

ДОБАВКА НОВОГО СИНТЕЗИРОВАННОГО КАРБАЗОЛА К ЭЛЕКТРОЛИТУ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ДЛЯ ИХ ЗАЩИТЫ ОТ ПЕРЕЗАРЯДА

© 2019 г. А. Р. Мадрам^а, *, М. Заранди^б, **, А. С. Бени^с, Я. Баят^а

^аТехнологический Университет Малека Аштара, Тегеран, 15875-1774 Иран

^бИсламский Университет Азад, Кум, Иран

^сЯсуджский Университет, Ясудж, 75918-74831 Иран

*e-mail: ar.madram@gmail.com

**e-mail: Maryam.zarandi88@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2018 г.

После доработки 09.07.2018 г.

Принята к публикации 27.08.2018 г.

Исследован органический мономер 9-фенил-9Н-карбазол, содержащий фенильный остаток, который был использован в качестве новой добавки к электролиту для защиты литий-ионных LiFePO₄-аккумуляторов от перезаряда. Результаты исследований, проведенных методом циклической вольтамперометрии, показали, что этот мономер способен к электрополимеризации с образованием проводящего полимера на поверхности катода. Поэтому он может предотвращать уход напряжения в результате перезаряда. Тесты заряда–разряда исследованных LiFePO₄/C-аккумуляторов показали, что добавка 9-фенил-9Н-карбазола позволяет поддерживать напряжение исследованных литий-ионных аккумуляторов на уровне ниже 4.2 В. Важно, что 9-фенил-9Н-карбазол не оказывает существенного влияния на характеристики заряда–разряда аккумуляторов при нормальных условиях циклирования в течение 50 циклов.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, 9-фенил-9Н-карбазол, добавка к электролиту, перезаряд

DOI: 10.1134/S0424857019070077

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы – очень перспективные устройства для запасаения энергии. Они получили широкое распространение как источники тока для портативной электроники и, в особенности, для электромобилей, благодаря их высокой плотности энергии, высокому напряжению разряда и хорошей циклируемости [1–6]. Типичный литий-ионный аккумулятор содержит неводный органический электролит, графитовый анод и катод из оксида переходного металла (такого, как LiFePO₄, LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiO₂ и т.д.). Обычно используемый электролит для коммерческих литий-ионных аккумуляторов состоит из соли LiPF₆ и смеси карбонатов, включая диметилкарбонат, этилметилкарбонат, диэтилкарбонат и этиленкарбонат [7]. В последние годы огромные усилия в науке и технологии были направлены на безопасность литий-ионных аккумуляторов из-за их эксплуатации с нарушением установленных норм или режимов, таких как уход температуры, вызывающий растрескивание эле-

ментов, возгорание и даже взрыв [8, 9]. Одна из обычных причин неправильной эксплуатации элементов – это их перезаряд (избыточный заряд аккумуляторной батареи) [10, 11]. В условиях перезаряда электролит экзотермически реагирует с электродами, результатом чего является термическая нестабильность или уход параметров литий-ионного аккумулятора из-за изменения температуры [12]. Одним из многообещающих решений этой проблемы может стать подбор химических соединений для реализации внутреннего самосрабатывающего механизма защиты отдельного элемента. Поэтому исследования в этой области – это глобальная потребность [13]. Соответственно, химические соединения, которые являются внутренней самосрабатывающей защитой от перезаряда – это важный класс добавок к электролиту [14, 15]. Для повышения безопасности литий-ионных аккумуляторов по отношению к перезаряду были предложены два важнейших типа веществ для использования в качестве добавок к электролиту – это мономеры, склонные к поли-

