

УДК 554.643.076.2

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ КАК РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

М. А. Микрюкова ✉, Д. В. Агафонов, В. Н. Нараев

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013, Россия, С.-Петербург, Московский проспект, 26*

✉ E-mail: mma@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 03.03.2014 г.

В работе изучена возможность использования органических эфиров фосфорной кислоты в качестве растворителя для электролитов литий-ионных систем и суперконденсаторов. Макеты суперконденсаторов на основе активированных углей Norit Supra и исследуемого электролита показали электрохимические характеристики, сравнимые со стандартными электролитами, например на основе пропиленкарбоната. Макеты литий-ионных аккумуляторов (система $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-LiNiO}_2$) тоже показали хорошую работоспособность. Измерена электропроводность электролитов на основе трибутилфосфата, а также оценена его термодинамическая устойчивость.

Ключевые слова: эфиры фосфорной кислоты, литий-ионный аккумулятор, суперконденсатор, электролиты, электропроводность, трибутилфосфат.

ORGANIC ESTERS OF PHOSPHORIC ACID AS SOLVENTS FOR THE ELECTROLYTE FOR LITHIUM-ION SYSTEMS AND SUPERCAPACITORS

M. A. Mikrjukova ✉, D. V. Agafonov, V. N. Naraev

*Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), The department of Technology of
Electrochemical Processes
26 Moskovsky Prospect, Saint-Petersburg, 190013, Russia*

✉ E-mail: mma@lti-gti.ru

Received 03.03.2014

The possibility of using organic esters of phosphoric acid as a solvents for the electrolyte for lithium-ion systems and supercapacitors was investigated. Supercapacitors based on activated carbon Norit Supra and on the electrolyte being studied showed fine electrochemical performance which is comparable with standard electrolytes based on propylene carbonate. Lithium-ion batteries ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-LiNiO}_2$ system) also showed a good performance. The conductivity of electrolytes based on tributyl phosphate was measured, as well as its thermodynamic stability was estimated.

Key words: phosphoric acid esters, lithium – ion battery, supercapacitor, electrolytes, conductivity, tributyl phosphate.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных направлений в области разработки перезаряжаемых химических источников тока (ХИТ) являются исследования по созданию высокоэффективных электрохимических конденсаторов, использующих процессы заряда двойного электрического слоя на поляризуемых электродах. Электрохимические суперконденсаторы (ионисторы) занимают промежуточную нишу между аккумуляторами, способными запасать большое количество электрической энергии, и диэлектрическими конденсаторами, способными отдавать большое количество энергии за очень малый промежуток времени [1]. Основными факторами, определяющими удельную энергию и мощность в электрохимических суперконденсаторах (СК), являются напряжение разложения и электропроводность электроли-

та. Электролиты для СК делятся на три основные группы.

- *Водные электролиты* – растворы щелочей или кислот. Электропроводность таких электролитов очень высока, но существенным недостатком является узкое «окно» рабочих напряжений такого устройства, ограниченное потенциалами разложения воды.

- *Электролиты на основе ионных жидкостей*, т.е. расплавов солей, жидких при комнатной температуре

- *Органические электролиты* на основе ацетонитрила, пропиленкарбоната, а также других апротонных диполярных растворителей. В качестве электропроводной соли здесь используются тетрафторбораты метил-, этил-, бутиламмония и др. Применение подобных солей позволяет избегать протекания фарадеевских реакций на электродах в широком

диапазоне потенциалов. Электропроводность органических электролитов ниже, чем водных электролитов, но «окно» термодинамической устойчивости в водных растворах не превышает 1 В, а в органических растворителях, например, пропиленкарбонате, достигает 2.5–3 В [1, 2].

Поиск апротонных диполярных растворителей, способных работать при высоких потенциалах, продолжается с 70-х гг. прошлого века по настоящее время. Наряду с жидкими электролитами широко используются полимерные электролиты, проводимость которых на порядок ниже. Широкое использование полимерных электролитов обусловлено, в первую очередь, соображениями безопасности, кроме того, плотный монтаж литий-ионных аккумуляторов и СК, применение сепараторов толщиной 1–25 мкм, увеличение площади электродов существенно снижают вклад электролита во внутреннее сопротивление современных ХИТ.

