

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

Разработка электродных материалов для литий-аккумулирующей
системы с водным электролитом

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки II курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

Институт химии

Булюкиной Виктории Александровны

Научный руководитель

д.х.н., профессор

 21.06.17
подпись, дата

И. А. Казаринов

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор

 21.06.17
подпись, дата

И.А. Казаринов

Саратов 2017 г.

Введение

Актуальность и цель работы. Быстро развивающееся общество предъявляет все больше требований к источникам тока, питающим широкий ассортимент современной портативной техники. Ряду этих требований, таким как быстрый заряд, низкий саморазряд, высокое напряжение, большой ресурс, большая плотность энергии, отвечают современные литий-ионные аккумуляторы. Но большинство коммерческих ЛИА обладают высокой стоимостью и пожароопасны. Использование недорогого водного электролита может коренным образом решить проблемы безопасности, а также позволит избежать жестких условий сборки. Также это может на несколько порядков увеличить ионную проводимость, что приведет к улучшению энергетических характеристик готового изделия.

Тем не менее, низкая циклируемость по-прежнему является большой проблемой ЛИА с водным электролитом, поскольку процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития являются более сложными по сравнению с теми, что происходят в органическом электролите, вероятно, из-за побочной реакции с водой, выделения кислорода или водорода. С учетом этого, выбор электродных материалов, анодных в частности, в значительной степени ограничен. Одним из таких материалов является фосфат лития-титана $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON.

В связи с этим актуальной проблемой является разработка эффективных подходов синтеза материалов как положительного, так и отрицательного электродов. А также изучение электрохимического поведения полученных катодных и анодных материалов в составе макета ЛИА, а в перспективе и аккумулятора, с водным электролитом. Эти материалы должны обеспечивать длительный срок службы аккумулятора и демонстрировать хорошие удельные характеристики для дальнейшей коммерциализации подобных устройств.

Поэтому целью работы является разработка эффективных подходов синтеза функциональных материалов литий-аккумулирующей системы с

водным электролитом и исследование их поведения в составе макета аккумулятора.

При этом решались следующие **задачи**:

- Синтез образцов на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ при разных режимах термообработки и их электрохимическое тестирование;
- Выбор материала токоотвода;
- Выбор состава электролита;
- Сборка макета аккумулятора на основе изученных материалов положительного и отрицательного электродов и его тестирование.

Материалы исследования представляли собой электродные материалы для литий-аккумулирующих систем с водным электролитом и макеты аккумулятора на их основе.

Структура работы. Магистерская работа состоит из введения, двух основных глав: 1 глава – литературный обзор; 2 глава – экспериментальная часть, включающая в себя методику эксперимента, результаты и их осуждения, заключения, – а также инструкций по технике безопасности и списка литературы (53 источника). Работа изложена на 69 страницах машинописного текста, иллюстрирована 18 рисунками и содержит 4 таблицы.

Новизна исследования заключается в оптимизации режима синтеза образца на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ из свежеактивированной смеси и смеси, подвергшейся длительному хранению после механоактивации, а также исследовании процессов, протекающих в макете аккумулятора из катодного материала на основе фосфата железа(II)-лития и анода на основе фосфата лития-титана(IV) методом дифракции нейтронов *operando*.

Практическая значимость состоит в том, что замена традиционного органического электролита на дешевый, экологически- и пожаробезопасный, имеющий высокую ионную проводимость водный электролит значительно удешевит и упростит процесс сборки готового изделия и увеличит его энергетические характеристики; результаты, приводимые в работе,

показывают возможность этой замены и в части сохранения эксплуатационных характеристик.

Основное содержание работы

Первый раздел – литературный обзор, включает в себя три подраздела:

1.1 *Влияние электролита на электрохимическую активность электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов.* В этом разделе рассматриваются электролиты, наиболее часто используемые в литий-ионных аккумуляторах.

Электролит является неотъемлемой частью аккумулятора и, несомненно, влияет на его электрохимические характеристики. На данный момент нет универсального электролита, который отвечал бы всем требованиям одновременно. Как правило, идеальный электролит должен соответствовать следующим требованиям:

- 1) быть хорошим ионным проводником и электронным изолятором, таким, чтобы транспорт ионов лития Li^+ был быстрым и саморазряд сводился бы к минимуму;
- 2) иметь широкое окно электрохимической стабильности, такое, чтобы электролит оставался устойчивым в диапазоне рабочих потенциалов катода и анода;
- 3) быть химически инертным по отношению к другим компонентам электрохимических ячеек, таким как сепаратор, электродные материалы и другие компоненты ячеек;
- 4) быть термически стабильным; для жидких электролитов температуры кипения и плавления должны быть вне диапазона рабочих температур;
- 5) быть экологически безопасным для окружающей среды;
- 6) он должен обладать низкой себестоимостью.

