

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Материал катода литий-ионного аккумулятора
на основе $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 – «Химия»

Института Химии

Галиной Анастасии Равильевны

Научный руководитель
к.х.н., доцент

А.В. Иванищев

Зав. кафедрой
д.х.н., профессор

И. А. Казаринов

Саратов 2016

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионный аккумулятор (ЛИА) – тип электроаккумулирующего устройства, который получил широкое распространение в современной технике. Сфера его применения широка: от портативных электронных устройств до крупных систем хранения энергии и электротранспорта. Литий-ионный аккумулятор имеет высокие удельные характеристики и большой рабочий ресурс. Технология производства ЛИА постоянно совершенствуется. Такой прогресс возможен благодаря поиску новых электродных материалов и оптимизации состава и свойств существующих в настоящий момент.

Первый коммерческий образец ЛИА был выпущен фирмой Sony в 1990 году. Однако, высокая реакционная способность (и связанный с этим низкий уровень безопасности), а также относительно высокая стоимость первых электродных материалов ЛИА долгое время ограничивали сферу их использования: они применялись лишь для питания небольших портативных электронных устройств

Решение проблемы создания надежных, безопасных, но, в то же время, мощных и энергоемких аккумуляторов для транспорта и энергетики невозможно без создания принципиально новых активных материалов, как анодных, так и катодных. Модификация материалов направлена на повышение удельных энергетических и мощностных характеристик при сохранении или, если возможно, повышении уровня безопасности. Перспективным материалом в этом отношении является силикат железа-лития $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

Именно поэтому, целью квалификационной работы являлась разработка методики синтеза катодного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

И в соответствии с данной целью были поставлены следующие задачи:

- Синтез образцов при разных условиях термообработки и с разным содержанием углерода;
- Изготовление электродов на их основе;

- Электрохимическое тестирование в широком диапазоне токовых нагрузок;
- Определение взаимосвязи условий синтеза с физическими и электрохимическими характеристиками конечного продукта $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

В выпускную квалификационную работу входили две главы (обзор литературы и экспериментальная часть). В первой главе были рассмотрены: литий-ионные аккумуляторы и характеристика способов получения материалов катода литий-ионного аккумулятора. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования, и обсуждение результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В настоящее время существует множество различных работ по исследованию характеристик электродных материалов на основе комплексных фосфатов лития и переходных металлов. Особенно это касается фосфата железа-лития, предложенного для использования в качестве интеркалируемого литием электродного материала в 1997 году Дж. Гудэнафом, который, в основном, использовался для крупногабаритных литий-ионных аккумуляторов.

Что касается ортосиликата железа-лития, который имеет орторомбическую структуру, являющейся аналогом структуры фосфата лития, то такой структуре между позициями железа и лития свойственно катионное смещение. Но оно не ведет к снижению емкости или ухудшению скоростных характеристик циклирования. Скорее всего причиной является открытие дополнительных каналов для движения лития при смещении позиций катионов. Одним из основных способов преодоления проблемы низкой электронной проводимости является создание эффективной электропроводящей среды в межчастичном пространстве. Материалом такой среды могут являться углеграфитовые материалы. При разработке методики синтеза катодного материала нами была использована ацетиленовая сажа.

Свойства многих катодных материалов зависят от процессов интеркаляции и деинтеркаляции лития. Таким образом, стоит контролировать эти динамические изменения для оптимизации электрохимической производительности. Особое внимание так же уделяется повышению стабильности структуры катодных материалов.

Катодные материалы – это, как правило, оксиды переходных металлов, которые при удалении лития могут окисляться до более высокой валентности. Хотя при окислении переходного металла может поддерживаться нейтральный заряд в соединении, значительные изменения

состава часто приводят к фазовым изменениям, поэтому необходимо использовать кристаллические структуры, которые стабильны в широком диапазоне состава. Эта структурная устойчивость является особой проблемой во время зарядки, когда большинство ионов лития удаляется из катода. Во время разряда литий вводится в материал катода и, электроны от анода понижают валентность ионов переходного металла катода. Скорости этих двух процессов, так же как и доступ ионов лития в электролите к поверхности электрода, контролируют максимальный ток разряда.

В данной выпускной квалификационной работе рассмотрены различные способы получения $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ такие как:

- Твердофазный метод
- Золь-гель метод
- Микроволновый метод

Нами был выбран твердофазный метод синтеза с предварительной механохимической активацией в течение 20 минут. Данный способ получения включал в себя одну стадию термической обработки материала в малой трубчатой печи с варьированием содержания сажи и варьированием режима синтеза, а именно, температуры и времени отжига.

