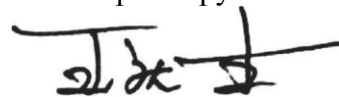


На правах рукописи



ВАН Циншэн

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО
АККУМУЛЯТОРА**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург
2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

С развитием концепции низкоуглеродной экономики контроль за выбросами углекислого газа стал более строгим. Формирование экологически чистой и низкоуглеродной транспортной системы ускоряется, а транспортные средства, работающие на топливе, заменяются автомобилями, работающими на новых источниках энергии. Важность «системы аккумуляторных батарей» как главного движущего компонента транспортных средств на новых источниках энергии очевидна. Силовой аккумулятор является одним из основных компонентов транспортного средства на новых источниках энергии, и их доля на рынке неуклонно растет.

Аккумуляторная батарея - «сердце» любого электротранспорта, поэтому ее комплексные характеристики являются основным индикатором для оценки транспортных средств на новых источниках энергии. Во время эксплуатации электромобиля аккумуляторная система должна соответствовать определенным требованиям, учитывающим условия работы в различных средах и при разных температурах. При низких температурах жидкий электролит литий-ионного аккумулятора (ЛИА) конденсируется, что затрудняет миграцию ионов, увеличивает внутреннее сопротивление и снижает ёмкость. В результате этого аккумулятор становится неспособным разряжаться, что приводит к снижению выходной мощности и ухудшению производительности. При высоких температурах во время зарядки и разрядки аккумулятора генерируется большое количество тепла, если это тепло вовремя не рассеивается, то оно быстро накапливается внутри батареи, что может привести к утечке электролита аккумулятора, образованию газов и дыма.

Классические ЛИА с жидким электролитом, так же, как и твердотельные батареи имеют определенные недостатки. Наличие жидких органических электролитов в составе ЛИА, может приводить к его утечкам и последующему возгоранию аккумулятора, в то время как уменьшение пористости сепаратора влечёт за собой снижение ионного обмена, увеличенное сопротивление химическому трению и ухудшение температурных характеристик. Твердотельные, полутвердотельные и гелевые батареи также характеризуются высоким импедансом поверхности, значительным уровнем саморазряда и снижением мощности при многократных циклах заряда-разряда, что сокращает их срок службы.

Традиционные материалы, применяемые в производстве ЛИА, не всегда удовлетворяют вышеупомянутым требованиям, что обуславливает необходимость проведения активных научных исследований, направленных на разработку пористых электродных материалов, которые способны значительно улучшить характеристики ЛИА. Пористость должна быть во всех материалах аккумулятора для беспрепятственного прохождения ионов лития и служить своеобразным накопителем электролита. По сути, аккумулятор должен представлять собой слоистый композит, наподобие губки. Подобный подход заимствован от природоподобных материалов, в которых пористость играет ключевую роль в жизни многих растений и животного мира. Чтобы создать подобную аккумуляторную батарею необходимо разработать ключевые технологии в

области изготовления пористых электродных материалов, аккумуляторной ячейки и системы батареи в целом. Также важным является решение проблем, связанных с согласованностью производственных процессов, с обеспечением безопасности как отдельных модулей, так и всей аккумуляторной системы, а также с повышением износостойкости и производительности батареи. Цель, которую преследуют исследователи, проектирующие ЛИА, – это реализация аккумуляторной системы, которая сама сможет эффективно устранять проблемы безопасности батареи, ее производительности, устойчивости к высоким и низким температурам, обеспечивать длительный срок службы, высокую удельную мощность, а также, обладающую преимуществами в области индустриализации и затрат.

В настоящее время во всем мире активно ведутся научно-исследовательские работы, направленные на разработку перспективных электродных материалов для современных ЛИА. Особо следует выделить работы российских научных школ, возглавляемых Скундиным А.М., Агафоновым Д.В., Подгорновой О.А., Куловой Т.Л., Фатеевым В.Н., Косовой Н.В., Поляковой Л.С., Ивановым П.Д., Юрковым Н.К. На основании вышеизложенного в диссертационной работе поставлена цель по созданию технологии производства квазитвердого полимерного литий-ионного аккумулятора со сквозной пористой структурой, которая позволила бы устранить имеющиеся недостатки в технологиях производства существующих литий-ионных аккумуляторных систем (рисунок 1). Актуальность выбранной темы исследования подтверждена ее выполнением в рамках соглашения №075-15-2024-562 «Научные основы создания природоподобных материалов и конструкций с заданным комплексом свойств с использованием передовых технологий цифрового проектирования, моделирования и аддитивного производства».

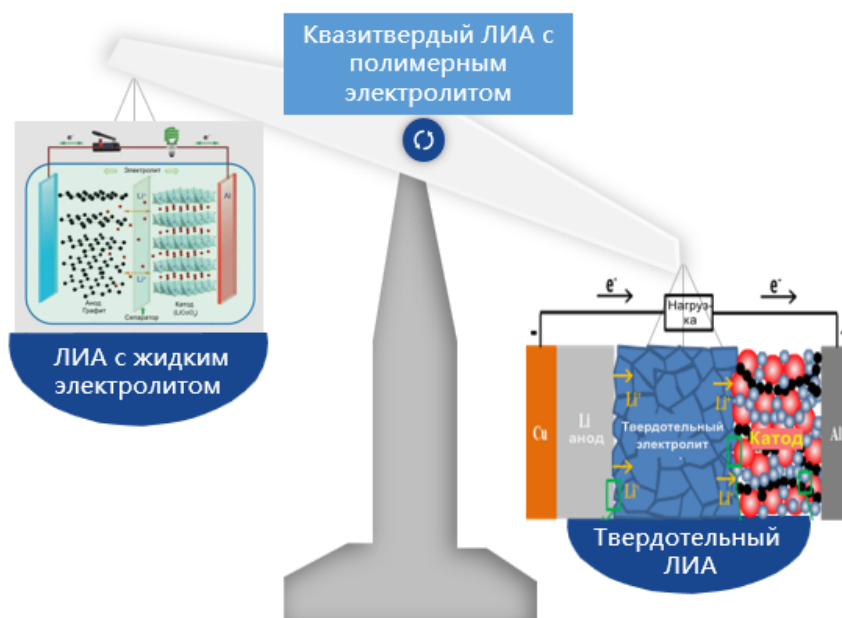


Рисунок 1 – Квазитвердый полимерный ЛИА со сквозной пористой структурой, сочетающий в себе преимущества классических и твердотельных ЛИА, при этом лишенный их недостатков

Цель работы: разработка научно-технологических основ создания пористых материалов для литий-ионных полимерных аккумуляторов с повышенными техническими характеристиками.

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

1. Разработать метод синтеза высокоэнергетических порошковых катодных материалов на основе литиевого железосиликата $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{M}_x)\text{SiO}_4$ (LF(M)S). Установить принципы повышения электрохимических показателей порошковых катодных материалов на основе литиевого железосиликата и провести исследования кинетики кристаллизации аморфных сплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, используемых для их синтеза.

2. Разработать технологию получения пористого композитного анодного наноматериала Si/C и провести сравнительную оценку электрохимических характеристик полученных анодных нанокомпозитов Si/C с характеристиками графита.

3. Разработать технологию получения органо-неорганического полуэлектrolитного материала сепаратора и выявить влияние соотношения исходных материалов, полимерной матрицы и пластификатора на характеристики пористости и прочности конечной полимерной пленки.

4. Разработать состав и методику получения электролитной системы, имеющей широкий диапазон электрохимической устойчивости (5–6 В относительно Li/Li^+) и способной работать с высокоэнергетическими катодными материалами на основе LF(M)S.

5. Разработать технологию получения сетчатого коллектора, покрытого с внешней стороны углеродом, и экспериментально оценить его преимущественные характеристики.

6. Создать многослойную конструкцию литий-ионного полимерного аккумулятора за счет применения технологии ламинирования во время сборки аккумуляторной ячейки и использования пористых электродов, полученных методом фазового разделения. Модернизировать технологию производства квазитвёрдого пористого полимерного литий-ионного аккумулятора с целью увеличения его производительности.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлены научно-технологические основы увеличения электрохимических показателей катодных порошков на основе литиевого железосиликата, базирующиеся на:

— получении аморфного сплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, содержащего минимальное количество SiO_2 после кристаллизации с целью обеспечения гомогенного распределения ионов лития в катодном материале;

— применении двухступенчатой термообработки аморфного сплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с целью получения нанокристаллической структуры порошков катодных материалов;

— использовании оксидов ванадия (V), железа (II), фосфора (V) и титаномагнетита для модифицирования аморфных сплавов Li_2SiO_3 с целью повышения эффективности кристаллизации катодных порошков $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{M}_x)\text{SiO}_4$;

— сочетании механохимии с плазменным легированием марганцем и ванадием литиевого железосиликата с целью получения порошкового катодного материала

$\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4$ с повышенными электрохимическими характеристиками;

— получении нанокompозиционных порошковых катодных материалов состава $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4+\text{C}$ с высокой электропроводностью.

2. Определена температура модифицирования катодного материала на основе $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ (со средним размером частиц $D_{50} = 10$ нм) для обеспечения стабильности электрохимических характеристик катодных порошков. Установлено, что в качестве ингибитора кристаллизации выступает V_2O_5 (в количестве 2.5 %), который способствует получению нанокристаллической структуры соединения $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ с дефектами в кристаллической решетке, что приводит к повышению электрохимических показателей ЛИА.

3. Установлено, что для достижения высокой удельной емкости (600-800 мА·ч/г), улучшенной стабильности циклирования, хорошей плотности упаковки и длительной работы в цикле наноструктурных анодных материалов Si/C+G, необходима модуляция полых ядро-оболочечных структур Si-C, в которых наночастицы кремния, окруженные пустотами, интегрируются в аморфные углеродные микросферы, формируя нанопористые Si/C микросферы. Кулоновская эффективность разработанного кремний-углеродного анодного материала составляет более 96%, удельная мощность превышает 5000 Вт/кг, а плотность прессования Si-C-G находится в диапазоне $1,0 \div 1,5$ г/см³.

4. Разработан способ получения сепаратора ЛИА, представляющего собой органо-неорганическую композитную мембрану с трехмерной пористой структурой. Показано, что соотношение исходных материалов, полимерной матрицы и пластификатора, определяет пористость и прочность конечной полимерной пленки. Чем выше содержание пластификатора, тем больше пористость пленки, но тем меньше ее прочность. Материал отличался высокими показателями пористости с размером пор ~ 2 мкм, скорости поглощения и степени удержания жидкости, имел однородный размер пор и хорошую ударную вязкость. Таким образом улучшалась скорость ионного обмена, ионная проводимость, уменьшалось химическое сопротивление трению. Удельная поверхность сепаратора составила 97 м²/г, а степень поглощения жидкости — более 150 %.

5. Разработан новый состав электролитной системы для литий-ионных аккумуляторов, состоящий из трех различных солей лития, смеси четырех карбонатных апротонных растворителей и специальных добавок. Разработанная рецептура электролита обладает высокой окислительной стабильностью (свыше 5 В относительно Li^+/Li) и пригодна для использования в ЛИА с высоковольтными катодными материалами.

6. Разработан способ получения квазитвердого литий-ионного полимерного аккумулятора. В основе данной технологии используется градиент концентрации растворителя в метаноле от высокого к низкому, в электродном блоке батареи проходит реакция алкоголиза от низкого к высокому, эффективность образования пор повышается в обратном направлении. Благодаря положительной, отрицательной мембране и тому же каркасному материалу создается интегрированная трехмерная сеть. Наличие пор способствует повышению скорости поглощения и удержания жидкости мембраной.

Использование новых аккумуляторных материалов: LF(M)S/Si-C/5B-электролитов/органо-неорганического полуэлектролитного сепаратора – значительно повысило удельную энергоемкость батареи до 300-350 Вт·ч/кг.

Положения выносимые на защиту

1. Принципы повышения электрохимических показателей высокоэнергетических порошковых катодных материалов на основе литиевого железосиликата $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{M}_x)\text{SiO}_4$ (LF(M)S).

2. Технологические режимы и физико-химические закономерности синтеза нанокпозиционных порошковых катодных материалов состава $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{Mn}_x)\text{Si}_{1-y}(\text{V}_y)\text{O}_4+\text{C}$ с дырчатой структурой на атомарном уровне и повышенной электропроводностью, при которых достигается удельная емкость ЛИА более 190 мАч/г в рабочем интервале потенциалов (2-4,7 В).

3. Результаты экспериментального исследования морфологии, фазового состава, тонкой структуры и электрохимических характеристик полученных наноструктурированных порошковых катодных материалов на основе соединения LF(M)S.

4. Технологические особенности получения необходимых компонентов при разработке и производстве пористого композиционного анодного наноматериала Si/C и модификации наноуглеродного покрытия.

5. Обоснование выбора электролитной системы для использования с высокоэнергетическими катодными материалами LF(M)S и результаты экспериментального исследования влияния состава электролита на энергетические характеристики, показатели диффузии, длительность зарядно-разрядного гальваностатического циклирования и смачиваемость материал-компонентов литий-ионной системы.

6. Технологические особенности получения органо-неорганического композитного сепаратора с трехмерной пористой структурой на сетевидной основе и данные импедансной спектроскопии, полученные в процессе заряда и разряда ЛИА, изготовленных с использованием данного полуэлектролитного сепаратора.

7. Технологические аспекты получения покрытого углеродом сетчатого коллектора и результаты экспериментальных данных, подтверждающих преимущественные характеристики сетчатых коллекторов относительно традиционных.

8. Модернизированная технология производства квазитвёрдой полимерной литий-ионной батареи со сквозной пористой структурой и повышенной производительностью за счет использования пористых электродов, изготовленных методом фазового разделения, отсутствия жидкого электролита и применения технологии ламинирования во время сборки аккумуляторной ячейки.

Практическая значимость работы

1. Разработана технология получения композиционного катодного материала состава $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{MnV}_{0.5}\text{SiO}_4+\text{C}$ путем нанесения углеродного покрытия и плазменного легирования Mn и V в сочетании с механохимией для улучшения ионной проводимости (Патент RU № 2522918, Патент CN215893196U).

2. Разработана технология получения композиционного анодного материала Si/C+G. В частности, для получения необходимых компонентов при разработке и производстве композиционного анодного наноматериала, сфероидальные наночастицы Si сначала подвергаются распылительной сушке, затем CVD-обработке с последующей карбонизацией при высокой температуре путем вторичного нанесения покрытия из аморфного углерода.

3. Предложен к использованию новый состав электролитной системы для литий-ионных аккумуляторов с широким диапазоном электрохимической устойчивости (5–6 В относительно Li/Li^+) на основе трех литиевых солей, смеси четырех апротонных диполярных растворителей и специальных добавок (Патент CN112086685A).

4. Разработана технология получения материала сепаратора. Показано, что соотношение исходных материалов, полимерной матрицы и пластификатора, определяет пористость и прочность конечной полимерной пленки (Патент CN200972879Y).

5. Разработана технология получения сетчатого коллектора, покрытого с внешней стороны слоем углеродом.

6. Разработана технология получения квазитвердого литий-ионного полимерного аккумулятора. В основе данной технологии используется градиент концентрации растворителя в метаноле от высокого к низкому, в электродном блоке батареи проходит реакция алкоголиза от низкого к высокому, эффективность образования пор повышается в обратном направлении. Использование новых аккумуляторных материалов: LF(M)S/Si-C/5B-электролитов/органо-неорганического полуэлектролитного сепаратора – значительно повысило удельную энергоемкость батареи до 300-350 Вт·ч/кг (Патент CN206334384U, Патент CN204067487U).

