

На правах рукописи



**Ван Циншэн**

**РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАТОДНОГО  
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$   
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: Попович Анатолий Анатольевич  
доктор технических наук,  
профессор кафедры технологии и исследования  
материалов ФГАОУ ВО «СПбПУ»

Официальные оппоненты: Бобыль Александр Васильевич  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ведущий научный сотрудник Центра  
физики наногетероструктур ФТИ им. А.Ф. Иоффе  
РАН

Фармаковский Борис Владимирович  
кандидат технических наук,  
ученый секретарь ФГУП "ЦНИИ КМ  
"ПРОМЕТЕЙ"

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Санкт-  
Петербургский государственный  
технологический институт (Технический  
университет)»

Защита состоится «4» июня 2015 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, главное здание, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого» и на сайте [www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук



Климова О.Г.

### Актуальность работы

В настоящее время основным направлением в развитии аккумуляторной техники является работа над литий-ионными аккумуляторами, так как они обладают высокими удельными характеристиками и являются безопасными для окружающей среды по сравнению с традиционными химическими источниками тока. Высокие значения плотностей энергии в литий-ионных аккумуляторах позволяют эффективно использовать их в портативной технике, электромобилях, источниках бесперебойного питания и достигать высоких эксплуатационных характеристик.

Актуальность работы определяется тем, что катодные материалы на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  имеют высокие значения удельной емкости ( $C_{\text{теор}} = 333 \text{ мАч/г}$ ,  $C_{\text{прак}} = 200 \text{ мАч/г}$ ) и значительно превосходят аналогичные показатели существующих в производстве катодных материалов. Причиной возникновения этого нового класса материалов послужила необходимость значительного увеличения удельной емкости катодных материалов на основе оксидных и оливинных структур которые не могли даже по теоретическим значениям удельной емкости соответствовать новым вызовам рынка потребления литий-ионных аккумуляторов. Экологичность и дешевизна исходных сырьевых ресурсов для получения  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  послужили следующим фактором актуальности исследований данного материала.  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) является привлекательным в связи с теоретической возможностью обратимой деинтеркаляции лития в структуре. Напряжения окислительно-восстановительных процессов  $M^{2+}/M^{3+}$  и  $M^{3+}/M^{4+}$  были предсказаны в 2005 и некоторые из этих предсказаний были впоследствии экспериментально подтверждены. С точки зрения напряжения интеркаляции лития  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  является лучшим. Тем не менее, расчетные и экспериментальные работы показали, что кристаллическая структура  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  разрушается при исключении лития. Для  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  извлечение лития происходит при очень высоком напряжении без разрушения основной кристаллической структуры с образованием разных полиморфных модификаций  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . Циклы «интеркаляция - деинтеркаляция» при функционировании электродного материала сопровождаются существенным изменением параметров решетки и, как правило, образованием микротрещин. Поэтому при создании эффективных электродных материалов нового поколения на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  необходимо выполнение жестких требований, к которым относятся высокие прочностные характеристики в сочетании с большой удельной поверхностью электрода, что обеспечивает циклируемость (живучесть) электрода и эффективность его работы. Очевидно, к потенциальным достоинствам таких электродов относятся также возможность легкого придания желаемой формы и дешевизна.

Необходимым условием является электрохимическая эффективность подобного материала, в частности, характер потенциалообразующей реакции и емкость. Эти характеристики в основном определяются кристаллографическими и химическими особенностями используемых фаз. В целом, указанным требованиям удовлетворяют структуры с малым количеством дефектов, такие как нанокомпозиты, состоящие из элементов, легко изменяющих свою степень окисления. Известно, что эффективным методом получения нанокристаллических материалов является кристаллизация аморфных сплавов. Для получения ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры сплавы сначала аморфизуют методом быстрой закалки из расплава, а затем переводят в кристаллическое состояние, нагревая до определенных температур. Процесс кристаллизации может быть остановлен на различных этапах до его полного завершения, и в этом случае структура сплава представляет собой смесь аморфной и кристаллической компонент. Кристаллы в таком аморфно-кристаллическом композите имеют размеры от десятка до нескольких сотен нанометров.

Несмотря на то, что исследования  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  начались с 2005 года и количество публикаций, посвященных этой проблеме, из года в год растет, высокорентабельная промышленная технология производства данного катодного материала не создана и это свидетельствует об актуальности работы.

**Цель работы:** разработка научно-технологических основ получения и обработки наноструктурированного катодного материала на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  для литий-ионных аккумуляторов повышенной эффективности.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Провести анализ особенностей и тенденций создания и обработки современных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов повышенной эффективности.

2. Разработать принципы повышения электрохимических свойств перспективного катодного материала на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ .

3. Исследовать кинетику кристаллизации аморфных сплавов в системе  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ .

4. Исследовать кинетику кристаллизации модифицированных аморфных сплавов в системе  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  оксидами  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$  и титаномагнетитом.

5. Провести синтез нового катодного материала на основе  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ .

6. Исследовать фазовый состав, морфологию и тонкую структуру наноструктурированных катодных материалов на основе  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$  модифицированного оксидами.

7. Провести электрохимические испытания разработанного катодного материала.

8. Разработать технологию получения нанокпозиционного модифицированного катодного материала  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4+\text{C}$ .

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлены принципы повышения электрохимических свойств катодного материала на базе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  основанные на:

- получении аморфного сплава в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  с минимальным количеством  $\text{SiO}_2$  после кристаллизации с целью гомогенного распределения лития;

- модифицировании аморфных сплавов оксидами  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ , титаномагнетитом, повышающих эффективность кристаллизации многокомпонентных соединений на основе  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{SiO}_4$ ;

- применении двухступенчатой термической обработки аморфного сплава с целью получения нанокристаллической структуры;

- применении механохимического синтеза для допирования  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  марганцем с целью получения соединения  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4$ , обеспечивающего улучшение электрохимических свойств литий-ионного аккумулятора;

- получении нанокпозиционного материала  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4+\text{C}$ , обеспечивающего повышенную электропроводность катодного материала.

2. Разработана жидкофазная технология получения модифицированного аморфного сплава системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , позволяющая достичь 100% аморфизации при охлаждении сплава на воздухе.

3. Впервые обнаружено, что модифицирование сплава  $\text{Li}_2\text{O} + 60$  мол.%  $\text{SiO}_2$  оксидом ванадия в количестве 2.5%, выступающего в роли ингибитора кристаллизации, улучшает структуру, фазовый состав соединения на основе  $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4$  и приводит к повышению электрохимических свойств литий-ионного аккумулятора.

