

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Кафедра физической химии

ДОКЛАД
об основных результатах научно-квалификационной работы

Разработка и исследование характеристик электрохимических систем на основе интеркалируемых литием электродных материалов и сепарационных материалов из нановолокон, полученных методом электроформования

МАХОВА СЕМЁНА ВИКТОРОВИЧА

Направление подготовки
кадров высшей квалификации

04.06.01 – Химические науки, электрохимия

Научный руководитель:
профессор кафедры физической химии,
д.х.н.


(подпись, дата)

А.В. Иванищев

Зав. кафедрой физической химии,
д.х.н., профессор


(подпись, дата)

И.А. Казаринов

Саратов 2021 год

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) на протяжении нескольких десятилетий широко применяются для автономного электропитания разнообразных портативных электронных устройств. Этому способствуют высокая энергетическая эффективность (энергоемкость и обратимость по заряду) и высокий ресурс циклирования. Классический литий-ионный аккумулятор содержит электроды на основе интеркаляционных материалов, сепаратор, электролит и различные конструкционные компоненты. Сепаратор играет важную роль, поскольку препятствует прямому контакту между электродами, предотвращая таким образом их короткое замыкание. С целью повышения энергоэффективности ЛИА, значительное внимание уделяется исследователями изучению физико-химических и электрохимических свойств как электродных, так и сепарационных материалов. При разработке сепаратора целевыми характеристиками являются: снижение ионного сопротивления, повышение механической прочности, а также объемной и химической стабильности в контакте с электролитом и электродными материалами, повышение способности препятствовать переносу раствора электролита между катодным и анодным пространствами, повышение смачиваемости электролитом, повышение однородности структуры и уменьшение толщины.

Существующие недостатки традиционных сепарационных материалов, такие как недостаточная смачиваемость электролитом и низкая пористость способствуют повышению сопротивления пропитанного электролитом сепаратора, а неоптимальная пористая структура снижает срок службы ЛИА и негативно сказывается на безопасности эксплуатации. Таким образом, создание новых сепарационных материалов, лишенных упомянутых недостатков, является *актуальным* направлением исследований. Тема настоящей научно-квалификационной работы лежит в области разработки и исследования характеристик сепарационного материала ЛИА с улучшенными физико-химическими и электрохимическими свойствами. В качестве метода синтеза материала применялся метод бескапиллярного

электроформования, хорошо зарекомендовавший себя в качестве метода получения нетканых мембранных материалов с широкими возможностями варьирования их химического состава и пористой структуры.

Цель работы заключалась в разработке литий-аккумулирующих электрохимических систем, включающих сепарационные материалы на основе поливинилиденфторида (PVDF) и его сополимера с политетрафторэтиленом (PTFE), полученные методом бескапиллярного электроформования, материал анода на основе титаната(IV) лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и материал катода на основе фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$); кроме того, цель состояла в определении комплекса свойств полученных сепарационных материалов: морфологии, пористой структуры, способности удерживать в порах раствор электролита, ионной проводимости пропитанного электролитом сепаратора и совместимости сепаратора с электродными материалами, а также в определении влияния свойств сепаратора на характеристики электродов.

Цель работы была достигнута в результате последовательного решения следующих *задач*:

1. Детальный анализ научной литературы с целью выбора оптимального способа получения электроформованных волокнистых полимерных материалов, обладающих необходимыми физико-химическими характеристиками, подходящими для сепарационных материалов литий-ионного аккумулятора.
2. Разработка полимерных композиций на основе поливинилиденфторида и его сополимера с политетрафторэтиленом (PVDF|PTFE), а также оптимизация условий получения сепарационных материалов методом бескапиллярного электроформования.
3. Определение комплекса физико-химических свойств монослойных, многослойных и композиционных полимерных материалов, полученных методом бескапиллярного

электроформования, в совокупности с электролитными композициями, используемыми в литий-ионных аккумуляторных системах.

4. Определение химической совместимости и оптимального количественного баланса электродных материалов на основе пентатитаната(IV) лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) в одной электрохимической системе. Определение стабильности электрохимических характеристик электродов в ходе многократно повторяющихся зарядно-разрядных циклов.

5. Определение совместимости сепарационных и электродных материалов в следующих сочетаниях: электродные материалы на основе пентатитаната(IV) лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) с сепараторами на основе электроформованных материалов из нано- и микроволокон поливинилиденфторида (PVDF) и его сополимера с политетрафторэтиленом (PVDF|PTFE), а также традиционных сепарационных материалов на основе полипропилена (PP) и стекловолокна (GF).

6. Определение влияния пористой структуры сепараторов на характер распределения потока ионов по поверхности электродов и их поляризационные характеристики.

Новизна представляемой работы заключается в том, что на основании литературных данных и экспериментального исследования полимерных композиций был предложен оптимальный полимерный состав сепарационного материала, состоящий из смеси поливинилиденфторида и его сополимера с политетрафторэтиленом, для получения сепаратора методом бескапиллярного электроформования.

