

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Кафедра физической химии
наименование кафедры

РАЗРАБОТКА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА
ЛИТИЯ И СИЛИКАТА ЖЕЛЕЗА-ЛИТИЯ-МАРГАНЦА

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

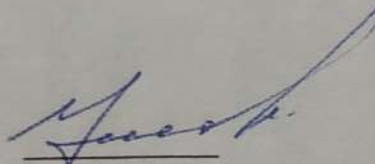
Института химии

наименование факультета

Махова Дмитрия Викторовича

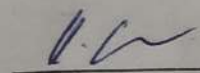
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
доцент, к.х.н.
должность, уч. степень, уч. звание


дата, подпись

А. В. Ушаков
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:
профессор, д.х.н.
должность, уч. степень, уч. звание


дата, подпись

И. А. Казаринов
инициалы, фамилия

Саратов 2021 г.

Введение

В настоящее время все большее значение приобретает автономная энергетика в связи с растущим многообразием портативных устройств. Наибольшую массовость в данном направлении приобрели Li-ионные аккумуляторы, которые в отличие от других энергоаккумулирующих систем обладают рядом преимуществ, например, такими как высокая плотность энергии, высокая циклируемость и т.д.

Традиционными материалами литий-ионного аккумулятора являются: катод — кобальтат(III) лития LiCoO_2 , фосфат железа лития LiFePO_4 , смешанные оксиды общей формулой $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$; анод — графит C, олово Sn, алюминий Al, пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и др.; электролит — растворы солей лития, и литий проводящие полимеры.

Различные электродные материалы уже используются в современных коммерческих Li-ионных батареях. Наиболее распространёнными являются литий-кобальтовые и литий-ферро-фосфатные системы, где в качестве катода используются LiCoO_2 и LiFePO_4 соответственно, а в качестве анода C (графит). Безусловно, такие системы обладают рядом преимуществ по сравнению с системами Li-ионного аккумулятора первого поколения, где в качестве источника ионов Li^+ использовался металлический литий. Однако данные системы недостаточно эффективны в сравнении с возможностями других электрохимических схем, где вместо C, например, можно использовать более перспективный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), а в качестве катодного материала силикаты лития с общей формулой $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ (где Me= Fe, Mn, Ni).

Таким образом целью данной работы является разработка и исследование Li-ионного аккумулятора на основе LTO и силиката железа-лития-марганца с возможностью дальнейшего масштабирования в промышленное производство.

Основные задачи:

- Разработка функционального анодного материала на основе LTO
- Оптимизация этапов синтеза получения LTO
- Разработка и исследование катодного материала на основе LFMS

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка используемых источников. Работа изложена на 71 странице, содержит 42 иллюстраций, 2 таблицы.

Основное содержание работы:

Во введении обоснована актуальность, определены цель и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна и практическая значимость работы, приведены сведения об объёме и структуре магистерской работе.

Первая глава посвящена литературному обзору, в которой описываются преимущества и недостатки как коммерчески реализованных, так и разрабатываемых электродных материалов, а также различных методах их синтеза. Исходя из литературного обзора обосновывался выбор в качестве анодного материала пентатитанат лития, а в качестве катодного материала силикат железа-лития-марганца. На основании выбранных материалов был сделан вывод о наиболее подходящих для них методов синтеза, а именно, твердофазный с предварительной механоактивацией и золь-гель.

Во второй главе подробно описаны применённые при выполнении исследования экспериментальные подходы, характеристика использованных реактивов, материалов и оборудования, особенности обработки экспериментальных данных, программные средства.

В третьей главе приводится обсуждение результатов.

Получение анодного материала на основе пентатитаната лития твердофазным методом с предварительной механоактивации. Исследование влияния факторов механоактивации на синтез и свойства получаемого продукта.

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) системе карбонат лития — рутил при механической обработке не наблюдается образования новых фаз. Детальный же анализ дифрактограмм показал уширение пиков исходной фазы рутила на дифрактограммах активированных систем относительно пиков

дифрактограмм исходной системы. Уширение может быть вызвано уменьшением размеров частиц и увеличением дефектности.

Данные явления можно сопоставить с накоплением в системе исходных веществ некоторой избыточной энергии, способствующей снижению энергии активации для рассматриваемой реакции. Для подробной оценки влияния накопленной избыточной энергии нами был сделан термогравиметрический анализ (ТГА, рисунок 1), который показал следующее: заметное уменьшение температуры начала реакции у смесей, подвергшихся механоактивации по сравнению со смесью, перетёртой в ступке. Причём чем больше длительность механоактивации, тем с меньшей температуры регистрируется начало реакции с потерей массы конденсированной системы.