До настоящего времени остаются неисследованными в качестве подобных органических растворителей широко используемые в промышленной экстракции неорганических соединений алкилэфиры фосфорной кислоты. Данные об использовании этих соединений в технологии химических источников тока относятся в основном к противопожарным добавкам к электролиту на основе карбонатов для литийионных аккумуляторов (ЛИА) [3–5]. Чаще всего для снижения пожароопасности используется триметилфосфат. В литературе не представлено данных об использовании эфиров фосфорной кислоты в качестве самостоятельного растворителя для ХИТ и СК. Как правило, электролиты для ЛИА обязательно содержат органические карбонаты, необходимые для образования на поверхности углеродного анода так называемого «твёрдого электролита». Однако современные анодные материалы, например, титанат лития – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, способны к устойчивой работе и без «твёрдого электролита». Кроме того, эфиры фосфорной кислоты достаточно устойчивы при поляризации аморфных, неструктурированных углеродных материалов и соответственно представляют большой интерес в технологии СК [3]. В данной работе проводилось исследование электрохимического поведения трибутилфосфата в качестве растворителя для СК и ЛИА, а также проводилось сравнение с классическими электролитами ХИТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Трибутилфосфат (ТБФ) – это эфир фосфорной кислоты, широко применяющийся в промышленности благодаря своей химической устойчивости. Это полярная жидкость с низким давлением паров, ма-

лорастворимая в воде. Основное применение ТБФ – это экстракция при переработке ядерного топлива, в химической промышленности, а также в гидрометаллургии цветных, редких, редкоземельных металлов [6–7]. Однако, несмотря на широкое использование в химической промышленности, в литературе не представлены подробные данные о напряжениях разложения ТБФ. Для того чтобы определить рабочие потенциалы для электролитов на основе ТБФ, использовался метод хроновольтамперометрии. Работа выполнялась на потенциостате-гальваностате фирмы ELINS и потенциостате-гальваностате IPC-PRO M фирмы ВОЛЬТА. Эксперимент проводился в трёхэлектродной ячейке, рабочим и вспомогательными электродами служила платина, электрод сравнения – металлический литий (рис. 1). Сборка ячейки проводилась в «сухой камере» во избежание попадания следовых количеств воды. В качестве исследуемых электролитов применялись одномолярные растворы тетрафторбората лития LiBF_4 в пропиленкарбонате (MERCK) и трибутилфосфате. ТБФ (х. ч.) выдерживался над металлическим натрием и подвергался перегонке под вакуумом. Заранее перед снятием вольтамперных характеристик, а также в течение всего эксперимента через исследуемый электролит пропускался инертный газ (гелий).

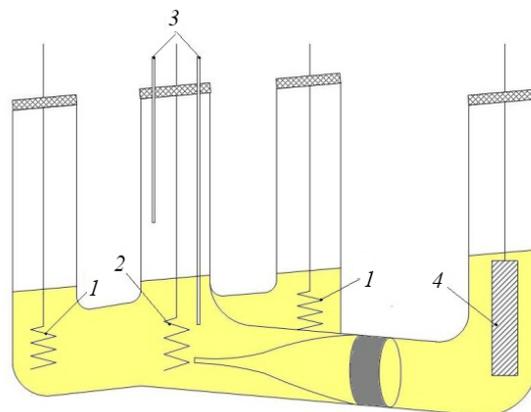


Рис. 1. Ячейка для определения окна термодинамической устойчивости: 1 – вспомогательные платиновые электроды, 2 – рабочий платиновый электрод, 3 – капилляр для продувки гелием, 4 – литиевый электрод сравнения

Для изучения электропроводности растворов на основе трибутилфосфата использовался лабораторный кондуктометр фирмы METTLER TOLEDO с кондуктометрическим датчиком InLab 710, предназначенным для органических растворов. Растворы для кондуктометрических исследований также приготавливались в «сухой камере», реактивы для приготовления электролитов тщательно высушивались под вакуумом, так как следовые количества воды

могут оказать большое влияние на электропроводность.

