

УДК 541.136; 541.6.018.42-16

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ LiBOB НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

*Глоба Н.И., Сирош В.А., Шматок Ю.В., Присяжный В.Д.*

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев,  
Украина  
E-mail: gnl-n@ukr.net*

Приведены результаты электрохимических исследований природного  $\text{FeS}_2$ , полученные в процес се циклирования в апротонных электролитах, содержащих смеси литиевых солей, одной из которых является бис(оксалато)борат лития (LiBOB). Установлено, что наличие LiBOB в составе электролита повышает удельную емкость  $\text{FeS}_2$ , которая становится мало зависимой от природы аниона второй литиевой соли.

**Ключевые слова:** литиевые источники тока, электролиты, удельная емкость, циклирование.

Соль бис(оксалато)борат лития LiBOB относится к сравнительно новому классу солей с борсодержащим анионом. С коммерческой и экологической точек зрения LiBOB является более перспективной электропроводной добавкой по сравнению с  $\text{LiPF}_6$ , поскольку не образует фторсодержащих соединений, является нетоксичной и относительно недорогой литиевой солью. Основное ее достоинство при использовании в литиевых источниках тока - повышение анодной стабильности электролитов при циклировании катодов на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , что особенно проявляется при повышенных температурах ( $t > 60^\circ\text{C}$ ), при которых циклирование шпинели с использованием других литиевых солей является проблематичным. В катодной области потенциалов эффективность использования LiBOB ограничена процессом восстановления, в котором анион соли принимает активное участие. Как результат процесса восстановления, потенциалы которого близки к 1,7 В, на поверхности электродов образуется твердоэлектролитная пленка (ТЭП), способная влиять на дальнейший процесс восстановления катодного материала. Этот факт подтвержден при испытании электродов на основе мезопористого углерода, синтетического графита и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [1]. В случае последнего, потенциалы заряда-разряда которого находятся в интервале 500 - 2500 мВ, наблюдали снижение удельной емкости в электролитах, содержащих LiBOB, по сравнению с электролитами, содержащими перхлорат лития в смеси растворителей этиленкарбонат (ЭК), этилметилкарбонат (ЭМК) и диметилкарбонат (ДМК). В основном процесс восстановления LiBOB происходит на первом цикле, и его интенсивность определяется концентрацией соли в электролите.

Дисульфид железа ( $\text{FeS}_2$ ) – катодный материал, потенциал разряда которого на первом цикле, в зависимости от плотности разрядного тока и температуры,

находится в интервале напряжений от 1,5 В до 1,0 В. На величину удельной емкости  $\text{FeS}_2$  в процессе циклирования существенное влияние оказывает состав электролита, при этом высокая эффективность циклирования  $\text{FeS}_2$  в жидкофазных электролитах не была достигнута. Исследуя ряд электролитных систем, включающих бис-трифторметансульфонимид лития  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  в ряде апротонных органических растворителей, автором [2] было показано, что природа апротонного растворителя существенно влияет на стабильность разрядной емкости пирита в процессе циклирования. При этом максимально стабильная емкость была получена в электролите, содержащем эквимольную смесь ЭК-ДМК. При определении зависимости удельной емкости от номера цикла в электролите с  $\text{LiPF}_6$  авторы [3] показали, что максимальная стабильность была достигнута в растворах, содержащих тетралим в смеси с этиленкарбонатом, в то же время в смеси растворителей ЭК-ДМК была получена наиболее низкая удельная емкость. Результаты, представленные в литературе, свидетельствуют, что наряду с процессами твердофазных превращений пирита определенную роль в повышении стабильности емкости при циклировании играет образующаяся в процессе разряда твердоэлектролитная пленка, состав которой определяется как природой литиевой соли, так и природой апротонного органического растворителя.

Исследование электрохимических характеристик природного  $\text{FeS}_2$  проводили в макетах дисковых элементов в габаритах 2016 методами гальваностатического циклирования. Катодная масса, состоящая из смеси 50% природного пирита с размером частиц  $<40$  мкм, 35 % графитизированной сажи и 15% связующего Ф42Л, была нанесена на сетку из нержавеющей стали, приваренную к корпусу элемента. После сушки при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 6-7 часов катодный блок вносили в герметичный сухой перчаточный бокс. Для изготовления электролита использовали смесь растворителей, состоящую из ЭК и ДМК, взятых в соотношении 1:1, а также из ПК и ДГ, взятых в соотношении 2:8. Концентрация литиевой соли составляла 1 моль/кг. Использовали следующие соли лития: трифторметансульфонимид  $\text{LiImid}$ , трифторметансульфонат  $\text{LiTf}$ , перхлорат  $\text{LiClO}_4$ , бис(оксалато)борат  $\text{LiBOB}$ . При использовании смесей солей с  $\text{LiBOB}$  концентрация последнего изменялась, но общая концентрация солей в растворе поддерживалась в интервале 1 моль/кг.

