

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

**ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТИЙ-
АККУМУЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Li_2MnSiO_4**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки IV курса 413 группы
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Артюховой Тамары Игоревны

Научный руководитель
д.х.н., профессор

А.В. Чуриков

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

И.А. Казаринов

Саратов 2016

Введение литий-ионные аккумуляторы, на сегодняшний день, являются весьма востребованными устройствами накопления энергии, имеющими высокую энергетическую плотность. Данные виды аккумуляторов занимают оптимальное положение по сравнению с другими перезаряжаемыми источниками питания. Возможности совершенствования, основанных на литии аккумуляторов, еще далеко не исчерпаны, что вселяет надежду на появление все более емких, безопасных и дешевых аккумуляторов на рынке в самом недалеком будущем.

Актуальной проблемой является разработка экологически безопасных и безопасных в эксплуатации, высокоэффективных перезаряжаемых источников тока. Для создания аккумуляторов нового поколения, которые показывают высокие значения удельной энергии, способны заряжаться на полную емкость за минуты, выдерживать большие плотности тока, возможно только при использовании новых электродных материалов, обладающих высокой теоретической емкостью по внедрению лития. Работоспособность аккумулятора во многом зависит от используемых материалов, а точнее катодного и анодного. Поэтому как таковой целью работы является разработка катодных материалов на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, которые будут повышать устойчивость и уровень безопасности.

В литературном обзоре рассматриваются две основные главы: характеристика литий-ионных аккумуляторов и получение материалов катода ЛИА на основе силикатов лития-марганца.

Первая глава включает в себя подробное описание подавляющего большинства катодных материалов, которые можно отнести к таким классам соединений как: слоистые оксиды и фосфаты лития переходных металлов, самыми популярными из которых являются LiCoO_2 и LiFePO_4 .

Так как разработка новых материалов направлена на повышение удельных энергетических и мощностных характеристик при сохранении или повышении уровня безопасности, нами также были рассмотрены такие

материалы как ортосиликаты переходных (Fe, Mn) металлов, которые вследствие и явились объектом наших исследований.

Во второй главе производится подробное изображение ортосиликатов марганца-лития полученных несколькими методами, их морфология и электрохимическое поведение.

Экспериментальная часть посвящена получению электродных материалов на основе ортосиликата марганца-лития и исследованию их электрохимического поведения, а также подбору условий для достижения электрохимических характеристик близким к теоретически возможным.

Кроме этого, рассматривается влияние различных условий (температурный режим и длительность отжига) на электрохимические характеристики нового катодного материала на основе силиката марганца-лития, и намечаются дальнейшие планы для оптимизации этого материала.

Полученные результаты имеют практическую важность и интерес для дальнейшего развития направления литий-аккумулирующих систем на основе ортосиликата марганца-лития.

Основное содержание работы

Цель экспериментальной части выпускной квалификационной работы состояла в получении образцов силиката марганца-лития и исследовании их электрохимического поведения при разных условиях синтеза.

Нами были синтезированы и испытаны серии образцов с общей формулой $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$.

Синтез образцов проводился следующим образом: исходные вещества (Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, силикагель) взвешивались с точностью 0,001 г и количественно переносились в стальной барабан с мелющими телами. Общая масса исходных веществ составляла 25 г. Механическая активация проводилась на планетарной мельнице. Время механической обработки – 20 мин. Подготовленная смесь помещалась во взвешенную фарфоровую лодочку для сжигания, взвешивалась на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г и помещалась в трубчатую печь. Печь перед началом нагрева продувалась сухим аргоном в течение 5 минут, продувка аргона продолжалась вплоть до достижения температуры отжига. Нагрев образца осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $750\text{--}770^\circ\text{C}$, при которой выдерживался в течение заданного времени. Охлаждение – медленное, вместе с печью.

