



УДК 541.136

© 2011

Р. Д. Апостолова, О. В. Коломеец, Е. М. Шембель,
член-корреспондент НАН Украины В. Д. Присяжный, Н. И. Глоба,
В. А. Диамант

Электrolитические сульфиды Fe, Co, Ni в макетном литиевом аккумуляторе с электролитами на основе алкилкарбонатных электролитов с солями LiBOB и LiClO₄

Сіль біс(оксалатоборат) літію (LiBOB), синтезовану мікрохвильовим методом, досліджували в макеті літієвого акумулятора з електролітичними Me-сульфідними електродними матеріалами з метою підвищення ефективності розрядно-зарядного перетворення. Проведено порівняння розрядно-зарядних характеристик макетів з електролітами, що містять сіль LiBOB, та аналогів із сіллю LiClO₄. Електроліт ЕК-ДМК з літієвою сіллю LiBOB можна рекомендувати для літій-іонних систем з електролітичними сульфідами перехідних металів як негативними електродами.

Полученные электролитически пленки Fe-, Ni-, Co-, Mo-сульфидов и бинарных Co-, Ni-сульфидных композиций с условным обозначением ($e\text{-Me}_x\text{S}_y$) представляются перспективными как положительные и отрицательные электроды тонкослойных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1–3].

Известно, что низкая стабильность их зарядно-разрядной емкости при циклировании обусловлена взаимодействием электролита с электродным материалом. Результатом такого взаимодействия является образование поверхностной твердоэлектролитной пленки (ПТЭП), состоящей в основном из продуктов восстановления растворителя и анионов соли [4, 5]. Этот процесс протекает практически на всех электродных материалах при потенциалах ниже 1,5 В (Li/Li^+). Так, авторы статьи [6] при исследовании осадков электролитического сульфида Co_9S_8 в электролите ЭК-ДМК, 1 моль/л LiClO_4 установили, что ПТЭП, образующаяся при потенциалах ниже 1,2 В, является частично обратимой при интеркаляции-деинтеркаляции лития, обеспечивая таким образом устойчивость разрядно-зарядной емкости в процессе циклирования. На природу ПТЭП во многом влияет состав электролита ЛИА.

В основном в качестве электролитов коммерческих ЛИА наиболее часто используются растворы LiPF_6 в смеси растворителей ЭК-ДМК. Однако характерные для них недостатки [7] снижают эффективность электрохимического преобразования $e\text{-Me}_x\text{S}_y$ в процессе интеркаляции-деинтеркаляции лития. LiPF_6 в ЛИА может быть заменен борцентрированными литиевыми солями, например такими, как LiBOB (Li-bis(oxalato)borate), метод синтеза которого был предложен авторами [8, 9]. Эффективность использования LiBOB-содержащих электролитов показана для электродных материалов (LiFePO_4 , LiMn_2O_4 и др.) [10, 11], а также графита [12]. В настоящем сообщении представлены результаты исследований электролитических осадков $e\text{-Me}_x\text{S}_y$ в электролитах на основе LiBOB и определены характеристики зарядно-разрядного процесса. Для сравнения приведены аналогичные результаты, полученные в электролите с LiClO_4 .

Методика эксперимента. Электролитические образцы $e\text{-Me}_x\text{S}_y$ (Fe-, Co- и бинарные Fe-, Ni-сульфиды) получали в виде осадков массой 1,5–2,0 мг на подложках из нержавеющей стали 18Н12Х9Т или алюминия площадью 1 см^2 , используя водные растворы [1] состава, моль/л: $\text{MeSO}_4 - (4,3\text{--}5,0) \cdot 10^{-2}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - (2,5\text{--}3,0) \cdot 10^{-2}$; pH (3,5–4,2); $i_{\text{катод}} = 2\text{--}3\text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$; t – комнатная.

Фазовый состав осадков $e\text{-Me}_x\text{S}_y$ определяли по рентгеновским дифрактограммам (дифрактометр ДРОН-2,0 с использованием монокристалла LiF в качестве монохроматора (CoK_α -излучение)).

Соль LiBOB получали по методике [13] и анализировали с помощью рентгенофазового анализа и ЯМР спектроскопии. Ее основные физико-химические свойства описаны в [14].