С позиций соответствия физико-химических свойств электроформованных волокнистых полимерных материалов требованиям, предъявляемым к сепараторам литий-ионного аккумулятора, впервые найден оптимальный полимерный состав нетканного материала, полученного методом бескапиллярного электроформования смеси поливинилиденфторида и его

сополимера с политетрафторэтиленом. Полимеры в смеси для электроформования взяты в массовом соотношении 1:1 и растворены в смеси органических растворителей диметилформоамида и бутилацетата (массовое соотношение 1:1) с электропроводящей добавкой $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ хлорида лития. Впервые определена оптимальная концентрация (8 масс.%) раствора полимеров PVDF|PTFE с целью получения сепарационного материала с однородной бездефектной структурой и высоким количественным выходом целевого продукта при синтезе. Впервые выполнено сравнительное исследование электрохимических характеристик электродов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с серией сепараторов на основе: электроформованного волокнистого материала из смеси PVDF|PTFE, полипропилена PP и стекловолоконного материала с использованием электролита на основе перхлората лития в смеси пропиленкарбоната(ПК) и диметоксиэтана(ДМЭ). В качестве электрохимических методов исследования применялись: метод постоянноточковой хронопотенциометрии (гальваностатического заряда-разряда) и метод спектроскопии электрохимического импеданса. Были впервые определены корреляции электрохимических характеристик электродов с различной предысторией и физико-химических характеристик сепараторов при варьировании токовых нагрузок и длительности электрохимического эксперимента. Установлено функционирование макета аккумулятора с оптимальным соотношением электродных материалов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ к $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ по ёмкости с использованием электролита на основе перхлората лития.

Практическая значимость научно-квалификационной работы заключается в усовершенствовании литий-ионного аккумулятора со стороны материала сепаратора. А именно, сепарационные материалы на основе поливинилиденфторидов, полученные методом бескапиллярного электроформования, характеризуются высокими значениями, такими как пористость, смачиваемость растворами электролитов, а также низким значением ионного сопротивления слоя электролита, пропитывающего

сепаратор. Низкая себестоимость, а также простота и технологичность процесса синтеза создают неоспоримые преимущества широкого использования таких сепараторов в литий-ионных аккумуляторах перед традиционными сепараторами на основе многослойных пористых пленок или стекловолокна. Традиционные сепараторы сложны в изготовлении, а технологии их производства являются объектом авторского права ведущих международных компаний, что объясняет их высокую цену, составляющую значительную часть себестоимости конечного изделия – литий-ионного аккумулятора. Широкое внедрение электроформованных сепарационных материалов позволит значительно снизить себестоимость аккумуляторов и удовлетворить быстро растущий спрос на ЛИА новых отраслей – электротранспорта и распределенной энергетики.

Положения, представляемые к защите:

1. Разработанные полимерные композиции на основе поливинилиденфторида и его сополимера с политетрафторэтиленом (PVDF|PTFE), условия получения сепарационных материалов из этих композиций методом бескапиллярного электроформования и взаимосвязь условий с физико-химическими свойствами получаемых сепарационных материалов.
2. Комплекс физико-химических свойств монослойных, многослойных и композиционных полимерных материалов, полученных методом бескапиллярного электроформования, в совокупности с электролитными композициями, используемыми в литий-ионных аккумуляторных системах.
3. Результаты определения химической совместимости и оптимального количественного баланса электродных материалов на основе пентатитаната(IV) лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) в одной электрохимической системе, а также определения стабильности электрохимических характеристик

электродов в ходе многократно повторяющихся зарядно-разрядных циклов.

4. Результаты сравнительного исследования свойств электрохимических систем, состоящих из сепарационных и электродных материалов в следующих сочетаниях: электродные материалы на основе пентатитаната(IV) лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) и фосфата ванадия(III)-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) с сепараторами на основе электроформованных материалов из нано- и микроволокон поливинилиденфторида (PVDF) и его сополимера с политетрафторэтиленом (PVDF|PTFE), а также традиционных сепарационных материалов на основе полипропилена (PP) и стекловолокна (GF).

Результаты, приводимые в работе для защиты вынесенных положений, получены с использованием современных физико-химических и электрохимических методов исследования и прошедших широкую апробацию теоретических подходов и моделей для интерпретации экспериментальных данных. На момент представления к защите результаты работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем д.х.н., профессором Иванищевым А.В. и другими сотрудниками: к.х.н., доцентом Ушаковым А.В., к.х.н., доцентом Гамаюновой И.М., с.н.с. Гридиной Н.А. в 23 научных работах, в их числе: 3 статьи в высокорейтинговых международных изданиях, индексируемых в Web of Science, Scopus, РИНЦ; 1 статья в рецензируемом российском издании, индексируемом в РИНЦ; статьи, материалы и тезисы докладов, опубликованные в сборниках трудов ведущих международных и всероссийских профильных научных конференций и симпозиумов.