Апробация работы. Основные результаты исследований, обобщенные в диссертационной работе, доложены и обсуждены на следующих всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2010 г.); 9-я международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (г. Минск, 2010 г.); международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург, 2011 г.); 52-ой международный симпозиум по батареям (г. Токио, 2011 г.); XI Российско-Китайский Симпозиум с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург, 2011 г.); международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (г. Минск, 2012 г.); международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2012 г.); Технологический салон серии аккумуляторов для электромобилей в Китае (г. Пекин, 2012 г.); китайско-немецкий академический семинар «Преобразование энергии - основные условия, возможности и вызовы новой энергетической экономики» (г. Пекин, 2012 г.); международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии

(г. Санкт-Петербург, 2013 г.); International EV Power Battery Development Forum (г. Вэйхай, 2013 г.); китайско-американский форум по экологически чистым коммерческим автомобилям (г. Шанхай, 2013 г.); симпозиум по устойчивому высокотехнологичному производству (г. Чанша, Хунань, 2013 г.); международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (ICIE) (г. Санкт-Петербург, 2017 г.); международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург, 2017 г.); 4-ая международная конференция «Международный академический форум по материаловедению и инженерии (ISAMSE 2019)» (г. Шанхай, 2019); The 20th National Electrochemistry Meeting (г. Чанше, Хунань, 2019 г.); China Battery New Energy Industry Chain (г. Чансин, Чжэцзян, 2020 г.); 8-ой Китайский международный форум Battery New Energy Industry (г. Чанше, Хунань, 2020 г.); New Energy & Intelligent Vehicle Innovation Summit (г. Чансин, Чжэцзян, 2021 г.); 2-ая «Чжэцзянская конференция по материалам» (г. Вэньчжоу, Чжэцзян, 2023 г.); 3-ий «Китайский семинар по инновациям в области технологии твердотельных аккумуляторов и их промышленному применению» (г. Сучжоу, Цзянсу, 2023 г.).

Публикации. По материалам диссертационного исследования автором опубликовано 33 научные работы, из которых 30 размещены в рецензируемых изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ журналов. Кроме того, в ходе работы автором получен 31 патент на изобретения, 8 патентных заявок находятся на стадии публикации, и по ним уже вынесены положительные решения.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы» в части пунктов:

— п. 1. Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных и других соединений. Создание технологии получения этих материалов и оборудования;

— п. 5. Изучение структуры и свойств порошковых, композиционных материалов, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях;

— п. 6. Разработка и совершенствование технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы, содержит 291 машинописных листов текста, включая 154 рисунка, 27 таблиц, 404 наименования библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведены основные типы существующих систем хранения энергии, а также обсуждены ключевые проблемы, связанные с их конструкцией и эксплуатацией. Представлена хронологическая последовательность в развитии технологии производства аккумуляторных батарей. Приведен обзор актуальных исследований и технологических решений, направленных на улучшение долговечности и производительности ЛИА. Показано, что на сегодня наиболее актуальным и перспективным направлением исследований в области усовершенствования литий-ионных источников питания является разработка квазитвердых пористых полимерных ЛИА, которые не только сочетают в себе преимущества традиционных жидких ЛИА и твердотельных батарей, но и по совокупности свойств превосходят их характеристики. На основании вышеизложенного сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе рассмотрены современные тенденции развития и проблемы в области разработки и функционирования основных классов катодных материалов для ЛИА. Особое внимание уделено анализу работ, посвященных улучшению их зарядно-разрядных характеристик, а также повышению структурной и циклической стабильности катодных материалов. Одной из задач диссертационной работы являлось проведение углубленного исследования катодного материала $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}(\text{M}_x)\text{SiO}_4$ (LF(M)S). Из литературных данных следует, что два иона лития в материале $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ могут обратимо интеркалироваться и деинтеркалироваться, однако известно, что ионная проводимость самого $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ невысока. Ввиду этого актуальным является разработка подходов для решения данной проблемы:

1. Первый подход основан на изменении самого процесса синтеза катодного материала, а именно, производство аморфных сплавов состава $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$. Согласно динамической модели кристаллизации аморфного сплава, определено, что оптимальное соотношение кристаллической фазы составляет 40% Li_2O +60% SiO_2 , а температура синтеза сплава должна составлять 1180 ± 5 °C. Можно изменить структуру кристаллической фазы, в частности улучшить наноструктурные свойства поверхности и повысить структурную стабильность. В то же время обсуждается взаимосвязь между технологией синтеза, эффективностью образования микрокристаллов и стабильностью фазовой структуры.

2. Второй подход основан на получении наноструктурированного комплексного материала $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{Mn})\text{Si}(\text{V})\text{O}_4/\text{C}$ на основе $\text{Li}_2\text{FeSi}(\text{M})\text{O}_4$ методом двухэтапной обработки. Процесс получения выглядит следующим образом: сначала методом погружения в растворитель получают систему двух динамически равновесных таутомерных структур, спирта и кетона. Затем материал диспергируют до наноразмерных частиц методом механохимического измельчения. На последнем этапе методом атомно-слоевого осаждения (ALD) покрывают полученную поверхность углеродом для улучшения проводимости итогового материала.

На рисунке 2 представлена технологическая карта исследования катодных материалов, использованная при выполнении данной диссертационной работы.

Благодаря применению целой серии процессов, таких как твердофазный синтез, модификация поверхности осаждением и механохимического покрытия (рисунок 2), получен катодный материал $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$ со слоистой и упорядоченной структурой, при этом поверхность, покрытая графитом, имеет стабильную структуру, однородный размер частиц и хорошую проводимость. Одной из задач диссертационной работы было получение катодного материала с удельной ёмкостью не менее 280-300 А·ч/г, пригодного для создания аккумуляторов с ёмкостью 50 А·ч и 10 А·ч. В сочетании с анодным материалом и конструкцией батареи требовалось обеспечить плотность энергии на уровне 240-280 Вт·ч/кг (на уровне ячейки), а также срок службы не менее 2000 циклов при условиях SOC 80% и DOD 80%. Дополнительно, аккумулятор должен был сохранять работоспособность в температурном диапазоне от -30°C до 70°C при средней скорости разряда 0,5C и уровне заряда SOC 50%. При этом производительность системы должна предусматривать возможность работы при токе разряда 3-5C при температурах ниже -10°C, а также разряд при токе 10-15C для ЛИА, обладающих повышенной безопасностью.

Для получения композиции $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ методом твердофазного спекания в качестве исходных компонентов использовали ацетат лития, нитрат железа и тетраэтилортосиликат, а в качестве источника углерода для создания тонкой проводящей пленки на поверхности порошков - безводную глюкозу. Прекурсоры помещали в твердосплавные стаканы емкостью 250 мл (интенсивность загрузки 1:25) и активировали в шаровой планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 4) с добавлением этилового спирта в течение 2 часов при 300 об/мин. Полученную суспензию сушили в вакуумном шкафу (Binder VD 23) при 80°C в течение 8 часов до полного испарения спирта. Высушенный порошок прессовали в таблетки (давление 10 кН), термообработывали при 650°C в течение 7 часов в потоке высокочистого азота (скорость нагрева 10°C/мин). Рентгенограмма полученного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (с добавлением 10 % мас. глюкозы) показала, что содержание $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ в нем составляло 100%. Температура разложения полученного порошка $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, согласно проведенному термогравиметрическому анализу, составляла 420°C, что свидетельствует о высокой термической стабильности связи Si-O. Линейное изменение экзотермической кривой способствует отслеживанию изменения энтропии материала. Электрохимический и гранулометрический анализ показали, что разрядная ёмкость материала стабильна на уровне 120 мА·ч/г (ток 0,05C, интервал напряжений 1,5-4,8 В (отн. Li/Li^+)), а размер частиц составляет $D_{50} = 400$ нм. Плотность упаковки во время подготовки электрода низкая, что влияет на производительность и улучшает ёмкость аккумулятора.

Чтобы увеличить удельную площадь поверхности материала, степень ионного обмена и сократить расстояние миграции ионов в работе синтезировали наноразмерный порошок $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Нанопорошок $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ получали по описанной ниже методике. Взвешивали необходимое количество реагентов: $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, аэросила SiO_2 , глюкозы, поверхностно-активного вещества (для дисперсии аэросила). Для достижения однородного распределения компонентов в смеси вещества перемешивали в этаноле и диспергировали в ацетоне в течение 6 часов при скорости перемешивания 400 об/мин. После перемешивания материал оставляли для затвердевания. На следующем

этапе проводили термообработку: образец нагревали до температуры 650 °С и выдерживали в течение 10 часов в среде инертного газа, представляющего собой смесь азота (N₂) и аргона (Ar); полученный продукт измельчали и просеивали для получения наноразмерного материала [D₅₀ = 15 нм] Li₂FeSiO₄ (90%) (включая Fe(7%) и Li₂SiO₃(3%)). ТГА-ДСК анализ показал, что температура разложения образца стала выше и составила более 500 °С. Наличие в составе образца нано-Li₂FeSiO₄ дополнительного источника Si-содержащего материала (фазы Li₂SiO₃ – 3%) значительно улучшило термическую стабильность катодного материала. В ходе зарядно-разрядных испытаний установлено, что удельная разрядная емкость стала превышать 140 мА·ч/г.

Для синтеза легированного марганцем катодного материала LFS (состав Li₂Fe_{0.5}Mn_{0.5}SiO₄/C) использовали следующие реагенты: LiAc·2H₂O, MnAc·4H₂O, FeC₂O₄·2H₂O, TEOS тетраэтилортосиликата, сахарозу. Исходные компоненты перемешивали в растворе этанола, диспергировали в ацетоне (скорость 400 об/мин, 6 ч.). Далее TEOS разбавляют этанолом и добавляют со скоростью 10~20 капель в минуту. После добавления всего количества реагента перемешивают в течение 30 минут и ждут, когда состав затвердеет, далее следует термообработка при 650 °С в течение 8 ч. в среде инертного газа (в смеси N₂/Ar). Полученный продукт измельчили, просеяли и получили порошок Li₂Fe_{0.5}Mn_{0.5}SiO₄. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученный образец содержит 100 % Li₂Fe_{0.5}Mn_{0.5}SiO₄, примесных фаз не обнаружено. Электрохимический и гранулометрический анализ показали, что разрядная ёмкость материала на первом цикле была на уровне 160 мА·ч/г (ток 0,05С, интервал напряжений 1,5-4,8 В (отн. Li/Li⁺)), а размер частиц составлял D₅₀ = 500 нм. По сравнению с образцом, содержащим 100%-Li₂FeSiO₄, температура разложения Li₂Fe_{0.5}Mn_{0.5}SiO₄/C стала выше на 115 °С. Подобный эффект может быть связан с тем, что ионы Mn заменяют некоторые ионы Fe, что изменяет кристаллическую структуру материала катода. Это либо увеличивает пространство для встраивания ионов лития, либо снижает уровень энергии перехода ионов лития.

Для синтеза катодного материала LFS, легированного ионами Mn и Ti (состав Li₂Fe_{0.5}Mn_{0.45}Ti_{0.05}SiO₄) использовали следующие реагенты: LiAc·2H₂O, MnAc·4H₂O, FeC₂O₄·2H₂O, TEOS, сахарозу, тетрабутилтитанат. Исходные компоненты перемешивали в растворе этанола и далее диспергировали в ацетоне в шаровой мельнице (скорость 400 об/мин, 6 ч.). После затвердевания состава его термообрабатывали при 650°С в течение 8 ч. в среде инертного газа (в смеси N₂/Ar). Для получения стабильного наноразмерного материала полученный материал измельчали и просеивали. В процессе приготовления материала тетрабутилтитанат и тетраэтилортосиликат TEOS подвергаются гидролизу, заряженный золь с диоксидом титана сшивается, что улучшает ионную проводимость, а наличие связи Si-O приводит к повышению термостойкости (температура полного разложения материала стала выше 500 °С). Добавление Ti также может стабилизировать структуру. Исходные материалы, содержащие ионы Li, Mn и Fe каталитически измельчаются в жидкой фазе с образованием кето-формы, что в свою очередь притягивает ионы металлов и приводит к образованию стабильных солей. В результате реакции спекания в твердой фазе получают соединение состава

$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4$ [с Li_2SiO_3 (18%)], $D_{50} = 500$ нм с дырчатой структурой на атомарном уровне. В ходе зарядно-разрядных испытаний установили, что его ёмкость достигает 190 мА·ч/г.

Как видно из рисунка 3, катодный материал состава $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ представляет собой аморфный сплав с наименьшим количеством SiO_2 в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, где литий равномерно распределяется после кристаллизации. Экспериментальные данные показывают,

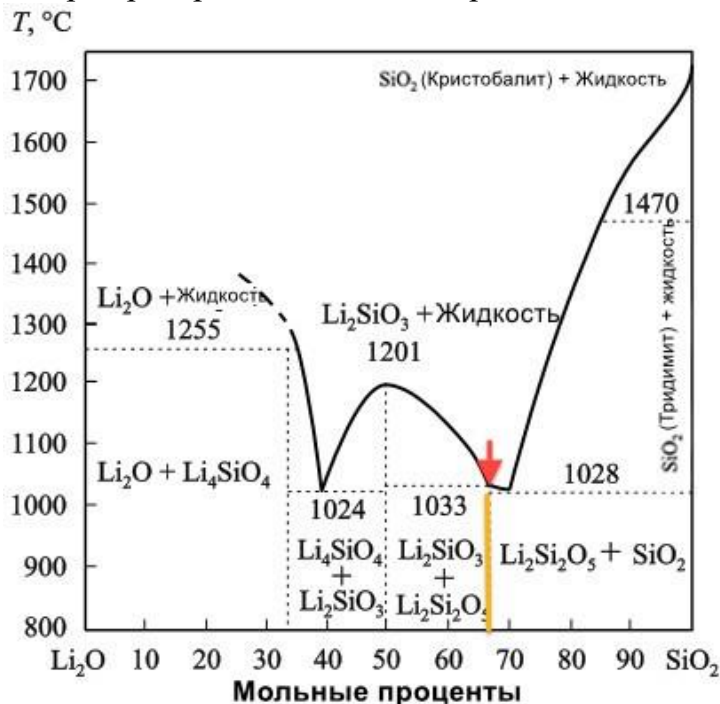


Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

что добавление V_2O_5 оказывает определенное влияние на эффективность кристаллизации аморфных сплавов. Многокомпонентное соединение $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ приобретает нанокристаллическую структуру путем проведения двухступенчатой термообработки аморфного сплава, а соединение состава $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_4$ может быть получено механохимическим синтезом из $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ легированием Mn. Для улучшения электрохимических свойств литий-ионных аккумуляторов, а именно, проводимости материала катода, в материал добавляют проводящий ток

углерод, так был получен нанокомпозит состава $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_4+\text{C}$. По жидкофазной технологии получен модифицированный аморфный сплав $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, который может достигать 100% аморфности при охлаждении на воздухе. При исследовании динамики кристаллизации аморфных сплавов впервые были найдены оптимальные пропорции кристаллической фазы ($\text{Li}_2\text{O} + 60\% \text{SiO}_2$) (рисунок 4) и температура модификации сплава (размер частиц, полученных из аморфного сплава равен $D_{50} = 10$ нм).

Оксид ванадия (V_2O_5), выступающий в качестве ингибитора кристаллизации, играет ключевую роль в оптимизации кристаллической структуры и фазового состава $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$. Его добавление способствует улучшению электрохимических свойств ЛИА. В то же время была разработана механохимическая технология легирования марганцем, благодаря которой выход материала $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_4+\text{C}$ достиг 100%.

Из результатов, представленных на рисунке 5, видно, что зарядная ёмкость $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ составляет 130 мА·ч/г, разрядная – 100 мА·ч/г, а кулоновская эффективность 77%. В результате использования наноструктурных материалов их зарядная и разрядная способность увеличилась, а кулоновская эффективность возросла до 89%. Зарядная ёмкость катодного материала с покрытием ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 + \text{C}$) увеличилась до 175 мА·ч/г, а

разрядная до 140 мА·ч/г. Материал $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4+\text{C}$, дополнительно легированный марганцем и ванадием ($\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Si}_{0.975}\text{V}_{0.025}\text{O}_4+\text{C}$) имеет зарядную ёмкость 335 мА·ч/г, а разрядную – 193 мА·ч/г.