Электрохимические измерения проводили в макетах элементов дисковой конструкции в габаритах 2325 и в герметичных 3-электродных ячейках. Li-фольга была использована в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения. Сборку элементов и ячеек проводили в сухом герметичном перчаточном боксе в атмосфере аргона. Для изготовления электролитов применяли смесь ЭК-ДМК (1 : 1) (Merck, Германия) с LiClO_4 (Иодобром, Украина) и LiBOB [15]. Состав электролитов: № 1 – 0,8 моль/л LiBOB и № 2 – 1 моль/л LiClO_4 . Содержание воды, определенное методом Фишера, не превышало 0,005%. Гальваностатическое циклирование проводили с использованием испытательного стенда с программным обеспечением (плотности тока $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 50\text{ мкА}/\text{см}^2$). Циклические вольтамперограммы и значения электропроводности электролитов получали с помощью аналитического радиометра VoltaLab PJZ 301.

Полученные значения электропроводности при $22\text{ }^\circ\text{C}$ электролита составляют: № 1 – $6,75 \cdot 10^{-3}\text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и № 2 – $8,51 \cdot 10^{-3}\text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение. Фоновые кривые взаимодействия подложки из нержавеющей стали (SS) с электролитами № 1 и № 2, представленные на рис. 1, свидетельствуют о наличии электрохимической активности SS в обоих исследуемых электролитах, в отличие от таковых, полученных на Al. Существующие различия в характере кривых в области потенциалов 1,8–1,1 В обусловлены процессами катодного восстановления LiBOB. Дальнейший катодный процесс связан с разложением соли и растворителя с образованием ПТЭП, формирование которой предшествует выделению лития.

По данным рентгенофазового анализа, в составе электролитических осадков $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ в основном присутствуют две фазы, соответствующие кристаллическим модификациям FeS , Fe_3S_4 . В осадке, полученном на SS, преобладает фаза Fe_3S_4 с гексагональной структурой smythite, а в осадке, полученном на Al, преобладающей структурой Fe_3S_4 является кубическая greigite.