Для изучения возможности использования электролитов на основе ТБФ в технологии ЛИА и СК проводилась сборка макетов ХИТ и циклирование их на зарядно-разрядном стенде LAND. Испытания макетов велись при комнатной температуре.

В качестве электродного материала использовались активированные угли фирмы Norit – для макетов суперконденсаторов; а также $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiNiO_2 , синтезированные на кафедре технологии электрохимических производств Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Электроды изготавливались методом намазки активной массы со следующим соотношением: активная масса – 80%; связующее (поливинилиденфторид) – 10%; сажа Carbon Black как электропроводная добавка – 10%. Электродная масса доводилась до нужной консистенции добавлением необходимого количества N-метилпирролидона. Масса тщательно перемешивалась до полного исчезновения комков, а затем наносилась на подложку через сито. В качестве подложки использовалась алюминиевая и медная (для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{15}$) фольга.

Намазка производилась при помощи приспособления для намазки Dr. Blade, задаваемая толщина намазки регулировалась опусканием/поднятием лезвия при помощи двух микрометрических винтов. Фольга с электродной массой сушилась в следующем режиме: 1 ч при 80°C , затем 1 ч при 120°C . Высушенная фольга прокатывалась на вальцах для подпрессовки активной массы и упорядочения структуры поверхности, затем проводилась вырубка электродов. Сборка макетов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов осуществлялась в сухом боксе. Для этого использовались стандартные дисковые корпуса CR2032.

Удельные характеристики брались в расчёте на массу активного материала одного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 2, трибутилфосфат имеет достаточно широкое «окно» термодинамической устойчивости.

При катодной поляризации в области потенциалов (относительно литиевого электрода), близких к нулю, на платиновом рабочем электроде начинает осаждаться металлический литий, о чём свидетельствует рост тока. При анодной поляризации ток остаётся минимальным в достаточно широком диапазоне. Это и есть рабочее «окно» напряжений, ко-

торое и будет определять удельную энергию устройства. Напряжение, соответствующее резкому изменению хода кривой тока на вольтамперограмме, является напряжением разложения. Из экспериментальных результатов следует, что окно термодинамической устойчивости трибутилфосфата даже шире, чем у традиционно используемого в технологии СК пропиленкарбоната. Возможно, резкое возрастание тока при высоких потенциалах (в ячейке с трибутилфосфатом) связано не с разложением растворителя, а с окислением аниона BF_4^- [8].

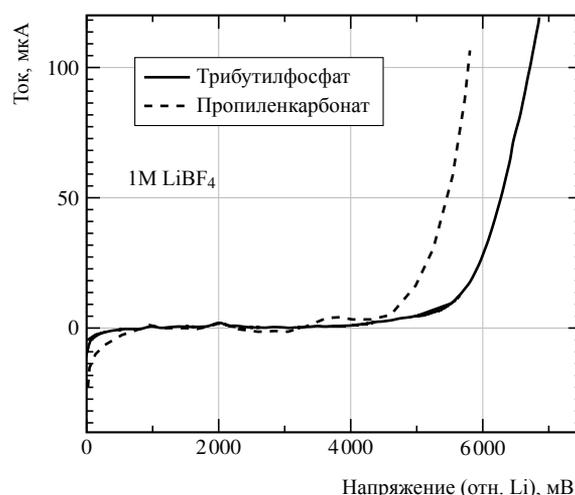


Рис. 2. Вольтамперные характеристики раствора электролита на основе исследуемых растворителей