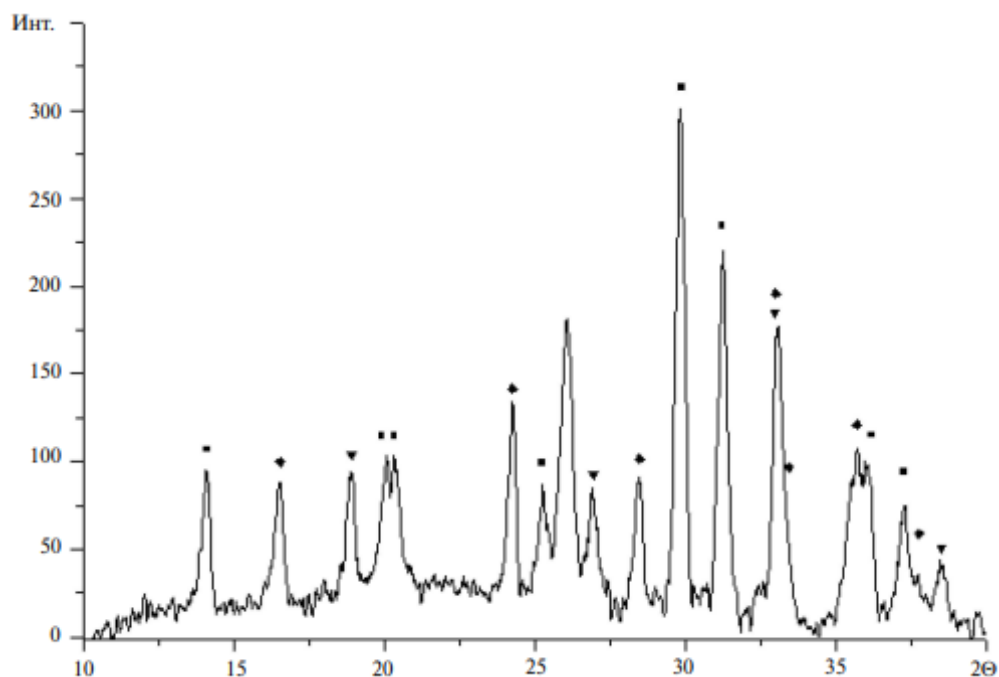


Рисунок 4 – Фазовый состав сплава системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ после двухступенчатой термообработки (■ — LiFeSiO_6 ; ▼ — Li_2SiO_3 ; ◆ — $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$)

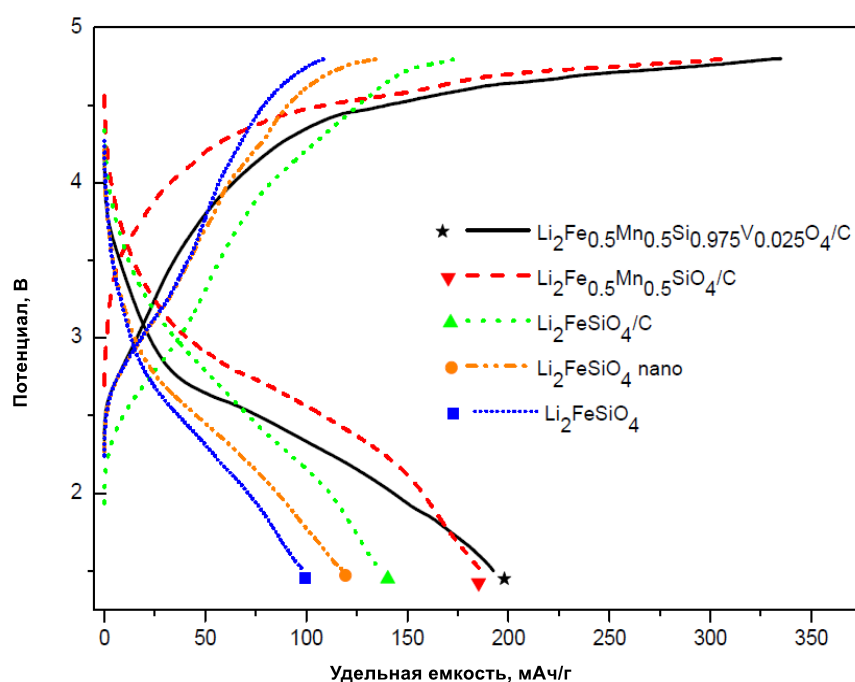


Рисунок 5 – Влияние допирующих элементов на электрохимические характеристики катодных материалов

Метод атомно-слоевого осаждения использован для получения композитного катодного материала LF(M)S , покрытого наноразмерным пленочным слоем $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$. Результаты испытаний различных электрохимических параметров показывают, что метод обработки с модификацией поверхности может эффективно улучшать различные

электрохимические свойства катодных материалов. Синтезированный LF(M)S исследован с помощью вторичного времяпролетного масс-спектрометра. Получены карты морфологии поверхности, а также трехмерная карта морфологии покрытия Al_2O_3 и C (рисунок 6). Морфология поверхности и однородность осажденного слоя изучены с помощью атомно-силовой микроскопии, а кристаллическая структура части материалов проанализирована методом рентгенографии. Для проверки электрохимических свойств аккумуляторов, собранных из катодного материала, использовались электрохимическая рабочая станция и тестер заряда/разряда. Результаты показали, что из-за неактивности химических свойств поверхностного слоя покрытия побочные реакции между материалом и электролитом при высоком напряжении могут быть эффективно предотвращены, а необратимая потеря ёмкости во время первого процесса заряда/разряда может быть уменьшена. В то же время, благодаря стабильной структуре и хорошей электропроводности материала с покрытием, сохраняется стабильность структуры материала во время заряда/разряда, тем самым уменьшая потерю ёмкости аккумулятора, поддерживая хорошую электропроводность между частицами материала и улучшая циклические характеристики материала.

На рисунке 6 представлены СЭМ-изображения основного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (а); его углеродного покрытия (б); и покрытия Al_2O_3 (в). На фотографиях видно распределение различных элементов и их свойства. На рисунке 6 (в) показан эффект покрытия и распределение материала на поверхности, что способствует повышению скорости диффузии ионов лития.

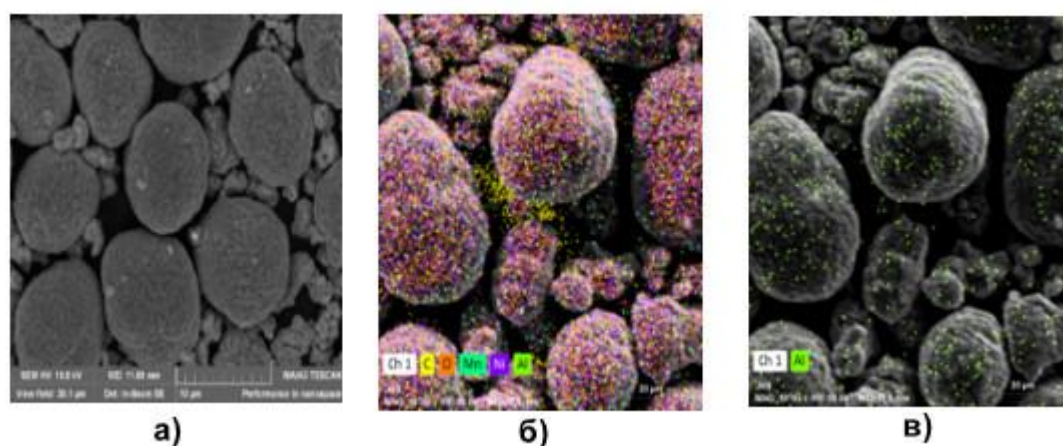


Рисунок 6 – Микрофотографии основного катодного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (а), его покрытия различными элементами (б) и покрытия Al_2O_3 (в), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

Кривая циклической вольтамперометрии (рисунок 7) показывает высокую сходимость, указывая на то, что характеристики материала при циклировании хорошие, импеданс в процессе рециркуляции низкий, потеря ёмкости невелика, что говорит о том, что материал с покрытием обладает отличными кинетическими свойствами. Это уменьшает поляризацию материала электрода во время цикла заряд/разряд. В процессе электрохимической реакции пассивация электрода уменьшает травление растворителем, потенциал микрообласти снижается, а стабильность материала и электрода улучшается.

Модифицированное покрытие может проникать и внедряться в кристаллическую решетку материала, поддерживая стабильность структуры во время электрохимической реакции при загрузке и выгрузке материала, тем самым снижая потерю ёмкости и улучшая циклические характеристики материала. В ходе электрохимического тестирования (ток 0,05С, интервал напряжений 1,5-4,8 В (отн. Li/Li^+)) установили, что ёмкость композитного катодного материала LF(M)S , покрытого наноразмерным пленочным слоем $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ достигла 220 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, при этом кулоновская эффективность оставалась на уровне 98-99%.

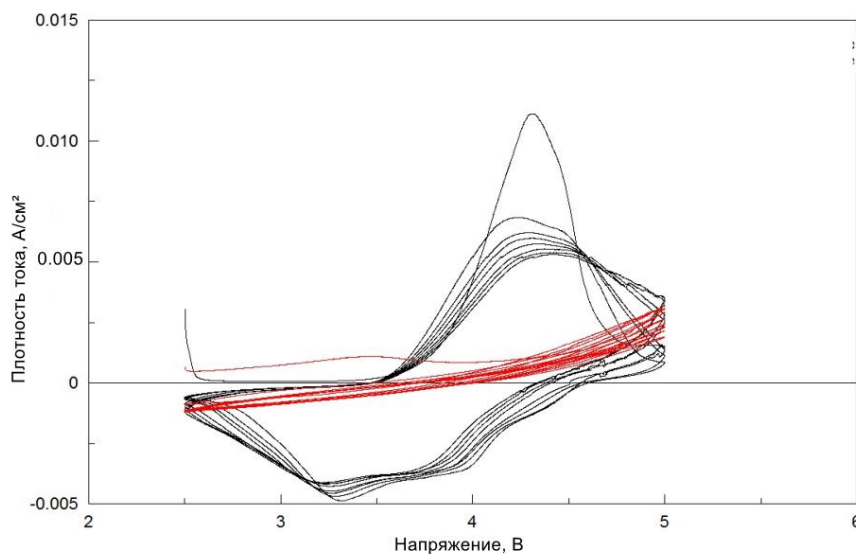


Рисунок 7 – Циклическая вольтамперометрическая кривая $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, покрытого $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$

В третьей главе приведен обзор существующих на сегодня кремний-углеродных композиционных материалов, методы их получения и электрохимические свойства. Среди множества анодных материалов, применяемых в коммерческих ЛИА, наиболее часто используют углеродные материалы, такие как искусственный и природный графит. Это связано с их устойчивостью и хорошо изученными электрохимическими свойствами. Тем не менее, наибольший потенциал для дальнейших разработок находят в анодных материалах на основе кремния. Кремний обладает такими преимуществами, как высокая ёмкость (3579 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, при литировании до $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) и низкий потенциал деинтеркаляции лития. При этом кремний — это один из самых распространенных элементов в природе, что делает его перспективным кандидатом для использования в производстве анодных материалов для ЛИА. Однако, важно отметить, что в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития кремниевый анод претерпевает значительные объемные изменения, достигающие 300%, что нередко приводит к отслаиванию частиц и разрушению структуры электрода. Кроме того, в процессе заряда/разряда на поверхности кремниевого анода происходит постоянное образование и разрушение пленки твердого электролитного интерфейса (SEI), что вызывает непрерывное потребление активных ионов лития. Этот процесс, в свою очередь, приводит к снижению эффективности работы отрицательного электрода и сокращению срока службы аккумулятора. Чтобы

компенсировать эти проблемы и использовать преимущества кремния, исследователи активно изучают кремний-углеродные композиты в качестве анодных материалов. Эти композиты сочетают в себе превосходные свойства кремния и углерода, что позволяет улучшить как общую ёмкость, так и стабильность анодного материала.

В ходе выполнения диссертационного исследования в качестве анодного материала выбран кремний-углеродный композит, с целью практического использования преимущественных электрохимических характеристик кремния и максимально возможного компенсирования существующих недостатков углеродных анодных материалов. Преимущество использования углеродного материала в качестве композитной добавки к кремниевому аноду заключается в том, что углеродный материал обладает хорошей электропроводностью, что может компенсировать недостатки плохой электропроводности кремниевого материала и улучшить его электропроводность. Изменение объёма углеродного материала в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития очень незначительно ($<10\%$). При этом углеродный материал обычно обладает хорошей смазывающей способностью, что может эффективно препятствовать изменению объёма кремния в процессе его интеркаляции/деинтеркаляции. В частности, углерод может выступать в качестве буферного слоя, который частично компенсирует объемные изменения кремния в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Это помогает поддерживать изначальную структуру электрода и сохранить его проводимость, что, в конечном счете, улучшает циклическую стабильность анодных материалов на основе кремния.

В третьей главе также обсуждены технологические особенности получения необходимых компонентов при разработке и производстве пористого композиционного анодного наноматериала Si/C и модификации наноуглеродного покрытия. Представлены материалы, используемое оборудование и технология получения композиционного анодного материала Si/C. Схема разработанного процесса получения анодных материалов-Si/MCS-G представлена на рисунке 8.

Композитный материал Si/C был смешан с графитом (G) и углеродными микросферами (MCS), подвергнут карбонизации, пиролизу и вторичной обработке покрытия. В результате углеродная сердцевина-оболочка из нанокремния была внедрена в графитовые микросферы и пористый углерод, формируя композитный анодный материал Si-MCS/G. В частности, для получения необходимых компонентов при разработке и производстве нанопористых микросфер Si/C, сфероидальные наночастицы Si сначала подвергаются распылительной сушке, затем CVD-обработке с последующей карбонизацией при высокой температуре путем вторичного нанесения покрытия из аморфного углерода.

Наиболее интересные потенциальные прекурсоры для получения пористого SiO₂ — это биологическое сырьё, а именно, рисовая и кокосовая шелуха, бамбук и др. Так, например, из диоксида кремния, содержащегося в рисовой шелухе, получают аморфный SiO₂, который затем используют в качестве сырья для получения наноразмерного пористого SiO₂. Рисовая шелуха содержит большое количество наночастиц SiO₂, размер которых составляет около 50 нм или меньше.