Для получения гальваностатических характеристик использовали блоки циклирования УЗР 0,03-10 компании Бустер. Циклирование проводили в диапазоне потенциалов 1,3-2,6 В при плотности тока  $0,2 \text{ mA/cm}^2$ . Использование относительно высокого значения плотности тока и конечного напряжения разряда 1,3 В позволяет с большей эффективностью проследить зависимость удельной емкости  $\text{FeS}_2$  от состава электролита.

Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что удельная емкость  $\text{FeS}_2$  в исследуемом диапазоне потенциалов во всех электролитах ниже теоретической и существенно зависит от природы аниона литиевой соли. Эта зависимость сохраняется как в смеси растворителей ЭК-ДМК, так и в электролитах на основе смеси ПК-ДГ. Относительно низкие значения удельной емкости связаны с высоким конечным напряжением разряда, при котором теоретическое значение удельной

емкости пирита не достигается. Зависимости удельной емкости от номера цикла, полученные при циклировании  $\text{FeS}_2$  в электролитах на основе смесей солей с LiBOB, показаны на рис. 2.

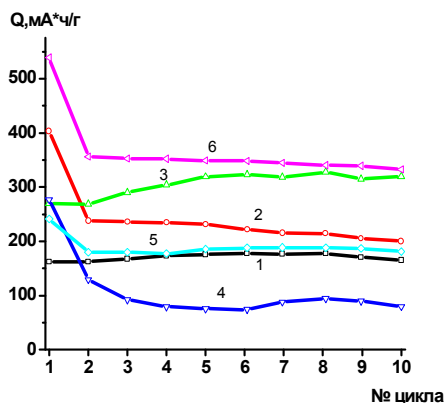


Рис.1. Зависимость удельной емкости от номера цикла: 1 – ЭК-ДМК,  $\text{LiClO}_4$ ; 2 – ЭК-ДМК, LiTf; 3 – ЭК-ДМК, LiBOB; 4 – ПК-ДГ, LiTf; 5 – ПК-ДГ,  $\text{LiClO}_4$ ; 6 – ПК-ДГ, LiImid (плотность тока  $200 \text{ мкА/см}^2$ , диапазон напряжений циклирования 1,3-2,6В, концентрация соли 1 моль/кг, соотношение растворителей: ЭК:ДМК - 1:1, ПК:ДГ - 2:8)

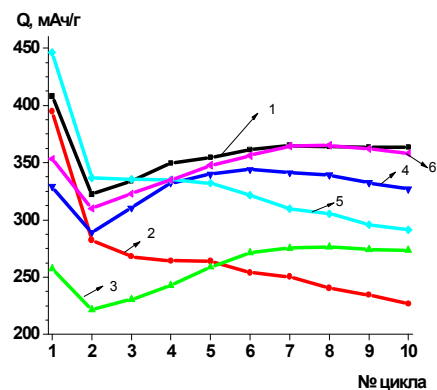


Рис.2. Зависимость удельной емкости от номера цикла в электролитах на основе смеси ПК-ДГ и солей: 1 - LiTf-LiBOB; 2 - LiImid-LiBOB; 3 -  $\text{LiClO}_4$ -LiBOB (LiBOB – 0,02 моль/кг); 4 - LiTf-LiBOB; 5 - LiImid-LiBOB; 6 -  $\text{LiClO}_4$ -LiBOB (LiBOB – 0,1 моль/кг)

При использовании в составе электролита смеси LiBOB с солями LiTf или  $\text{LiClO}_4$  удельная емкость  $\text{FeS}_2$  увеличивается и при концентрации LiBOB 0,1 моль/л становится мало зависимой от природы аниона основной литиевой соли. Особенно существенный рост удельной емкости  $\text{FeS}_2$  получен в электролите, содержащем LiTf, где даже при очень малых концентрациях LiBOB удельная емкость  $\text{FeS}_2$  существенно увеличивалась. В электролитах, содержащих LiImid, наблюдали некоторое снижение удельной емкости в присутствии LiBOB.