Электролиты, которые подходят для ЛИА, эксплуатирующихся при комнатной температуре, делятся на: 1) неводные электролиты, состоящие из литиевой соли, растворённой в органическом растворителе или смеси

растворителей; 2) водные электролиты, содержащие соль лития, растворённую в воде; 3) ионные жидкости, состоящие из органической соли (R^+X^-), допированной солью лития (Li^+X^-); 4) полимерные электролиты; и 5) гибридные электролиты.

Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Так, неводные электролиты обеспечивают высокое напряжение за счет широкого окна электрохимической стабильности, хороший SEI (должен быть пористым и обладать ионной проводимостью, чтобы обеспечить благоприятный перенос ионов лития), но они пожаро- и взрывоопасны и содержат дорогие и токсичные для окружающей среды компоненты. Эти проблемы решаются в водных электролитах, которые дешёвые, экологически, пожаро- и взрывобезопасны, к тому же обладают высокой ионной проводимостью, но при этом у них узкое окно электрохимической стабильности и низкая циклируемость. Ионные жидкости обладают высокой ионной проводимостью, большой химической и электрохимической стабильностью, нелетучи, но имеют высокую вязкость. Эта проблема решается подбором катиона. Изучаются и широко применяются и полимерные электролиты, которые механически прочные и безопасные, но имеют низкую ионную проводимость и узкое окно электрохимической стабильности. Некоторые недостатки полимерных электролитов и ионных жидкостей решаются в гибридных электролитах, которые комбинируют в себе отдельные характеристики GPE и ILs. В связи с этим электролит выбирается в зависимости от требуемых параметров изучаемого электродного материала и предмета исследования в целом.

1.2 В этом подразделе рассматриваются *структура и свойства фосфата лития-титана $LiTi_2(PO_4)_3$* . Фосфат лития-титана(IV) имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру типа NASICON (пространственная группа R-3c) и может обратимо внедрять до двух ионов лития. Он имеет хорошее рабочее напряжение 2.48 В vs Li^+/Li и высокую теоретическую ёмкость: 138 мА·ч/г. Тем не менее, одним из недостатков

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ является низкая электропроводность ($2\text{-}3\cdot 10^{-3}$ См/см). Кроме того, в водном электролите рабочее окно напряжений $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ близко к пикам выделения водорода (-0.7 В). Выделение водорода может блокировать процесс интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития.

Каркас структуры $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ образован сопрягающимися по вершинам тетраэдрами PO_4 и октаэдрами TiO_6 . Каждый тетраэдр PO_4 соединен с октаэдрами TiO_6 , а каждый октаэдр TiO_6 – с шестью тетраэдрами PO_4 , при этом образуются фрагменты (так называемые фонарики) вдоль оси z .

Фосфат лития-титана(IV) обладает относительно высокой ионной проводимостью, величина которой существенно зависит от примесей и метода приготовления. Это позволяет рассматривать данное соединение не только в качестве электродного материала, но и перспективного электролита для неорганических твёрдотельных литиевых аккумуляторов.

1.3 Методы синтеза фосфата лития-титана(IV) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. В данном подразделе были рассмотрены методы синтеза фосфата лития-титана(IV). В большинстве своём они представлены золь-гель методом, также встречается твердофазный метод. При тестировании полученных образцов исследователи сталкиваются с проблемами водного электролита, такими как узкое окно рабочих потенциалов, разложение воды с выделением кислорода, низкая циклируемость. Видно, что удельная анодная ёмкость образцов, приготовленных по золь-гель методу несколько выше, чем у образцов, приготовленных твердофазным методом. При тестировании макетов литий-ионного аккумулятора с водным электролитом значения ёмкостей для образцов, приготовленных обоими способами, при использовании одинакового противоиэлектрода в целом совпадают.

Второй раздел – Экспериментальная часть включает в себя подразделы, описывающие характеристику исходных и вспомогательных веществ, синтез образцов, описание методик изготовления рабочего электрода, сборки макета аккумулятора, проведения электрохимических

испытаний. Также в данном разделе представлены результаты экспериментов и их обсуждение, описанные в трех подразделах.