Однако материал электрода сильно влияет на величину «рабочего окна» потенциалов. Платина является наиболее часто встречающимся в литературе материалом электродов для исследования напряжения разложения. Чтобы максимально приблизить эксперимент к реальным условиям, необходимо проверить работу макета суперконденсатора с электролитом на основе ТБФ при высоких напряжениях. Макеты СК подвергались вольтамперметрическим исследованиям при разных рабочих напряжениях. На рис. 3 представлены результаты испытаний макетов суперконденсаторов с растворителями пропиленкарбонат и трибутилфосфат методом циклической хроновольтамперометрии (ЦВА). Из рисунка видно, что при высоких напряжениях макеты ведут себя по-разному. Для симметричных суперконденсаторов двойного слоя характерна «прямоугольная форма» ЦВА – нет электрохимических (фарадеевских) процессов, исключительно заряд/разряд двойного электрического слоя. На макетах с пропиленкарбонатом рост тока при напряжении более 3 вольт говорит о наличии побочных реакций – разложения электролита. Макеты с трибутилфосфатом показывают термодинамическую устойчивость в широком диа-

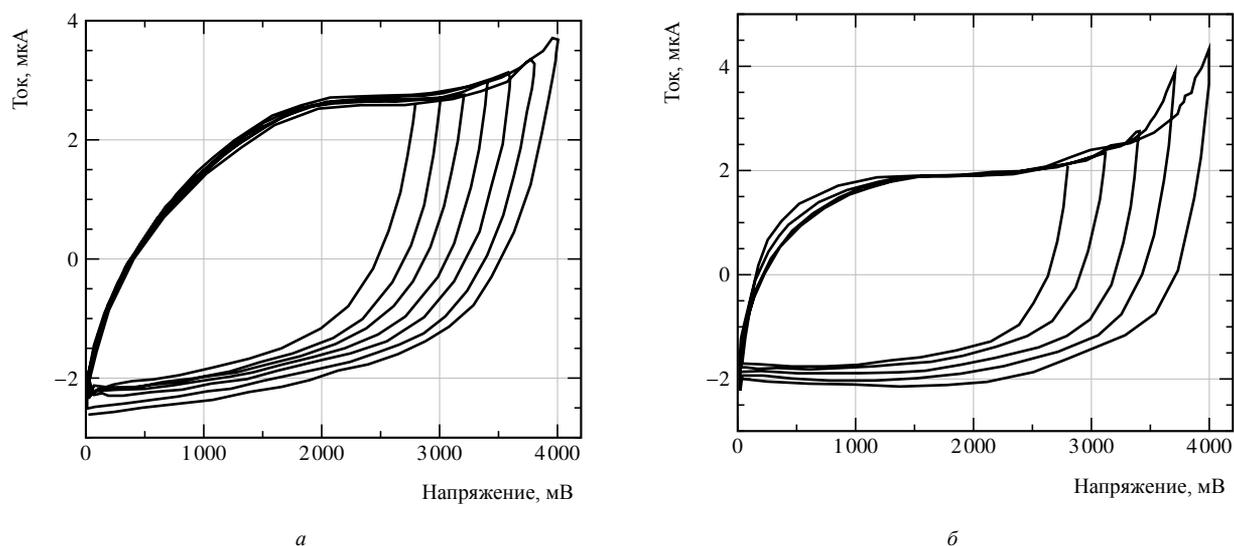


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики макетов СК на основе пропиленкарбоната (а) и трибутилфосфата (б)

пазоне потенциалов, что позволяет сделать вывод о пригодности использования органических эфиров фосфорной кислоты, в частности трибутилфосфата, в технологии СК.

Следует также отметить, что форма вольт-амперных кривых макета суперконденсатора с трибутилфосфатом также отличается от «прямоугольной». Это связано с высокой вязкостью ТБФ, электропроводность электролитов на его основе относительно невысока.

Для одномолярного раствора тетрафторбората тетрабутиламмония в трибутилфосфате измеренная электропроводность составила 0.29 мСм/см.

Электропроводность раствора LiBF_4 в ТБФ приведена на рис. 4. Из-за низкой диэлектрической проницаемости ТБФ степень диссоциации растворённых в нем солей невысока.

