп. НАНУ*. -2008. -№ 6. -С. 124–129.
8. Потапенко О.В., Діамант В.А., Глоба Н.І. Там же. -2009. -№ 10. -С. 150–154.
9. Крамаренко А.А., Сиренко В.И., Присяжний В.Д. Тр. I конф. Международ. ассоциации Интербат по литиевым аккумуляторам. -Киев, 8–10 декабря 1997.
10. Amine K., Liu J., Kang S., Belharouak I. et al. // *J. Power Soc.* -2004. -**129**. -P. 14–19.

Межведомственное отделение
электрохимической энергетики НАН Украины, Киев

Поступила 04.12.2009