

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

Хасенова Карина Саматовна

Исследование анодного материала на основе SiO₂ в литий - ионных батареях

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых
материалов

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой ИФ Д-р
философии (PhD)

 Р.Е. Бейсенов

«25» мая 2021г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Исследование анодного материала на основе SiO₂ в литий-ионных
батареях»

по специальности 5В071000 – Материаловедение и технология новых
материалов

Выполнили

Хасенова К.С.

Рецензент:
Заведующий лабораторией (PhD),
РГП «Институт проблем горения»



Султанов Ф.Р.

«27» мая 2021г.

Научный руководитель:
Магистр технических
наук, тьютор



Асқарұлы Қыдыр

«25» мая 2021г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

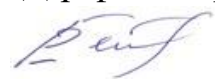
Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

5B071000 – Материаловедение и технология новых материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой ИФ
Д-р философии (PhD)

 Р.Е. Бейсенов
«25» мая 2021г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающимся: Хасеновой Карине Саматовне

Тема: Исследование анодного материала на основе SiO₂ в литий-ионных батареях.

Утверждена приказами ректора университета 2131-б от 24.11.2020 г.

Срок сдачи законченной работы «25» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломному проекту: Работа посвящена исследованию анодного материала на основе SiO₂ и ознакомлению с конструкцией литий-ионной батареи;

Краткое содержание дипломного проекта:

а) общие сведения о литий - ионной батарее;

б) основные компоненты литий-ионных ячеек;

в) экспериментальная часть и полученные в ходе исследования показатели.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей) _____

Рекомендуемая основная литература:

1 Aktas S, Fray DJ, Burheim O, Fenstad J, Acma E (2006) Recovery of metallic values from spent lithium ion secondary batteries. Miner Process Ext Metal 115(2). – C. 95–100.

2 Harks PPRML, Mulder FM, Notten PHL (2015) In situ methods for Li-ion battery research:a review of recent developments. J Power Sources 288:92–105. [Электронный ресурс]. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.084>.

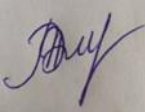
3 So Yeun Kim, Chang Hyo Kim, Cheol-Min Yang, Binder-free silicon anodes wrapped in multiple graphene shells for high-performance lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 10.1016/j.jpowsour.2020.229350, 486, (229350), (2021).

ГРАФИК
подготовки дипломного проекта

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор	01.01.21 – 01.02.21	
Экспериментальная часть	01.02.21 – 20.02.21	
Результаты исследования и их обсуждение	20.02.21 – 19.03.21	

Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченный дипломный проект с указанием относящихся к ним разделов проекта

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Телешева А.Б. (PhD), доктор	24.05.2021г.	

Научный руководитель 

Задание приняли к исполнению обучающийся 

Дата

«25» мая 2021г.

АҢДАТПА

Дипломдық жоба кіріспеден және үш тараудан, 45 бет, 30 сурет, 25 пайдаланылған әдебиет көздерінен тұрады.

“Литий-ионды батареяларды ойлап табу тарихы” атты бірінші тарауда литий-ионды аккумулятордың даму тұжырымдамасы, жұмыс принципі, түрлері, техникалық сипаттамалары, сондай-ақ батареяның артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген.

“Литий-ионды аккумуляторлардың негізгі компоненттері” атты екінші тарауда зерттелетін әрбір батарея компонентінің сипаттамасы беріледі, қолданудың тиімділігі мен әдістері бағаланады.

Үшінші тарауда эксперименттік бөлім және зерттеу барысында алынған көрсеткіштер қарастырылады.

Қорытындыда жасалған жұмыстың зерттеу нәтижелері, сондай-ақ теориялық және практикалық сипаттағы қорытындылар қысқаша баяндалған.

АННОТАЦИЯ

Дипломный проект состоит из 45 страниц, 30 рисунков, 25 использованных источников литературы. Работа состоит из введения и трёх глав.

В первой главе “История изобретения литий-ионных батарей” раскрывается концепция развития литий-ионной батареи, принцип работы, виды, технические характеристики, а также преимущества и недостатки батареи.

Во второй главе “Основные компоненты литий-ионных аккумуляторов” дается описание каждой исследуемой компоненты батареи, оценивается эффективность и методы применения.

В третьей главе рассматривается экспериментальная часть и полученные в ходе исследования показатели.