4. С целью оптимизации процесса кристаллизации аморфных сплавов применена математическая модель кинетики кристаллизации аморфных сплавов, позволяющая устанавливать аналитические зависимости доли кристаллической фазы от температуры и времени термообработки.

5. Разработана механохимическая технология допирования  $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4$  марганцем, позволяющая достичь 100% выход  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4$ .

6. Определены технологические режимы и параметры получения нанокпозиционного материала  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4+\text{C}$ , обеспечивающие

получение удельной емкости литий-ионного аккумулятора более 190 мАч/г при разности потенциалов 2-4.7В.

7. Оптимизирована технология получения катода и сборки литий-ионного аккумулятора, обеспечивающая стабильность электрохимических свойств.

#### **Практическая ценность работы**

Разработана новая технология получения нанокomпозиционного катодного материала на основе  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn})\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4$  для литий-ионных аккумуляторов с высокими электрохимическими свойствами.

С помощью жидкофазного и механохимического синтезов получен новый катодный материал, сочетающий положительные свойства материалов, получаемых твердофазным, микроволновым и золь-гельным методами синтеза, и по совокупности свойств превосходящим эти материалы.

Разработанный метод синтеза адаптирован к условиям производства и основан на использовании стандартного промышленного оборудования.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Принципы повышения электрохимических свойств катодного материала на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ .

2. Жидкофазная технология получения модифицированного аморфного сплава системы  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ , позволяющая достичь 100% аморфизации при охлаждении сплава на воздухе.

3. Технологические режимы и параметры получения нанокomпозиционного материала  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4 + \text{C}$ , обеспечивающие получение удельной емкости литий-ионного аккумулятора более 190 мАч/г при разности потенциалов 2-4.7В.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях: на международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'10)» (Санкт-Петербург, 2010 г.); на 9-ой международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, Республика Беларусь, 2010 г.); на 9-ой Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ'2011) (Санкт-Петербург, 2011 г.); на XI Российско-Китайском Симпозиуме с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2011 г.); на международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)» (Санкт-Петербург, 2012 г.); на 10-ой Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные

материалы, защитные покрытия, сварка" (Минск, Республика Беларусь, 2012 г.); на 10-ой Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013)» (Санкт-Петербург, 2013 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, из них 8 в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ. Разработка защищена патентом РФ.

Личный вклад автора состоит в разработке программы исследований, получении экспериментальных данных, разработке жидкофазной технологии, разработке механохимической технологии допирования, оптимизации технологии получения катода и сборки литий-ионного аккумулятора, отработке методик исследования материалов, анализе результатов и подготовке материалов к публикации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 145 машинописных листов текста, включая 122 рисунка, 6 таблиц, 106 наименований библиографических ссылок.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы исследования; сформулированы цель и задачи диссертационной работы; сформулированы научная новизна и практическая ценность; представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ современного состояния вопроса в области различных материалов электродов, их получения, применения и свойств. Также подробно рассмотрены катодные материалы на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , в том числе особенности фазового состава и кристаллической структуры. Особое внимание уделено способам получения катодных материалов на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , указаны основные достоинства и недостатки методов.

На основании вышеизложенного сформулированы цель работы и задачи исследования.

Вторая глава посвящена разработке методики экспериментальных исследований получения новых наноструктурированных катодных материалов на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  для литий-ионных аккумуляторов повышенной эффективности методом жидкофазного литья. Приводятся описания используемых в работе материалов, технологических процессов, исследовательского оборудования и методик исследования.

Метод получения  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  через сплавление прекурсоров был выбран для того, чтобы при кристаллизации из аморфной фазы, которая образуется после расплавления прекурсоров, получить нанокристаллическую структуру.

В качестве базового соединения для синтеза  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  был выбран  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Одним из способов его получения – сплавление  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$ , в количестве 70 мол.%  $\text{SiO}_2$ . В качестве источника  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  использовали порошки  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeCO}_3$  соответственно. Все прекурсоры перемешивали и сплавляли в печи в керамических тиглях при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Далее полученный расплав охлаждали на воздухе и получали аморфную структуру.

Затем синтезированный материал размалывали в керамической ступке для получения порошка с целью удобства дальнейшего его модифицирования и проведения электрохимических испытаний. Размолотый порошок с целью формирования нужной фазы подвергался двухступенчатой термообработке в горизонтальной проходной печи «МТИ corp. OTF-1200X-HP-55» в атмосфере аргона. Применялась двухступенчатая термообработка. На первом этапе –  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  происходит зародышеобразование, на втором –  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  сама кристаллизация. Для улучшения электрохимических свойств также были проведены исследования с допированием системы  $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{SiO}_2$  (60 мол.%  $\text{SiO}_2$ ) оксидами  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и немагнитной составляющей титаномагнетита с последующей кристаллизацией в печи при температурах от  $500^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$ .

Твердофазный синтез осуществляли при температурах до  $900^\circ\text{C}$ . В процессе синтеза прекурсоры лития, железа, кремния равномерно перемешиваются и механоактивируются, а затем отжигаются в течение длительного времени (от 5 ч до 20 ч).

В качестве начальных материалов для синтеза  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  брался порошок, полученный предварительно методом кристаллизации из аморфной фазы, с избыточным содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{FeO}$  – 35 масс.%,  $\text{Li}_2\text{O}$ –11 масс.%,  $\text{SiO}_2$  – 54 масс.%), а также порошки  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для связывания примесных фаз. Оксалат железа и карбонат лития добавляли для связки избытков  $\text{SiO}_2$  в таком количестве, чтобы в конечном порошке содержание  $\text{FeO}$  было от 40 до 53 масс.%,  $\text{Li}_2\text{O}$  от 12 до 26 масс.%, соответственно, и  $\text{SiO}_2$  от 34 до 40 масс.%. Далее все порошки помещали в стакан из твердого сплава объемом 250 мл, заполняли шарами из стали ШХ15 на 50% от объема стаканов, интенсивность загрузки смешиваемых веществ к шарам – 1:20, заливали ацетон 50 мл для предотвращения окисления Fe и перемешивали в шаровой планетарной мельнице «Fritsch Pulverisette 4», с частотой вращения стаканов 300 об/мин в течение 3 часов. Фазовый состав исследовали на установке Bruker D8 ADVANCE, структуру поверхности, форму и размер частиц, распределение



элементов по частице изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа Mira Tescan.