Изготовление рабочего электрода: Полученный образец и электропроводная добавка (сажа) взвешивались с точностью 0,0001г в бюксе в требуемом соотношении, в бюкс приливалось взвешиваемое количество суспензии связующего. Гомогенизация смеси проводилась в ультразвуковой ванне СТ-400D в режиме мощности 60 Вт в течение 16 минут. Полученная масса наносилась на одну сторону предварительно взвешенной алюминиевой подложки (толщина 0.2 мм) и размазывалась до формы квадрата площадью 1 см^2 . Сушка производилась на воздухе при температуре 120°C в течение 12 часов. После сушки рабочая масса прессовалась при давлении $2,5 \text{ т}/\text{см}^2$. Готовые электроды взвешивались с точностью 0,0001г.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродных герметичных ячейках из фторопласта. Вспомогательный электрод и электрод сравнения данной ячейки состоят из металлического лития. Рабочий электрод представляет собой материал композита нанесённый на алюминиевую подложку, а в качестве электролита использовался 1 М раствор LiClO_4 . Сборка ячеек проводилась в перчаточном боксе в атмосфере аргона, дополнительно осушенного пентаоксидом фосфора. Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием разрядно-зарядных модулей УЗР 0.03-10 («Бустер», Россия). Погрешность определения ёмкости составляет 3%.

Методика синтеза была разработана, основываясь на литературные данные. В основе получения $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ был использован твердофазный одностадийный метод синтеза с варьированием температурного режима и времени синтеза. Рассматривая данные исследования силикатов железа-лития, мы решили изготовить электроды и взяли за основу твердофазный метод получения этих материалов. Из которого видно (рис. 1), что оптимальное содержание углерода для синтеза силикатов составляет 8%.

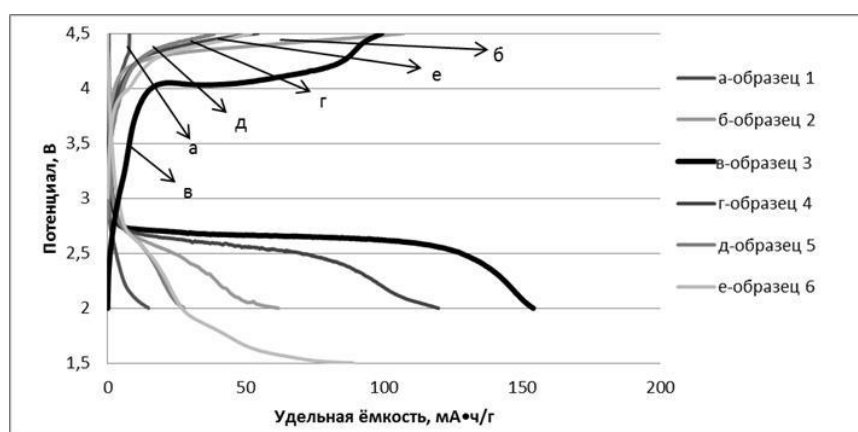


Рис.1. Кривые гальваностатического заряда и разряда для силикатов железа-лития $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ с различным содержанием углерода.

Для синтеза были взяты следующие прекурсоры: SiO_2 (каф.неорг.химии 93%): Li_2CO_3 : $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и органическое соединение, способное к термическому разложению с образованием электропроводного углерода (сажа с 8% изб. углерода); далее

механохимическая активация и гомогенизация смеси с использованием шаровой планетарной мельницы; в завершение термическая обработка в инертной атмосфере аргона при температуре 750°C, нагрев 10°C/мин, выдержка 750°C в течение 10 ч и 12 ч, охлаждение на воздухе.