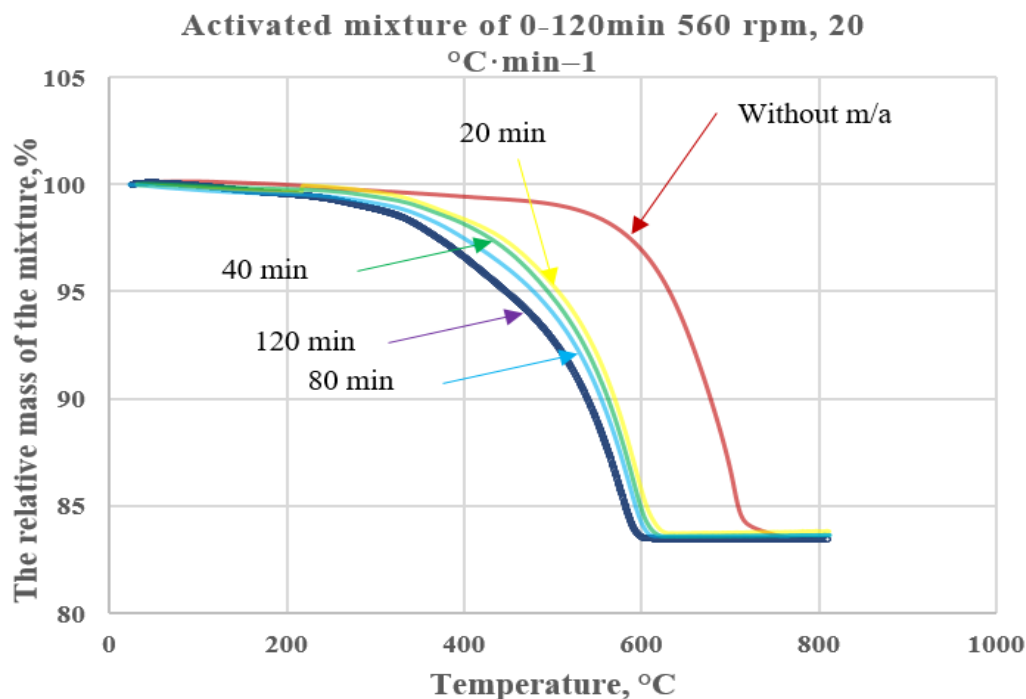


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ смесей системы карбонат лития — рутил при скорости нагрева 20

С целью оценки влияния длительности и интенсивности механоактивации на размер частиц до и после отжига проводился гранулометрический анализ. Согласно данным гранулометрического анализа до отжига, наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам, первый пик из которых относится к рутилу (размер частиц от 0,5 до 1 мкм), а второй карбонату лития (от 1,5 до 4 мкм). Для смесей до отжига зависимость доли мелких, отвечающие 1

пику дифференциального распределения частиц от длительности механоактивации носит экстремальный характер, причём некий экстремум достигается при 20 мин, дальнейшее же увеличение длительности механоактивации приводит к размельчению частиц и выходит на определённый минимум уже при 40 мин (рисунок 2). Анализ смесей после отжига показал следующее: для большинства образцов характерно трёхмодальное распределение частиц по размерам, однако явной зависимости распределения частиц по размеру от длительности механоактивации не выявлено.