Для проведения испытаний проводили сборку батареи в атмосфере аргона, в шкафу «MTI corp. EQ-VGB-6». Собранные батарейки циклировались в диапазоне от 0 до 4.8 В, с плотностью тока 100 мАч/г, на анализаторе батарей «MTI corp. 8 Channels Battery Analyzer».

**Третья глава** посвящена исследованию технологии получения экспериментальных образцов наноструктурированных катодных материалов на основе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  методом жидкофазного литья.

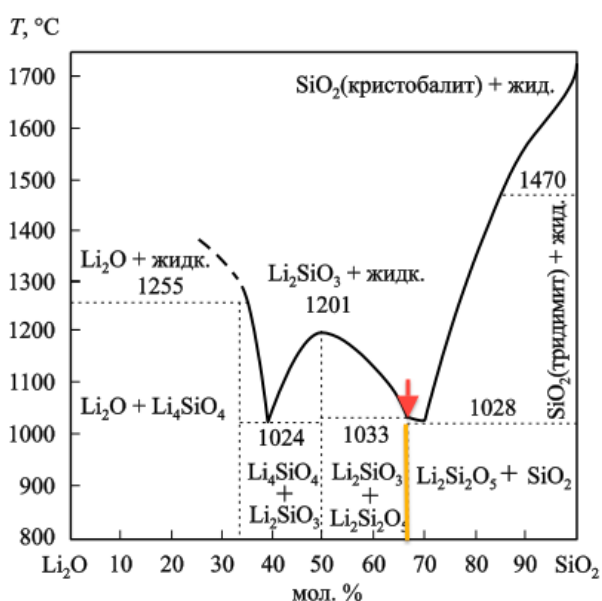


Рис.1. Политермический разрез диаграммы состояния системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

На начальном этапе было исследовано фазообразование легкоплавкой эвтектики в системе  $\text{Li-Si-O}$  (рис. 1). Были проанализированы и построены зависимости фазового состава, влияния температуры, времени и термоциклирования, рассчитано количество кристаллической фазы для каждого режима, показано изменение размеров кристаллов. Оптимальным составом в проведении эксперимента была выбрана область на диаграмме, соответствующая содержанию 70 мол.%  $\text{SiO}_2$ , ост.  $\text{Li}_2\text{O}$ , так как при

данных соотношениях образуется легкоплавкая эвтектика с образованием  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Данное соединение легировали  $\text{FeO}$ , в количествах 5, 10, 25, 35, 40 масс.%. Порошки смешивали в указанных количествах и помещали в печь предварительно нагретую до  $1100^\circ\text{C}$ , порошки сплавлялись в течение 30 минут, затем полученные сплавы выливали на стальной кристаллизатор. В результате такой обработки образуется аморфная структура (рис. 2). Рассматриваемая система легко аморфизируемая, поэтому в результате затвердевания и проведения рентгенофазового анализа наблюдалось характерное для аморфных материалов «галло». Полученные сплавы размалывали в керамической ступке и проводили термообработку при температурах от  $500^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{Ar}$  в/ч. На рис. 3 приведен фазовый состав сплава системы  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  70 мол.% –  $\text{FeO}$  в зависимости от температуры кристаллизации. Как видно, при температуре ниже  $550^\circ\text{C}$  кристаллизация в данных сплавах не происходит. На рис. 4 приведен фазовый состав композиции  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2 + 5\text{-}40$  масс.%  $\text{FeO}$  после кристаллизации. Как видно, после кристаллизации, независимо от

количества оксида железа, структура имеет аморфное состояние. После термической обработки и в зависимости от количества FeO в сплаве происходит кристаллизация твердой фазы с различной морфологией выделений. Тонкая структура исследуемых сплавов показала, что она представляет собой смесь аморфной и нанокристаллических структур.

С увеличением добавления FeO количество фазы  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  увеличивается (рис. 4). В образцах с повышенным содержанием данной фазы присутствует промежуточная фаза  $\text{LiFeSiO}_6$ . Оптимальным составом для дальнейших исследований была выбрана композиция с 70 мол.%  $\text{SiO}_2$  с добавлением 35 масс.% FeO. Проведены эксперименты с варьированием вводимого количества  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , с неизменным количеством FeO - 35 масс.%. В табл.1 приведено количество выделившихся фаз в данных сплавах.

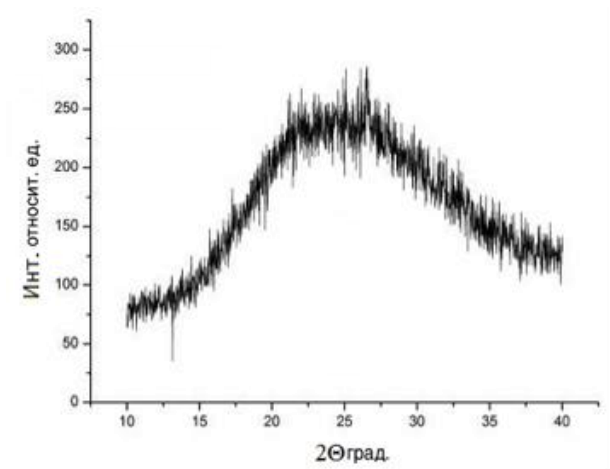


Рис. 2. Дифрактограмма системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{FeO}$  после плавки

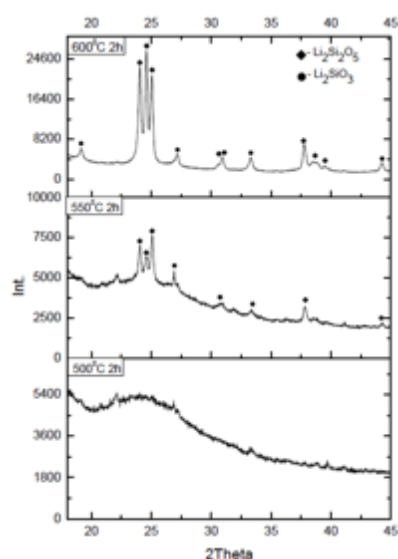


Рис. 3. Дифрактограмма сплава системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  70 мол.% – FeO в зависимости от температуры кристаллизации

Таблица 1.  
Соотношение выделившихся фаз после термообработки системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  57-70 мол.% с FeO 35 масс.%

Содержание $\text{SiO}_2$ , мол.%	Количество выделенной фазы, масс.%			
	$\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	$\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$
57	56	44	-	-
58	35	28	27	10
59	34	29	24	13
60	39	36	18	7
70	34	20	25	21

Как видно лучший результат, с самым высоким содержанием фаз  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  и  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  был в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (70 мол.%)- FeO (35 масс.%).