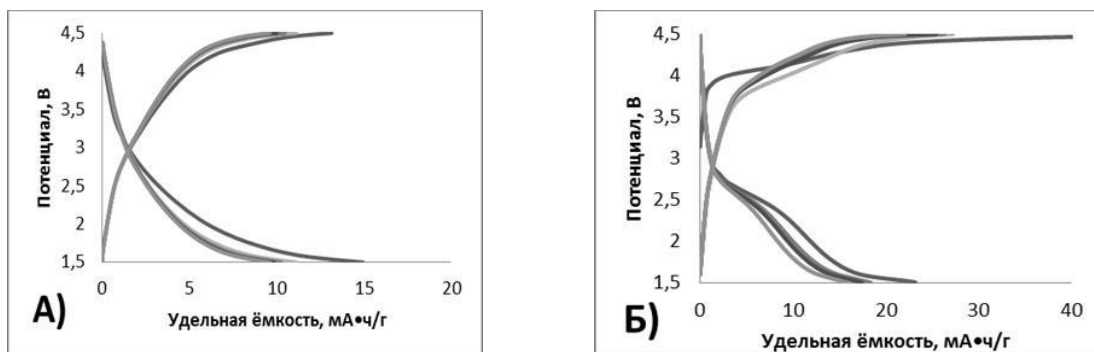


Рис.2. Кривые гальваностатического заряда и разряда образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ (одностадийный синтез, нагрев 10°C/мин, выдержка 750°C: а) образец 1 (время отжига 10 ч); б) образец 2(время отжига 12 ч) при плотности тока 0,02 С.

Для следующих образцов изменился режим отжига: нагрев 10°C/мин, температура отжига составила 770°C в течение 10 ч и 12 ч, в атмосфере аргона, охлаждение на воздухе. Образцы также не прошли испытания должным образом (рис.3).

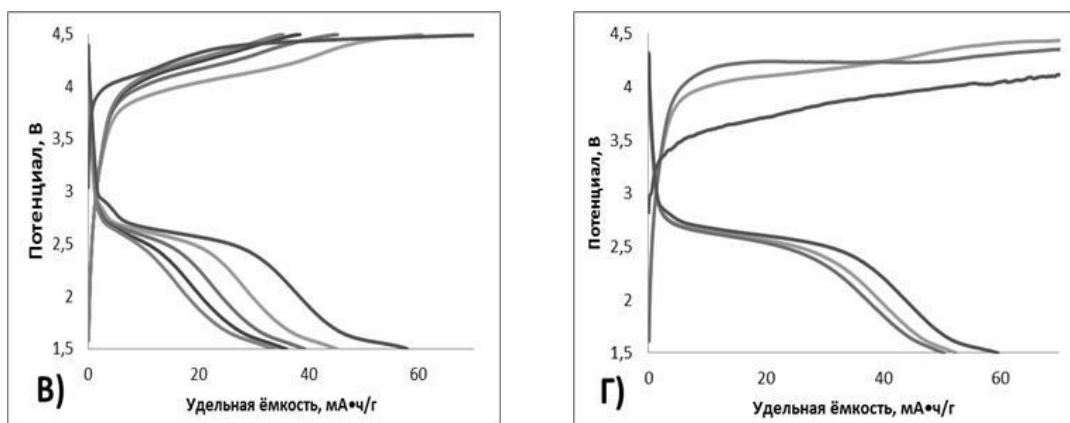


Рис.3. Кривые гальваностатического заряда и разряда образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ (одностадийный синтез, нагрев 10°C/мин, выдержка 770°C): а) образец 3 (время отжига 10 ч); б) образец 4 (время отжига 12 ч) при плотности тока 0,02 С.

Сравнивая партии электродов, изготовленных по методу одностадийного синтеза, для которых мы применили одинаковую

длительность отжига, но разный температурный интервал, то есть 750°C 10 ч – образец 1; 770°C 10 ч – образец 3 (рис.4).

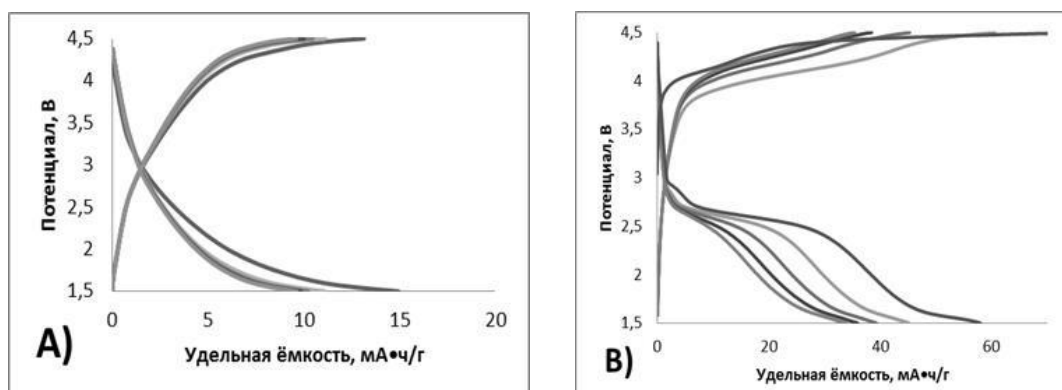


Рис.4. Кривые гальваностатического заряда и разряда образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ (время отжига 10 ч): а) образец 1 (750°C); в) образец 3 (770°C).