ПРОЦЕСС ПОДГОТОВКИ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ-Si/MCS-G

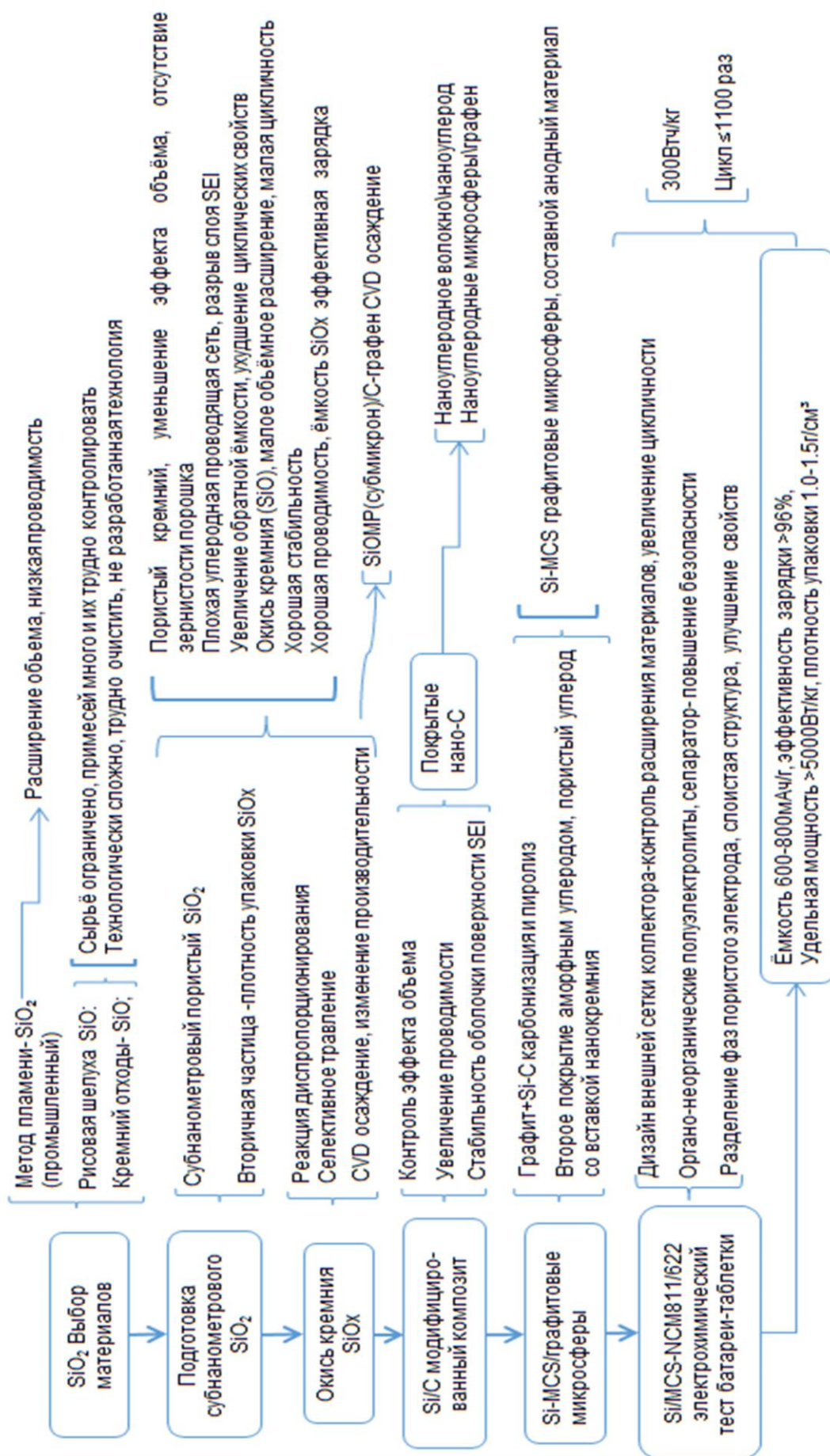


Рисунок 8 – Схема получения композиционного анодного наноматериала Si/MCS-G

В рамках диссертационной работы также решена задача по получению нанодисперсного порошка кремния магнитермическим восстановлением SiO_2 (диоксида кремния) в условиях механоактивации, с целью создания анодных композиционных материалов системы: углерод – кремний, где углерод выступает в роли матрицы, а кремний в роли наполнителя (активной фазы), поскольку из литературных данных известно, что композиционные электроды обладают более стабильной морфологической структурой, высокой удельной емкостью, хорошей циклируемостью, технологическими свойствами и механической прочностью электродов. Диоксид кремния получали из шелухи риса. Предварительно шелуха риса очищалась от посторонних примесей затем нагревалась в трубчатой печи с доступом воздуха до 700-800 °С выдерживалась до получения однородного черного цвета после чего охлаждалась до комнатной температуры. Полученный спек растирали до получения однородной порошковой массы. Затем порошок помещали в трубчатую печь с вращающимся тиглем и осуществлялся отжиг в среде кислорода при температуре 750 °С до получения порошка белого цвета. Обработка по данной технологии шелухи риса позволяла получить диоксид кремния с чистотой не менее 99,8 %.

Для получения нанодисперсного кремния проводили восстановление SiO_2 , полученного из шелухи риса, магнием. Процесс осуществляли на энергонапряженной вибромельнице в лаборатории «Функциональных материалов» ФГАОУ ВО СПбПУ.

Весовое количество компонентов рассчитывали в соответствии со стехиометрией химической реакции восстановления диоксида кремния магнием: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$. Амплитуда колебаний механореактора, в котором проводилось восстановление диоксида кремния, имеет постоянную величину 90 мм, что связано с конструктивной особенностью данной мельницы. Отличительной особенностью этой установки от других является то, что ее конструкция позволяет оказывать значительное ударное воздействие на обрабатываемый материал. Благодаря наличию тиристорного блока управления, предусмотрена возможность изменения частоты колебаний в диапазоне от 8 до 20 Гц.

Установлено, что полученный порошок является нанодисперсным с глобулярной и округлой формой частиц, где преобладающее число частиц (около 80%) имеет размер в интервале от 0,009 – 0,083 мкм (рисунок 9). Исследование удельной поверхности порошка и структуры поверхности частиц позволяет говорить о том, что полученный нанодисперсный порошок кремния имеет высокие текстурные характеристики и может быть эффективным модификатором (активной фазой) при создании анодных композиционных материалов (таблица 1). Кроме того, можно предполагать значительные сорбционные и каталитические свойства продукта, исследование которых представляет интерес для дальнейшей работы.

Уменьшение размера кремниевых частиц до порядка нанометров может эффективно препятствовать измельчению и электрическому отслоению кремния, вызванных его объемными изменениями в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Это, в свою очередь, позволяет улучшить циклическую стабильность анодного материала. Один из эффективных методов, используемых для нанесения углеродных

покрытий на кремниевые частицы — метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), он позволяет существенно снизить объемные изменения кремния в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Применение углеродного покрытия и использование материалов с кремниевой матрицей улучшают поверхностную проводимость анода, что дополнительно повышает производительность и срок службы литий-ионных батарей. Благодаря разработке нано-/микроструктуры, удельная площадь поверхности нанокремния/углерода уменьшается, при этом внутреннее напряжение кремния снижается. В результате могут быть получены высокоэффективные композиционные материалы кремний/углерод с длительным сроком службы.

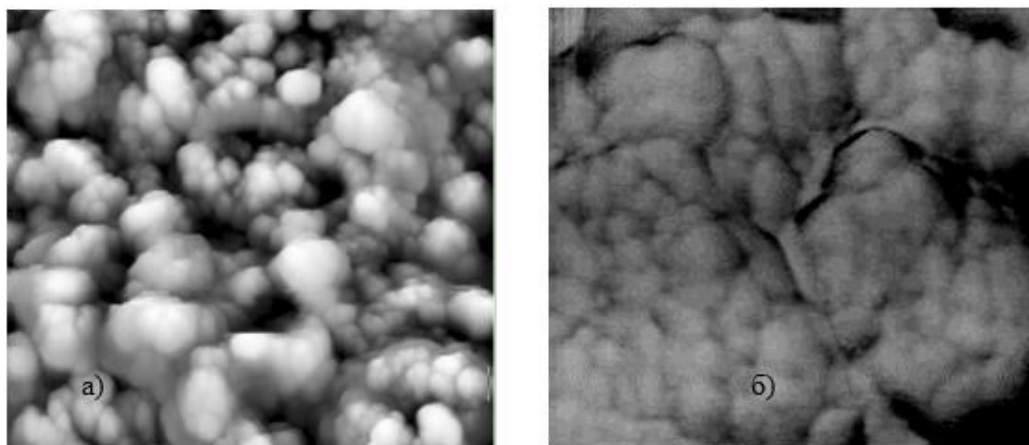


Рисунок 9 – Изображение нанодисперсного кремния, полученного методом магнитермического восстановления: а) амплитудное представление (размер изображения: 2х2 мкм), б) фазовое представление (0,4х0,4 мкм)

Таблица 1 – Удельная поверхность нанодисперсного кремния, полученного методом магнитермического восстановления

Этапы измерений	1	2
Анализируемое вещество	Si без подготовки	Si 200 °C 30 мин
Навеска, г.	0,0827	0,0827
Удельная площадь поверхности, м ² /г	243,845	475,005
С БЭТ	54,528	104,024
По сравнительному методу Грэга-Синга	303,245	539,791
Удельный объем пор по предельному заполнению, см ³ /г	0,130	0,234
Объем микропор, нм	-0,018	0,017
Средний размер пор, нм 4V/A	2,132	1,971

В рамках диссертационной работы при получении материалов Si/C были учтены проблемы низкой структурной стабильности, низкой электропроводности и низкой начальной эффективности кремниевого материала. Новый композитный материал на

основе SiO_x был получен одностадийным методом плазменной сфероидизации (установка TEKNA Tek-15). Реакция диспропорционирования SiO_x и химическое иммерсионное травление с использованием енола способствовали уменьшению объёмного расширения кремния в процессе циклирования и улучшению адгезии межфазного покрытия.

Композитные материалы SiO_x/C были получены методом CVD-осаждения, что обеспечило хорошие кристаллизационные характеристики углеродного слоя и формирование стабильной пленки SEI на электроде, что в свою очередь улучшало проводимость материала и межфазные электрохимические свойства. Для повышения стабильности использовался механохимический метод.

Покрытие из аморфного углерода способствовало улучшению стабильности поверхности раздела фаз, в то время как графитовые микросферы были введены для увеличения плотности упаковки, что позволило получить анодный материал с кремний-углеродной структурой высокой ёмкости. Углеродный материал продемонстрировал хорошую электропроводность и смазывающую способность, эффективно препятствуя изменению объёма кремниевых частиц в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. В результате структура электрода и проводимость хорошо сохранялись, а циклическая стабильность кремниевого материала улучшалась. Полученный композитный материал Si-MCS/G характеризуется удельной ёмкостью в диапазоне 600-800 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, кулоновской эффективностью выше 96%, удельной мощностью свыше 5000 Вт/кг и плотностью прессования 1.0–1.5 г/см^3 (Si-C-G). Комбинация коммерческого катодного материала состава NCM811/622 с полученным композитным анодным материалом Si-MCS/G позволила получить ЛИА с высокой удельной энергией 300 $\text{Вт}\cdot\text{ч/кг}$.

В четвертой главе представлен способ получения органо-неорганической композитной мембраны, выступающей в качестве сепаратора для высокоэнергетических ЛИА.

В настоящее время очень мало научных исследований посвящено пористым композитным мембранам с полуэлектролитом. Высокомолекулярный полимер поливинилиденфторид PVDF используется в качестве подложки мембраны и полимера электродного материала для формирования полимерной сетки в качестве каркасной структуры электрода и электролита, а молекулы жидкого электролита фиксируются для образования кажущегося сухого состояния, то есть электрод, сепаратор и электролит образуют единую конструкцию, но они не мешают друг другу во время работы. Такая структура эффективно повышает безопасность батареи, производительность цикла заряда/разряда при высоких токах, а также срок службы батареи.

Существует много видов полимерных материалов для построения структурных матриц, при этом полимеры, используемые для создания сепаратора ЛИА, должны соответствовать следующим требованиям: хорошие пленкообразующие свойства, высокая механическая прочность, широкое электрохимическое рабочее «окно» и высокая стабильность в органических электролитах. Результаты исследований материалов ряда коммерческих компаний, множества различных типов фторполимеров и сополимерных материалов показывают, что существует значительный разброс в свойствах полимеров,

такие как эффекты пленкообразования. Например, широко используемый поливинилиденфторид (PVDF) из-за более высокой температуры стеклования дает пленку, которая является хрупкой и обладает плохой гибкостью. Проводимость электролитной мембраны, состоящей из этой полимерной матрицы также низкая. При этом материал матрицы, образованный сополимером поливинилиденфторида (PVDF) и гексафторпропена (HFP), благодаря добавлению последнего (HFP) снижает температуру стеклования сополимера и увеличивает прочность и электропроводность. Степень аморфности улучшается, а гибкость пленки улучшается, но содержание HFP в сополимере необходимо контролировать в определенных пределах. Если содержание сополимера HFP слишком низкое, пленкообразующие свойства полимера значительно не улучшатся, а ударная вязкость будет слишком низкой. Если же содержание гексафторпропена (HFP) будет слишком большое, то полимер из типичного фторсодержащего материала преобразуется во фторкаучук и будет обладать свойствами характерными для этого класса соединений, а именно, слишком высокой эластичностью и большой усадке при формировании пленки. Сравнение характеристик показало, что серия «Solvay 21216» с умеренным содержанием HFP в качестве материала каркасной матрицы полимерных ЛИА в основном соответствует предъявляемым требованиям.

Пористая пленка, полученная в данной работе, полуэлектролиты и нано-SiO₂ используется в качестве основы мембраны, в которой образуется химическая связь с высокомолекулярным полимером PVDF (рисунок 10). Формируется структура полимерной сетки, как основы скелета для электродов и полуэлектролитной мембраны. Данная структура фиксирует молекулы жидкого электролита, создавая таким образом сухую поверхность электродов. Мембрана и электролиты формируют интегрированную функциональную структуру. Такая структура эффективно повышает безопасность батареи, производительность цикла заряда/разряда при высоких токах, а также срок службы батареи.

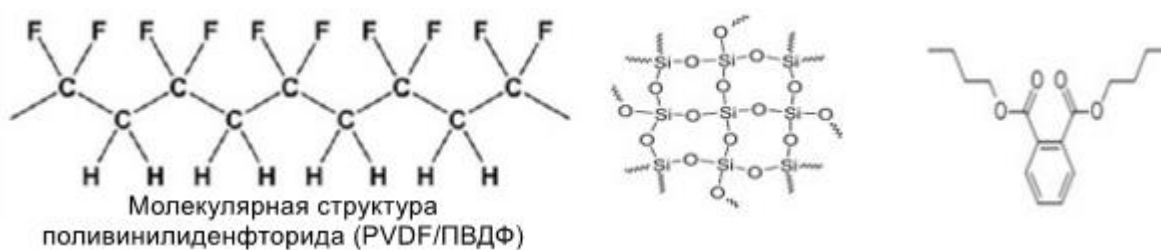


Рисунок 10 – Основные материалы для полуэлектролитного полимерного сепаратора

Налажен промышленный выпуск полимерной системы с дифторэтиленом-гексафторпропиленом (рисунок 11). Свойства полимерных сепараторов являются одними из важных факторов, определяющих производительность батареи. Диоксид кремния, с одной стороны, может повысить способность сепаратора поглощать электролит, с другой стороны, наличие слишком большого количества кремния в структуре, приводит к снижению механической прочности сепаратора, его проводимости, ухудшаются физические свойства.

Когда диоксид кремния смешивается с ацетоном, образуются межмолекулярные связи. Ацетон, будучи полярной молекулой, легко абсорбируется на поверхности диоксида кремния за счет водородных связей. Наличие другого растворителя в системе

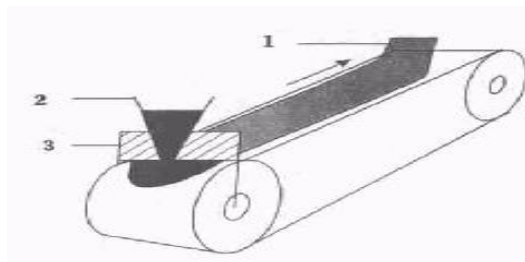


Рисунок 11 – Принципиальная схема метода литья: 1-пленка, 2-суспензия, 3-скребок

диоксидом кремния и ацетоном, что в результате приводит к получению однородного стабильного «раствора». Аналогичный эффект можно ожидать и в случае использования других полярных протонных растворителей.

Вязкость является важным показателем физических свойств полимеров, но факторы, влияющие на вязкость, не были ранее исследованы. Предполагается, что наличие диоксида кремния в полимерной цепи должно приводить к изменению удельной поверхности при поверхностной обработке и оказывать влияние на вязкость раствора. Эксперимент показал, что газовый диоксид кремния в растворе ацетона может формировать сетчатую полимерную структуру (рисунок 12).

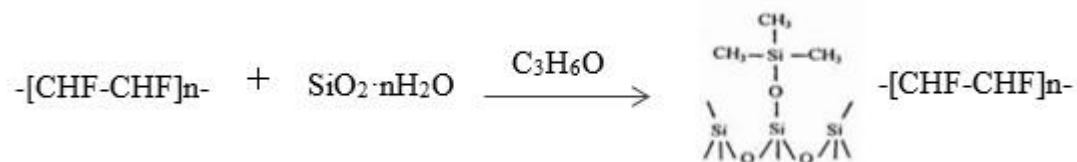


Рисунок 12 – Образование сетчатой полимерной структуры

Пластификаторы могут повышать ударную вязкость материалов, но их основная функция заключается в образовании пор, другими словами, когда пластификатор сначала смешивается с раствором полимера, он растворяется, а после образования пленки оставляет микропоры. Размер пор и их количество контролируются типом и концентрацией пластификатора. Пластификаторы обычно представляют собой низкомолекулярные растворители с высокой температурой кипения или олигомеры, которые можно смешивать с полимерами. При выборе пластификаторов следует учитывать следующие факторы: хорошую смешиваемость с полимерами, высокую эффективность пластификации, высокую физическую и химическую стабильность, низкую летучесть и нетоксичность; в тоже время необходимо учитывать доступность сырья и стоимость. По этой причине выбран дибутилфталат (DBP) и пропиленкарбонат (PC) с температурами кипения 340°C и 240°C, соответственно, в качестве пластификаторов для сравнительных экспериментов, как показано в таблице 2.