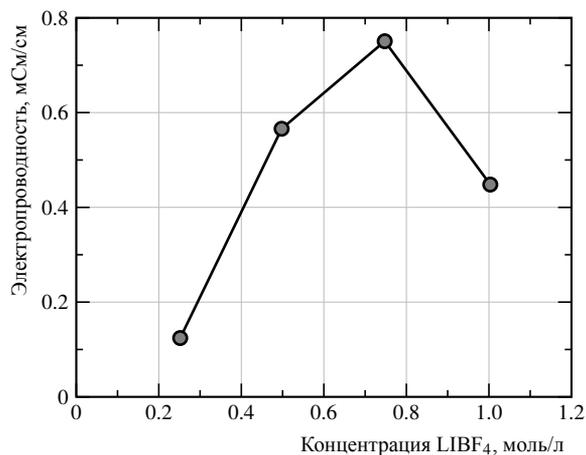


Рис. 4. Электропроводность раствора LiBF_4 в ТБФ

Возможность работы нового электролита в литий-ионных ХИТ изучалась на системе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-LiNiO}_2$ (рис. 5, 6).

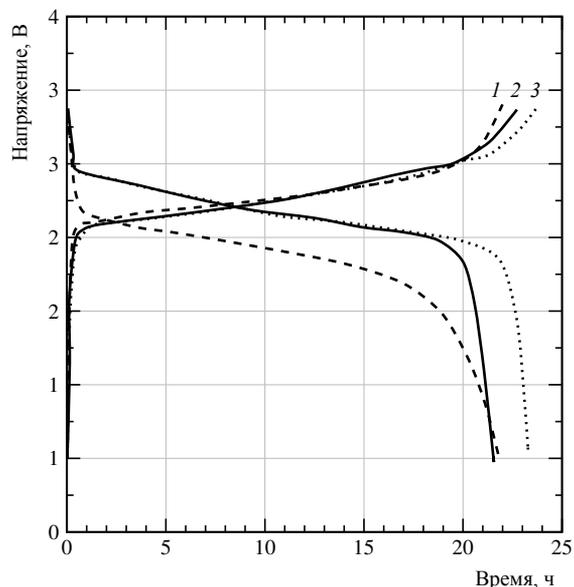


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые макета литий-ионного аккумулятора (система никелат лития – титанат лития) с различными электролитами: 1 – 1М LiBF_4 в ТБФ; 2 – LP 30; 3–1М LiBF_4 в ПК

Как видно из зарядно-разрядных кривых, макеты с электролитом 1М LiBF_4 в ТБФ существенно не уступают по своим характеристикам макетам с традиционно используемыми в технологии литий-ионных аккумуляторов электролитами LP 30 и 1М LiBF_4 в ПК. Макеты показали достаточно устойчивую работу с небольшим падением ёмкости в течении циклирования (рис. 6).

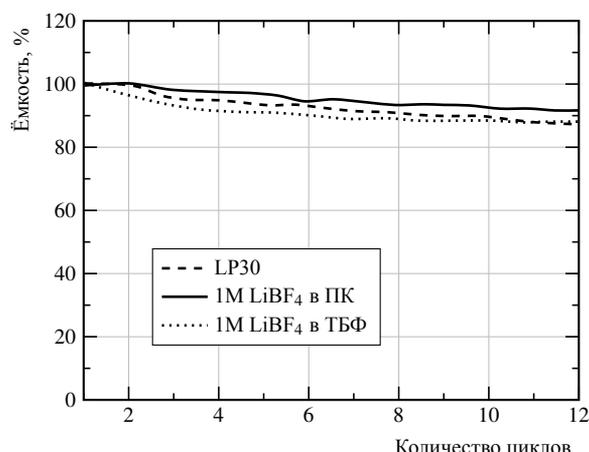


Рис. 6. Циклирование макетов литий-ионного аккумулятора (система никелат лития – титанат лития) с различными электролитами

ВЫВОДЫ

- Показана принципиальная возможность использования электролитов на основе трибутилфосфата в системах ХИТ.

- Электрохимические характеристики макетов СК и ЛИА на основе исследуемых электролитов сравнимы с традиционными системами (электролиты серии LP или на основе пропиленкарбоната). Кроме того, макеты показали устойчивую циклируемость.