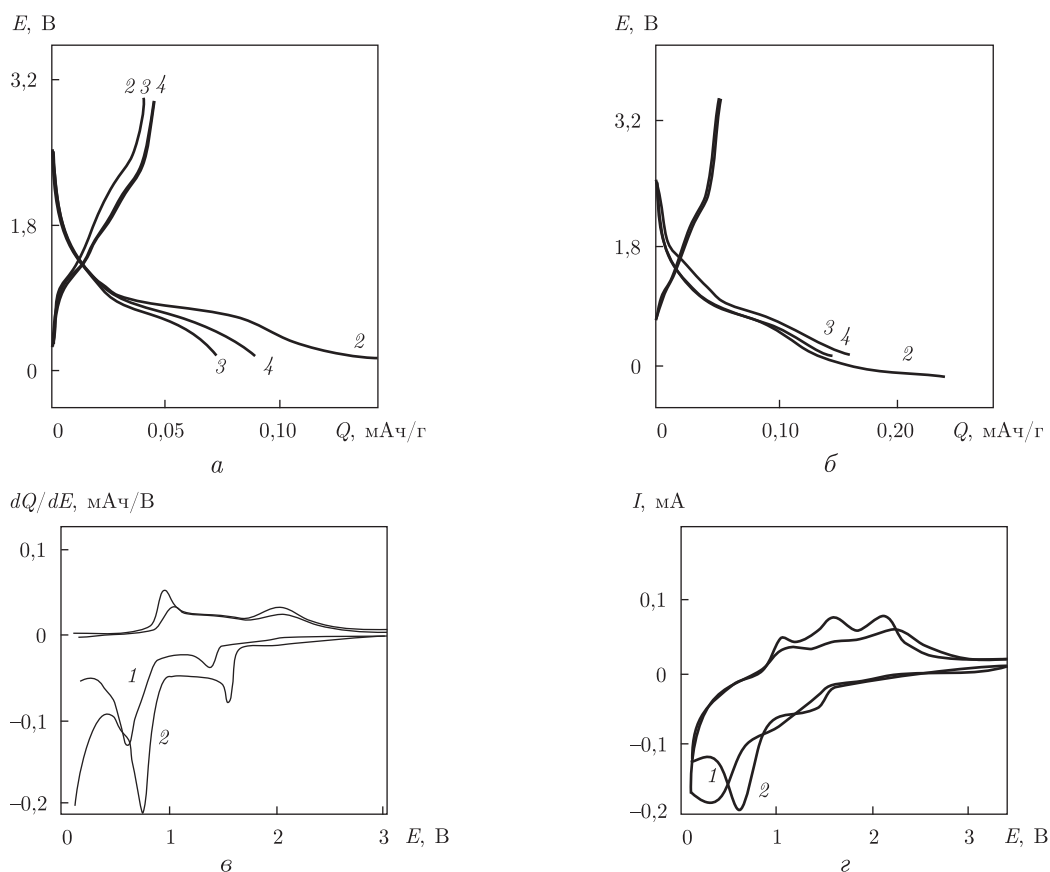


Рис. 1. Гальваностатические разрядно-зарядные кривые макетов SS/Li во 2–4 циклах с электролитами № 1 (а) и № 2 (б). $i_{\text{разряд}} = i_{\text{заряд}} = 10 \text{ мкА/см}^2$; кривые дифференциальной емкости в зависимости от потенциала (в) для электролитов № 1 (1) и № 2 (2); циклические вольтамперограммы SS/Li (г) для электролитов № 1 (1) и № 2 (2)

Электрохимические характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -электродов, полученные в исследуемых электролитах, демонстрирует рис. 2. Как следует из представленных зависимостей, их характер определяется природой аниона литиевой соли. В электролите на основе LiClO_4 разрядная емкость на первом цикле выше, однако к третьему циклу снижается и стабилизируется на уровне около 500 мАч/г (см. рис. 2, а). В электролите, содержащем LiBOB , устойчивое значение зарядно-разрядной емкости в процессе исследуемых 10 циклов сохраняется на уровне 620–600 мАч/г (см. рис. 2, б).

Кривые дифференциальной емкости (рис. 3) в катодной области потенциалов на первом цикле характеризуются существенными отличиями. Условно процесс разряда можно разделить на две области. Первая (между 2,8–1,2 В) с пиковым потенциалом вблизи 1,3–1,4 В относится к процессу восстановления сульфидов железа:



вторая (между 1,2 и 0,1 В) связана с побочными процессами, в числе которых — образование ПТЭП на поверхности активного материала [6]. На первом цикле в определенной области

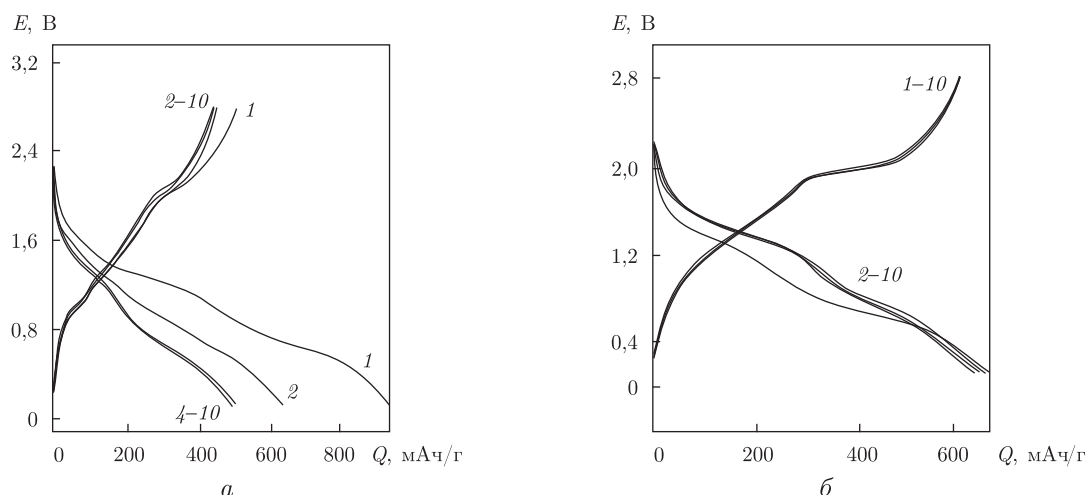


Рис. 2. Разрядно-зарядные кривые макетов $e\text{-FeS}$, $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Li}$ с электролитами на основе солей LiClO_4 (а) и LiBOB (б). $i_{\text{разр}} = 0,05 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $i_{\text{заряд}} = 0,03 \text{ mA}/\text{cm}^2$