Таблица 2 – Механическая прочность и пористость полимера, модифицированного DBP и PC в качестве пластификаторов

Пластификатор	Содержание пластификатора, мас. %	Прочность, кг·см ⁻²	Пористость, %
DBP	40	190	50
PC	40	280	27

Из таблицы 2 следует, что несмотря на то, что мембрана с PC в качестве пластификатора обладает высокой прочностью на разрыв, её пористость составляет всего 27%, что приводит к недостаточному поглощению электролита. Выбор дибутилфталата DBP может лучше решить проблему механической прочности и пористости.

На рисунке 13 (а и б) показаны SEM-фотографии полимерной пленки после экстракции, когда в качестве пластификаторов используются DBP и PC, соответственно. Из полученных результатов следует, что полимерная пленка с DBP в качестве пластификатора имеет равномерное распределение микропор и высокую пористость. В полимерной пленке с добавлением PC в качестве пластификатора наблюдается сильный разброс размеров пор, можно видеть образование комкообразных структур и низкую пористость, все это приводит к снижению ионной проводимости.

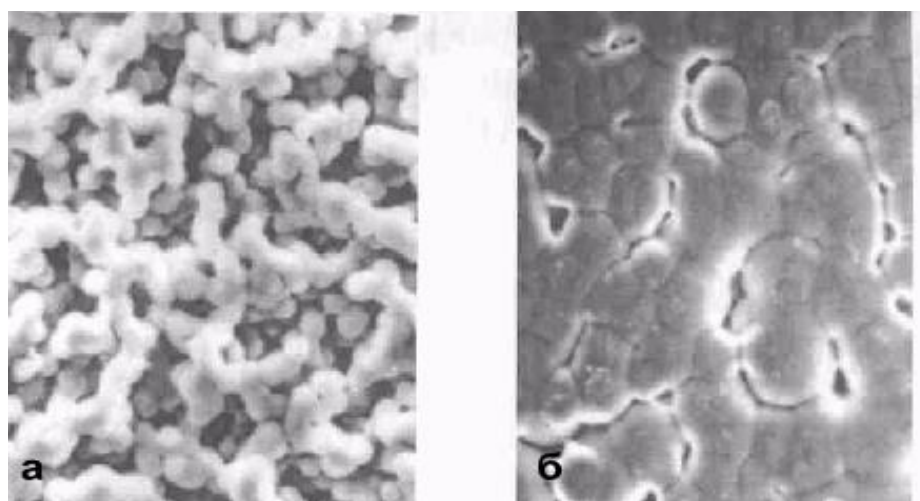


Рисунок 13 – СЭМ-изображения полимерной пленки, полученной с использованием DBP (а) и PC (б) в качестве пластификаторов

Добавление пластификатора – дибутилфталата в систему, изменяет механические свойства мембраны, поскольку пластификатор при введении ослабляет взаимодействие между молекулами полимера. Это уменьшает вязкость системы. Таким образом, при использовании пластификатора можно увеличить добавку диоксида и вязкость системы сильно не изменится. Таким образом в одних и тех же условиях можно увеличить производительность мембраны.

Оптимизация соотношения: соотношение исходных материалов, полимерной матрицы и пластификатора, определяет пористость и прочность конечной полимерной пленки. Чем выше содержание пластификатора, тем больше пористость пленки, но тем меньше ее прочность. Для сепараторов обычно требуется, чтобы пористость превышала

40%, а прочность превышала $100 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$. Чтобы конечный продукт одновременно удовлетворял этим двум показателям необходимо выбрать подходящее соотношение полимер/пластификатор. В таблице 3 приведены пористость и прочность электролитической мембраны, полученной при различных весовых соотношениях полимера и DBP. Как видно из таблицы 3, при содержании DBP $<30\%$ прочность пленки высокая, а пористость низкая, в то время как при содержании DBP $>60\%$ пористость высокая, но прочность низкая.

Таблица 3 – Пористость и прочность электролитической мембраны, полученной при различных весовых соотношениях DBP

Содержание пластификатора, масс. %	30%	40%	50%	60%
Пористость, %	36	50	59	62
Прочность, $\text{кг}\cdot\text{см}^{-2}$	350	190	105	78

Содержание DBP оказывает существенное влияние на производительность аккумулятора, оказалось, что оптимальное содержание DBP должно составлять от 40~50%. В ходе исследований микроструктуры сформированной полимерной пленки установлено, что при низком содержании DBP полимерная пленка еще не может образовывать однородную многопористую структуру. Таким образом образуется объёмная структура высокой прочности, но низкой пористостью. Когда содержание DBP в пленке достигает 40%, она может образовывать однородную пористую структуру с умеренной прочностью. При содержании DBP более 60%, полимерная каркасная матрица в основном имеет прерывистое состояние, из-за этого прочность ее крайне низкая.

Полимерная полуэлектролитная изолирующая мембрана из PVDF, благодаря пористой структуре, имеет высокую удельную поверхность. Использование такой мембраны увеличивает адсорбцию электролита и снижает сопротивление на границе раздела электродов. Это в свою очередь приводит к увеличению скорости и интенсивности ионного обмена, способствует высокой термической стабильности и увеличению срока службы батареи.

В диссертационной работе для получения композитного сепаратора использовали ацетон в качестве растворителя, поливинилиденфторид (PVDF) как пленкообразующий компонент, нано-SiO₂ выступал как наполнитель. Сепаратор получен методом «мокрого соскабливания валиком». Для проведения сравнительного анализа характеристик сепараторов отобраны два типа тестовых образцов. Один из них представлял собой самостоятельно разработанную органо-неорганическую композитную мембрану, в которой в качестве пленкообразующего компонента использовали поливинилиденфторид. К нему поэтапно добавляли диоксид кремния, связующий агент, порообразователь, неорганическую добавку, антипирен и т.д. Компоненты будущей мембраны перемешивали и наносили на поверхность методом разделения фаз. Другая тестовая мембрана – это коммерческая полипропиленовая пленка (PP) японского производителя.

На рисунке 14 (а) показана морфология поверхности мембраны из PVDF. Как видно из представленных изображений, поры в мембране распределены равномерно, а их размер составлял около 20 мкм. Согласно анализу морфологии поперечного сечения (рисунок 14 (б)) толщина мембраны из PVDF составляет около 600 мкм, структура пористая. После небольшого увеличения поперечного сечения можно было видеть, что внутренние поры мембраны плотные, в них нет сквозных отверстий, сами поры равномерно распределены в толще мембраны. По сравнению с мембраной PP-PE-PP (рисунок 14 (б)) пористость мембраны из PVDF значительно выше, а ее микроструктура характеризуется трехмерным пространственным строением. В то же время можно видеть, что форма микропор мембраны неоднородна, это связано с пропорцией порообразующего агента и его дисперсией. Из рисунка 14 (в) видно, что морфология поперечного сечения мембраны рыхлая и пористая, она непрозрачна, поры проходят во всех направлениях, то есть строение пор представляет собой трехмерную структуру. Полиолефины и частицы неорганических материалов в мембране образуют композитный опорный каркас, который и поддерживал относительно стабильную внутреннюю структуру мембраны, что в итоге приводит к хорошим термическим показателям. Поскольку пористость мембраны оказывает значительное влияние на электропроводность, мембрана из PVDF оказывает значительное влияние на внутреннее сопротивление и характеристики заряда и разряда аккумулятора при высоких токах.

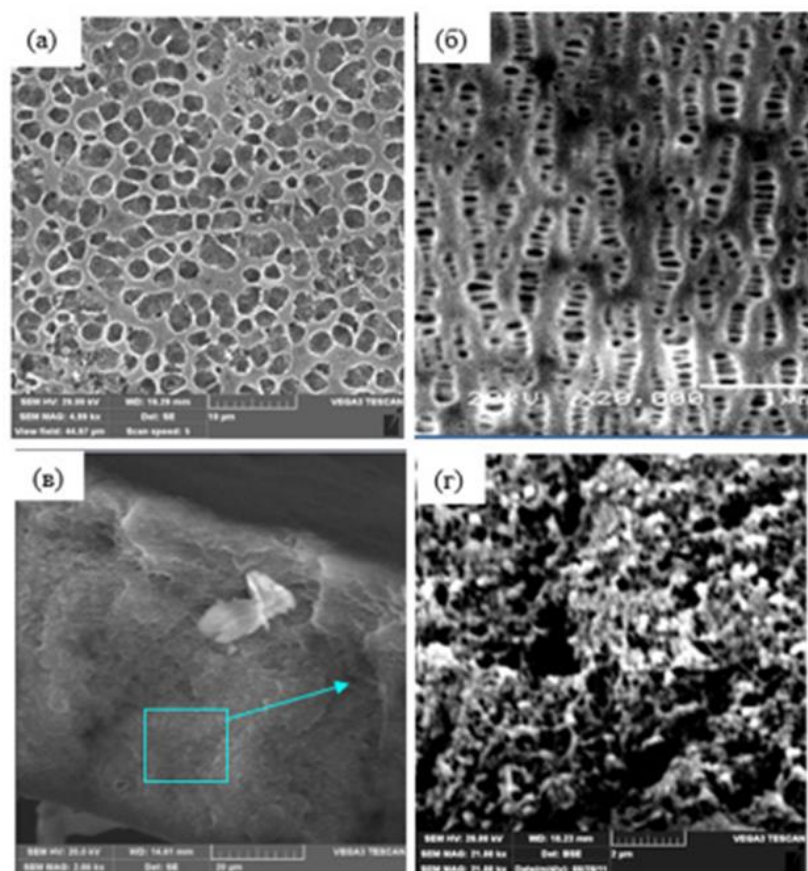


Рисунок 14 – СЭМ-изображения сепаратора: (а) морфология поверхности PVDF-сепаратора; (б) морфология поверхности японского сепаратора; (в, г) морфология поперечного сечения PVDF- сепаратора (частично увеличенный вид)

Удельная поверхность мембраны из PVDF достигала $97 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как удельная поверхность мембраны из японского полипропилена составляла всего $9,4 \text{ м}^2/\text{г}$. Для изучения распределения пор в мембране использовали счётчик Коултера. Результаты измерений представлены на рисунке 15. Из приведенных данных следует, что чаще всего размер пор мембраны из PVDF составляет $\sim 0,075 \text{ мкм}$. В то время как средний размер пор у мембраны из полипропилена составлял $\sim 0,175 \text{ мкм}$, то есть размер пор мембран из PVDF, как правило, меньше, чем у мембран из PP-PE-PP. Поскольку принцип действия самого прибора основан на измерении потока воздуха, невозможно проанализировать максимальное давление через всю мембрану. Следовательно, приведенные результаты могут отражать только часть распределения пор в PVDF мембране. В сочетании с результатами испытаний на удельную площадь поверхности можно сделать вывод, что количество пор в PVDF мембране намного больше, чем в мембране из полипропилена.

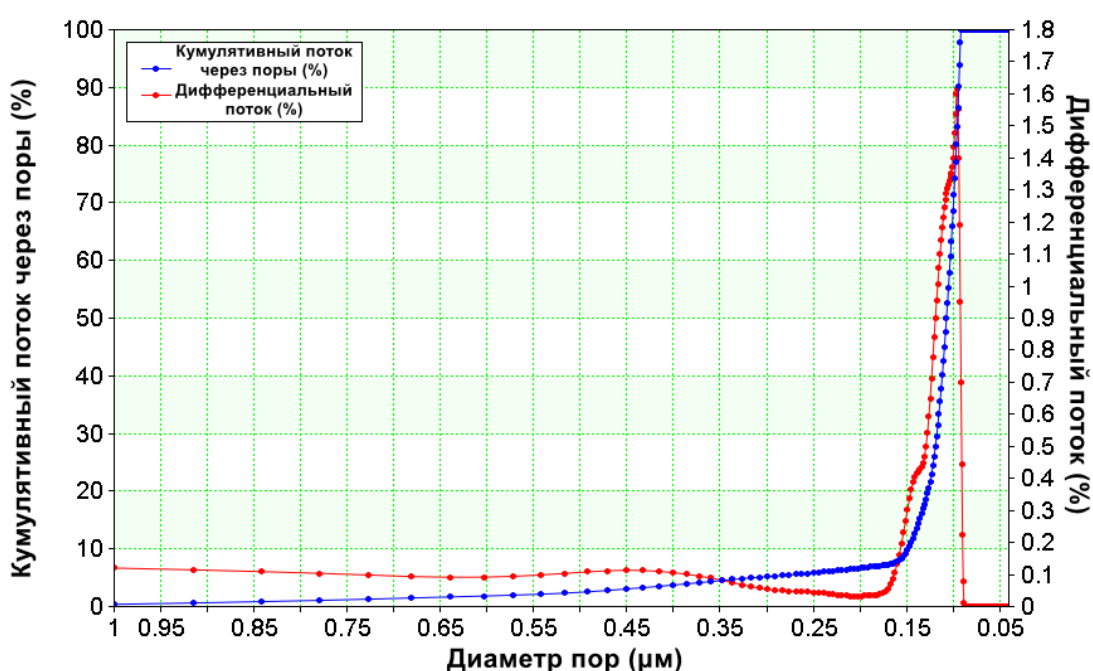


Рисунок 15 – Распределение потока через поры в PVDF сепараторе

В соответствии со стандартным методом испытаний проверена скорость поглощения жидкости мембраной. Скорость поглощения жидкости мембраной из PVDF достигала более 150%, а мембраной PP-PE-PP, как правило, была ниже 100%. Это связано с природой самого полимера из которого состоит мембрана и со структурой пространственно-сшитых пор, образующихся в процессе получения пленки. С одной стороны, трехмерные сшитые поры сами по себе увеличивают удельную площадь поверхности, с другой стороны, значительно увеличиваются поровые каналы, таким образом, мембрана может адсорбировать большее количество электролита. При добавлении в мембрану наноразмерных неорганических наполнителей значительно увеличивается скорость поглощения жидкости. Это связано с тем, что неорганические наполнители могут снижать кристалличность полимера и увеличивать долю аморфной

фазы. Помимо этого, наличие в структуре таких наполнителей приводит к образованию большого количества пор, что тоже увеличивает поглощение жидкости.

Полученную мембрану использовали для изготовления аккумуляторов площадью 55 см² и ёмкостью 3 и 10 А·ч. На рисунке 16 показаны кривые заряда/разряда аккумулятора ёмкостью 10 А·ч. Разрядная ёмкость и характеристики эффективности приведены в таблице 4. Из полученных данных следует, что батарея, изготовленная с

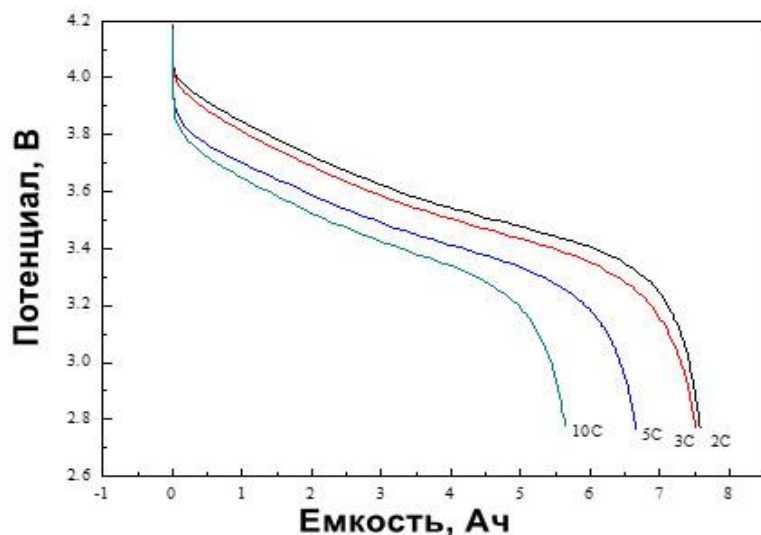


Рисунок 16 – Кривые разряда ЛИА с номинальной ёмкостью 10 А·ч при различных скоростях разряда

помощью разработанной мембраны, может сохранять более 80% своей ёмкости при токе 5С, а при токе 10С коэффициент сохранения ёмкости составляет 68,8%. Более низкий импеданс способствует передаче Li⁺ в мембране, при этом она имеет более низкое сопротивление, что эффективно снижает выделение тепла при переносе ионов. Тем самым повышается безопасность разряда при высокой ёмкости. Среди других типов

аккумуляторов, приведенные характеристики увеличенной ёмкости являются наиболее значимыми и могут лучше соответствовать требованиям, предъявляемым к силовым аккумуляторам для электромобилей.