Смесь для синтеза образцов готовилась посредством смешивания сухих химически чистых прекурсоров в среде ацетона, которые в дальнейшем были подвергнуты механической активации в планетарной мельнице-активаторе в течение 20 минут. Затем смеси сушились при комнатной температуре на воздухе до воздушно-сухого состояния и подвергались отжигу согласно выбранному режиму. Фазовый состав конечных продуктов определялся рентгенофазовым анализом, а также методом нейтронной дифракции.

Из синтезированных образцов готовились электроды путем смешивания активного вещества с электропроводной добавкой (сажей) и полимерным связующим (поливинилиденфторид в растворе N-метилпирролидона). Готовые электроды подвергались гальваностатическому циклическому заряду и разряду.

Для исследования процессов, протекающих при совместном электрохимическом функционировании фосфата лития-титана(IV) (LTP) и фосфата железа(II)-лития (LFP) в составе макета аккумулятора, методом дифракции тепловых нейтронов *in situ* была произведена сборка специальной электрохимической ячейки с электродами на основе изучаемых материалов, сепаратором, представляющем собой плотную бумагу, и электролитом 1 М раствором Li_2SO_4 в тяжелой воде (D_2O).

Методом планирования многофакторного эксперимента был выбран оптимальный режим синтеза, это отжиг при 830°C в течение 10-ти часов. Образец, синтезированный этим способом, демонстрирует ёмкость равную $131 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ при теоретически возможной $138 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Смесь, для которой был подобран оптимальный синтез, предварительно была подвергнута длительному хранению после механоактивации. Она закончилась, и мы приготовили новую смесь, но в этом случае синтез протекал практически сразу после активации.

Оказалось, что образец из свежеактивированной смеси демонстрирует характеристики хуже ($43 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), чем образец, приготовленный из смеси, подвергшейся длительному хранению ($131 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$). Исходя из этого можно предположить, что с течением времени смесь теряет свойства, приобретённые после активации.

В связи с ухудшением работоспособности образцов из свежеактивированной смеси было интересно посмотреть различие между образцами из данных смесей. Для этого был сделан рентгенографический анализ образцов, синтезированных в одинаковых условиях, но из разных смесей. Анализ рентгенограмм показал, что у образцов, синтезированных из смеси длительного хранения при угле $2\theta = 27.7^\circ$ имеется пик, отвечающий оксиду титана(IV) в модификации рутил. Такого пика не наблюдается у образца из свежеактивированной смеси. Основываясь на этом и электрохимическом поведении образцов, мы можем предположить, что фазовая чистота не всегда гарантирует хорошие электрохимические показатели электродных материалов.

Так как найденный ранее оптимальный режим синтеза не подходит к свежеактивированной смеси, мы решили провести оптимизацию режима термообработки для неё. Мы синтезировали ряд образцов, три из которых обладают наибольшей ёмкостью ($77 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, $69 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ и $69 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при 0.1 С (1 С соответствует 138 мА/г). Но в процессе циклирования удельная ёмкость данных образцов резко падает. Особенно сильно это заметно для образца, синтезированного при 830°C в течение 8 часов. Потеря ёмкости в среднем составляет 70% , но, несмотря на это, при больших плотностях тока (1 С) все образцы довольно стабильны.

Из той же серии можно выделить два образца, которые на первом зарядно-разрядном цикле демонстрируют схожую ёмкость, $49 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ и $50 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ соответственно. Но ёмкость образца, синтезированного при 820°C в течение 10 часов резко снижается до $12 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. При этом материал обладает хорошей стабильностью в процессе циклирования. У образца,

синтезированного при 840°C в течение 8 часов, наоборот, ёмкость возрастает при переходе к большим плотностям тока. Он демонстрирует хорошую стабильность при циклировании, после 10-ти циклов при 1 С сохраняется около 76% от ёмкости 3-го цикла (100 мА·ч/г). Таким образом, для свежеективированной смеси оптимальным является режим, при котором смесь отжигают при 840°C в течение 8 часов.

На электрохимические характеристики электродного материала может повлиять много факторов, в том числе материал и морфология подложки и электролит. Для изучения влияния морфологии подложки мы взяли перфорированный титан, гладкую титановую подложку и титановую сетку. При маленьких плотностях тока наибольшую удельную разрядную ёмкость демонстрирует электродный материал, нанесённый на гладкую титановую подложку. Но при увеличении плотности тока значения ёмкости материалов на всех видах подложек сначала становятся примерно одинаковыми, но при больших плотностях тока наибольшей ёмкостью обладает материал, нанесенный на титановую сетку с развитой поверхностью.