В качестве исходных веществ для синтеза ортосиликата железа-лития были выбраны сажа ацетиленовая, оксид железа(III) («ч», Реахим, Россия), силькагель Л («СНЕМАРОЛ», Чехия), гидрокарбонат лития кристаллический (ГОСТ 8595-83 «техн.», $W(\text{LiOH})=55,1\%$). Дополнительная очистка указанных веществ не производилась.

Указанная смесь прекурсоров с добавлением ацетона – для создания инертной атмосферы, была помещена в стальные барабаны шаровой мельницы, где прошла механохимическую активацию в течение 20 минут, после чего барабаны сушились под тягой до полного испарения ацетона.

Далее смесь была помещена в керамическую лодочку, после чего отжигалась в малой трубчатой печи, продуваемой аргоном с варьированием режима термообработки

После отжига смесь остывала на воздухе и была использована в виде основы для катодного материала.

Образец материала в смеси с определенным содержанием ацетиленовой сажи и 5% раствором связующего поливиниленфторида гомогенизировался в ультразвуковой ванне. Полученная масса наносилась на одну сторону предварительно взвешенной алюминиевой подложки (толщина 0.2 мм) и размазывалась до формы квадрата площадью 1 см². Сушка производилась в сушильном электрошкафу. После сушки рабочая масса прессовалась при давлении 2,5 т/см². Готовые электроды взвешивались с точностью 0,0001г.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродных герметичных ячейках из фторопласта. В качестве вспомогательного электрода использовалась литиевая лента, намотанная в два слоя на перфорированный титановый лист толщиной 0.5 мм и размером 10 X 30 мм. Электрод сравнения представлял собой никелевую ленту, с нанесенным на нее литием; рабочий электрод-материал в составе композита, нанесенный на алюминиевую подложку. Сборка ячеек проводилась в перчаточном боксе в атмосфере аргона, дополнительно осушенного пентаоксидом фосфора.

Термостатирование ячейки при проведении электрохимических измерений осуществлялось в суховоздушном термостате ТС-1/80 СПУ (Россия) с точностью $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ или с помощью жидкостного программируемого термостата PolyScience "AlexRedCTD" (США) с точностью $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$.

Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием разрядно-зарядных модулей УЗР 0.03-10 («Бустер», Россия).

После гальванистатического циклирования было выявлено влияние содержания сажи в образцах на электрохимические свойства катодного материала, полученного при одностадийном синтезе с режимом отжига при температуре 750°C в течение 24 часов (рисунок 1)

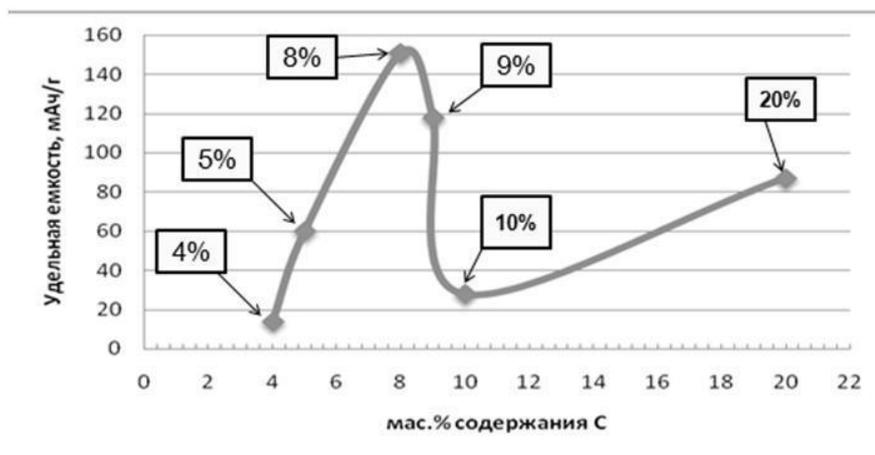


Рисунок 1 – График зависимости удельной емкости от количественного содержания сажи в образцах.

На данном графике видно, что образец с 8% содержанием сажи показывает высшее значение удельной емкости в сравнении с остальными.

Далее был синтезирован ряд образцов на основе выбранного оптимума содержания сажи в образцах, с варьированием режима отжига в интервале температур 730-750°C и времени 20-24 ч.