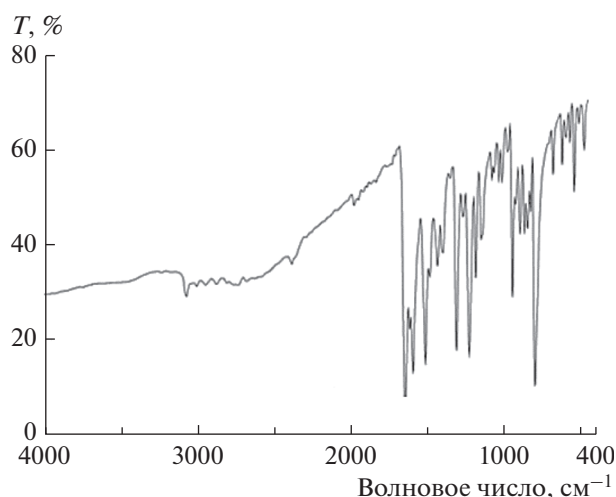


Рис. 1. ИК-спектр с преобразованием Фурье 9-фенил-9H-карбазола.

меризации [12–15], и окислительно-восстановительные переносчики [16–22].

В настоящей работе в продолжение наших исследований электрохимии соединений на основе карбазолов [23] мы описываем синтез и характеристики новой добавки к электролиту на основе карбазолов для защиты литий-ионных аккумуляторов от перезаряда. Мы также исследовали ключевые факторы и соответствующие механизмы работы литий-ионных аккумуляторов для того, чтобы лучше понять вопросы защиты литий-ионных аккумуляторов от перезаряда.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

Все растворители и остальные реактивы были приобретены у компаний Merck и Sigma Aldrich, имели квалификацию “ч. д. а.” и использовались

без дополнительной очистки. Точки плавления измеряли электротермическим прибором KSB1N. В измерениях методом тонкослойной хроматографии были использованы пластинки силикагеля квалификации “для тонкослойной хроматографии” G/UV 254 нм, *n*-гексан и этилацетат. ¹H-ЯМР- и ¹³C-ЯМР-исследования проводили на спектрометре FT-NMR Bruker advance (частота 400 МГц в случае ¹H ЯМР и 100 МГц в случае ¹³C ЯМР; растворитель: диметилсульфоксид, ДМСО-*d*₆). ИК-спектры с преобразованием Фурье записывали в матрице KBr на спектрометре JASCO FT-IR-680 plus. Для исследования механизма действия добавок к электроду для защиты от перезаряда наблюдали изменения морфологии катода после перезаряда с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Philips XL30 на образцах с золотым покрытием. В настоящей работе использовали электролит 1 М LiPF₆ в смеси этилкарбонат + диметилкарбонат + этилметилкарбонат (1 : 1 : 1 по объему).

Синтез 9-фенил-9H-карбазола

В круглодонной колбе на 100 мл растворяли карбазол (1.67 г, 10 ммоль) в диметилсульфоксиде (20 мл), добавляли CaCO₃ (3.84 г, 30 ммоль), 18-краун-6 эфир (0.2 г, 1 ммоль), CuI (0.57 г, 3 ммоль), а затем (по каплям) иодбензол (13.6 г, 15 ммоль). Полученную смесь нагревали при 190°C в течение ночи. Затем отделяли органический слой, трижды промывали 50 мл деионизованной воды, сушили над MgSO₄ и концентрировали. Наконец, чистый продукт получали очисткой в хроматографической колонке с силикагелем (с *n*-гексаном) в виде твердого вещества белого цвета. Синтез 9-фенил-9H-карбазола иллюстрирует схема 1. Белый порошок, точка плавления = 94–96°C. Спектры 9-фенил-9H-карбазола (ИК с преобразованием Фурье, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР) представлены на рис. 1, 2 и 3.

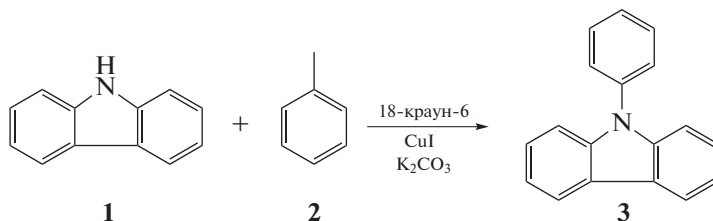


Схема 1. Синтез 9-фенил-9H-карбазола.