При изучении представленных графиков можно отметить, что показания удельной ёмкости для образца 3 где-то в 4 раза больше ёмкости образца 1. А также для 3 образца наблюдаются участки с замедленным изменением потенциала, что заметно по форме кривых.

Также характеризуя электрохимические свойства, стоит рассмотреть зависимость разрядной ёмкости от номера цикла. И заметим, что деградация ёмкости для образца 4, по сравнению с образцом 3, меньше. Из графика (рис.5) видно, что образец 4, показал более высокое значение удельной разрядной ёмкости, что свидетельствует о лучших электрохимических свойствах данного материала из всех полученных.

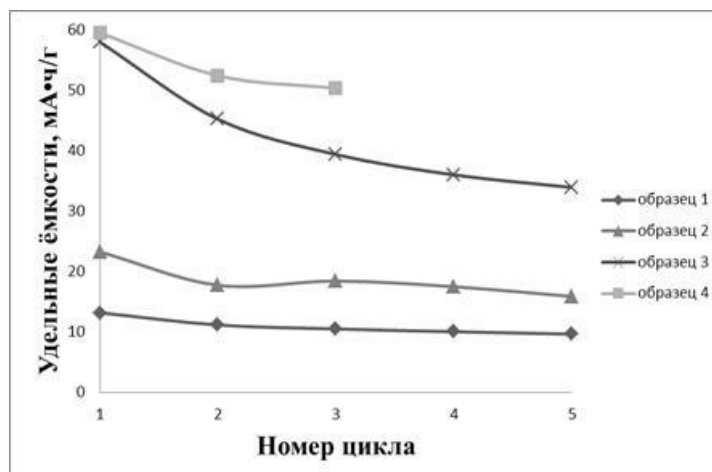


Рис.5. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$: а) образец 1 (750°C) и образец 3 (770°C) время отжига 10 ч; б) образец 2 (750°C) и образец 4 (770°C) время отжига 12 ч.

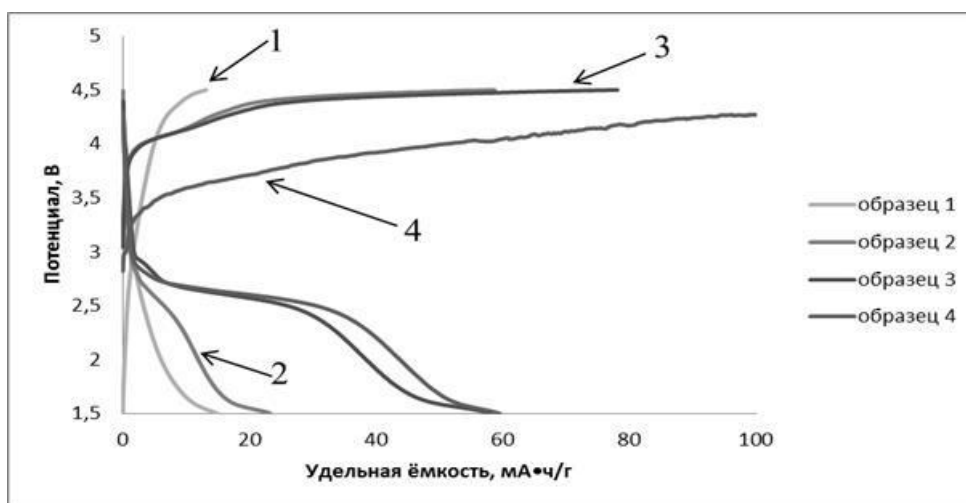


Рис.17. Кривые гальваностатического заряда и разряда образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ по первому циклу, время отжига 10 ч: образец 1 (750°C), образец 3 (770°C); время отжига 12 ч: образец 2 (750°C), образец 4 (770°C).