В заключении кратко изложены результаты исследования итоговой квалификационной работы, а также выводы и предложения теоретического характера.

ABSTRACT

Diploma project consists of 45 pages, 30 figures, 25 references. The work consists of an introduction and three chapters.

The first chapter “History of the invention of lithium-ion batteries” describes the concept of lithium-ion battery development, the principle of operation, types, technical characteristics, as well as the advantages and disadvantages of the battery.

The second chapter “The main components of lithium-ion batteries” gives a description of each battery component under study, evaluates the efficiency and methods of application.

The third chapter discusses the experimental part and the indicators obtained during the study.

The conclusion summarizes the results of the study of the final qualification work, as well as conclusions and suggestions of theoretical and practical character.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	10
1 История изобретения литий-ионных батарей	11
1.1 Рабочий принцип ЛИБ	13
1.2 Типы ЛИБ	17
1.3 Технические характеристики	19
1.4 Удельная емкость	21
1.5 Цикличность	22
1.6 Преимущества и недостатки	22
1.7 Применение ЛИБ	24
2 Основные компоненты литий-ионных батарей	27
2.1 Анодные материалы	27
2.1.1 Анод на основе SiO ₂	27
2.1.2 Полимерные связующие материалы на Si электроде	28
2.1.3 Si – электрод с углеродным покрытием	28
2.1.4 Металлический Li	30
2.1.5 Анод на основе Sn и SnO ₂	30
2.1.6 Другие анодные оксиды металлов	31
2.1.7 Анод на основе графена	31
2.2 Катодные материалы	31
2.3 Электролит	34
2.4 Сепаратор	38
3 Экспериментальная часть	43
3.1 Материалы и реактивы	43
3.2 Приборы и оборудование	43
3.3 Подготовка растворов и материалов	43
3.4 Методика изготовления электродов	45
3.5 Используемое оборудование	47
3.5.1 Сушильный шкаф	47
3.5.2 Перчаточный бокс	47
3.5.3 Электрохимические ячейки	47
3.5.4 Потенциостат - гальваностат	48
3.6 Методы контроля и испытания	49
3.7 Результаты исследования	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	52
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	54

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Дипломная работа посвящена исследованию анодного материала SiO₂ (диоксида кремния) литий-ионного аккумулятора, анализируя текущий прогресс и значимые аспекты для изучения будущего направления в области технологий хранения энергии.

Актуальность темы исследования. Крупное хранение энергии имеет важнейшее значение для решения сегодняшних энергетических проблем. Как предполагается, перезаряжаемые аккумуляторы будут играть главную роль в обеспечении максимальной энергоэффективности и устранении проблем перебоев в работе возобновляемых источников энергии. Перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы являются важнейшей частью нашей повседневной жизни, заряжая энергией смартфоны, планшеты, ноутбуки, будильники и многие другие устройства. Наиболее важным является то, что литий-ионные батареи являются ключевой технологией для ограничения выбросов углекислого газа и замедления темпов изменения климата. Они являются инновационными – высокопроизводительными аккумуляторами, которые более экономичны, служат дольше, быстрее заряжаются, безопаснее и более экологичны. По прогнозам, производство литий-ионных батарей в предстоящем десятилетии будет расти в геометрической прогрессии благодаря их крупномасштабной интеграции в общественном транспорте, автономных транспортных средствах, беспилотных летательных аппаратах, военных и медицинских секторах. Емкость, скорость работы и стабильность цикла литий-ионных батарей (LIB) зависят непосредственно от материалов электродов. Что касается разработки усовершенствованного электрода, то улучшение анодных материалов является более актуальным, чем катодные материалы. Анод играет решающую роль в литий-ионной батарее, так как характеристики анода напрямую влияют на электрохимические характеристики батареи. Благодаря высокой теоретической ёмкостью (1965 mAh·g⁻¹), SiO₂ (диоксид кремния) рассматривается как один из наиболее интенсивно исследуемых анодных материалов для литий-ионных батарей[4].

Цель работы: “Исследование анодного материала на основе SiO₂ в литий-ионных батареях” входе которой я расскажу о важнейших компонентах в производстве литий-ионных аккумуляторов на основе экспериментального применения и анализа литературы. В своей работе я исследовала электрохимические характеристики SiO₂ и собрала полуэлементную батарею. Кроме того, освещаются результаты экспериментальных и модельных исследований.