Для этих образцов так же были проведены электрохимические испытания (рисунки 2, 3, 4)

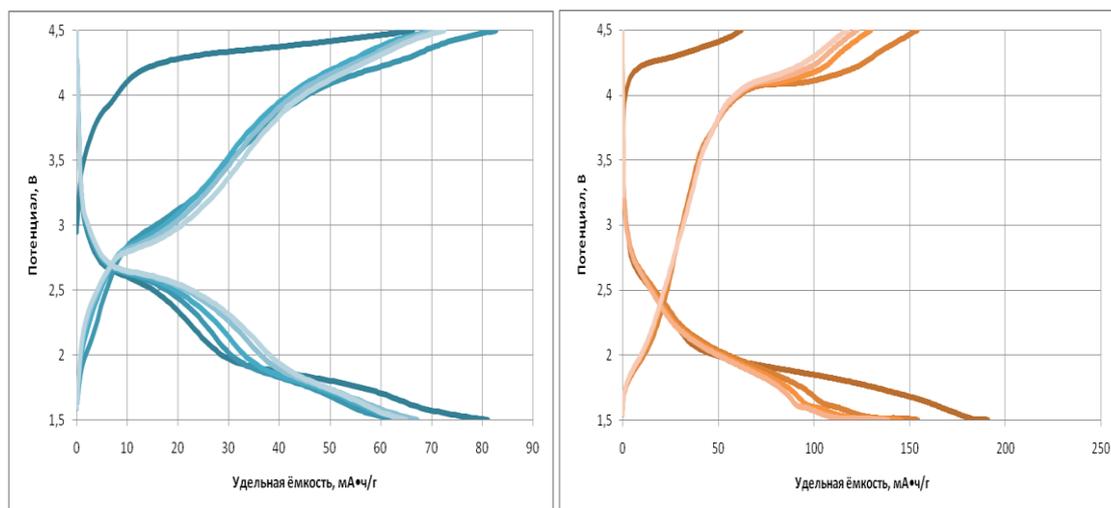


Рисунок 2 – кривые гальваностатического заряда и разряда образцов $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$
 а) выдержка 750⁰С в течение 24 часов б) выдержка 750⁰С в течение 20 часов

По данным кривых видно, что при выдержке 750⁰С с варьированием, а именно, уменьшением температуры отжига значение удельной емкости возрастает почти в 2,5 раза

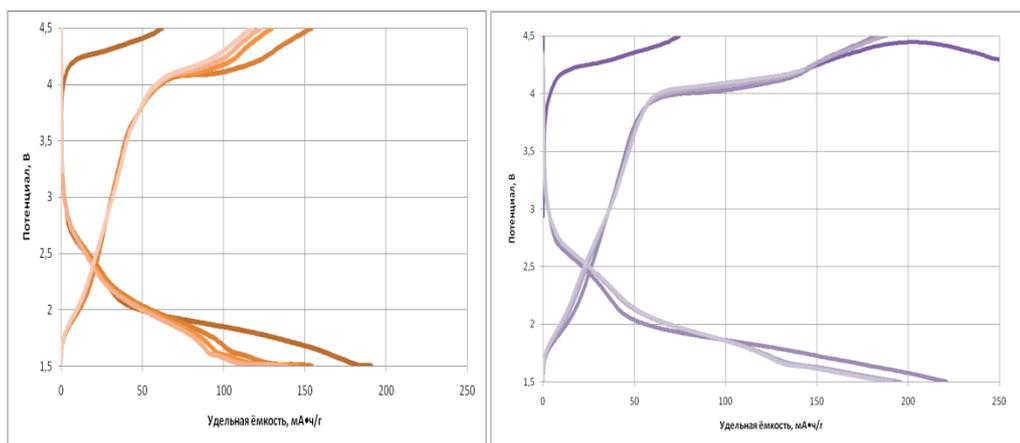


Рисунок 3 – кривые гальваностатического заряда и разряда образцов $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$
 а) выдержка 750°C в течение 20 часов б) выдержка 730°C в течение 20 часов

Исходя из данных графиков видно, что понижение температуры при термообработке положительно сказывается на значении удельной емкости – увеличивает, хоть и весьма незначительно.