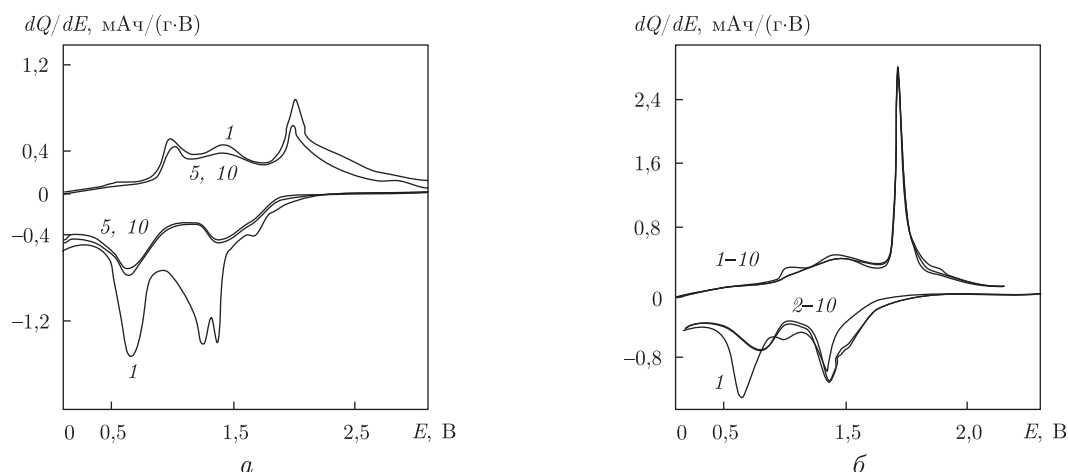


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости, полученные по кривым рис. 2

потенциалов на основной процесс накладывается побочный. В анодной области потенциалов 1,85–1,90 В в обоих исследуемых электролитах положения пиковых потенциалов отличаются мало (см. рис. 3, а, б). Ряд наблюдаемых пиковых потенциалов в анодной области от 0,1 до 1,5–1,6 В соответствует стадийному преобразованию ПТЭП. Необходимо отметить, что в электролитах на основе LiBOB катодный пик в области потенциалов 1,4–1,3 В раздваивается, что не характерно для кривых, полученных в электролите на основе LiClO_4 . Появление второго пика может быть связано с восстановлением LiBOB , которое предшествует прямому электрохимическому восстановлению сульфидов и меняет характер ПТЭП. Поэтому в LiClO_4 -содержащем электролите образование и преобразование пленки с последующей ее стабилизацией осуществляется в течение первых 5–7 циклов (см. кривые 1, 5, 10 на рис. 3, а). В LiBOB -содержащем электролите образование стабильной пленки достигается быстрее — на втором цикле (см. кривые 2–10 на рис. 3, б). Это, по-видимому, и определяет более устойчивое значение зарядно-разрядной емкости $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -электродов при циклировании в электролите с LiBOB .