1 История изобретения литий-ионных батарей

Литий является самым легким из всех металлов, обладает наибольшим электрохимическим потенциалом и обеспечивает наибольшее содержание энергии в металлах. Эти критерии способствуют теоретической емкости 3860 Ач/кг. Это значение является высоким по сравнению с цинком и свинцом, которые составляют 820 Ач/кг и 260 Ач/кг соответственно. Литий-ионные батареи становятся лучшим выбором для гибридных устройств топливных элементов-аккумуляторов среди других систем батарей, таких как никель-кадмиевые, никель-металл-гибридные и цинковые воздушные. Это объясняется высокой плотностью энергии и хорошей цикличностью литий-ионных батарей[7].

Хотелось бы рассказать об истории развития литий-ионных батарей. Литиевые аккумуляторные батареи были впервые предложены в начале 1960-х годов, и с тех пор батарея претерпела несколько трансформаций. Первоначально в качестве анода был выбран металлический литий, но он вызвал серьезные угрозы безопасности из-за того, что дендрит лития растет и пробивает мембрану сепаратора во время цикличности и, наконец, вызывает короткое замыкание. Только в начале 1970-х годов первые литий-ионные не перезаряжаемые батареи стали коммерчески доступными, это было предложено М.С.Уиттингемом в компании “Эксон”. Эти батареи были изготовлены с TiS_2 в качестве катода, а Li -металл в качестве анода, в то время как положительный катод работал хорошо, литий-металл анода, как было показано, имел неравномерный рост дендритов во время езды на велосипеде (рисунок 1)[2].

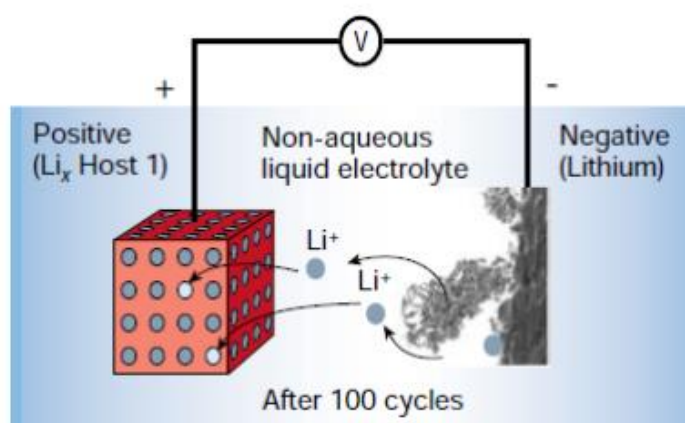


Рисунок 1 – Образование дендритов на литиевом аноде

Попытки разработки перезаряжаемых литиевых батарей последовали в 1980-х годах, и было обнаружено, что перезаряжаемые батареи, использующие литий-металлический анод, способны обеспечить как высокое напряжение, так и отличную емкость. Эти характеристики привели к

необычайно высокой плотности энергии, но не дали результата из-за опасений за безопасность из-за интенсивных химических реакций, которые происходили в результате температурных изменений. Поэтому исследования были перенесены на неметаллическую литиевую батарею с использованием литиевого иона, который был сравнительно безопасен по сравнению с литиевым металлом.

Следует также подчеркнуть по работе Герольда, о введения LiC_6 лития в графит с использованием не электрохимических процессов (1955г). А первая формулировка идеи батареи кресла-качалки, где между двумя электродами курсирует литий, была разработана Армандом в конце семидесятых годов и экспериментально было доказано с использованием в качестве электрода литированного диоксида вольфрама и дисульфида титана. Также значительным достижением в разработке литиевых батарей стало открытие интеркаляционных материалов, в которых литий использовался в качестве вводимого материала для перезаряжаемых батарей. В 1986 г. электрохимические свойства интеркаляции лития в графите показали Рашид Язами и Туцаина (рисунок 2)[8].