Вышеприведённый график зависимости (рис.6) потенциала материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ от удельной ёмкости, указан для того чтобы увидеть закономерность роста удельной ёмкости для подобранных нами образцов с варьируемыми для них характеристиками. Очевидно, что удельная ёмкость нашего материала увеличивается от образца 1 к образцу 4. На графике это заметно по изменению форм кривых разряда, то есть данный участок, так называемое плато растёт, что говорит об увеличении содержания в смеси $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, вследствие чего удельная ёмкость увеличивается.

Для определения содержания в нашем продукте частиц различной крупности был выполнен гранулометрический анализ продукта с использованием лазерного анализатора размеров частиц (на кафедре физической химии СГУ). Были взяты образцы с худшими показателями удельной ёмкости и с лучшими. Приведенная диаграмма (рис. 7) распределения размеров частиц представляет собой 2 сливающихся пика. Из которой заметим, что частицы образца, полученного при более высокой

температуре и более длительном времени отжига, имеют меньшие размеры. Состав включает некрупные агломераты и отдельные частицы материала.

Полученные результаты, дают представление о кинетике процесса кристаллизации и позволяют подбирать необходимую температуру термической обработки.

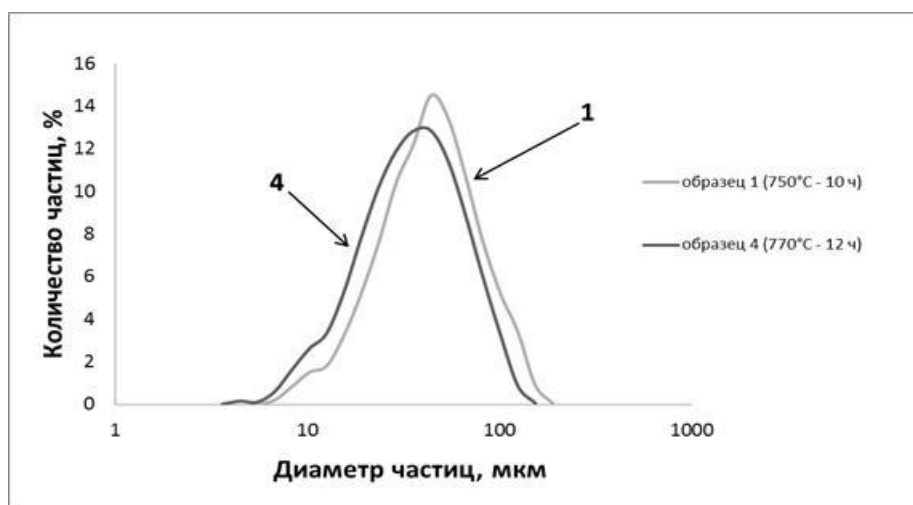


Рис. 7. Данные распределения размера частиц образца $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

Таким образом, мы выяснили, что различие в электрохимических свойствах не связано с гранулометрическим составом, так как диаметр частиц изменяется не значительно.

Заключение:

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

2. На основе анализа литературных данных и экспериментов, проведённых ранее, как оптимум для синтеза $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ выбрана сажа с 8%-ным содержанием углерода.

3. Также, полагаясь на ранее синтезированные ортосиликаты, для синтеза выбран наиболее реализуемый твердофазный способ получения литий-аккумулирующего соединения $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ в одну стадию с предварительной механохимической активацией.

4. Синтезирован ряд образцов, содержащих $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ и отличающихся температурным интервалом 750–770°C. и временем отжига при 10–12 часов

5. Установлено, что увеличение времени в диапазоне 10–12 часов и температуры в диапазоне 750–770°C при термообработке с целью получения $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ приводит к значительному улучшению электрохимических свойств материала, проявляющемуся в более протяжённом потенциостатическом участке на разрядной кривой при потенциале около 2,5 В. Дальнейшая оптимизация условий синтеза будет заключаться в увеличении температуры и длительности термообработки.

6. Установлено, что различие в электрохимических свойствах образцов не связано с их гранулометрическим составом. Предполагается, что образцы отличаются фазовым составом и это будет проверено в дальнейшем.