

О. В. Потапенко, В. А. Діамант, Н. І. Глоба,
член-кореспондент НАН України В. Д. Присяжний

Фізико-хімічні характеристики електролітів для літієвих акумуляторів на основі біс(оксалато)борату літію

Наведено результати досліджень фізико-хімічних властивостей біс(оксалато)борату літію (LiBOB), отриманого методом твердофазного синтезу та електролітів на його основі. Проведеними експериментальними дослідженнями доведено, що електроліти на основі LiBOB мають високу електрохімічну стабільність та електропровідність у широкому діапазоні температур. Показано перспективність використання домішок LiBOB у літієвих та літій-іонних джерелах струму.

Одним з основних компонентів, які визначають характеристики літієвих хімічних джерел струму (Li — ХДС) та літій-іонних хімічних джерел струму (Li-ion — ХДС), є електроліт, властивості якого залежать від складу розчинника, природи та концентрації літієвої солі. В основному для Li-ion — ХДС використовуються суміші двох або трьох розчинників з літієвими солями, такими як LiClO_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, LiCF_3SO_3 , LiBF_4 [1]. Усі перераховані солі, як і електроліти на їхній основі, мають свої переваги та недоліки, що визначають характеристики реальних джерел струму. В останні роки значна увага приділяється синтезу нових літієвих солей, зокрема біс(оксалато)борату літію $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (далі LiBOB). Ця сіль має високу температурну стабільність і розглядається як перспективна електропровідна домішка в електролітах для Li — ХДС та Li-ion — ХДС елементів [2–5]. Незважаючи на відносно велику кількість публікацій, результати, пов'язані з фізико-хімічними властивостями електролітів на основі LiBOB, є досить суперечливими [4–7]. Це стосується як розчинності солі в різних розчинниках, так й електропровідності електролітів. За даними публікації [6], у сумішах на основі етиленкарбонат — диметилкарбонат максимальна розчинність LiBOB досягає 0,7–0,8 моль/л. Згідно зі статтею [7], розчинність LiBOB при кімнатній температурі в таких розчинниках, як 1,2-диметоксетан (ДМЕ), тетрагідрофуран (ТГФ), ацетонітрил (АН), диметилсульфоксид (ДМСО), N,N-диметилформамід (ДМФ), диметилкарбонат (ДМК) і пропіленкарбонат (ПК), вища за 1 моль/л. Для електролітів з ДМЕ концентрація LiBOB досягає 1,6 моль/л. У роботі [8] відзначається можливість отримання сольватів LiBOB з такими органічними розчинниками, як АН, ацетон, ДМЕ, діоксалан й етиленкарбонат. Однак у розчинниках ДМК й ПК автори [8] спостерігали утворення не розчинів, а паст. Ця різниця в електролітах зумовлена наведеним з літератури способом синтезу солі, характеристиками її структури і, як результат, властивостями цих розчинів. Нами досліджено фізико-хімічні характеристики LiBOB, отриманого реакцією твердофазного синтезу, та електроліти на його основі в апротонних розчинниках.

Матеріали та методи досліджень. LiBOB синтезували за допомогою реакції твердофазного синтезу, що запропонована авторами роботи [9]. Суміш борної, шавлевої кислот та карбонату літію змішували в мольних співвідношеннях 2 : 4 : 1 і поміщали в скляну ампулу, яку нагрівали зі швидкістю 2 град/хв до 200 °С у вакуумі. Після витримання

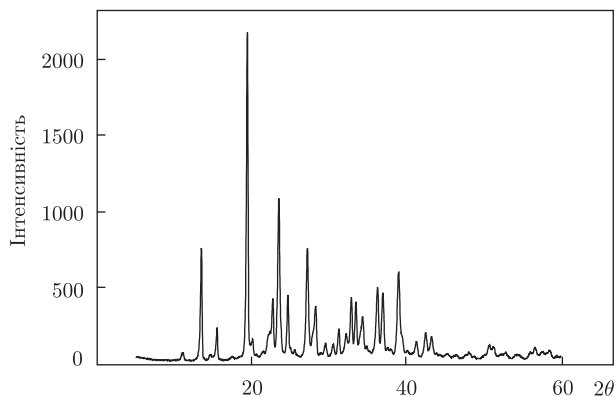


Рис. 1. Рентгенографічні дифрактограми зразка LiBOB

при 200 °С впродовж 1 год суміш охолоджували та ретельно перетирали у ступці в сухому боксі. Потім процедуру повторювали, загальний термін синтезу при цій температурі становив близько 8 год.