Таблица 4 – Разрядная ёмкость и эффективность ЛИА с номинальной ёмкостью 10 А·ч при разных скоростях разряда

Скорость разряда	Ёмкость разряда, А·ч	Эффективность разряда, %
2С	7,577	92,4
3С	7,525	91,7
5С	6,664	81,2
10С	5,644	68,8

Мембраны из PVDF и PP-PE-PP были подвергнуты термическому анализу. Температурный диапазон испытаний варьировался от комнатной температуры до 1000 °С. При этом вес испытуемых образцов составлял 6,2 мг и 5,9 мг, соответственно. Перед проведением испытаний оба образца выдерживали в печи при температуре 90 °С в течение 4 часов. Полученная TG-DSC-кривая показана на рисунке 17. Видно, что в диапазоне температур от 100 до 130°С мембрана PP-PE-PP имеет значительный эндотермический пик с энергией ~195,4 Дж/г. В тоже время мембрана PVDF имеет очень слабый эндотермический пик с энергией ок. 17,25 Дж/г. Это указывает на то, что

мембрана PVDF обладает относительно высокой теплоотдачей, стабильной производительностью и небольшой термической деформацией в этом диапазоне температур. Быструю потерю в массе стали наблюдать для обоих образцов при температуре $\sim 420^{\circ}\text{C}$. Сильную потерю в массе у мембраны PVDF зафиксировали при $453,8^{\circ}\text{C}$, остаточная масса образца составила 67,24%. В случае с мембраной PP-PE-PP сильное изменение в массе наблюдали при 472°C , а остаточная масса составила 41,33%. Когда температура повышалась до 500°C , остаточная масса двух мембран практически не менялась. В это время тепловыделение и теплопроводность материала мембраны из PVDF было ниже, чем у пленки PP-PE-PP. Это можно объяснить влиянием наполнителя SiO_2 на свойства целевого композита. Диоксид кремния характеризуется низкой теплопроводностью и при нагреве способствует улучшению термической стабильности каркаса из органического материала. Поэтому термическая ползучесть композита при добавлении SiO_2 остается низкой.

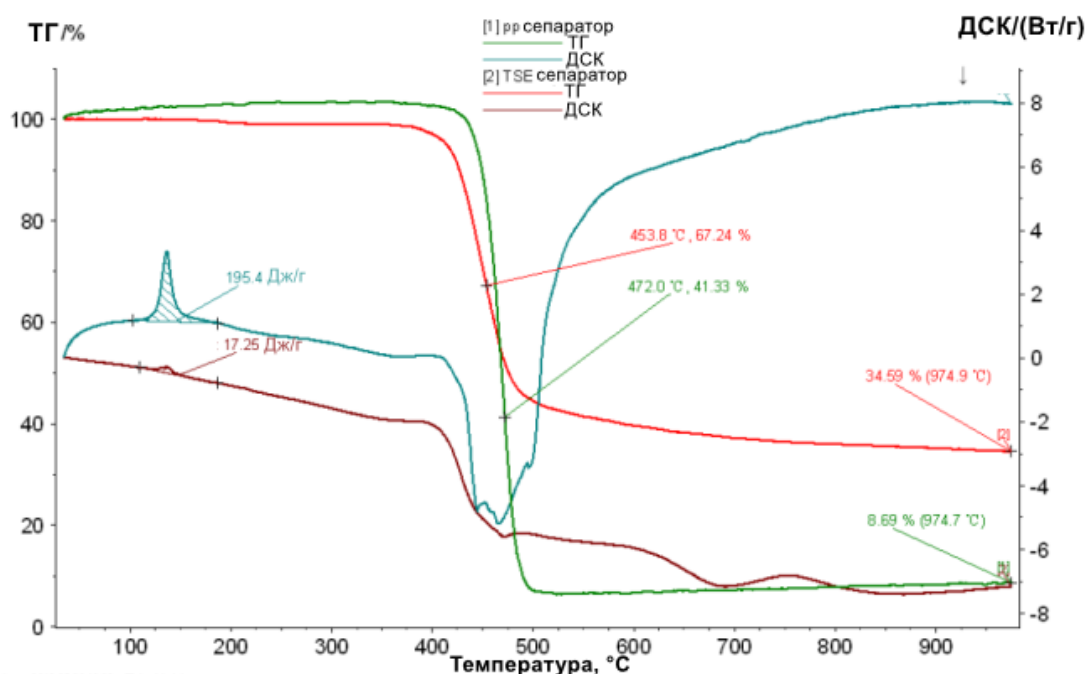


Рисунок 17 – ТГ-ДСК-кривая PP-PE-PP мембраны и мембраны собственной разработки

Таким образом, представлен способ получения органо-неорганической композитной мембраны, выступающей в качестве сепаратора для высокоэнергетических ЛИА. Показано, что полученная мембрана обладает микропористой трехмерной структурой с удельной поверхностью $97 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокой степенью поглощения жидкости. Данные импедансной спектроскопии, полученные в процессе заряда и разряда ЛИА, изготовленных с использованием данного полуэлектролитного сепаратора, подтвердили уменьшение импеданса батареи. Результаты термогравиметрического анализ показали, что предложенный в диссертационной работе сепаратор PVDF с добавками SiO_2 и AlN обладает хорошей термостабильностью (стабилен до 420°C , с остаточной массой 34.59% при 500°C), а также обеспечивает высокую теплостойкость, низкое сопротивление электрохимическим реакциям и повышенную безопасность батарей. Использование

подобного сепаратора позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики ЛИА.

В пятой главе описан состав и методика приготовления электролитной системы для ЛИА. Разработанный в диссертационной работе электролит обладает широким диапазоном электрохимической устойчивости (5–6 В относительно Li/Li^+) и состоит из трех литиевых солей, смеси четырех апротонных диполярных растворителей и специальных добавок. Приведены обоснование выбора электролитной системы для использования с высокоэнергетическими катодными материалами LF(M)S и результаты экспериментального исследования влияния состава электролита на энергетические характеристики, показатели диффузии, длительность зарядно-разрядного гальваностатического циклирования и смачиваемость материал-компонентов литий-ионной системы.

Свойства электролита оказывают существенное влияние на кулоновскую эффективность, поскольку пленка SEI, образующаяся на поверхности графитового катода, обладает значительным сопротивлением передаче ионов лития между электродом и электролитом. Известно, что независимо от того, какой используется электролит, ячейка будет иметь более низкий импеданс при более высоких температурах. Этот феномен был еще раз подтвержден при использовании электролитной системы $\text{LiBF}_2\text{SO}_4\text{-EC/DMC}$. Кроме того, при температуре 60°C импеданс полуячейки электролитной системы на основе LiBF_xSO_y значительно меньше, чем у электролитной системы на основе LiPF_6 . Это может быть связано с тем, что серосодержащие соединения в пленке SEI, образованной электролитной системой на основе LiBF_2SO_4 , существенно снижают сопротивление пленки SEI. Этот эффект отличается от результатов использования солей LiBOB и LiODFB , которые, наоборот, оказывают негативное влияние на снижение сопротивления пленки SEI. Результаты показывают, что электролитная система на основе LiBF_2SO_4 может эффективно улучшить энергоёмкость, скорость диффузии и характеристики цикла при высоких температурах, поскольку снижение сопротивления пленки SEI играет в этом решающую роль.

Используя LiBF_2SO_4 в качестве соли лития в электролите, виниленкарбонат (EC) и диметилкарбонат (DMC) в качестве системы смешанных растворителей, была сформирована новая электролитическая система. Полученная таким образом батарея была протестирована, изучены ее электрохимические свойства и процесс образования пленки SEI. На основе полученных данных сделаны следующие выводы:

1. Обнаружено, что электролитная система $\text{LiBF}_2\text{SO}_4\text{-EC/DMC}$ с концентрацией 1,0 моль/л имеет широкое электрохимическое рабочее «окно», стабильную производительность цикла и высокую скорость диффузии. Что еще более важно, LiBF_2SO_4 может эффективно способствовать образованию пленки SEI.

2. При температуре 80°C электролитная система $\text{LiBF}_2\text{SO}_4\text{-EC/DMC}$ обладает хорошей термостойкостью, пленкообразующими характеристиками, стабильной производительностью цикла и превосходными характеристиками скорости диффузии.

Схема получения высоковольтного электролита изображена на рисунке 18.

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

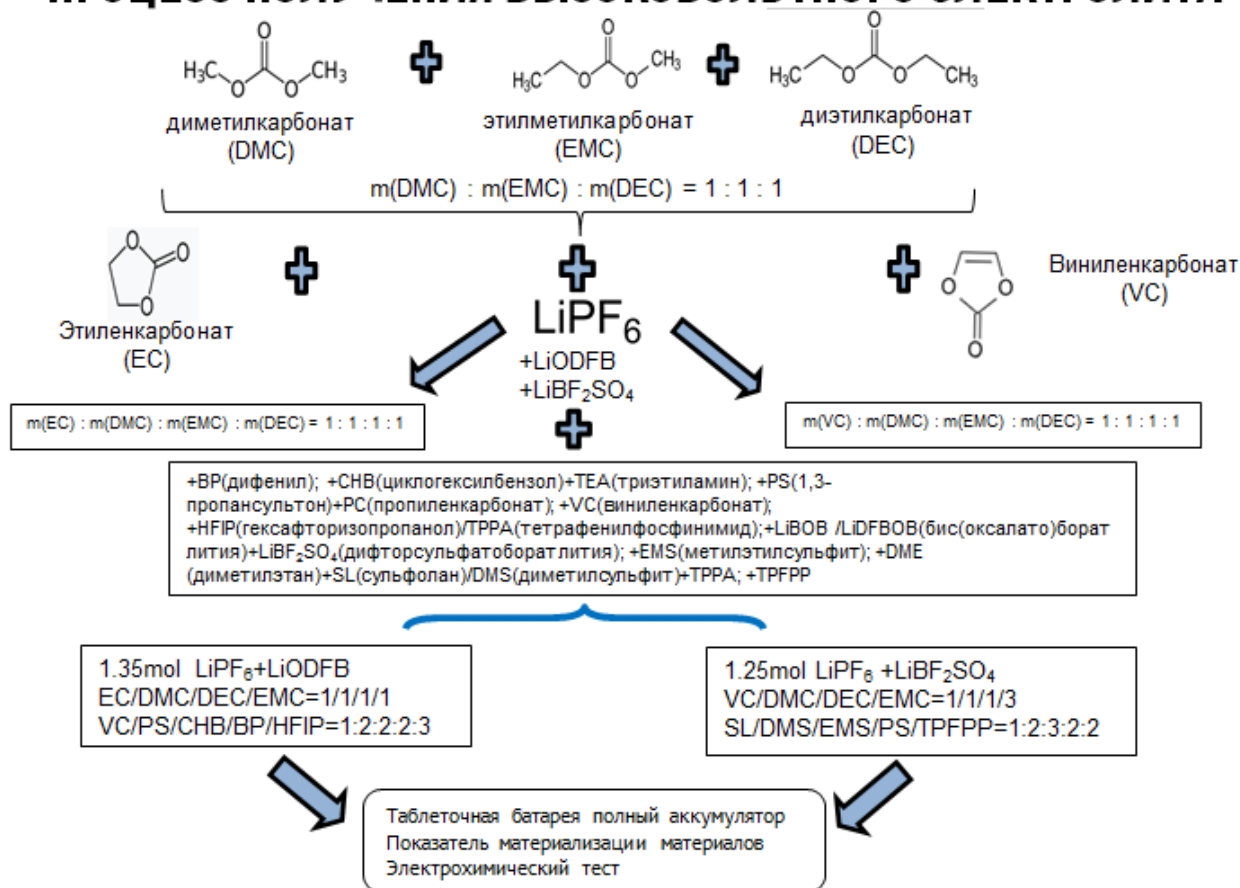


Рисунок 18 – Схема приготовления электролита высокого напряжения

С помощью бесконтактного сканирования газовой фазы, импеданса переменного тока, угла смачиваемости, адсорбции, теплового распределения проанализированы два процесса контактного и бесконтактного высокотемпературного нагрева. Сравнение результатов сканирования теплового распределения доказывает влияние контактного высокотемпературного нагрева на поляризацию батареи и последующие возможные проблемы.

В настоящее время в производстве литий-ионных аккумуляторов активно продвигается способ производства батарей посредством нагрева при повышенном давлении. Это особенно важно для аккумуляторов с мягкой упаковкой. Этот способ получения батарей применяется многими компаниями-производителями. Поэтому сейчас активно развивается промышленное оборудование, имитирующее указанный выше метод создания батарей.

Для испытаний изготовлены тестовые аккумуляторы с мягкой упаковкой, которые испытаны в двух разных условиях. Первый режим нагрева – бесконтактный, батарея помещается в ёмкость с температурой окружающей среды 40°C. Второй способ нагрева – контактный, при соприкосновении с поверхностью пластины с температурой 40°C, при этом давление было небольшое. Таким образом аккумулятор нагревается при контакте с нагревательной пластиной (рисунок 19).



Рисунок 19 – Модели нагрева батареи

На рисунке 20 показана зарядно-разрядные кривые, полученные при бесконтактном нагреве. Напряжение варьировалось в диапазоне $4,2 \div 2,75$ В, внутреннее

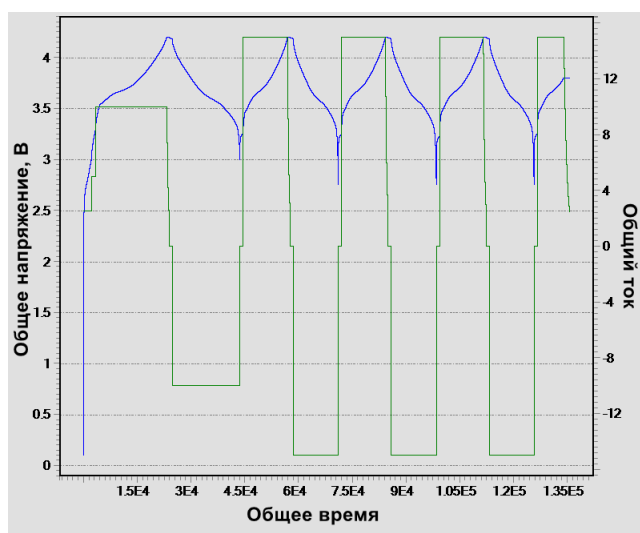


Рисунок 20 – Результаты тестов: график первого нагрева

сопротивление составило 1,4 мОм, а ёмкость 51 А·ч. Далее проводили оценку сопротивления электролита в аккумуляторе. Батарея протестирована на измерителе импеданса переменного тока с положительным и отрицательным электродом. Амплитуда переменного тока составляла 10 мВ, начальная частота была 10000 Гц, конечная частота была 0,01 Гц, шаг измерения составлял 5 Гц.

Сопротивление переменного тока после бесконтактного и контактного высокотемпературного нагрева показано на рисунке 21.

Батарею также помещали поверх бесконтактной воздушной ультразвуковой подставки для сканирования, тестовая частота составляла $0,2 \div 0,8$ МГц, область сканирования $X=279,555$ мм $Y=248,0$ мм, скорость сканирования составляла 100 мм/с, тестовая частота 400 Гц, демпфирование составляло 1000 Ом, а коэффициент усиления был равен 5,0 дБ. Ниже представлены результаты инфракрасного сканирования сверхдисперсии распределения электролита. Изображение газофазного взаимодействия было получено при сканировании после образования контакта (рисунок 22).

Из результатов инфракрасного сканирования следует, что показатели диффузии и однородность распределения электролита в аккумуляторе были плохими. Неоднородность распределения электролита в итоге приводит к увеличению импеданса батареи. Выше уже было отмечено, что аккумулятор с контактным нагревом имеет большее сопротивление переменному току, чем аккумулятор с бесконтактным нагревом.