ИК-спектр с преобразованием Фурье (KBr/см⁻¹): 3039.3, 1594.84, 1500.35, 1452.14, 1452.14, 1234.22.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆), δ (ppm): 8.25(d, *J* = 8 Гц, 2H), 7.67 (t, *J* = 8 Гц, 2H), 7.61(d, *J* = 8 Гц,

2H), 7.53 (t, *J* = 12 Гц, 1H), 7.42 (t, *J* = 12 Гц, 2H), 7.37 (d, *J* = 12 Гц, 2H), 7.29 (t, *J* = 12 Гц, 2H).

¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ (ppm): 140.1, 136.8, 130.2, 127.6, 126.7, 126.2, 122.6, 120.5, 120.0, 109.5.

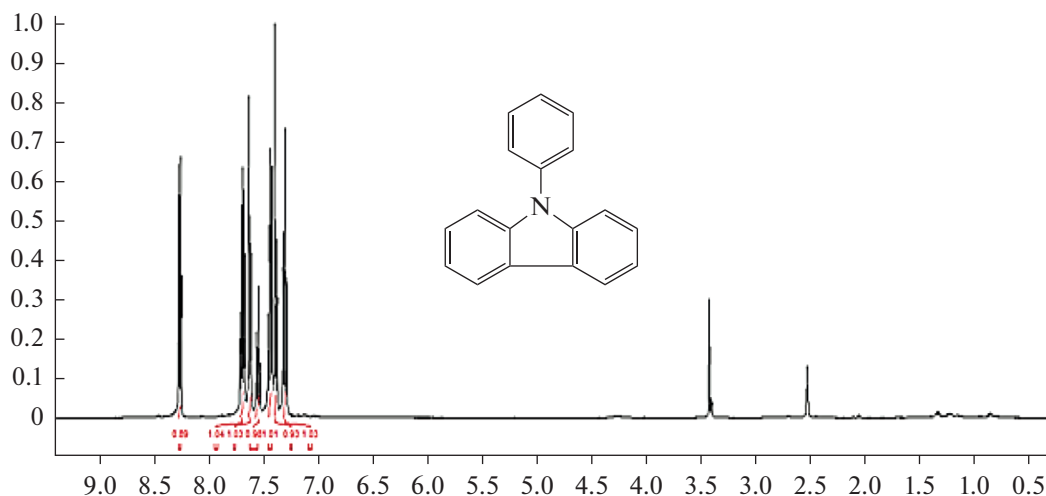


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр 9-фенил-9Н-карбазола.