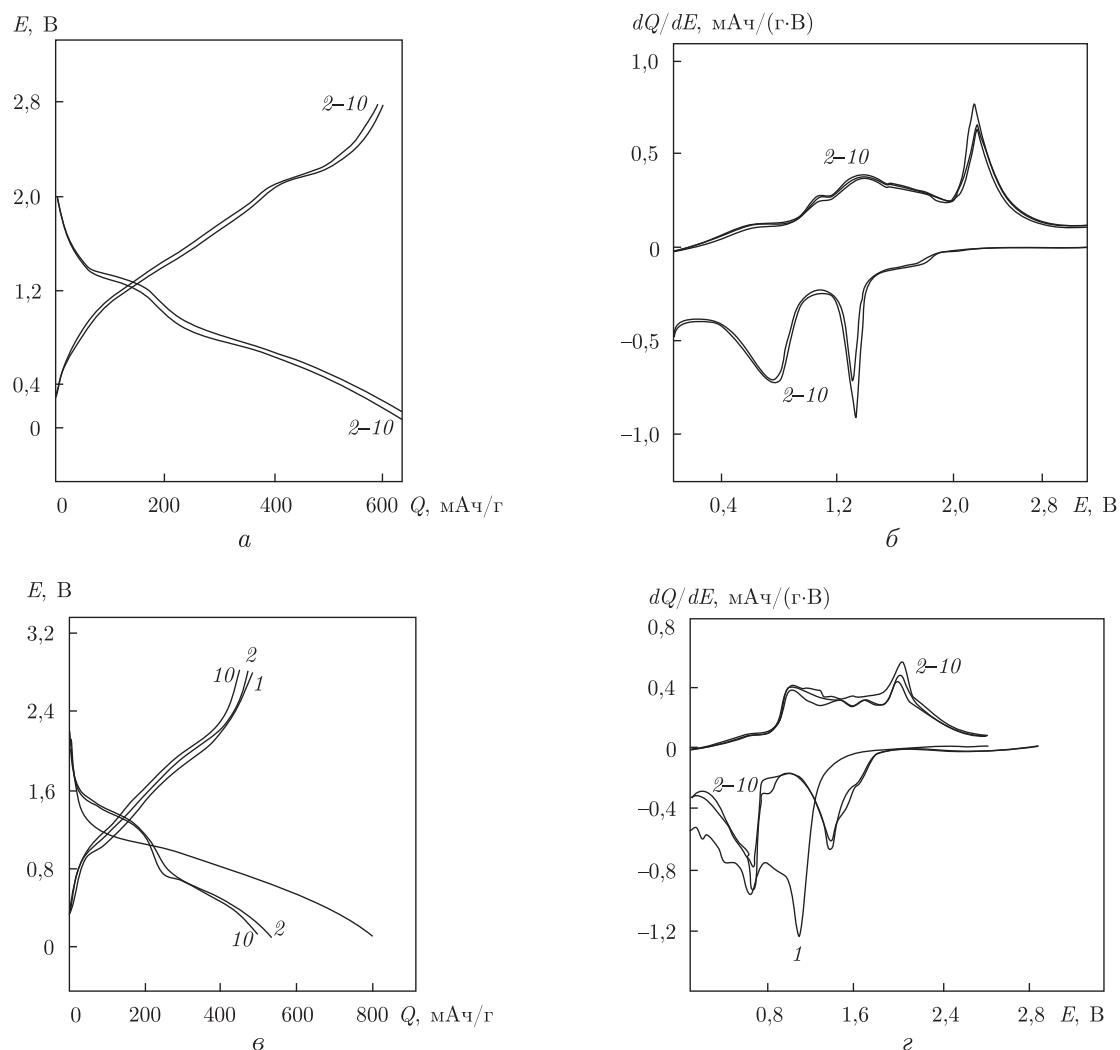


Рис. 4. Разрядно-зарядные кривые (а, в) и кривые дифференциальной емкости (б, г) $e\text{-Co}_9\text{S}_8$ (а, б) и бинарного $e\text{-FeS}$, NiS (в, г) для первых 10 циклов

На рис. 4 приведены результаты разрядно-зарядного циклирования электролитических сульфидов железа, кобальта и бинарных Fe-, Ni-сульфидов, позволяющие определить общие закономерности электрохимического взаимодействия электродных материалов обоих типов с литием в электролитах, содержащих LiClO_4 и LiBOB .

Общим для электролитических сульфидов переходных металлов (Fe, Co) и бинарного Fe-, Ni-сульфида является образование (Li/Li^+) ПТЭП в катодной области потенциалов ниже 1,2 В. При этом как и для сульфидов переходных металлов, так и для бинарных Fe-, Ni-сульфидов, образование ПТЭП протекает на первых циклах и достигается раньше в электролитах с LiBOB , по сравнению с электролитами на основе LiClO_4 . Этот фактор способствует повышению разрядной емкости и эффективности циклирования сульфидных электродов в LiBOB -содержащем электролите.

Таким образом, электролит ЭК-ДМК с литиевой солью LiBOB , синтезированной по способу [13], можно рекомендовать для литий-ионных систем с электролитическими суль-

фидами переходных металлов в качестве отрицательных электродов. В последних бинарные электролитические Co-, Ni-сульфиды в электролитах с солью LiClO₄ обеспечивают разрядную емкость выше, чем коммерческие углеродные материалы [2]. В связи с этим дальнейшая оптимизация бинарных Fe-, Ni- или Co-сульфидов в электролитах с солью LiBOB представляется актуальной.