Далее, мы протестировали образцы, нанесенные на титановую сетку и перфорированный титан, при больших плотностях тока (1 С, 2 С и 5 С). При больших плотностях тока большую ёмкость демонстрирует образец, нанесенный на титановую сетку. Исходя из вышесказанного следует, что титановая сетка наиболее предпочтительна в качестве материала подложки для ЛИА с водным электролитом, где материалом анода выступает фосфат лития-титана(IV).

Затем данный материал был протестирован в двух различных электролитах: 1 – 1 М Li₂SO₄ и 2 – 1 М LiOH в растворе 1 М Li₂SO₄. В этом случае материал тестировался на одинаковых подложках сразу при относительно высоких плотностях тока. Мы предполагали, что добавление щелочи может привести к улучшению электрохимических характеристик материала, так как при смещении pH в щелочную область происходит смещение потенциала восстановления воды до водорода в отрицательную

сторону, соответственно, ожидалось уменьшение доли побочных процессов при электрохимическом функционировании LTP. В нейтральном электролите удельная анодная ёмкость LTP больше, чем в электролите с добавлением LiOH. При этом в 1 M Li₂SO₄ при циклировании ёмкость более стабильна, что видно из зависимости ёмкости от номера цикла. Поэтому можно сказать, что в нейтральном электролите материал деградирует меньше, чем в смешанном растворе 1 M LiOH и 1 M Li₂SO₄. Следовательно, в аккумуляторах или макетах аккумулятора предпочтительнее применять нейтральный 1 M Li₂SO₄.

Так как изученный ранее материал катода — фосфат железа(II)-лития, и оптимизированный на данном этапе материала анода — фосфат лития-титана(IV), по отдельности демонстрируют хорошие электрохимические характеристики, было интересно понаблюдать их совместное функционирование в составе макета. Такая ячейка демонстрирует ёмкость равную 61 мА·ч/г при плотности тока 0.5 С и 57 мА·ч/г на первых циклах при плотности тока 1 С. Данные результаты выше, чем приводятся в литературе, в большинстве источников ёмкость подобных макетов равна 45 мА·ч/г. Спустя 60 циклов при плотности тока 1 С потеря ёмкости составила 43%.

Исследование процессов, протекающих при совместном электрохимическом функционировании фосфата лития-титана(IV) и фосфата железа(II)-лития в составе макета аккумулятора было осуществлено методом дифракции нейтронов *operando* при электрохимическом воздействии — чередующихся поляризующей нагрузке и релаксации. Наблюдается снижение интенсивности рефлексов, соответствующих исходным фазам NASICON LiTi₂(PO₄)₃ и трифилит LiFePO₄, особенно проявляющееся при начале выдержки системы при постоянном напряжении 1.5 В LFP vs. LTP. При последующем разряде рефлексы исходных фаз восстанавливаются только в некоторой степени, что может свидетельствовать о том, что в ходе первого цикла заряда и разряда в электродных материалах уменьшается размер однородных областей и увеличивается уровень напряжений.

Заключение

Результаты работы

1. Определены оптимальные режимы синтеза образцов $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, полученных из смеси сразу после механической активации или смеси, подвергшейся длительному хранению после активации. Лучшему образцу соответствует высокая удельная анодная ёмкость при 0.5 С (131 мА·ч/г), работоспособность при циклировании, после 10 циклов при 1 С сохраняется 83% от ёмкости 3-го цикла (131 мА·ч/г).

2. Установлено, что в нейтральной среде работоспособность и электрохимические характеристики $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ выше, чем в щелочной.

3. Исследовано совместное функционирование фосфата железа(II)-лития и фосфата лития-титана(IV) в составе макета аккумулятора: $\text{LiFePO}_4/0.05 \text{ SnO}_2/\text{C} \mid 1 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 \text{ aq.} \mid \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Удельная ёмкость на первых циклах при большой плотности тока (1 С) достигает 62 мА·ч/г; спустя 60 циклов потеря ёмкости составляет 43%.

4. Измерениями, выполненными методом нейтронной дифракции *operando* при электрохимическом воздействии, показано, что в ходе первого цикла заряда и разряда макета аккумулятора $\text{LiFePO}_4/0.05 \text{ SnO}_2/\text{C} \mid 1 \text{ M Li}_2\text{SO}_4 \text{ aq.} \mid \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в электродных материалах уменьшается размер однородных областей и увеличивается уровень напряжений в кристаллах.

DBdyt 21.06.2017