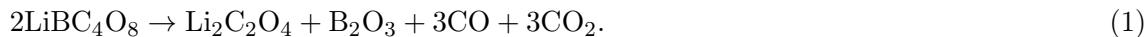
Електроліти готували з використанням таких розчинників: ДМЕ, ПК, ГБЛ (гаммабутиролактон), ТГФ, ДГ (диглім), ТГ (тетраглім) або суміші ПК й ДМЕ (ПК 25% + ДМЕ 75%; ПК 50% + ДМЕ 50%; ПК 75% + ДМЕ 25%), виходячи із співвідношення 1,93 г LiBOB на 10 мл розчинника. Суміш солі й розчинника підігрівали до 60–70 °С. Після охолодження нерозчинний осад відокремлювали. Всі експерименти по приготуванню розчинів електролітів проводили в сухому боксі.

Для рентгеноструктурних досліджень використовували прилад Shimadzu XRD 6000. Термогравіметричне дослідження відбувалося в температурному інтервалі від 20 до 520 °С при швидкості зміни температури 5 град/хв з використанням дериватографа Q1500D.

Електропровідність вимірювали в герметичних комірках з використанням імпедансметра Z2000, (компанія “Елінс”, Росія) в інтервалі частот від 2000000 до 1000 Гц та напрузі 5–10 мВ.

ЯМР-спектри ${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$ й ${}^{13}\text{C}$ визначали, знімаючи спектри розчину LiBOB у ДМСО. Діапазон електрохімічної стабільності електролітів — з потенціодинамічних залежностей в трьохелектродній комірці з Pt-електродом. Електродами порівняння та допоміжним електродом слугував літій. Усі виміри проводили в герметичних комірках, які склалися в сухому боксі. Для розгортки потенціалу та реєстрації даних використовували Potentiostat P-30 компанії “Елінс” при швидкості розгортки 5 мВ/с.

На рис. 1 показана рентгенограма синтезованого зразка LiBOB. Усі основні піки на рентгенограмі збігаються з даними, наведеними авторами статті [5] для солі LiBOB, яку після синтезу було додатково очищено. Результати термогравіметричного (ТГ), диференційно-термогравіметричного (ДТГ) і диференційно-термічного аналізу (ДТА) зразків LiBOB ілюструє рис. 2. Відомо, що LiBOB починає розкладатися при температурі понад 302 °С з утворенням V_2O_3 та CO_2 [10]. За даними авторів публікації [11], основні продукти розкладу LiBOB при 300 °С утворюються у ході реакції



При цьому втрата маси щодо наведеного рівняння становить 55,7%. Отримана за нашими даними втрата маси в температурному інтервалі від 300 до 350 °С дорівнює 56%. Це дає

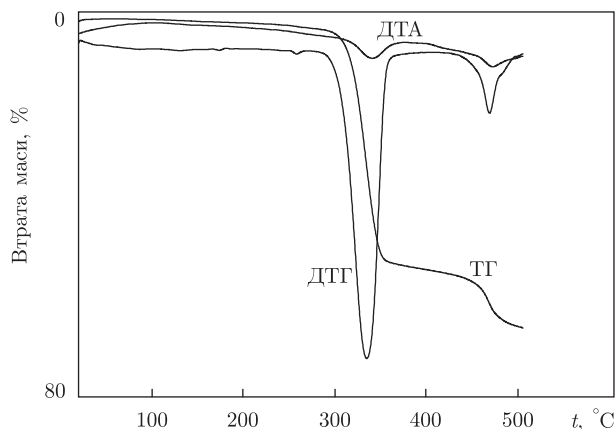


Рис. 2. Термограма LiBOB

змогу припустити, що термічний розклад синтезованого нами LiBOB відповідає реакції (1). Втрата маси, що відповідає 62%, на думку авторів статті [10], обумовлена реакцією, яка починається при температурі понад 350 °C:



Розчинність солі залежала від природи розчинника. В табл. 1 представлені результати, отримані за даними розчинності та електропровідності електролітів. Для порівняння наведено також результати, що отримані іншими авторами.