- Основное преимущество электролитов на основе органических эфиров фосфорной кислоты – их абсолютная пожаро-взрывобезопасность и широкое «окно» термодинамической устойчивости. Измеренное напряжение разложения электролита на основе ТБФ выше, чем у электролита на основе пропиленкарбоната, что позволит расширить диапазон рабочих напряжений ХИТ.

- Измеренная электропроводность электролитов на основе ТБФ сравнительно невелика, сказывается низкая диэлектрическая проницаемость растворителя – 8,1, а так же высокая вязкость – 3,7 сП [6]. Однако электрическая проводимость электролитов на основе ТБФ сравнима с электропроводностью широко используемых полимерных электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Simon P., Gogotsi Yu. Materials for electrochemical capacitors // *Nature Materials*. 2008. Vol. 7, iss. 11. P. 845–854.
- Maletin Y., Novak P., Shembel E., Izotov V., Strizhakova N., Mironova A., Danilin V., Podmogilny S. Matching the nanoporous carbon electrodes and organic electrolytes in double layer capacitors // *Applied Physics A*. 2006. Vol. 82, iss. 4. P. 653–657.
- Wang X., Yamada Ch., Naito H., Segami G., Kibe K. High-Concentration Trimethyl Phosphate-Based Nonflammable Electrolytes with Improved Charge–Discharge Performance of a Graphite Anode for Lithium-Ion Cells // *Journal of Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153. P. 135–139.
- Chuan-yue H., Xin-hai L. Non-flammable electrolytes based on trimethyl phosphate solvent for lithium ion batteries // *Trans. Nonferrous Met. China*. 2005. Vol. 15, № 6. P. 1380–1387.

- Wang X., Yasukawa E., Kasuya Sh. Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. I. Fundamental Properties // *Journal of the Electrochemical Society*. 2001. Vol. 148. P. 1058–1065.
- Schulz W., Navratil J. Science and technology of tributyl phosphate: V 1 Synthesis, Properties, Reactions and Analysis / – Boca Raton, Florida: CRC Press, 1984.
- Справочник по экстракции: в 3 т. / под ред. А. М. Розена. М.: Атомиздат, 1976–78. Т. 1. Экстракция нейтральными органическими соединениями. 1976.
- Ue M., Takeda M., Takehara M., Mori Sh. Electrochemical Properties of Quaternary Ammonium Salts for Electrochemical Capacitors // *Journal of the Electrochemical Society*. 1997. Vol. 144. P. 2684–2688.

REFERENCES

- Simon P., Gogotsi Yu. *Nature Materials*, 2008, vol. 7, pp. 845–854.
- Maletin Y., Novak P., Shembel E., Izotov V., Strizhakova N., Mironova A., Danilin V., Podmogilny S. *Applied Physics — Materials Science & Processing*, 2006, pp. 653–657.
- Xianming Wang, Chisa Yamada, Hitoshi Naito, Go Segami, Koichi Kibe. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, vol. 153 (1), pp. 135–139.
- Hu Chuan-yue, Li Xin-hai. *Trans. Nonferrous Met. China*, 2005, vol. 15, pp. 1380–1387.

- Xianming Wang, Eiki Yasukawa, Shigeaki Kasuya. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, pp. 1058–1065
- Schulz W. W., Navratil J. D. *Science and technology of tributyl phosphate*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1984, 335 p.
- Spravochnik po ekstrakcii [Reference extraction]*, eds. A. M. Rozen, Moskow, Atomizdat Publ., 1976, 600 p. (in Russian).
- Makoto Ue, Masayuki Takeda, Masahiro Takehara, Shoichiro Mori. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp.2684–2688.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Микрюкова Мария Андреевна, заведующая учебной лабораторией, Санкт-Петербургский государственный университет (технический университет). E-mail: mma@liti-gti.ru

Агафонов Дмитрий Валентинович – канд. техн. наук, заведующий кафедрой, Санкт-Петербургский государственный университет (технический университет). E-mail: phti@liti-gti.ru

Нараев Вячеслав Николаевич, д-р. хим. наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет (технический университет). E-mail: naraev@liti-gti.ru