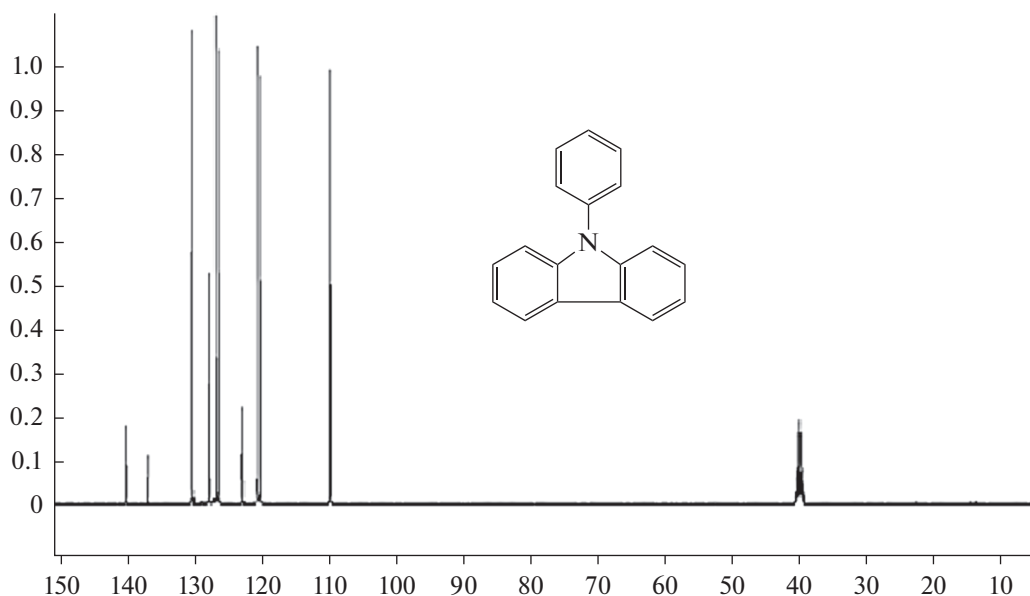


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр 9-фенил-9Н-карбазола.

Электрохимические измерения

Циклические вольтамперограммы снимали в трехэлектродной ячейке с использованием гальваностата/потенциостата Biologic Sp-150. Рабочим электродом был платиновый микродиск (диаметром 100 мкм), а полоска металлического лития служила как вспомогательным электродом, так и электродом сравнения. Для того, чтобы исследовать влияние добавки на функционирование аккумулятора, изучали поведение призматического аккумулятора LiFePO_4/C в условиях перезаряда, сравнивая кривые заряда–разряда и

циклические вольтамперограммы в отсутствие и в присутствии добавки 9-фенил-9Н-карбазола. В этом исследовании испытывались призматические аккумуляторы $\text{LiFePO}_4/\text{графит}$ с номинальной емкостью $140 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При подборе добавки, которая должна защитить аккумулятор от перезаряда, наиболее важное ее свойство — это электроактивность вещества при потенциале несколько выше некоторого значения, при котором завершается зарядка като-

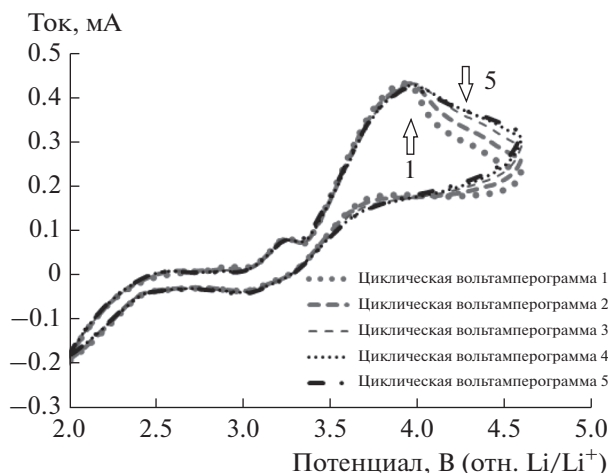


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы Pt-микроэлектрода в электролите 1 М LiPF₆/этилкарбонат + диметилкарбонат + этилметилкарбонат, содержащем 4 вес. % 9-фенил-9Н-карбазола, снятые при скорости развертки потенциала 10 мВ с⁻¹.

да, но ниже потенциала разложения электролита [16]. Для литий-ионных аккумуляторов на основе

LiFePO₄ потенциал полностью заряженного катода составляет около 3.6 В. На рис. 4 показаны циклические вольтамперограммы Pt-микроэлектродов в 1 М растворе LiPF₆ в смеси этилкарбонат + диметилкарбонат + этилметилкарбонат (1 : 1 : 1 по объему) с добавлением 4 вес. % 9-фенил-9Н-карбазола, снятые при скорости развертки потенциала 10 мВ с⁻¹. Из рисунка видно, что при 3.0–3.5 В появляется небольшой ток окисления, который может быть вызван полимеризацией адсорбированного 9-фенил-9Н-карбазола на поверхности Pt-микроэлектрода. Сильный ток окисления с пиком при 4.2 В может быть вызван окислением на электроде 9-фенил-9Н-карбазола, находящегося в электролите; этот ток контролируется диффузией.