После термообработки сплав имел нанокристаллическую структуру с размерами кристаллов 5- 10 нм (рис. 5).

В данной главе приведены результаты по исследованию кинетики кристаллизации системы  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  и определения оптимального режима термической обработки для получения материала с нанокристаллической структуры. Установлены закономерности влияния температуры и времени термообработки на кинетику кристаллизации исследуемых сплавов. Показано, что нагрев до  $700^\circ\text{C}$  и выдержка в течение 2 часов достаточно для полного завершения процесса кристаллизации и получения нанокристаллического материала. Полученные результаты дают представление о кинетике процесса кристаллизации и позволяют выбрать необходимую температуру термической обработки, а также разработать условия охлаждения для получения нанокристаллического материала сразу после жидкофазного синтеза исходных материалов.

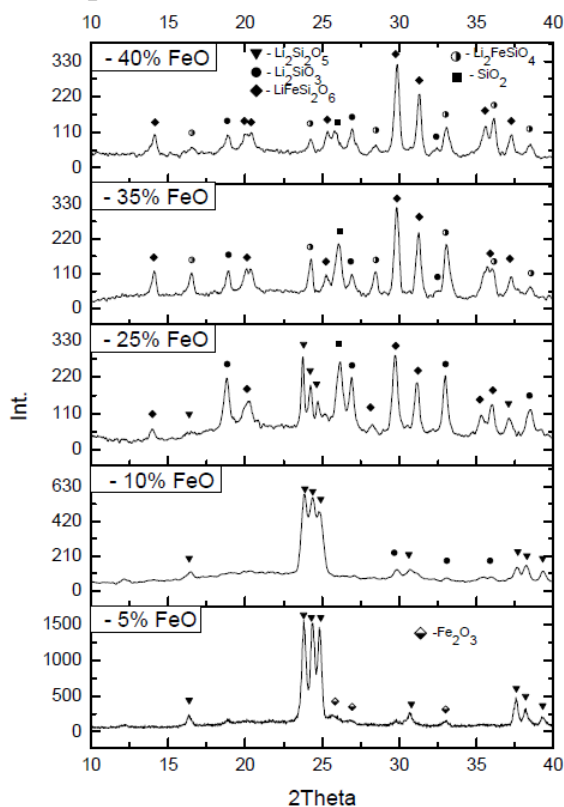


Рис. 4. Фазовый состав сплава системы  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  70 мол.% с добавлением 5-40 масс.% FeO после термообработки

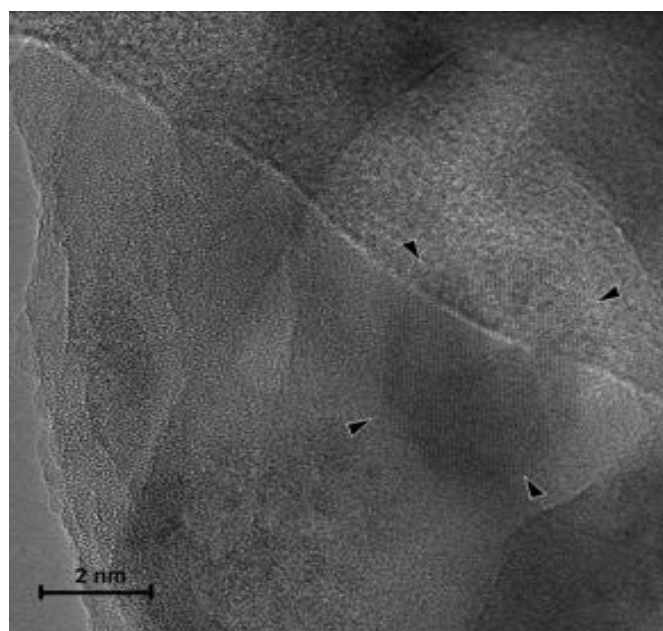


Рис. 5. Нанокристаллическая структура,  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  70 мол.%+ 35 масс.% FeO, полученная в сплаве после термообработки ( $700^\circ\text{C}$ , 2 часа)

**В четвертой главе** приведены результаты исследования модифицирования аморфных сплавов оксидами  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , FeO и титаномагнетитом с последующей кристаллизацией в печи при температурах от  $500^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$ .

Рентгеноструктурный анализ и исследования тонкой структуры сплавов показали, что при добавлении допирующих веществ, при одних и тех же условиях, облегчается переход аморфной фазы в кристаллическую.

Исследования системы  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  с допированием ее оксидами  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и немагнитной составляющей титаномагнетита, с последующей двухступенчатой кристаллизацией в печи при температурах  $500^\circ\text{C}$  4 часа и  $700^\circ\text{C}$  2 часа, показали улучшение структуры полученных материалов.

Выбирая температурные режимы отжига можно проводить “управляемую кристаллизацию” для создания особых, частично или полностью закристаллизованных материалов с наноразмерным зерном, обладающих нужными физическими свойствами. Процессы кристаллизации, происходящие как при повышении температуры, так и изотермически во времени, сопровождаются выделением тепла (экзотермическая реакция). Соответственно, температурные интервалы превращений, их скорость, степень превращения, а также характерные энергетические величины могут быть определены методами термического анализа, например, дифференциальной сканирующей калориметрии.

Были проведены испытания образцов керамических материалов методом синхронного термического анализа ДСК-ТГА, совмещающем в одном измерительном цикле на одном приборе дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Испытывали образцы керамических материалов системы  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  в виде необработанных частей (осколков, пластин) керамики с линейными размерами от 1 до 10 мм. По результатам измерений для каждого из образцов построены зависимости ДСК-ТГА сигналов от температуры нагрева (табл. 2, рис. 6). С помощью программного обеспечения измерительного прибора проведена обработка результатов измерений.

Таблица 2.