Результаты также представлены в форме устных и стендовых докладов и обсуждались при очном участии соискателя в работе конференций:

- Международная научная конференция молодых учёных «Presenting Academic Achievements to the World», 30–31 марта 2015 года и 10-

11 Апреля 2018 года, г. Саратов, Россия, устные доклады на английском языке;

- 13-я Международная конференция «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (27 июня – 01 июля 2016 года, г. Черноголовка, Россия, стендовый доклад) и (30 ноября – 6 декабря 2020 года в онлайн режиме, стендовый доклад);

- 14-я Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Суздаль, Россия (11–15 сентября 2016 года, стендовый доклад);

- Международная конференция молодых учёных «Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science» Суздаль, Россия (15–18 сентября 2016 года, стендовый доклад) и (17–20 сентября 2017 года, стендовые доклады);

- 14-я Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», г. Черноголовка, Россия (13-16 сентября 2018 года, устный доклад) и г. Санкт-Петербург, Россия (18-20 ноября 2019 года, стендовый доклад);

- 13-я Всероссийская конференция молодых учёных с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» г. Саратов, Россия (октябрь 2018 года, Межвузовский сборник научных трудов)

- 2-я Всероссийская конференция «Химия биологически активных веществ» с международным участием, Саратов, Россия (21-25 октября 2019 года, стендовый доклад)

- 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Belgrade, Serbia (31 августа – 4 сентября 2020 года, стендовый доклад).

Выводы:

1. Рассмотрены способы получения, физико-механические и физико-химические свойства электроформованных волокнистых полимерных материалов с целью применения их в качестве сепарационных материалов для литий-ионного аккумулятора.

2. Разработан оптимальный полимерный состав для бескапиллярного электроформования на основе 8% раствора поливинилиденфторида и его сополимера с политетрафторэтиленом (PVDF|PTFE) в смеси ДМФА : БА (1:1 по массе) с оптимальными вязкостью 2160 сП (по методу Брункфельда) и электропроводностью $775 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$

3. Определены физико-химические характеристики сепарационного материала на основе PVDF|PTFE, значения которых составили: объемная пористость — 72%, средний диаметр волокон — 320 нм, смачиваемость раствором электролита 0.67 М LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ — 800%, поверхностная плотность — $27 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$, толщина — 50 мкм. Также определены физико-химические характеристики образцов сравнения — промышленно-выпускаемых сепарационных материалов на основе полипропилена и стекловолокон. Установлено превосходство электроформованного материала на основе PVDF|PTFE по большинству параметров относительно образцов сравнения в части влияния этих параметров на функциональные (электрохимические) свойства электродов.

4. Предложена литий-аккумулирующая электрохимическая система на основе электродных материалов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а также электролита 0.67 М LiClO_4 в смеси ПК и ДМЭ (7:3 по объему). Установлено негативное влияние на состояние анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ накапливающихся в электролите продуктов окисления 1,2-диметоксиэтана в результате контакта анода с электролитом, одновременно контактирующим с $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при высоких потенциалах заряда. Предложены способы минимизации упомянутого эффекта путем подбора оптимального количественного баланса электродных материалов в аккумуляторе. Выбранное оптимальное

соотношение количеств материалов в расчете на емкость электродов составило: $LVP/LTO = 1.64 \pm 0.12$.

5. Исследованы комбинации электродных материалов $Li_3V_2(PO_4)_3$ и $Li_4Ti_5O_{12}$ с различными сепараторами: на основе электроформованных волокон PVDF|PTFE, полипропилена и стекловолокон. Измерения выполнялись в полуячейках с каждым из электродных материалов в отдельности и противэлектродом из металлического лития. В части физико-химических свойств сепаратор на основе электроформованного материала PVDF|PTFE имеет преимущества в объемной пористости и электролитной смачиваемости, что обуславливает высокую ионную проводимость сепаратора с электролитом в сравнении с широко используемыми сепараторами на основе полипропилена и стекловолокон. Это снижает поляризацию электродов при высоких токовых нагрузках и способствует повышению циклируемой ёмкости.

6. Исследовано влияние типа сепарационного материала на электрохимические характеристики находящихся в комбинации с ним электродных материалов на основе $Li_3V_2(PO_4)_3$ и $Li_4Ti_5O_{12}$ с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии на различных стадиях циклирования ячеек. Сепаратор на основе электроформованных волокон PVDF|PTFE продемонстрировал меньшее сопротивление электролита в процессе циклирования $Li_4Ti_5O_{12}$ токами 0.1 С – 0.5 С и $Li_3V_2(PO_4)_3$ токами 0.1 С – 2 С относительно образцов сравнения — полипропилена и стекловолокон. По данным гальваностатического циклирования при плотности тока 0.5 С обнаружено улучшение емкостных характеристик электродов $Li_4Ti_5O_{12}$ ($162 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и $Li_3V_2(PO_4)$ ($112 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) при использовании сепаратора на основе электроформованных волокон PVDF|PTFE в сравнении с традиционными сепараторами на основе полипропилена и стекловолокон.

Научно-квалификационная работа включает введение, 4 главы, в том числе литературный обзор, выводы, перечень условных обозначений и

сокращений, словарь терминов, список использованной литературы, благодарности. Работа изложена на 131 листе (основной текст — кегль 14 пт, полуторный межстрочный интервал; дополнительный — кегль 12 пт, полуторный межстрочный интервал) с 30 иллюстрациями и 10 таблицами в основной части.