На схеме 2 представлен предлагаемый механизм полимеризации 9-фенил-9Н-карбазола. Ясно, что потенциал полимеризации 9-фенил-9Н-карбазола хорошо подходит для использования этого вещества в качестве добавки для защиты литий-ионных аккумуляторов на основе LiFePO₄ от перезаряда.

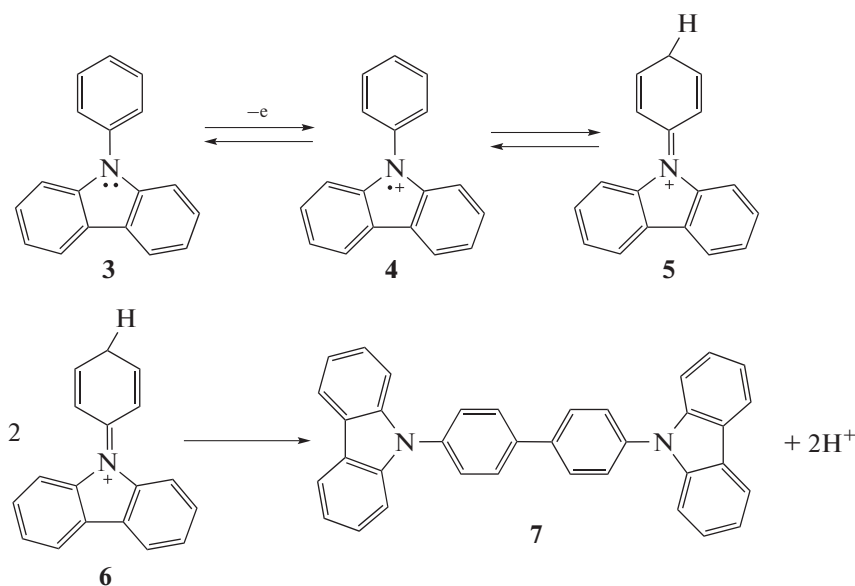


Схема 2. Предлагаемый механизм полимеризации 9-фенил-9Н-карбазола.

Для того, чтобы исследовать влияние 9-фенил-9Н-карбазола на поведение призматического литий-ионного аккумулятора на основе LiFePO₄ в условиях перезаряда, мы снимали кривые заряда–разряда. Вначале аккумулятор циклировали током 1 С до потенциала 3.4 В, а затем следовал перезаряд тем же током до 4.8 В. На рис. 5 показаны результаты для призматического литий-ионного аккумулятора LiFePO₄/С в отсутствие (а) и в присутствии (б) 9-фенил-9Н-карбазола в элект-

ролите. Как видно из рисунка, в обоих электролитах (рис. 5а и 5б) появляются два типичных окислительно-восстановительных плато, относящихся к интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в ходе первого нормального процесса заряда–разряда. Емкость первого цикла для LiFePO₄-электрода в электролите с добавкой 4% 9-фенил-9Н-карбазола равняется 139 мА ч, что приближается к емкости LiFePO₄-электрода в обычном электролите (140 мА ч). Это показывает, что 9-фе-