Результаты испытания образцов катодных материалов методом синхронного термического анализа ДСК-ТГА

Добавка	$T_{\text{нач}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик}}$ , $^\circ\text{C}$	$-S_1$ , мкВ·с/ мг	$T_{\text{нач}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик}}$ , $^\circ\text{C}$	$-S_1$ , мкВ·с/ /мг	$T_{\text{нач}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик}}$ , $^\circ\text{C}$	$-S_1$ , мкВ·с/ мг
	Пик 1				Пик 2				Пик 3			
2.5% $\text{V}_2\text{O}_5$	435,8	470,9	461,9	2,74	628,3	679,4	650,5	77,01	-	-	-	-
5% $\text{V}_2\text{O}_5$	427,7	461,3	451,0	1,186	618,2	666,1	644,4	68,27	-	-	-	-
10% $\text{V}_2\text{O}_5$	419,6	450,9	439,0	1,587	628,0	699,8	666,1	91,35	-	-	-	-
2.5% $\text{P}_2\text{O}_5$	443,2	471,4	462,0	2,006	601,1	630,2	618,5	90,16	750,5	789,7	761,6	4,227
5% $\text{P}_2\text{O}_5$	445,5	469,8	463,0	1,814	564,4	586,9	577,3	72,79	700,7	716,4	709,0	0,965
10% $\text{P}_2\text{O}_5$	-	-	-	-	-	-	-	-	718,2	775,0	754,0	3,91

2.5% Т/М	449,0	473,2	460,0	1,695	592,9	624,0	607,8	95,32	776,4	800*	800*	-*
5% Т/М	440,0	490,6	460,0	1,890	615,4	666,2	637,4	83,09	-	-	-	-
10% Т/М	430,9	467,4	456,0	3,070	623,8	649,9	638,8	85,76	-	-	-	-
без допирования	448,8	515,6	472,0	2,964	577,7	697,7		97,95	-	-	-	-

\* Процесс не закончен при 800 °С

В результате проведенных испытаний установлено, что в выбранном температурном интервале при нагреве образцов в токе гелия со скоростью нагрева 5 К/мин в образцах керамики проходят превращения с поглощением тепла (эндотермические эффекты) и/или с выделением тепла (экзотермические эффекты) различной интенсивности. Максимально зафиксированы три последовательных эффекта (пика на кривых ДСК) - первый эндотермический (менее интенсивный), второй экзотермический (интенсивный) и третий экзотермический (менее интенсивный), чаще два пика - эндотермический (менее интенсивный) и экзотермический (интенсивный). В отдельных случаях можно предположить, что тепловые эффекты накладываются друг на друга, образуя суперпозицию пиков. Заметных изменений веса образцов в процессе нагрева выявлено не было.

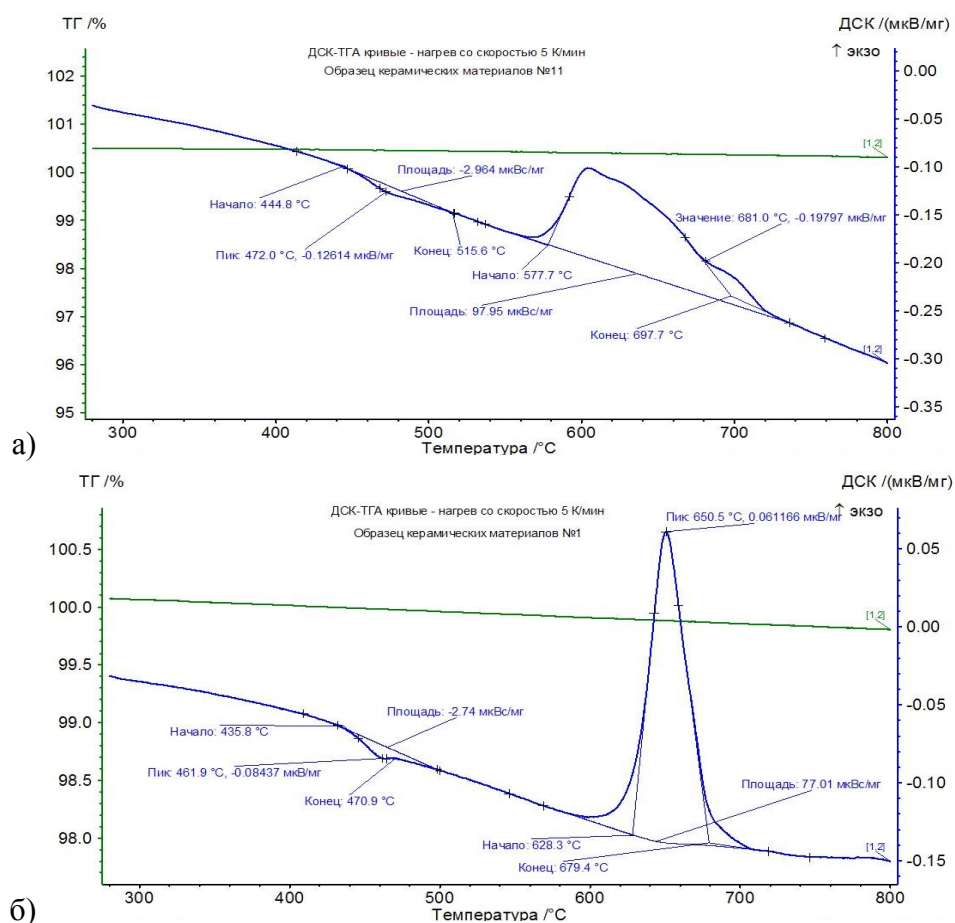


Рис. 6. ДСК-ТГА кривые испытания образцов керамических материалов: а) исходного образца без модифицирования; б) с добавлением 2,5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Допирование сплава оксидами ванадия фосфора и титаномагнетита понижает температуру кристаллизации. Данный эффект наиболее значителен при допировании сплава оксидами ванадия. При введении 10%  $V_2O_5$  температура начала кристаллизации уменьшилась на  $29^\circ C$  по сравнению с исходным образцом. Экзотермический пик на кривой ДСК соответствует выделению фаз, которые фиксируются РФА. Как видно из таблицы 2, введение 10%  $V_2O_5$  в сплав позволяет повысить температуру начала выделения этих фаз на  $50^\circ C$ . Таким образом, допирование сплава оксидом ванадия, позволяет существенно расширить температурный интервал выделения  $Li_2FeSiO_4$ , способствуя тем самым получению необходимой структуры и дефектности данной фазы.

На рис. 7 приведена структура  $Li_2FeSiO_4$  после допирования 2,5%  $V_2O_5$  и двухступенчатой термической обработки. Установлено что крупные иглообразные выделения соответствуют  $Li_2SiO_3$  а мелкие точечные -  $Li_2Fe_{0.9}V_{0.1}SiO_4$ .