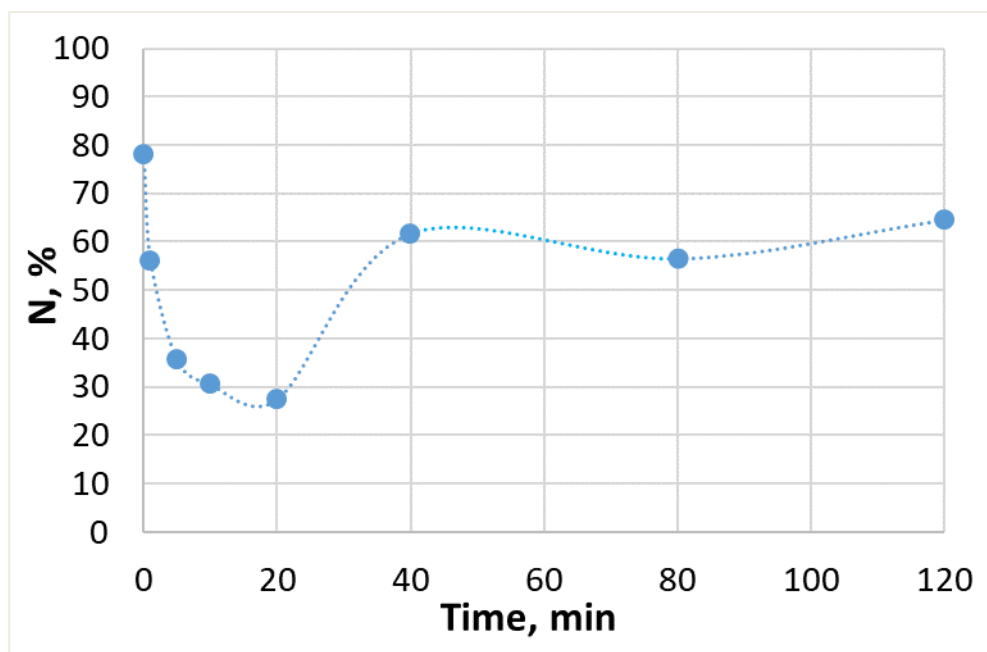


Рисунок 2—Зависимость доли мелких частиц в %, отвечающие 1 пику дифференциального распределения частиц, от длительности механоактивации

С одной стороны, при увеличении длительности и интенсивности механоактивации происходит накопление избыточной энергии, с другой же, в следствие истирания стальных барабанов и стальных шариков, наблюдается накопление примесей в смеси, подвергавшейся механообработке, по сравнению с исходной смесью. С целью контроля элементного состава был произведён рентгенофлуоресцентный анализ. При увеличении длительности механообработки происходит загрязнение примесями Fe и Cr, доля которых

линейно возрастает со временем, и для железа при 120 мин достигает 6 % в смеси Ti, Fe, Cr.

На рисунках 3 и 4 приведён свод данных удельной ёмкости всех образцов в зависимости от длительности и интенсивности соответственно. Исходя из данных графиков можно сделать вывод, что увеличение длительности и

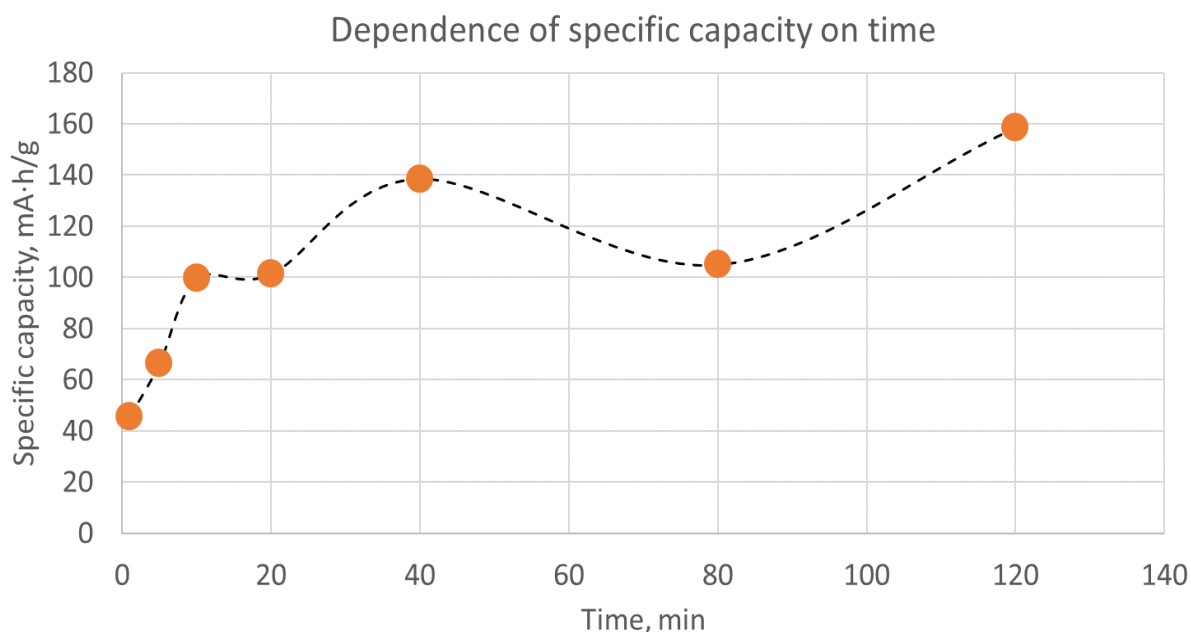


Рисунок 3—Зависимость начальной анодной ёмкости материала от времени механической активации при его получении