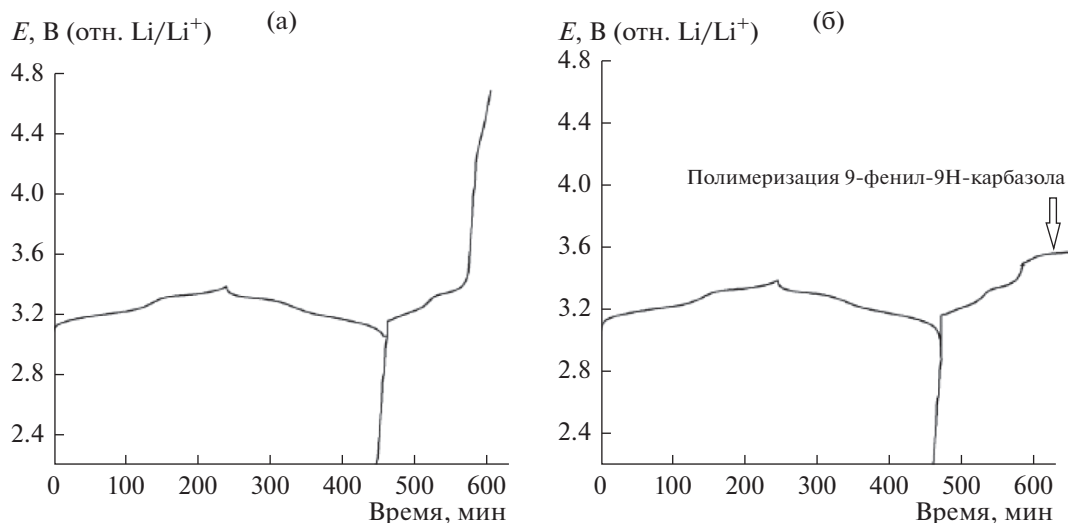


Рис. 5. Кривые перезаряда аккумулятора (а) в отсутствие и (б) в присутствии 4 вес. % 9-фенил-9Н-карбазола.

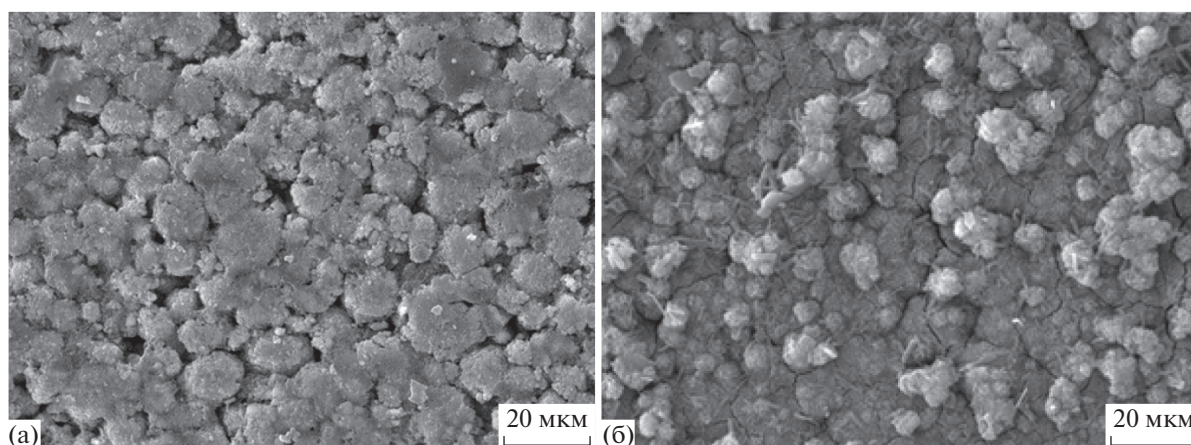


Рис. 6. SEM-микрофотографии LiFePO_4 -электрода LiFePO_4/C -аккумулятора после перезаряда аккумулятора (а) в отсутствие и (б) в присутствии 4 вес. % 9-фенил-9Н-карбазола.

нил-9Н-карбазол не оказывает сколько-нибудь существенного отрицательного влияния на LiFePO_4 -электроды в ходе нормального процесса заряда–разряда. Однако, в условиях перезаряда аккумулятора ведет себя по-другому. На стадии перезаряда используемого аккумулятора без 9-фенил-9Н-карбазола его напряжение очень быстро растет до 4.8 В (рис. 5а). Но у аккумулятора с добавкой 4% 9-фенил-9Н-карбазола появляется плато заряжения при 3.6 В (рис. 5б), которое может быть связано с электрополимеризацией 9-фенил-9Н-карбазола на LiFePO_4 -электроде. Для исследования механизма действия добавки 9-фенил-9Н-карбазола мы исследовали изменения морфологии катода при перезаряде методом сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 6 показаны СЭМ-изображения катода в условиях перезаряда в отсутствие (а) и в присутствии (б) добавки 9-фенил-9Н-карбазола в электролите. Ясно видно, что в “чистом” электролите поверхность катода чистая и однородная. Напротив, у катода в электролите, содержащем 9-фенил-9Н-карбазол, структура поверхности отличается. Это наблюдение показывает, что на поверхности катода нарастает продукт полимеризации мономера 9-фенил-9Н-карбазола.