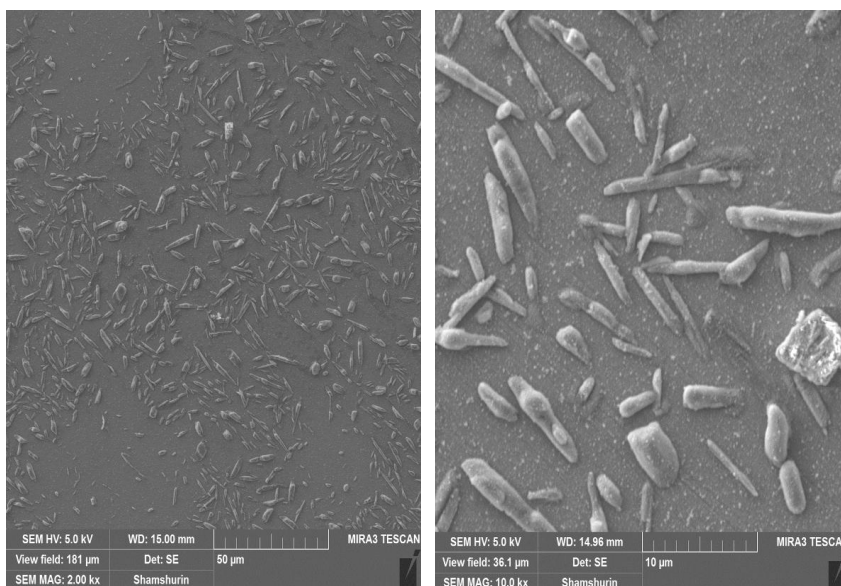


Рис. 7. Структура образца с добавлением 2,5%  $V_2O_5$  после двухступенчатой термообработки



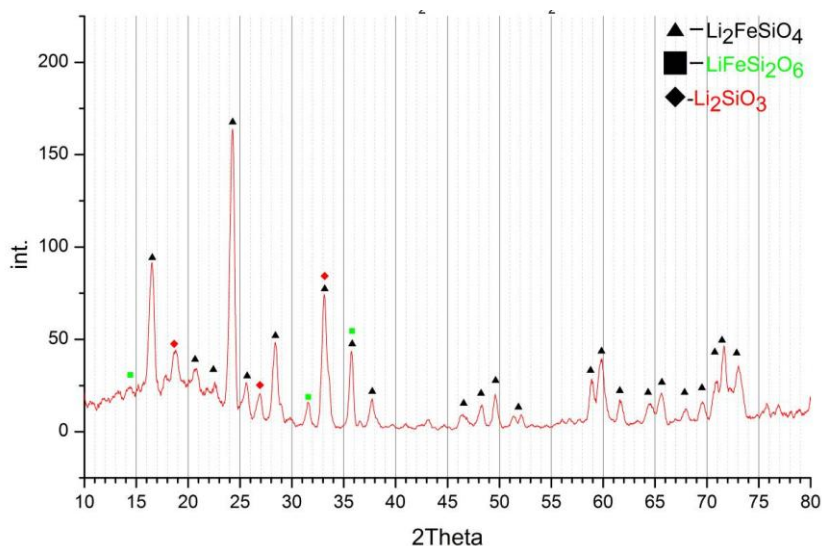


Рис. 8. Фазовый состав образца оксидной системы 44%FeO – 18%Li<sub>2</sub>O – 38%SiO<sub>2</sub>

**В пятой главе** описан процесс получения экспериментальных образцов катодных материалов на основе Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> методом твердофазного синтеза. При этом полученные плавлением катодные материалы композиции Li<sub>2</sub>O - SiO<sub>2</sub> – 35 масс.% FeO смешивались с карбонатом лития (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и оксалатом железа (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Карбонат лития добавляли для того, чтобы связать свободный SiO<sub>2</sub> в Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, а оксалат железа - чтобы получить из образовавшегося Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> → Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>. Начальной точкой в проведении экспериментов по твердофазному синтезу было выбрано получение чистого Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>. На рис. 8 приведен, фазовый состав образца, исходя из которого видно, что содержание Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> составляет 63 масс.%, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> - 23 масс.%, LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - 14 масс.%.

С целью дальнейшего изучения системы FeO-Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, были проведены эксперименты по варьированию содержания Li<sub>2</sub>O в начальных компонентах, относительно равновесного состава.

В результате исследований выявлено, что самое высокое содержание Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> образуется при соотношении: FeO-44%, Li<sub>2</sub>O-18%, SiO<sub>2</sub>-38%, и составляет 63 %.

В данной главе была исследована технология получения нанокompозита Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>+C.

Введение углерода в исследуемую композицию способствовало уменьшению размера частиц порошкового материала (рис. 9).

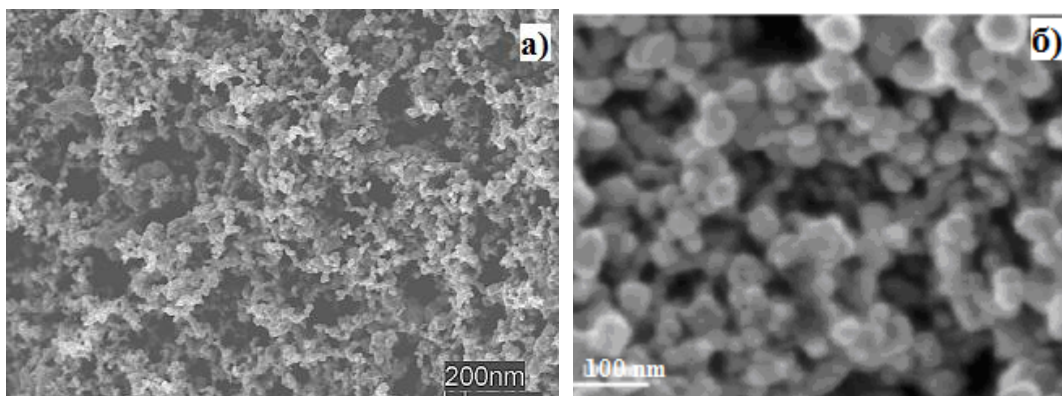


Рис. 9. Морфология порошка  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ : а) без покрытия углеродом; б) покрытого углеродом

С целью повышения электронной проводимости полученный катодный материал модифицировали углеродом от 10 масс.% до 40 масс.% и проводили термообработку при температуре  $700^\circ\text{C}$ .

При допировании 10% углерода структурные изменения не происходят, при дальнейшем увеличении содержания углерода происходит изменение структуры. Композиция с 10% углерода была изучена более тщательно при использовании сканирующего электронного микроскопа.