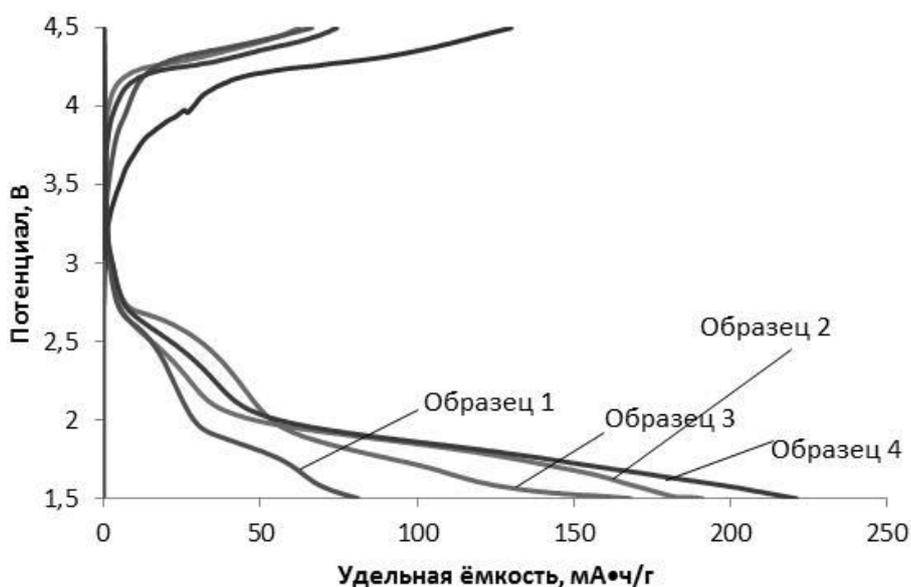


Рисунок 4 – График зарядно-разрядных кривых на первом цикле

По данным графика видно, что наибольшее значение удельной емкости демонстрирует образец 4 (220 $\text{mA}\cdot\text{ч}$), наименьшее образец 1 (80 $\text{mA}\cdot\text{ч}$). Показания образцов 2 и 3 составили 170 $\text{mA}\cdot\text{ч}$ и 190 $\text{mA}\cdot\text{ч}$

Нами, так же, был выполнен гранулометрический анализ продукта, полученным с варьированием условий синтеза, с использованием лазерного анализатора размеров частиц (на кафедре физической химии СГУ). Для

построения сравнительного графика дифференциальных кривых (рисунок 4) были взяты показания образца 1 с худшим и образца 4 лучшим результатами электрохимических испытаний.

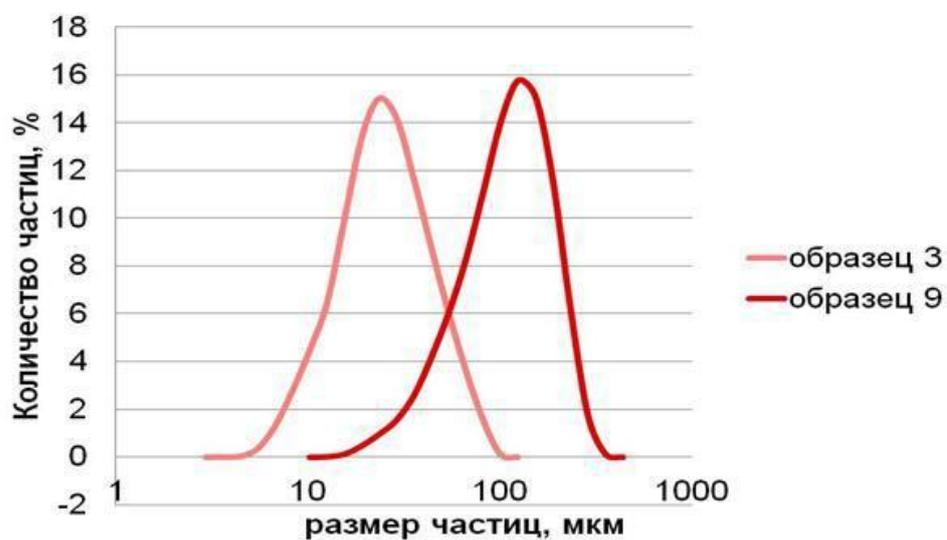


Рисунок 5 – Диаграмма распределения размера частиц.(образец 1- отжиг при 7500С в течение 24 часов, образец 2-отжиг при 7300С в течение 20 часов).

Выводы.

1. Проведён литературный обзор по характеристикам и положению литий-ионных аккумуляторов среди перезаряжаемых систем и актуальности их оптимизации, а так же свойств ортосиликата железа(II)-лития в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов, способных выдерживать большие токовые нагрузки.

2. На основе анализа литературных данных как наиболее оптимальный выбран твердофазный метод синтеза $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ с предварительной механохимической активацией.

3. Разработана методика синтеза электродного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, включающая в себя стадии: механохимической активации с последующим отжигом при 730°C в течение 20 ч.

4. Установлено, что оптимальное содержание углерода в материале $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ составляет 8 мас.%

5. Выявлено влияние режима синтеза на электрохимические характеристики катодного материала на основе $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

6. Показано, что изменение режима термообработки в интервале температур $730-750^\circ\text{C}$ и времени 20-24 ч значительно влияет на гранулометрический состав продукта, что требует точного соблюдения условий синтеза.