Одно из наиболее существенных обстоятельств применения добавок к электролиту аккумуляторов – это поведение аккумулятора при циклировании. Поэтому для изучения влияния добавки на нормальное поведение призматического литий-ионного аккумулятора на основе

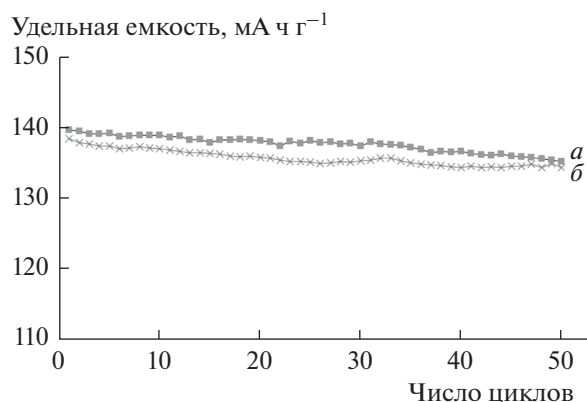


Рис. 7. Циклирование призматического LiFePO_4/C -аккумулятора в нормальном интервале заряда–разряда 2.0–3.6 В током 1 С (а) в отсутствие и (б) в присутствии 4 вес. % 9-фенил-9Н-карбазола.

LiFePO_4 его циклировали в “нормальном” интервале напряжений 2.0–3.6 В током 1 С в электролите содержащем (а) 0 вес. % и (б) 4 вес. % 9-фенил-9Н-карбазола (см. рис. 7). Видно, что в обоих электролитах поведение аккумулятора при циклировании почти одинаково; снижение емкости после 50 циклов составляет ~95%. После 50 циклов разрядная емкость все еще держится на уровне 135 мА ч, т.е. аккумулятор демонстрирует хорошую циклируемость. Поэтому можно заключить, что 9-фенил-9Н-карбазол, как безопасная добавка к электролиту, предотвращающая перезаряд литий-ионных аккумуляторов, оказывает лишь пренебрежимо малое влияние на эксплуатационные характеристики призматического литий-ионного аккумулятора на основе LiFePO_4/C при нормальных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен, синтезирован и испытан способный к полимеризации мономер 9-фенил-9Н-карбазола в качестве безопасной добавки к электролиту, предотвращающей перезаряд литий-ионных аккумуляторов класса “3.6 В”. Экспериментальные результаты показали образование проводящего полимера из этого мономера по ЭХЭ-механизму (“электрохимический–химический–электрохимический”). Этот проводящий полимер создает внутренний шунт для тока, предохраняющий аккумулятор от ухода напряжения. К тому же 9-фенил-9Н-карбазол не оказывает отрицательного влияния на эксплуатационные характеристики аккумулятора. Соответственно, это – хорошая добавка, защищающая литий-ионные LiFePO_4/C -аккумуляторы от перезаряда.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарны Ясуджскому Университету и Технологическому Университету Малека Аштара. Работа выполнена при финансовой поддержке Организации Tavan.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulova, T.L., New electrode materials for lithium-ion batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 1.
2. Jiang, H., Zhou, X., Liu, G., Zhou, Y., Ye, H., Liub, Y., and Han, K., Free-Standing Si/Graphene Paper Using Si Nanoparticles Synthesized by Acid-Etching Al–Si Alloy Powder for High-Stability Li-Ion Battery Anodes, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 188, p. 777.
3. Vargas, Ó., Caballero, Á., and Morales, J., Deficiencies of Chemically Reduced Graphene as Electrode in Full Li-Ion Cells, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 165, p. 365.
4. Kulova, T.L. and Skundin, A.M., High-voltage materials for positive electrodes of lithium ion batteries (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 501.
5. Marom, R., Francis Amalraj, S., Leifer, N., Jacob, D., and Aurbach, D., A review of advanced and practical lithium battery materials, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 9938.
6. Hofmann, A., Schulz, M., Indris, S., Heinzmann, R., and Hanemann, T., Mixtures of Ionic Liquid and Sulfolane as Electrolytes for Li-Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 147, p. 704.
7. Schaefer, J.L., Lu, Y., Moganty, S.S., Agarwal, P., Jayaprakash, N., and Archer, L.A., Electrolytes for high-energy lithium batteries, *Appl. Nanosci.*, 2012, vol. 2, p. 91.
8. Rao, Z. and Wang, S., A review of power battery thermal energy management (Renew), *Sust. Energ. Rev.*, 2011, vol. 15, p. 4554.
9. Balakrishnan, P.G., Ramesh, R., and Prem Kumar, T., Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2006, vol. 155, p. 401.
10. Nurullah Ates, M., Allen, C.J., Mukerjee, S., and Abraham, K.M., Electronic effects of substituents on redox shuttles for overcharge protection of li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. 1057.
11. Shui Zhang, S., A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, p. 1379.
12. Xua, J., Thomas, H.R., Francis, R.W., Lumb, K.R., Wang, J., and Liang, B., A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power Sources*, 2008, vol. 177, p. 512.
13. Lee, M.-L., Li, Y.-H., Yeh, J.-W., and Shih, H., Improvement in safety and cycle life of lithium-ion batteries by employing quercetin as an electrolyte additive, *J. Power Sources*, 2012, vol. 214, p. 251.
14. Cha, C.S., Ai, X.P., and Yang, H.X., Polypyridine complexes of iron used as redox shuttles for overcharge protection of secondary lithium batteries, *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, p. 255.
15. Feng, J.K., Ai, X.P., Cao, Y.L., and Yang, H.X., A highly soluble dimethoxybenzene derivative as a redox