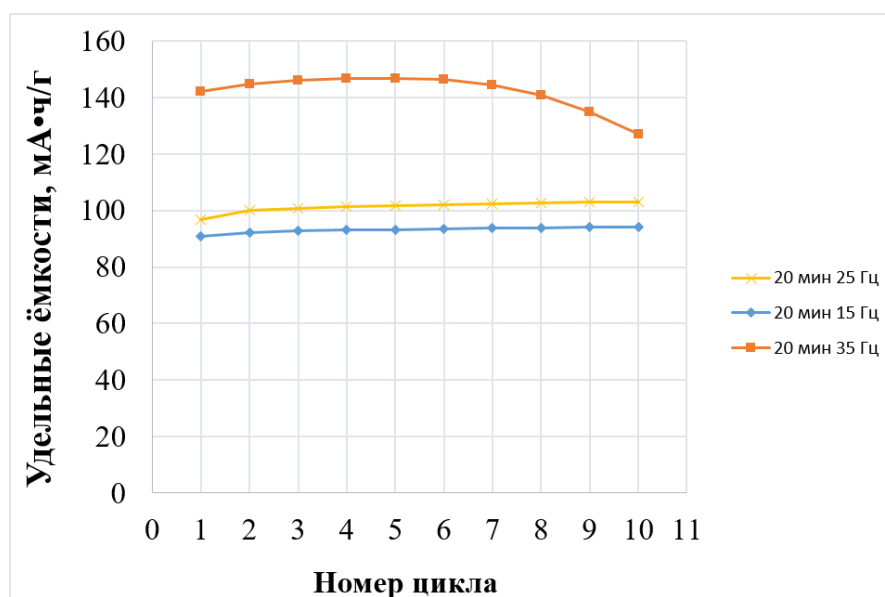


Рисунок 4—Кривые зависимости циклируемой ёмкости от номера цикла (смеси с длительностью механоактивации 20 мин, частотой — 15–35 Гц)

интенсивности механической обработки системы $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—TiO}_2$ преимущественно ведёт к улучшению электрохимических свойств конечного продукта LTO. Однако, при повышении частоты механической обработки для конечного продукта усиливается деградация удельной ёмкости.

Получение анодного материала на основе пентатитаната лития методом золь-гель. Исследование влияния избытка оксида титана, примесей солей металлов Co^{2+} и Ni^{2+} на синтез и свойства получаемого продукта.

Для оценки влияния наличия примесей (в виде солей Co^{2+} и Ni^{2+}), добавленных на этапе растворения металлического титана, на фазовый состав получаемого продукта был произведен рентгенофазовый анализ смесей после термообработки.

Согласно результатам анализа, все образцы имеют одинаковый фазовый состав, а именно, LTO и TiO_2 . Фаз, содержащих Co и Ni не обнаружено. Добавление примесей в виде солей Co и Ni в малом количестве существенно уменьшает время растворения титана в соляной кислоте (таблица 1) и не приводит к образованию новых фаз в конечном продукте. Несмотря на это, наличие примесей может повлиять на электрохимические свойства LTO.

Таблица 1 — Изменение времени растворения металлического Ti в соляной кислоте в зависимости от количества введённой примеси

Мас.% примеси солей Co^{2+} или Ni^{2+}	0	1	5
Время растворения Ti, ч	2	1,5	1

Согласно данным по электрохимическому исследованию, все электроды на основе образцов, относящимся как к опытам, где источник титана был как рутил, так и металлический титан, обладают высокими значениями начальной удельной ёмкости, характерной формой зарядно/разрядных кривых с потенциостатическим плато 1,6 В.

Для образцов из опытов, где источником титана служил TiO_2 наблюдалась следующая зависимость: увеличение мольной доли рутила на этапе синтеза приводит преимущественно к увеличению начальной удельной ёмкости, но падению эффективности.

Для образцов из опытов, где источником титана был металлический Ti отмечалось следующее: в случае использования в качестве примеси Co^{2+} , образец работает стабильно и показывает высокое значение удельной ёмкости; в случае же использования в качестве примеси Ni^{2+} происходит существенное падения значения удельной ёмкости материала на первых 10 циклах.

Получение катодного материала на основе силиката железа-лития-марганца методом золь-гель.

Катодный материал $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.66}\text{SiO}_4$ (LFMS) показал высокое значение удельной разрядной ёмкости $164 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при нормированном токе в 0.02C , при повышении тока до $0,05\text{C}$ и $0,1 \text{ C}$ наблюдалось уменьшение удельной емкости. Причиной же падения значения удельной емкости с повышением плотности тока может являться большое сопротивление ионному или электронному переносу внутри основной фазы материала. О присутствии данных фаз нам свидетельствует рентгенофазовый анализ полученного образца LFMS.