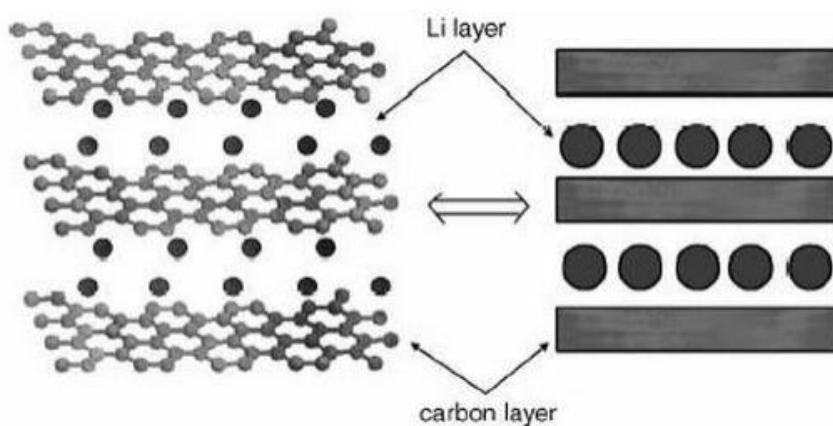


Рисунок 2 – Структура графита, интеркалированного с литием

Ячейка Язами показала высокое внутреннее сопротивление благодаря использованию полимерного электролита, но и была обречена на провал с некоторыми жидкими электролитами. В то время как работа Мидзушимы (1980) привела к положительным результатам литированного катодного электрода. Работа Язами позволила Йошино изобрести и сформулировать структуру литий-ионной батареи в том виде, в котором известна нам до сегодняшнего дня. Йошино решил некоторые главные технические проблемы, такие как снижение внутреннего сопротивления батареи и обеспечение эффективного использования жидких электролитов. После этого в 1991 году компания Sony выпустила первую коммерческую литиевую ионную батарею. За последние несколько лет было опубликовано большое количество выдающихся научных работ, в которых достигнут внушительный хороший

прогресс. Будущие исследования должны быть направлены на полную техническую характеристику элементов и стандартизацию методов тестирования батарей.

1.1 Рабочий принцип ЛИБ

Электрическая батарея – состоит из один или несколько электрохимических элементов, которые преобразуют химическую энергию в электрическую. Существует два основных типа батарей: первичная и вторичная. Первичные батареи не могут быть перезаряжены, потому что химическая реакция внутри батареи не может быть обращена вспять, и после использования он должен быть выброшен. Вторичные батареи можно перезаряжать и использовать многократно. Литий-ионная батарея обычно относится к вторичной батарее, в которой энергия хранится химически через окислительно-восстановительные реакции, которые используют литиевую интеркаляцию между положительным (катод) и отрицательным (анод) электродами, т.е. как батарея заряжается и разряжается ионы лития движутся туда-сюда между катодом и анодом, поэтому их также называют батареями “Rocking chair” (кресло-качалка).

Литий-ионная батарея состоит из четырех основных компонентов: анода, катода, сепаратора и электролита, для которых могут быть использованы различные материалы. Каждый отдельный компонент литий-ионной батареи необходим, так как он не может функционировать, когда один из компонентов отсутствует (рисунок 3)[11].

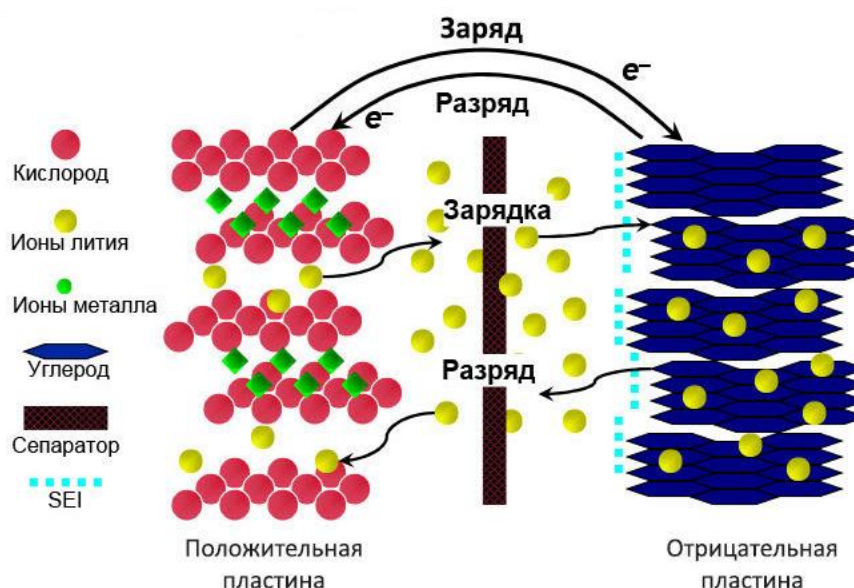


Рисунок 3 – Основные компоненты и принцип работы литий-ионной батареи.