Залежності електропровідності від температури для електролітів на основі LiBOB з різними розчинниками, а також для сумішей ПК-ДМЕ ілюструє рис. 3. Отримані нами результати свідчать про високу електропровідність електролітів навіть при температурах, нижчих за -20 °C. Ефективна робота електродних матеріалів у літєвих джерелах струму залежить від електрохімічної стабільності електроліту, що виключає можливість перебігу побічних процесів розкладу солі та розчинника при значних катодних та анодних потенціалах. Представлені на рис. 4 характеристики діапазону потенціалів електрохімічної стабільності електролітів показують зменшення їх анодної стабільності від 4,6 до 4,0 В залежно від природи розчинника у такій послідовності: ПК > ТГ > ДГ > ГБЛ > ДМЕ > ТГФ.

Потенціали анодної стабільності електролітів, отриманих на основі суміші ПК : ДМЕ, становили 4,5 В. Результати ЯМР досліджень наведено в табл. 2.

Таблиця 1. Розчинність LiBOB залежно від природи розчинника та питома електропровідність отриманих електролітів

Розчинник	Концентрація LiBOB, моль/л	Діелектрична проникність розчинника, за [1]	κ , мСм/см		Розчинність за літературним джерелом
			при 20 °C	за [7] для 1 моль розчину	
ДМЕ	0,91	7,20	12,98	14,9	—
ПК	0,80	64,92	3,64	3,1	—
ПК : ДМЕ (1 : 1)	0,80	—	11,90	14,0	15% [4]
ДГ	0,48	—	6,36	—	Менше 15% [12]
ТГФ	0,66	7,40	7,37	—	30% (23 °C) [1]
ТГ	—	—	2,31	—	—
ГБЛ	0,77	39,00	7,20	—	1 моль/л [1]

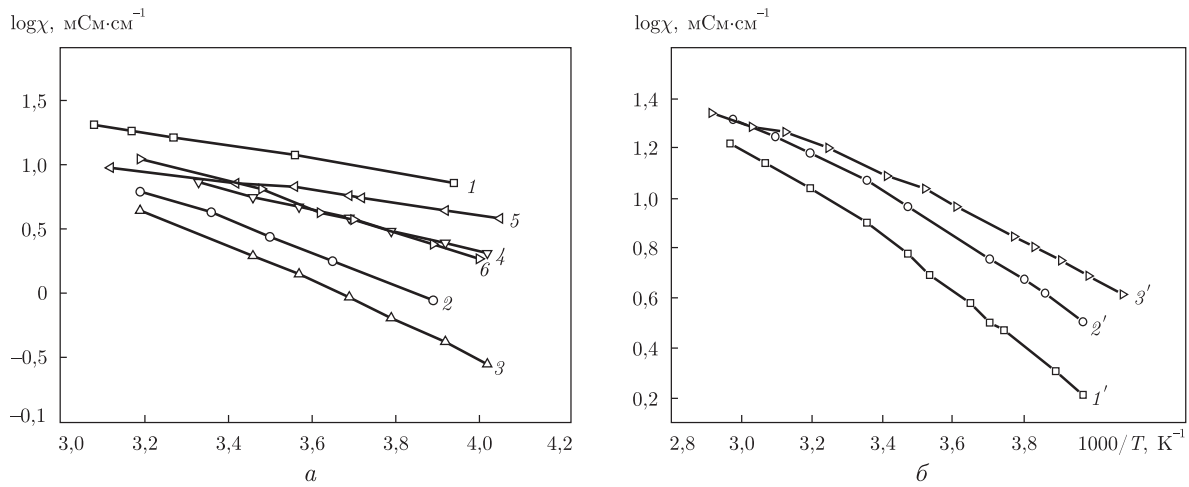


Рис. 3. Політерми питомої електропровідності електролітів на основі LiBOV.
a – в індивідуальних розчинниках: 1 – моноліт (МГ) 0,9 моль/л; 2 – ПГ 0,8 моль/л; 3 – ТГ 0,42 моль/л; 4 – ДГ 0,48 моль/л; 5 – ТГФ 0,66 моль/л; 6 – ГБЛ 0,77 моль/л;
б – у суміші розчинників: ПК – МГ (ДМЕ): 1' – 75% ПК + 25% ДМЕ 0,8 моль/л LiBOV; 2' – 50% ПК + 50% ДМЕ 0,8 моль/л LiBOV; 3' – 25% ПК + 75% ДМЕ 0,8 моль/л LiBOV