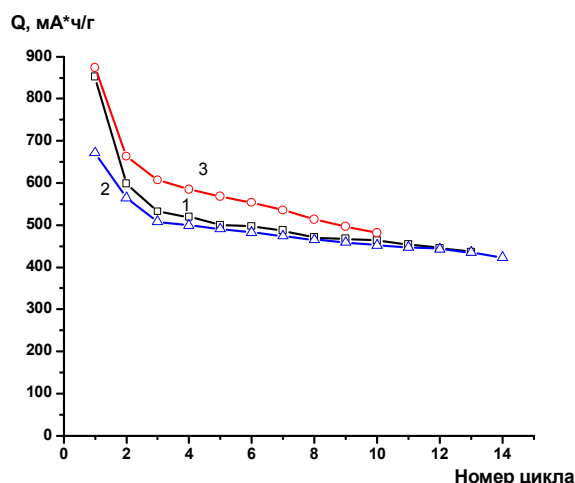


Рис.3. Зависимость удельной емкости от номера цикла при циклировании в диапазоне потенциалов: 1 – 1,0-2,6 В; 2,3 – 1,1-2,6 В. Электролиты: 1,2 – ПК - ДГ - 1 моль/л LiTf; 3 – ПК-ДГ-0,98 моль/кг LiTf-0,02 моль/кг LiBOB.  $i_{разр} = i_{зар} = 200$  мкА/см<sup>2</sup>.

### ВЫВОД

Проведенные исследования показали существенное влияние аниона литиевой соли на величину удельной емкости FeS<sub>2</sub>. Это может быть объяснено сложным составом ТЭП, в формировании которой участвуют все компоненты электролита. Состав ТЭП определяет ее сопротивление и в результате отражается на разрядном напряжении на первом цикле, величина которого в основном определяет удельную емкость, получаемую в процессе циклирования. Значение удельной емкости при циклировании может быть существенно увеличено путем расширения диапазона потенциалов циклирования, рис.3.

### Список литературы

1. Panitz J.-C. Film formation in LiBOB-containing electrolytes / J.-C. Panitz, U. Wietelmann, M. Wachtler, S. Strobele, M. Wohlfahrt-Mehrens // J. Power Sources. – 2006. – № 153. – P. 396–401.
2. Банник Н.Г. Електрохімічна система сульфідний електрод–апротонний електроліт для літійового акумулятора : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.03 “Техническая электрохимия” / Н.Г. Банник. – Дніпропетровськ, 2007. – 20 с.
3. Choi J.-W. Electrochemical characteristics of room temperature Li/FeS<sub>2</sub> batteries with natural pyrite cathode/ J.-W. Choi, G. Cheruvally, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn // J. Power Sources. – 2006. – № 163. – P. 158–165.

**Глоба Н.И.** Вплив добавки LiBOB на електрохімічні характеристики дисульфиду заліза / **Н.И. Глоба, В.А. Сирош, Ю.В. Шматок, В.Д. Присяжний** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 62-66.

Наведено результати електрохімічних досліджень природного FeS<sub>2</sub> у процесі циклування в апротонних електролітах, що містять суміші солей літію, однією з яких є (біс)оксалатоборат літію (LiBOB). Встановлено, що присутність LiBOB у складі електроліту підвищує питому ємність FeS<sub>2</sub> яка стає незалежною від природи аніону другої літієвої солі, що використовується у складі електроліту.

**Ключові слова:** літієві джерела струму, електроліти, питома ємність, циклування.

**Globa N.I.** Effect of LiBOB additive on electrochemical characteristics of iron disulfide / **N.I. Globa, V.A. Sirosh, Yu.V. Shmatok, V.D. Prisyazhnyi** // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 62-66.

Electrochemical characteristics of electrode systems which include natural pyrite as a cathode material and aprotic electrolytes have been studied. The electrolytes used were 1mol/kg Li-salt solutions in diglyme – propylene carbonate mixtures which include LiBOB as additive. It has been shown that LiBOB additive improves electrochemical characteristics of FeS<sub>2</sub>.

**Keywords:** lithium batteries, electrolytes, specific capacity, cycling.

*Поступила в редакцію 14.09.2011 г.*