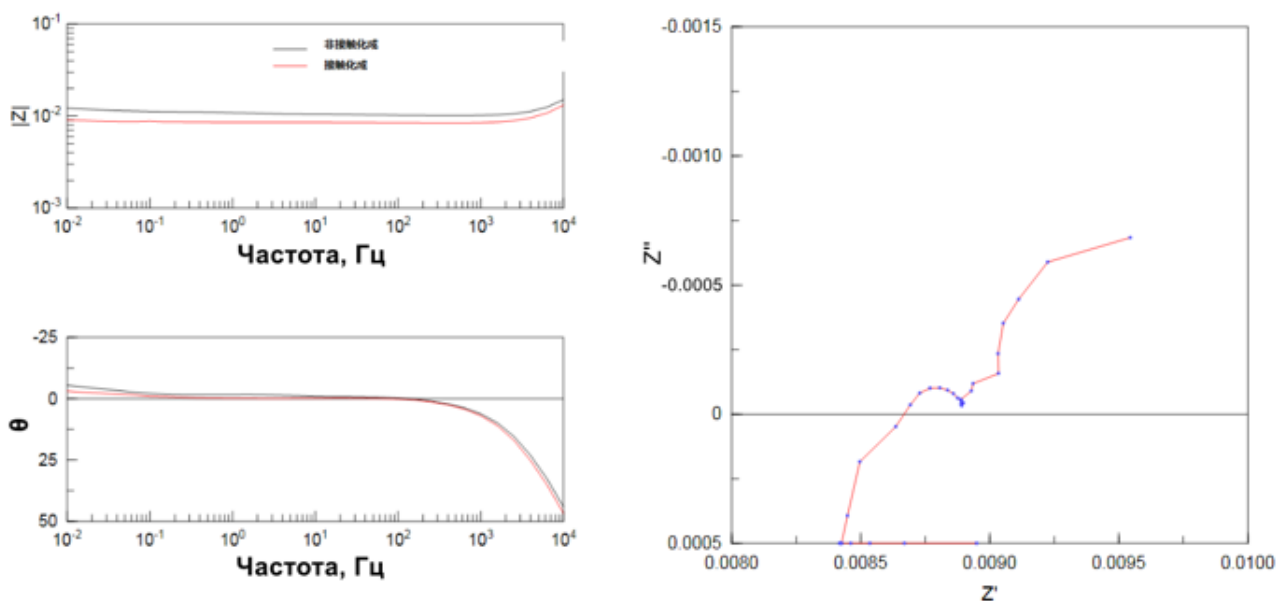


Рисунок 21 – Данные анализа импеданса переменного тока: красным цветом показано контактное сопротивление переменного тока, серым - бесконтактное сопротивление переменного тока

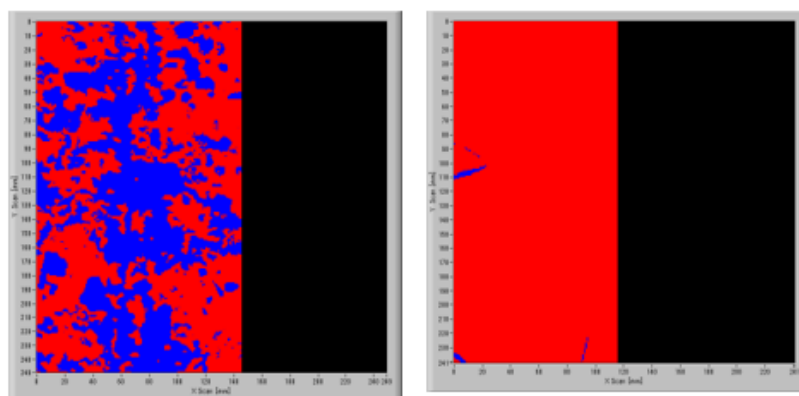


Рисунок 22 – Сравнение диффузии методом инфракрасного сканирования: поверхность после контактного нагрева при 40 °С (слева), поверхность после бесконтактного нагрева при 40 °С (справа)

Проведено сравнение теплового распределения после термического воздействия на батарею. Обнаружено, что при контактном и бесконтактном нагреве общее температурное поле батареи распределено неравномерно. При этом средняя общая температура тестируемого образца при контактном нагреве была ниже, чем при бесконтактном нагреве (рисунок 23). Показано, что поляризационный импеданс тестовых образцов неравномерен, что может привести к разрушению полимерной мембраны и увеличению вероятности термической деформации батареи.

Судя по приведенному выше сопротивлению переменного тока и ёмкости батареи, большой разницы в характеристиках батарей нет (из-за короткого периода времени поляризации). Из результатов ультразвукового сканирования следует, что степень диффузии и распределения электролита сильно отличается из-за разных условий нагрева.

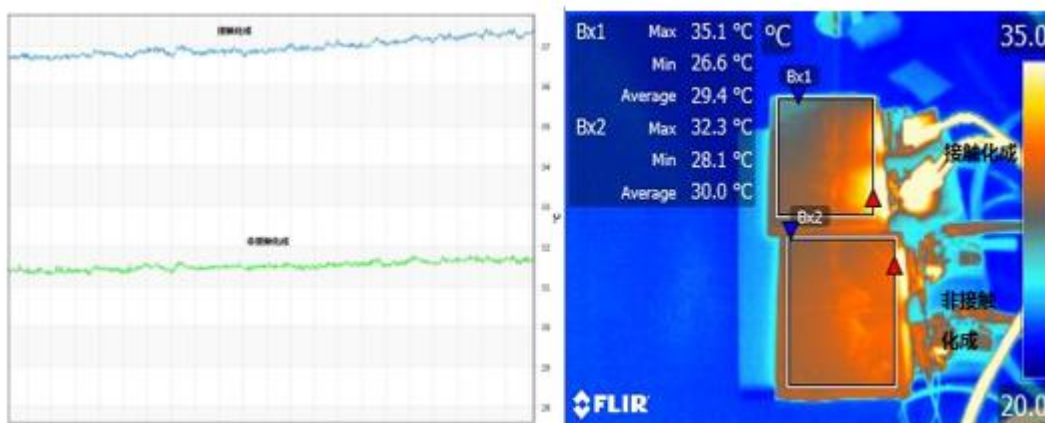


Рисунок 23 – Сравнение данных инфракрасного сканирования диффузии электролита в аккумуляторе

Благодаря проведенным испытаниям электролита, можно отметить хорошую совместимость материалов анода и катода с диффузионными свойствами электролита. Повышение температуры соответствует существующим требованиям и происходит относительно равномерно и стабильно, а сопротивление химической поляризации остается на низком уровне. При использовании электролита высокого напряжения (5В) на основе смеси солей $\text{LiPF}_6 + \text{LiBF}_2\text{SO}_4$ с катодными материалами LF(M)S и графитированными углеродными анодными материалами (графит, мезоуглеродные микросферы (МСМВ)) получены стабильные зарядо-разрядные профили, при этом удельная ёмкость собранных таким образом аккумуляторов составляла 220-200 мА·ч/г.

Выявлено, что ёмкость батареи, собранной из материала LF(M)S, уменьшается по мере увеличения количества циклов. Это указывает на то, что высоковольтная электролитная система на основе LiBF_2SO_4 с напряжением 5 В образует слой пассивации на границе раздела с полианионным материалом катода LF(M)S, и импеданс при этом увеличивается. Уменьшение количества ионов Li^+ приводит к понижению ёмкости аккумулятора. Разработанная электролитная система высокого напряжения на основе $\text{LiPF}_6 + \text{LiBF}_2\text{SO}_4$ подходит и для использования с катодными материалами с высоким содержанием никеля (например, NCM811).

В шестой главе представлены материалы, оборудование и технологические особенности получения сетчатого коллектора, покрытого с внешней стороны слоем углерода (рисунок 24). Приведены результаты экспериментальных данных, подтверждающих преимущественные характеристики сетчатых коллекторов относительно традиционных. Показано, что покрытие углеродом увеличивает шероховатость поверхности электрода, образует двойной ёмкостной слой на границе раздела между электролитом и проводящим полимерным покрытием, улучшает адсорбцию ионов и повышает плотность тока. Помимо этого, углеродное покрытие эффективно решает проблему отслаивания активного материала, возникающую в процессе функционирования ЛИА, тем самым обеспечивая более длительный срок службы аккумуляторов. После 36 часов электрохимического тестирования активное вещество с поверхности непокрытой пластины легче отслаивается. Показано, что с

увеличением времени межфазное сопротивление пластины без покрытия значительно больше, чем у пластины с клеевым покрытием (Cu/Al-фольга/C). Характеристики частотной развертки показывают, что распределение удельного тока пластины, с клеевым покрытием относительно концентрированное, при этом ток переноса электронов сконцентрирован, а способность к адсорбции ионов выше, чем у пластины без клеевого покрытия (Cu/Al-фольга/C). Показано, что импеданс поверхности с полимерным покрытием меньше, чем у аналогичного образца без покрытия. Установлено, что производительность батареи повышается в процессе циклирования.

Рисунок 24 – Сетчатый коллектор с углеродным покрытием

Седьмая глава посвящена описанию технологии получения квазитвердого литий-ионного полимерного аккумулятора, а также технологии изготовления пористой ячейки. Показан процесс изготовления пористого электрода путем сочетания пористой диафрагмы и технологии разделения фаз, которая увеличивает число каналов ионного обмена, улучшает скорость обмена, снижает выделение тепла при ионном обмене, подходит для разряда большим напряжением, уменьшает поляризацию, эффективно продлевает срок службы, что, в конечном счете, повышает безопасность литий-ионных батарей.

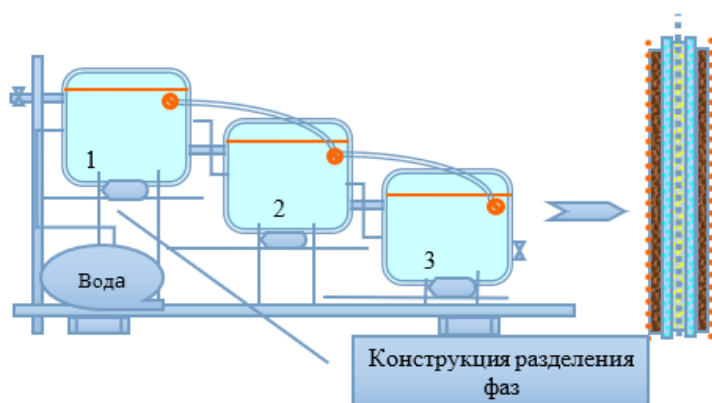


Рисунок 25 – Технологическое оборудование для разделения фаз

реакции, и ускорить комплексное осаждение растворенных веществ. Благодаря аналогичному каркасному материалу, из которого изготовлены положительный, отрицательный и диафрагменный элементы, образуется интегрированная пористая трехмерная сеть с высокой намоткой и высокой кривизной. Это улучшает скорость поглощения жидкости и скорость

удержания жидкости в устройстве. Полуэлектролитная мембрана и электрод увеличивают канал ионного обмена и скорость обмена, а также значительно увеличивают объем ионного обмена, снижают химический и электрохимический импеданс и значительно увеличивают производительность батареи.

Органические и неорганические композиционные материалы используют для изготовления интегрированной пленки материала, которая термически компаундируется и укладывается с положительными и отрицательными электродами, образуя аккумуляторный блок (0,8 мм) с (+ | - | +) с сеткой 2Al снаружи или (- | + | -) с сеткой 2Cu снаружи (рисунок 27).



Рисунок 26 – Оборудование для проведения синтеза в растворенной фазе

Фазовое разделение используется для подготовки пористых электродов, образуя трехмерную пористую структуру с высокой намоткой, высокой кривизной, скоростью поглощения жидкости и высокой скоростью удержания жидкости. После добавления электролита в электроде нет свободного электролита. Положительные и отрицательные электроды, а также сепараторы образуют единый трехмерный пористый каркас. Электродный блок образован полуэлектролитным сепаратором. Вся поверхность электрода находится в сухом состоянии, и ионный обмен осуществляется «лицом к лицу»:

от положительного электрода к отрицательному электроду, что значительно сокращает время обмена ионов лития, увеличивает скорость обмена и объем обмена, а также уменьшает выделение химического тепла при ионном обмене при трении. Используются характеристики полимера с высокой температурой и низкой степенью полимеризации в качестве каркасного материала с добавлением неорганических наполнителей. Эти наполнители повышают устойчивость мембраны и электрода к высоким и низким температурам, а изменение температурной ползучести невелико, что значительно повышает безопасность батареи.

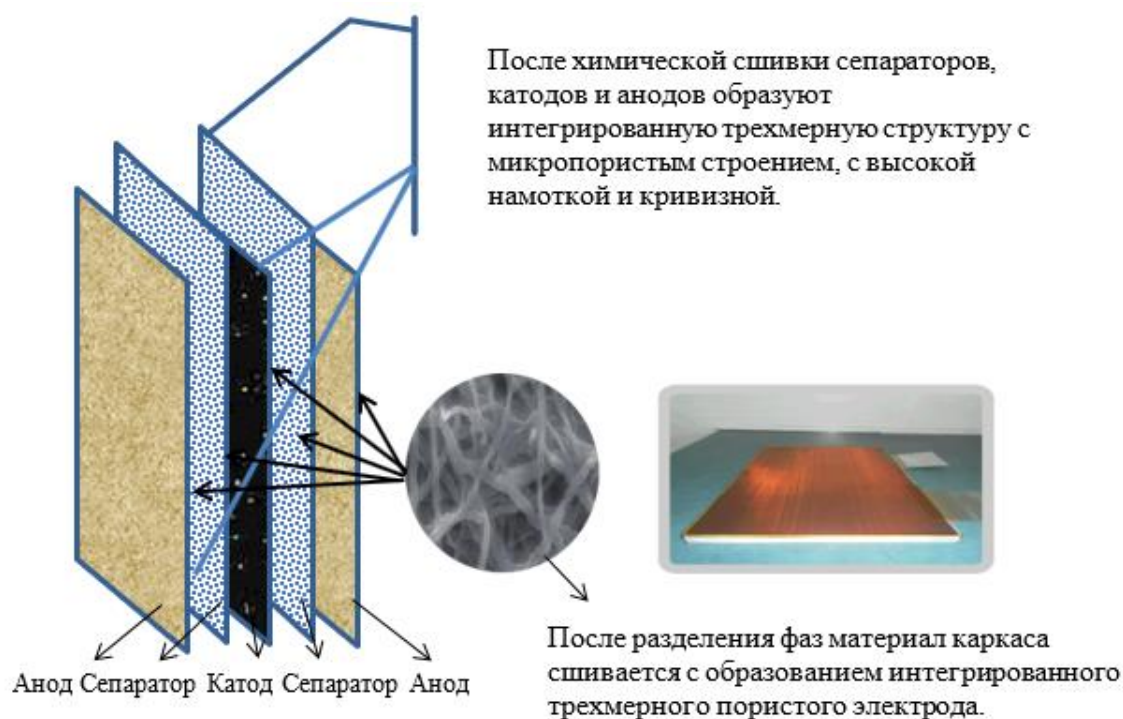


Рисунок 27 – Разделение фаз, приготовление пористых электродов, химическое сшивание для формирования каркасной сетевой структуры

Технология получения квазитвердого литий-ионного полимерного аккумулятора основана на использовании градиента концентрации растворителя в метаноле от высокого к низкому значению. В электродном блоке батареи одновременно происходит реакция алкоголиза, которая протекает в обратном направлении — от низкой концентрации к высокой. При этом эффективность формирования пор повышается в направлении, противоположном градиенту растворителя. Для контроля технологического процесса применяют вакуум, регулируют частоту, поддерживают постоянную температуру, а также контролируют время и степень высвобождения, что позволяет управлять ёмкостью пор, скоростью их образования и размером пор в единичном электроде. Это необходимо, чтобы исключить излишнее обогащение материала газом, которое может привести к образованию избыточного количества пор, нарушению однородности структуры и ухудшению механических и электрических характеристик материал-компонентов ЛИА. Благодаря положительной, отрицательной мембране и тому же каркасному материалу создается интегрированная трехмерная сеть. Эта сеть образуется химическим сшиванием, материал при этом имеет высокую степень

намотки и высокую степень кривизны. Наличие пор увеличивает скорость поглощения жидкости и скорость удержания жидкости мембраной электролита и электродом, формирует канал ионного обмена, улучшает скорость обмена и объем обмена, значительно улучшает эффективность, а также снижает химическое сопротивление.