- shuttle for overcharge protection of secondary lithium batteries, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 5.
16. Li, S.L., Ai, X.P., Feng, J.K., Cao, Y.L., and Yang, H.X., Diphenylamine: A safety electrolyte additive for reversible overcharge protection of 3.6 V-class lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, p. 553.
 17. Zhang, Z., Zhang, L., Schlueter, J.A., Redfern, P.C., Curtiss, L., and Amine, K., Understanding the redox shuttle stability of 3, 5-di-tert-butyl-1, 2-dimethoxybenzene for overcharge protection of lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 4957.
 18. Adachi, M., Tanaka, K., and Sekai, K., Aromatic compounds as redox shuttle additives for 4 V class secondary lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1256.
 19. Dahn, J.R., Junwei Jiang, Z., Moshurchak, L.M., Fleischauer, M.D., Buhrmester, C., and Krause, L.J., High-rate overcharge protection of LiFePO₄-based Li-ion cells using the redox shuttle additive 2, 5-ditertbutyl-1, 4-dimethoxybenzene, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. 1283.
 20. Dahn, J.R., Chen, J., and Buhrmester, C., Redox shuttle for rechargeable lithium-ion cell, 2004, PCT/US2005/010993.
 21. Dahn, J.R., Chen, J., and Buhrmester, C., Redox shuttle for rechargeable lithium-ion cell, 2005, US7811710 B2.
 22. Zhang, L., Zhang, Z., and Amine, K., Redox shuttle additives for lithium-ion batteries, 2012, US20140234703 A1.
 23. Salimi Beni, A., Zarandi, M., Madram, A.R., Bayat, Y., Najafi Chermahini, A., and Ghahary, R., Synthesis and characterization of organic dyes bearing new electron-withdrawing group for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 186, p. 504.