1. *Нагурный В. М., Апостолова Р. Д., Шембель Е. М.* Синтез и электрохимические характеристики электролитических металлооксидных и металлосульфидных соединений для литиевых аккумуляторов. – Днепропетровск: Изд-во ГВУЗ УГХТУ, 2008. – 260 с.
2. *Апостолова Р. Д., Тысячный В. П., Шембель Е. М.* Электролитические бинарные сульфиды кобальта и никеля в электродах макетов литиевых и литий-ионных низкотемпературных аккумуляторов // *Электрохимия*. – 2010. – **46**, № 1. – С. 105–111.
3. *Апостолова Р. Д., Коломоец О. В., Шембель Е. М.* Электролитические сульфиды железа для тонко-слойных литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии*. – 2009. – **82**, № 10. – С. 1553–1558.
4. *Aurbach D., Markovsky B., Levi M. et al.* New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries // *J. Power Sources*. – 1999. – **81/82**. – P. 95–111.
5. *Takeuchi E. S., Gang Hong, Palazzo M. et al.* Anode passivation and electrolyte solvent disproportionation: Mechanism of ester exchange reaction in lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – **144**, No 6. – P. 1944. – 1948.
6. *Апостолова Р. Д., Шембель Е. М., Талиосиф И. и др.* Исследование электролитического сульфида кобальта Co₉S₈ в качестве электродного материала в литиевом модельном аккумуляторе // *Электрохимия*. – 2009. – **45**, No 3. – С. 330–339.
7. *Aurbach D., Talyosef Y., Markovsky B. et al.* Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: A review // *Electrochim. Acta*. – 2004. – **50**. – P. 247–254.
8. *Pat. 7820323 B1 US.* Metal borate synthesis process / S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow. – Date Oct. 26. – 2010.
9. *Pat. 6506516 B1 US.* Lithium bis(oxalate)borate, the production thereof and its use as conducting salt / U. Widemann, U. Lishka, M. Wegner. – Jan. 30. – 1998.
10. *Xu W., Zhang S. S., Jow T. R. et al.* LiBOB as salt for lithium-ion batteries. A possible solution for high temperature operation // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2002. – **5**, No 1. – P. A26–A29.
11. *Wang S., Oiu W., Li T. et al.* Properties of lithium bis(oxalate)borate (LiBOB) as a lithium salt and cycle performance in LiMn₂O₄ half cell // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2006. – **1**. – P. 250–257.
12. *Zhuang G. V., Xu K., Jow T. R., Ross P. N.* Study of SEI layer formed on graphite anodes in PC/LiBOB electrolyte using IR spectroscopy // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – **7**, No 8. – P. A224–A227.
13. *Пат. № 90234 Украина.* МПК8 C07F5/00, 5/02, 5/04. Синтез бис(оксалато)бората лития / Н. И. Глоба, В. Д. Присяжный, В. А. Диамант, А. В. Потапенко. – Опубл. 12.04.2010: Бюл. № 7.
14. *Глоба Н. И., Присяжный В. Д., Диамант В. А., Потапенко А. В.* Микроволновой синтез LiBOB и характеристики электролитов на его основе: *Материалы Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах”*, 13–19 сент. 2010 г. – Новочеркасск, 2010. – С. 195–198.
15. *Xu W., Angel C. A.* Weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2001. – **4**, No 1. – P. E1–E4.

ГВУЗ “Украинский государственный
химико-технологический университет”, Днепропетровск
Межведомственное отделение электрохимической
энергетики НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 20.12.2010

R. D. Apostolova, O. V. Kolomoyets, E. M. Shembel,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. D. Prisyazhniy, N. I. Globa,**
V. A. Diamant

**(Fe, Co, Ni)-electrolytic sulfides in a model lithium accumulator based
on alkylcarbonate electrolytes with LiBOB and LiClO₄ salts**

LiBOB salt synthesized by the microwave method is tested in the model of a lithium accumulator with electrolytic Me-sulfide electrode materials with the purpose to increase the efficiency of charge-discharge transformation. Comparing the charge-discharge characteristics of models with electrolytes containing LiBOB salt and analogues with LiClO₄ salt has been conducted. It is possible to recommend EC-DMC electrolyte with LiBOB lithium salt for lithium-ion systems with electrolytic sulfides of transition metals as negative electrodes.