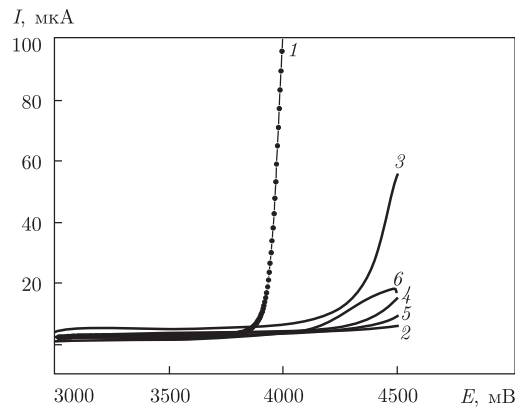


Рис. 4. Характеристики електрохімічної стабільності електролітів на основі LiBOV:
 1 – ТГФ 0,66 моль/л; 2 – ПК 0,8 моль/л; 3 – МГ 0,9 моль/л; 4 – ДГ 0,48 моль/л; 5 – ТГ 0,42 моль/л; 6 – ГБЛ 0,77 моль/л.
 Робочий електрод – Pt 0,25 см²; швидкість розгорнення потенціалу 5 мВ/с

Таким чином, проведений комплекс досліджень фізико-хімічних властивостей солі LiBOV, синтезованої за твердофазною методикою, та електролітів на її основі довів перспективність використання солі в літєвих та літій-іонних джерелах струму з напругою до 4,5 В.

Таблиця 2. Результати ЯМР аналізу LiBOV (у ДМСО)

Елемент	Значення хімічного зсуву, ppm	Значення хімічного зсуву, ppm, за [7]
¹³ C	151,39	158,1
¹¹ B	11,62	12,20
⁷ Li	0,00	0,98

1. Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-based rechargeable batteries // Chem. Rev. – 2004. – **104**. – P. 4303–4417.
2. Pat. 7,208,131 USA. Method for the production of hydrogen-bis(chelato)borates and alkaly metal-dis(chelato)borates / U. Wietelmann, U. Lischka, K. Schade. – 2007. // patft.uspto.gov.
3. Pat. 6,787,268 USA. Electrolyte / T. Koike, H. Yumoto, H. Tsukamoto. – 2004. // patft.uspto.gov.
4. Pat. 6,506,516 USA. Lithium bisoxalatoborate, the production thereof and its use as conducting salt / U. Wietelmann, U. Lischka, M. Wegner. – 2003. // patft.uspto.gov.
5. Sai Wang, Weihua Qiu, Tao Li et al. Properties of lithium bis(oxalato)borate(LiBOB) as a Lithium Salt and Cycle Performance in LiMn₂O₄ half cell // J. Electrochem. Soc. – 2006. – **1**. – P. 250–257.
6. Pat. 7,226,704 USA. Electrolytes for lithium ion batteries / J.-K. Panitz, U. Wietelmann, M. Scholl. – 2007. // patft.uspto.gov.
7. Xu Wu, Angell C. Austen. LiBOB and its derivatives weakly coordinating anions, and exceptional conductivity of their nonaqueous solutions // Electrochem. and Solid-State Lett. – 2001. – **4**, No 1. – E1–E4.
8. Zavalij P. Y., Yang Shoufeng, Whittingham Stanley M. Structural chemistry of new lithium bis(oxalato)-borate solvates // Acta Cryst. – 2004. – **B60**. – P. 716–724.
9. Шемякина И. В., Мухин В. В., Пименова А. Г., Шемякин С. В., Виходцев Е. В., Артамонов С. Н. Исследования твердофазного синтеза бис(оксалато)бората лития-ионогенной добавки в электролит для литий-ионных аккумуляторов // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2008. – С. 219–220.
10. Xu K., Zhang 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. Larush-Asraf L., Zinigrad E., Salitra G. et al. On the thermal behavior of Li bis(oxalate)borate LiBOB // Thermochim. Acta. – 2007. – **457**. – P. 64–69.
12. van Schalkwijk W. A., Scrosati B. Advances in lithium-ion batteries. – New York: Plenum, 2006. – **513**. – P. 314.

Міжвідомче відділення електрохімічної
енергетики НАН України, Київ

Надійшло до редакції 16.02.2009

O. V. Potapenko, V. A. Diamant, N. I. Globa,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. D. Prisyazhnyi**

Physical and chemical characteristics of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate for lithium batteries

The physical-chemical properties of lithium bis(oxalate)borate (LiBOB) synthesized by solid phase synthesis and the electrolytes based on it have been investigated. The experiments showed that the electrolytes based on LiBOB have high electrochemical stability and conductivity in a wide temperature range. It has been demonstrated that the LiBOB addition has a promising use in lithium and lithium-ion power sources.