Заключение

Разработан функциональный анодный материал на основе титаната лития с применением двух методов: твердофазного с предварительной механической активацией и золь-гель.

2. Определено влияние факторов механической активации (интенсивности и длительности) на синтез и свойства функционального материала на основе пентатитаната лития. Увеличение длительности и интенсивности механоактивации приводит к снижению температуры начала реакции во время высокотемпературного синтеза, накоплению примесей Cr и Fe (входящих в состав мелющих тел), но при этом к увеличению начальной удельной ёмкости электродного материала.

3. Материалы на основе пентатитаната лития, полученные с использованием рутила и металлического титана через гомогенизацию прекурсоров в жидкой фазе, показали хорошие электрохимические показатели: большое значение удельной ёмкости, стабильность при циклировании. Установлено влияние избытка оксида титана, примесей солей металлов Co^{2+} и Ni^{2+} на протекание стадий синтеза и электрохимические свойства конечного продукта.

4. Разработан и исследован функциональный катодный материал на основе силиката железа-лития-марганца. Электродный материал обладает высокой начальной разрядной ёмкостью $164 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

Список публикаций автора

2017 г.

1. **Махов Д.В.**, Ушаков А.В. Механическая активация системы карбонат лития — рутил при получении пентатитаната лития для энергоаккумулирующих устройств // Межвуз. сборник науч. трудов XII Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов: Саратовский источник. С. 168-170. ISBN 978-5-91879-733-4

2018 г.

1. **Makhov D.V.** Optimization of the mechanoactivation stage of the lithium carbonate – rutile system in the production of a functional material based on pentatitanate lithium for energy storage devices. (Academic advisor: Ushakov A.V. Language advisor: Shelyugina A.O), Saratov, 2018. Papers from the IX international conference for young scientists «Presenting Academic Achievements to the World» – Саратов : Изд-во Сарат. ун-та. ISSN 2305-2937.

2. Ushakov A., Makhov S., Ivanishchev A., **Makhov D.** The peculiarity of the electrochemical reaction in the rechargeable lithium-ion system based on lithium-vanadium(III) phosphate and lithium titanate // Proceedings of the International Conference “Modern Electrochemical Methods XXXVIII” (Sborník přednášek mezinárodní odborné conference «XXXVIII. Moderní Electrochemické Metody»), ed. Navrátil Tomáš, Fojta Miroslav, Schwarzová Karolina, May 21–25, 2018, Jetřichovice, Czech Republic, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of AS CR.

3. Махов С.В., Ушаков А.В., Иванищев А.В., **Махов Д.В.** Сепарационный материал, полученный методом электроформования, для литий-ионных аккумуляторов//Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIII Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2018. 344 с: ил.

2019-2020 г.

1. Makhov S. V., Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., **Makhov D. V.** Electrospun Separation Material for Lithium-Ion Batteries: Synthesis and Study of Physical and Electrochemical Properties. J.Energies 2020, 13, 18, doi:10.3390/en13010018.
(Статья входит в международную базу данных. Impact factor журнала 2,707)
2. Махов С.В., Иванищев А.В., Ушаков А.В., **Махов Д.В.** Изучение физико-химических и электрохимических свойств сепарационных материалов для литий-ионного аккумулятора, полученных из nano- и микроволокон методом электроформования // Межвузовский сборник научных трудов «ХимБиоАктив-2019» (21-25 октября 2019 г.) – Издательство «Саратовский источник», Саратов: 2019. с.411-412. ISBN 978-5-91879-983-3
3. Махов С.В., Иванищев А.В., Ушаков А.В., **Махов Д.В.** Сепарационный материал, для литий-ионного аккумулятора на основе поливинилиденфторида, полученный методом бескапиллярного электроформования // Сборник трудов российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». Издательство «Политех-Пресс», Санкт-Петербург: 2019. С. 115-116. ISBN 978-5-7422-6739-3
4. А.В. Ушаков, С.В. Махов, **Д.В. Махов**, Н.А. Гридина, И.М. Гамаюнова, А.В. Иванищев. Перезаряжаемая электрохимическая система на основе фосфата ванадия-лития и титаната лития // Межвузовский сборник научных трудов «ХимБиоАктив-2019» (21-25 октября 2019 г.) – Издательство «Саратовский источник», Саратов: 2019. с.402-403. ISBN 978-5-91879-983-3