Проведено исследование влияния допирования  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  ванадием и марганцем. Для улучшения стабильности и свойств катодного материала в него вводили марганец. На рис. 10 приведено сравнение характеристик катодного материала без Mn, с Mn и показаны электронные реакции.

Зарядно-разрядные профили углеродсодержащих  $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$  одинаковы, за исключением  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  при  $x = 0$  показала плоский профиль разряда при 2,8 В, а затем - развитие наклонного профиля. Для образцов с  $x = 0,2, 0,5, 0,7$  и  $0,9$ , разрядные кривые показали наклонный профиль по всему диапазону состава.

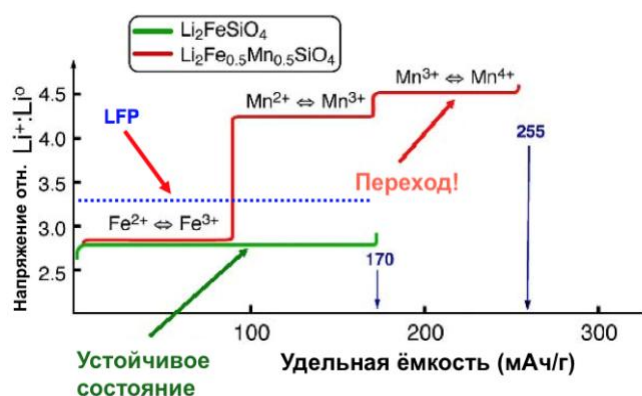


Рис. 10. Характеристики катодного материала, допированного марганцем

Пропускная способность возрастает с увеличением содержания Mn до  $x = 0,5$ , а затем уменьшается. Увеличение пропускной способности обусловлено окислительно-восстановительной реакцией, тем самым происходит улучшение теоретической емкости  $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$  с увеличением содержания Mn. Пропускная способность  $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$  снижается при более высоких соотношениях Mn/Fe, что может быть вызвано низкой проводимостью  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . Все  $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$  образцы, за исключением  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ,  $x = 0$ , показали плохую циклическую работу.



Особое внимание уделено допированию ванадием. На рис. 11 показаны рентгенограммы полученных образцов.

Видно, что рентгенограммы  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{SiO}_4/\text{C}$  аналогичны нелегированному  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ . Однако, есть заметная разница между рентгенограммой  $\text{Li}_2\text{FeSi}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4/\text{C}$  и нелегированным  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  для пика около  $43,3^\circ$  (отмечены эллипсом),

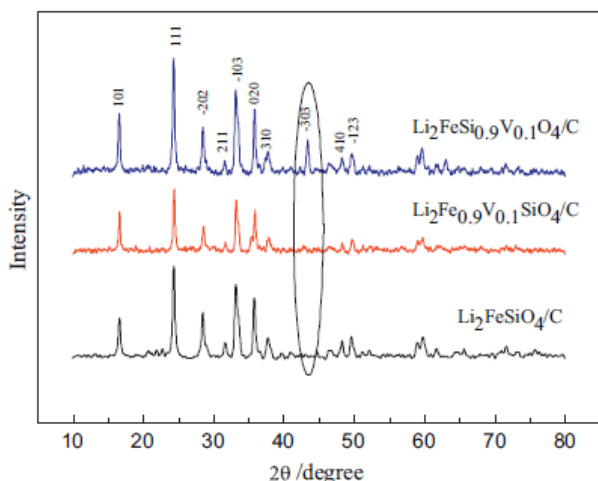


Рис. 11. Рентгенограммы, полученные при допировании ванадием

которые не могут быть индексированы  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{V}$ . Таким образом, ванадий включен в  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  на участках  $\text{Si}$ . Интересно, что параметры решетки обоих легированных образцов несколько уменьшаются, если ванадий включен в позиции  $\text{Fe}$  или  $\text{Si}$ .

Таким образом, для улучшения электрохимических свойств  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  в работе предлагается технология, представленная на рис. 12, состоящая из пяти операций.

В данной главе приведены результаты испытаний экспериментальных образцов материалов на основе нанокompозита  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4$  – углерод.

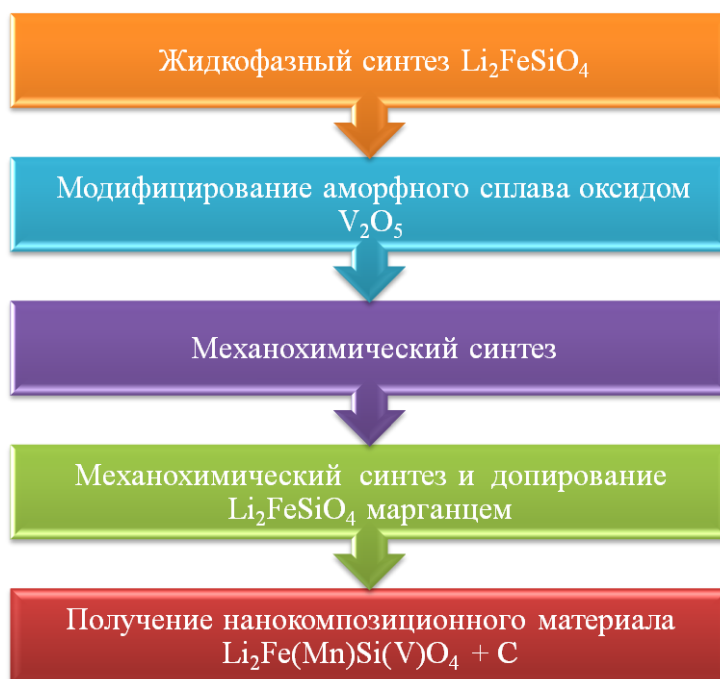


Рис. 12. Схема разработанной технологии улучшения электрохимических свойств  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Для электрохимических испытаний полученных катодных и анодных материалов использовались батарейки типа CR2032 (20 мм - диаметр, 3.2 мм - толщина).