Ключевые особенности технологии квазитвёрдых полимерных ЛИА в основном отражены в следующем (рисунок 28):

- разработка органо-неорганических полуэлектrolитных мембран изменила структуру электролита и повысила безопасность;
- встроенная конструкция сепаратора и слоистая структура батареи улучшили физическую поляризацию и увеличили срок службы;
- технология изготовления пористых электродов с разделением фаз позволила увеличить количество каналов ионного обмена и ёмкость.



Рисунок 28 – Процесс приготовления пористого электрода

Пористый электрод изготовлен путем сочетания пористой диафрагмы и технологии разделения фаз, которая увеличивает число каналов ионного обмена, улучшает скорость обмена, снижает выделение тепла при ионном обмене, подходит для разряда большим напряжением, уменьшает поляризацию концентрации, эффективно продлевает срок службы и повышает безопасность батареи.

Подводя итоги работы, отмечу, что для решения общих проблем ЛИА, обозначенных во введении, в ходе выполнения диссертационной работы разработаны следующие технологические инновации и конструкции:

1. Технология получения высокопористых электродов методом разделения фаз;
2. Технология получения органо-неорганического полуэлектrolитного сепаратора;
3. Технология получения сетчатого коллектора, покрытого с внешней стороны слоем углерода.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения наноструктурированного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ по технологии двухэтапной термообработки аморфного сплава $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$. Определена температура модифицирования катодного материала на основе $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ (размер частиц из аморфного сплава равен $D_{50} = 10$ нм). Установлено, что в качестве ингибитора кристаллизации выступает V_2O_5 , который способствует получению нанокристаллической структуры соединения $\text{Li}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ с дефектами в кристаллической решетке, что способствует улучшению проводимости ионов лития.

2. Разработана технология получения композиционного катодного материала состава $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{MnV}_{0.5}\text{SiO}_4+\text{C}$ путем нанесения углеродного покрытия и плазменного легирования Mn и V в сочетании с механохимией для улучшения ионной проводимости. Установлено, что жидкофазное измельчение значительно повышает эффективность заряда материала до ~ 300 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, а разряда до ~ 200 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$.

3. Методом магнитермического восстановления SiO_2 в условиях механоактивации получен нанодispersный порошок кремния с размером частиц от 0,009-0,1 мкм и высокими текстурными характеристиками. Показано, что полученная структура является преимущественно кристаллической. Результаты проведенных работ и испытаний позволяют получать качественный нанодispersный кремний, с размером частиц, необходимым для получения энергоемких композиционных анодных материалов.

4. Установлено, что для достижения высокой удельной емкости (600-800 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$), улучшенной стабильности циклирования, хорошей плотности упаковки и длительной работы в цикле наноструктурных анодных материалов Si/C+G , необходима модуляция полых ядро-оболочечных структур Si-C, в которых наночастицы кремния, окруженные пустотами, интегрируются в аморфные углеродные микросферы, формируя нанопористые Si/C микросферы. Кулоновская эффективность разработанного кремний-углеродного анодного материала составляет более 96%, удельная мощность превышает 5000 Вт/кг, а плотность прессования Si-C-G находится в диапазоне $1,0 \div 1,5$ г/см³.

5. Разработана технология получения композиционного анодного материала. В частности, для получения необходимых компонентов при разработке и производстве композиционного анодного наноматериала, сфероидальные наночастицы Si сначала подвергаются распылительной сушке, затем CVD-обработке с последующей карбонизацией при высокой температуре путем вторичного нанесения покрытия из аморфного углерода.

6. Разработана технология получения материала сепаратора. Показано, что соотношение исходных материалов, полимерной матрицы и пластификатора, определяет пористость и прочность конечной полимерной пленки. Чем выше содержание пластификатора, тем больше пористость пленки, но тем меньше ее прочность. Для сепараторов обычно требуется, чтобы пористость превышала 40%, а прочность превышала 100 кг·см⁻². Чтобы конечный продукт одновременно удовлетворял этим двум показателям — пористости и прочности — необходимо выбрать подходящее соотношение полимер/пластификатор.

7. Разработанный в ходе работы сепаратор — это органо-неорганическая композитная мембрана, изготовленная по специальной технологии. Полученный таким образом сепаратор имел трехмерную пористую структуру с сетевидной основой. Материал отличался высокими показателями пористости с размером пор ~ 2 мкм, скорости поглощения и степени удержания жидкости, имел однородный размер пор и хорошую ударную вязкость. Таким образом улучшалась скорость ионного обмена, ионная проводимость, уменьшалось химическое сопротивление трению. Удельная поверхность сепаратора составила $97 \text{ м}^2/\text{г}$, а степень поглощения жидкости — более 150 %. Результаты испытаний EIS и испытаний на скорость разряда батареи показали, что литий-ионные батареи, изготовленные с использованием этой мембраны, имели меньший импеданс.

8. Разработан способ получения материала коллектора из Cu/Al-фольга/C. Показано, что покрытие углеродом увеличивает шероховатость поверхности электрода, образует двойной ёмкостной слой на границе раздела между электролитом и проводящим полимерным покрытием, улучшает адсорбцию ионов и улучшает плотность тока.

9. Разработана технология получения квазитвердого литий-ионного полимерного аккумулятора. В основе данной технологии используется градиент концентрации растворителя в метаноле от высокого к низкому, в электродном блоке батареи проходит реакция алкоголиза от низкого к высокому, эффективность образования пор повышается в обратном направлении. При этом используют вакуум, контролируют частоту, постоянство температуры, время и степень высвобождения для контроля ёмкости пор, скорости образования пор и размера пор единичного электрода. Благодаря положительной, отрицательной мембране и тому же каркасному материалу создается интегрированная трехмерная сеть. Наличие пор способствует повышению скорости поглощения и удержания жидкости мембраной электролита и электродом, формируя эффективные каналы для ионного обмена. Это улучшает как скорость, так и объем ионного обмена, значительно повышая общую эффективность литий-ионной системы и снижая химическое сопротивление. Использование новых аккумуляторных материалов: LF(M)S/Si-C/5B-электролитов/органо-неорганического полуэлектролитного сепаратора — значительно повысило удельную энергоемкость батареи до $300\text{--}350 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$.

10. В настоящее время разработана новая система LF(M)S/LiBFS+LiPF₆/Si-C(G). Эта система используется для получения квазитвёрдых полимерных батарей с мощностью $0,3 \text{ ГВт}\cdot\text{ч}$.

Основные положения диссертационного исследования опубликованы в работах:

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

2. Попович А.А., Ван Ц. Механохимическая технология получения порошковых композиционных материалов на основе титаномагнетита для создания

катодных материалов литий-ионных (полимерных) аккумуляторов // Перспективные Материалы. – 2011. – № S13. – С. 913-917.

3. Popovich A.A., Onishchenko D.V., Wang Q. Technology of nanopowders for high-resistant compositions for creation of anodic and cathodic materials for lithium-ion (polymer) batteries // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – № 2 (66). – С. 88-97.

4. Попович А.А., Ван Ц. Исследования структуры и свойств анодных материалов литий-ионных полимерных аккумуляторов, полученных из растительного сырья // Научно-Технические Ведомости Санкт-Петербургского Государственного Политехнического Университета. – 2012. – № 1-2 (147). – С. 245-249.

5. Попович А.А., Ван Ц. Исследование процесса получения катодного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ путем кристаллизации из аморфного состояния // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2013. – Т. 171. – С. 102-108.

6. Попович А.А., Ван Ц. Исследование технологии получения катодного материала на базе системы Li-Fe-Si-O // Вопросы материаловедения. – 2013. – № 2(74). – С. 59-63.

7. Wang Q.S., Popovich A.A., Bao Y.-Y.a, 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. – Т. 45, № 13. – С. 13098-13101+13107.

8. Попович А.А., Новиков П.А., Силин А.О., Разумов Н.Г., Ван Ц. 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.

9. Wang Q., Zheng L., Popovich A.A. Study on structure and electrochemical property of PVDF based separator for lithium battery // Chinese Journal of Power Sources. – 2015. – Т. 39, № 4. – С. 694-695+742.

10. Novikov P.A., Wang Q., Popovic A.A. Synthesis of $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4/\text{C}$ as cathode material for lithium-ion batteries using amorphous Li_2SiO_3 // Advanced Materials Research. – 2015. – Т. 1120-1121. – С. 132-136.

11. Попович А.А., Новиков П.А., Силин А.О., Разумов Н.Г., Максимов М.Ю., Ван Ц. Применение полиметилметакрилата в катодных материалах литий-ионных аккумуляторов // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 10. – С. 1449-1453.

12. Wang Q., Popovich A.A., Zhdanov V.V. Synthesis of Li-ion battery cathode materials based on lithiated transition metal oxides by spray method // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Т. 91, № 1. – С. 53-57.

13. Koshtyal Y., Maximov M., Nazarov D., Rummyantsev A., Wang Q. Technological and economic perspectives for development and manufacturing of cathode materials for lithium-ion batteries for transport industry // SHS Web of Conferences. – 2018. – Т. 44. – С. 00048.

14. Popovich A.A., Wang Q., Novikov P.A., Ozerskoi N.E. Plasmachemical synthesis of nanodispersed silicon powder and its use as anode in lithium-ion battery // 2018 3rd International Conference on Materials Science, Machinery and Energy Engineering (MSMEE

2018), Taiyuan, China, 29-30 июня 2018 года. – Taiyuan: Clausius Scientific Press, 2018. – С. 347-353.

15. Novikov P.A., Kim A.E., Pushnitsa K.A., Wang Q., Maksimov M.Yu., Popovich A.A. Study of structural changes in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries by X-ray diffraction analysis in the in situ mode // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Т. 92, № 7. – С. 1013-1019.

16. Pushnitsa K.A., Kim A., Popovich A.A., Wang Q., Novikov P.A. Structural Transformation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material During Cycling with Overcharge Investigated by in situ X-ray Diffraction // Journal of Electronic Materials. – 2019. – Vol. 48. – pp. 6694-6699.

17. Novikov P.A., Kim A., Ozerskoi N.E., Wang Q., Popovich A.A. Plasma chemical synthesis of aluminum nitride nanopowder // Key Engineering Materials. – 2019. – Т. 822. – С. 628-633.

18. Aleksandrov D., Popovich A.A., Wang Q., Novikov P.A. Air stability of tetragonal solid-state electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 30, Part 3. – С. 583-586.

19. Aleksandrov D., Popovich A.A., Wang Q., Novikov P.A. Synthesis of tetragonal solid-state electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 30, Part 3. – С. 587-591.

20. Pushnitsa K.A., Novikov P.A., Popovich A.A., Wang Q. Synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite cathode material for Li-ion batteries and influence of dispersion effect on electrochemical characteristics // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 30, Part 3. – С. 773-777.

21. Medvedev O.S., Wang Q., Popovich A.A., Novikov P.A. Comparison of conductive additives for high-power applications of Li-ion batteries // Ionics. – 2020. – Т. 26, № 9. – С. 4277-4286.

22. Maltsev E., Wang Q. Influence of an ambient medium of tetragonal solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ on the structural stability on high operating voltages of Ni-rich cathode material for lithium-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2021. – Vol. 389. – p. 138775.

23. Popovich A., Novikov P., Wang Q., Pushnitsa K., Aleksandrov D. Synthesis Method and Thermodynamic Characteristics of Anode Material Li_3FeN_2 for Application in Lithium-Ion Batteries // Materials. – 2021. – Vol. 14. – p. 7562.

24. Aleksandrov D., Novikov P., Popovich A., Wang Q. Superionic Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Synthesis and Thermodynamics for Application in All-Solid-State Lithium-Ion Batteries // Materials. – 2022. – Vol. 15. – P. 281.

25. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Yang Z., Yu Y. Studies on synthesis and electrochemical properties of lithium ferrous silicate cathode materials // Advances in Materials. – 2022. – Т. 11, № 1. – С. 20-29.

26. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Yang Z., Yu Y. Influence of atomic deposition surface modification technology on the cycle efficiency and capacity of lithium ferrous silicate cathodes for lithium-ion batteries // American Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2022. – Т. 7, № 1. – С. 1-7.

27. Yu D., Luo W., Gu H., Li K., Liang J., Chen H., Wang Q., Chen D., Huang Y., Novikov P., Popovich A.A., Qin, L. Subnano-sized tellurium@nitrogen/phosphorus co-doped carbon nanofibers as anode for potassium-based dual-ion batteries // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 454. Part 1. – p. 139908.

Основные патенты:

1. Wang Q. High polymer electrolytic high temp battery separation film. Патент на изобретение CN200972879Y, 07.11.2007. Заявка CNU2006201048795U от 20.06.2006.

2. Попович А.А., Ван Ц.Ш., Разумов Н.Г. Способ получения нанокристаллических композиционных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$. Патент на изобретение RU 2522939 C1, 20.07.2014. Заявка № 2013106960/07 от 15.02.2013.

3. Рудской А.И., Попович А.А., Ван Ц.Ш., Разумов Н.Г. Способ получения нанокристаллических композиционных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{SiO}_4/\text{C}$. Патент на изобретение RU 2522918 C2, 20.07.2014. Заявка № 2012148473/07 от 14.11.2012.

4. Wang Q. Porous polymer lithium ion power battery and manufacturing method. Патент на изобретение CN103928687A, 16.07.2014. Заявка CN201410191997.3A от 08.05.2014.

5. Wang Q. Composite separator for batteries and preparation method thereof. Патент на изобретение CN104037376A, 10.09.2014. Заявка CN201410192450.5A от 08.05.2014.

6. Wang Q., Yang Z. Three-dimensional porous polymer lithium-ion battery cell unit as well as preparation method thereof and battery. Патент на изобретение CN103996859A, 20.08.2014. Заявка CN201410269245.4A от 17.06.2014.

7. Wang Q., Zhang J. Li-ion batteries piles. Патент на изобретение CN 205790220U, 07.12.2016. Заявка CN201620705120.6U от 06.07.2016.

8. Wang Q. A kind of low-temperature electrolyte for ternary power lithium ion battery and preparation method. Патент на изобретение CN103219544B, 03.08.2016. Заявка CN201310123054.2A от 10.04.2013.

9. Wang Q. A kind of multi-hole state lithium ion battery phase-separating device. Патент на изобретение CN206334384U, 18.07.2017. Заявка CN201621234289.4U от 17.11.2016.

10. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Han G., Yang Z. Solid-phase synthesis preparation method of doped modified ferrous silicate lithium-carbon composite material. Патент на изобретение CN113937275A, 14.01.2022. Заявка CN202111207572.3A от 18.10.2021.

11. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Han G., Yang Z. Method for preparing carbon composite lithium ferrous silicate by ilmenite based on sol-gel method. Патент на изобретение CN113830774A, 24.12.2021. Заявка CN202111207550.7A от 18.10.2021.

12. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Han G., Yang Z., Ma J. Method for rapidly preparing polyanionic material carbon composite lithium ferrous silicate. Патент на изобретение CN113937270A, 14.01.2022. Заявка CN202111197151.7A от 14.10.2021.

13. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Han G., Yang Z., Ma J. Preparation method of nano polyanionic material carbon composite lithium iron silicate. Патент CN113948698A, 18.01.2022. Заявка CN202111196550.1A от 14.10.2021.
14. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Han G., Yang Z., Ma J. Heating furnace for producing lithium battery anode material. Патент CN215893196U, 22.02.2022. Заявка CN202122537098.2U от 21.10.2021.
15. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Han G., Yang Z., Ma J. Grinding device for processing lithium battery anode material powder. Патент CN216879588U, 05.07.2022. Заявка CN202122536849.9U от 21.10.2021.
16. Wang Q., Novikov P., Popovich A., Han G., Yang Z. New construction electric automobile fills and trades power station. Патент на изобретение CN113715681A, 23.06.2023. Заявка CN202111083379.3A от 16.09.2021.
17. Han G., Yang Z., Ma J., Popovich A., Novikov P., Maltsev E. Three-lithium salt-quaternary solvent system performance complementary type 5V lithium ion battery electrolyte. Патент на изобретение CN112086685A, 08.03.2024. Заявка CN202011151576.XA от 26.10.2020.