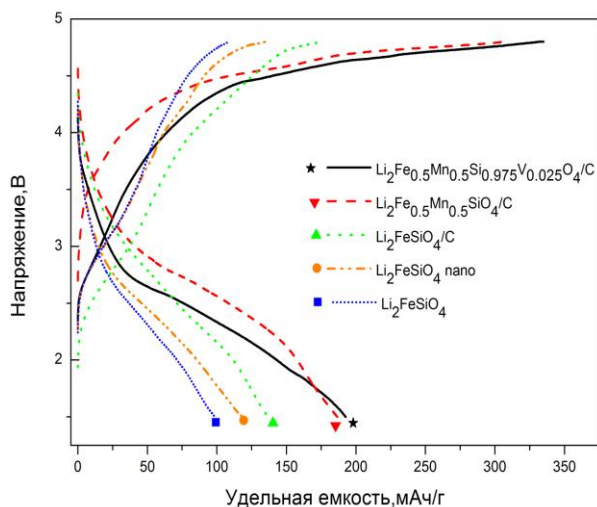


Рис. 13. Влияние допирующих элементов на электрохимические свойства материала  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

( $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4+\text{C}$ ) емкости так же растут и составляют: зарядная-175 мАч/г, разрядная-140 мАч/г. При дальнейшем допировании марганцем, а затем и ванадием зарядная и разрядная емкости увеличиваются и для композиции  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_4$  составляют 335 мАч/г и 193 мАч/г соответственно. Так же видно, что основное разрядное напряжение около 3В.

Как видно из рис. 13 зарядная емкость чистого  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  равна 130 мАч/г, а разрядная 100 мАч/г, эффективность 77%. При получении аналогичного нано соединения разрядная и зарядная емкости увеличиваются, эффективность повышается до 89%.

Добавляя к полученной композиции углерод

### Основные выводы:

1. Разработаны принципы повышения электрохимических свойств катодного материала на базе  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  основанные на:

- получении аморфного сплава в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  с минимальным количеством  $\text{SiO}_2$  после кристаллизации с целью гомогенного распределения лития;

- модифицировании аморфных сплавов оксидами  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ , титаномагнетитом, повышающими эффективность кристаллизации многокомпонентных соединений на основе  $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-y}(\text{Me}_y)\text{O}_4$ ;

- применении двухступенчатой термической обработки аморфного сплава с целью получения нанокристаллической структуры;

- применении механохимического синтеза для допирования  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  марганцем с целью получения соединения  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{Me}_y)\text{O}_4$ , обеспечивающего улучшение электрохимических свойств литий-ионного аккумулятора;

- получении нанокompозиционного материала  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{Me}_y)\text{O}_4/\text{C}$ , обеспечивающего повышенную электропроводность катодного материала.

2. Разработана жидкофазная технология получения модифицированного аморфного сплава системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , позволяющая достичь 100% аморфизации при охлаждении сплава на воздухе. Исследована кинетика кристаллизации аморфных сплавов, позволяющая устанавливать аналитические зависимости доли кристаллической фазы от температуры и времени термообработки

3. Обнаружено, что модифицирование сплава  $\text{Li}_2\text{O}+60$  мол.%  $\text{SiO}_2$  оксидом ванадия в количестве 2,5%, выступающим в роли ингибитора кристаллизации, улучшает структуру, фазовый состав соединения на основе  $\text{Li}_2\text{FeSi}_{0.975}(\text{V}_{0.025})\text{O}_4$  и приводит к повышению электрохимических свойств литий-ионного аккумулятора.

4. Разработана механохимическая технология допирования  $\text{Li}_2\text{FeSi}_{0.975}(\text{V}_{0.025})\text{O}_4$  марганцем, позволяющая достичь 100% выход  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}(\text{Mn}_{0.5})\text{Si}_{0.975}(\text{V}_{0.025})\text{O}_4$ .

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Попович А.А., Новиков П.А., Силин А.О., Разумов Н.Г., Ван Циншэн. Синтез нанокристаллического катодного материала  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  для литий-ионных аккумуляторов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 9. С. 1274 - 1279.

2. Попович А.А., Ван Циншэн. Исследование технологии получения катодного материала на базе системы  $\text{Li}-\text{Fe}-\text{Si}-\text{O}$  // Вопросы материаловедения. 2013. № 2. С. 59-63.

3. Попович А.А., Ван Циншэн. Исследование процесса получения катодного материала  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  путем кристаллизации из аморфного состояния // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2013. № 171. С. 102-108.

4. Попович А.А., Ван Циншэн. Исследования структуры и свойств анодных материалов литий-ионных полимерных аккумуляторов, полученных из растительного сырья // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2012. № 147. С. 245-249.

5. Попович А.А., Онищенко Д.В., Ван Циншэн. Технология получения нанопорошков тугоплавких соединений для создания анодных и катодных материалов для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов // Вопросы материаловедения. 2011. № 2. С. 88-97.

6. Ван Циншэн, Кольцова Т.С., Васильева Е.С., Попович А.А. Получение наноразмерного порошка  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом микроволнового синтеза // Вопросы материаловедения. 2011. № 4-68. С. 100-104.

7. Попович А.А., Ван Циншэн. Механохимическая технология получения порошковых композиционных материалов на основе титаномагнетита для создания катодных материалов литий-ионных (полимерных) аккумуляторов // Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 913-917.

8. Онищенко Д.В., Ван Циншэн, Попович А.А. Механохимическое формирование функциональных нанокompозитных систем для анодных электродов литий-ионных (полимерных) аккумуляторов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 31-35.

9. Патент РФ №2522939. Способ получения нанокристаллических композиционных катодных материалов  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$  // Попович А.А., Ван Циншэн, Разумов Н.Г.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ФГБОУ ВПО "СПбГПУ")(RU). - Заявка № 2013106960 от 15.02.2013; опубликовано: 20.07.2014.

10. Popovich A.A., Novikov P.A., Silin A.O., Razumov N.G., Wang Quing Sheng. Synthesis of a  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  nanocrystalline cathode material for lithium-ion batteries // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87, No. 9. pp. 1268 – 1273.

11. Wang Q.-S., Popovich A.A., Bao Y.-Y., Novikov P.A., Zheng L.-Y., Razumov N.G., Yang Z.-L., Silin A.O. Thermal stability study of the PVDF based porous composite separator for polymer lithium battery // Journal of Functional Materials. 2014. Vol. 45, №13. pp. 13098-13101.

12. Попович А.А., Ван Циншэн. Получение  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  катодного материала для литий-ионных полимерных аккумуляторов методом твердофазного синтеза // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): Труды международной научно-технической конференции 25–29 июня 2013 года. с. 107 – 108.

13. Попович А.А., Ван Циншэн. Особенности фазообразования при кристаллизации в материалах системы Li-Fe-Si-O для катодов литий-ионных полимерных аккумуляторов // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): Труды международной научно-технической конференции 27-29 июня 2012 года. с. 282 – 284.