В качестве источника ионов лития катод определяет емкость и среднее напряжение батареи. Что касается анода, он сохраняет и освобождает ионы лития, позволяя пропускать токи через внешнюю цепь. В качестве среды, способствующей движению ионов, используется электролит. Сепаратор предотвращает контакт между катодом и анодом.

Литий-ионная батарея вырабатывает электричество посредством химических реакций лития. Поэтому, конечно же, литий вставляется в батарею, а пространство для лития называется "катодом". Однако, поскольку литий нестабилен в форме элемента, комбинация лития и кислорода, для катода используется оксид лития. Материал, который вмешивается в реакцию электродов фактической батареи так же, как и оксид лития, называется "активным материалом". Другими словами, в катоде литий-ионной батареи в качестве активного материала используется оксид лития (рисунок 4)[3].

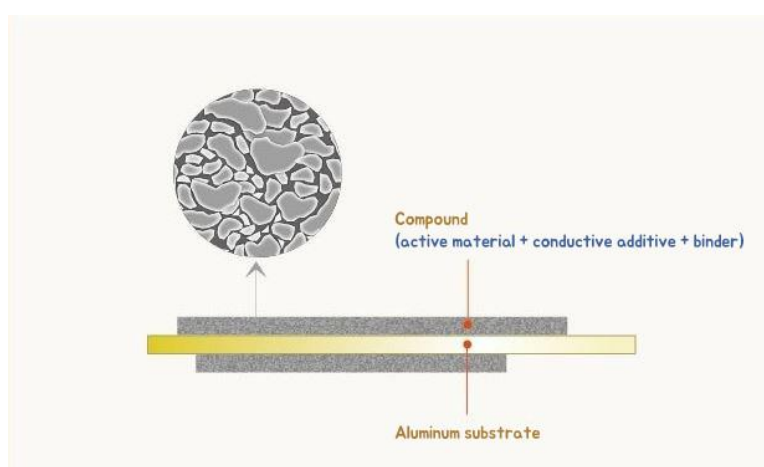


Рисунок 4 – Составляющие элементы катода.

Если присмотреться к катоду, то найдете тонкую алюминиевую фольгу, используемую для фиксации рамки катода, покрытой смесью, состоящей из активного материала, токопроводящей добавки и связующего вещества. Активный материал содержит ионы лития, для повышения проводимости добавляется проводящая добавка, а связующее действует как клей, помогающий активному материалу и проводящей добавке хорошо оседать на алюминиевой подложке. Как и катод, анодная подложка также покрыта активным материалом. Активный материал анода выполняет роль, позволяя электрическому току протекать через внешнюю цепь, при этом обеспечивая обратимое поглощение/выброс ионов лития, высвобождающихся из катода. Во время зарядки батареи ионы лития хранятся в аноде, а не в катоде. В этот момент, когда проводящий провод соединяет катод с анодом (состояние разряда), ионы лития естественным образом возвращаются обратно в катод через электролит, а отделенные от ионов лития электроны (e^-) движутся по проводу, вырабатывая электричество.

Катод играет важную роль в определении характеристик батареи, так как емкость и напряжение батареи определяются типом активного материала,

используемого для катода. Чем больше лития, тем больше его емкость; и чем больше разница потенциалов между катодом и анодом, тем выше напряжение. Разница потенциалов для анода в зависимости от его типа невелика, а для катода разница потенциалов в целом относительно велика. Таким образом, катод играет значительную роль в определении напряжения батареи.

Рабочий принцип литий-ионных батарей в целом основана на многократной передаче ионов лития между анодом и катодом. Анод, называемый отрицательным электродом, высвобождает ионы лития в электролит, что приводит к их передаче на катод, также называемый положительным электродом, который поглощает ионы в процессе разряда. Электроды не соприкасаются друг с другом, но электрически связаны электролитом, в то время как сепаратор предотвращает смешивание между ними, но позволяет ионам протекать. В процессе зарядки ионы лития переходят из катода в анод через электролит (рисунок 5)[1].

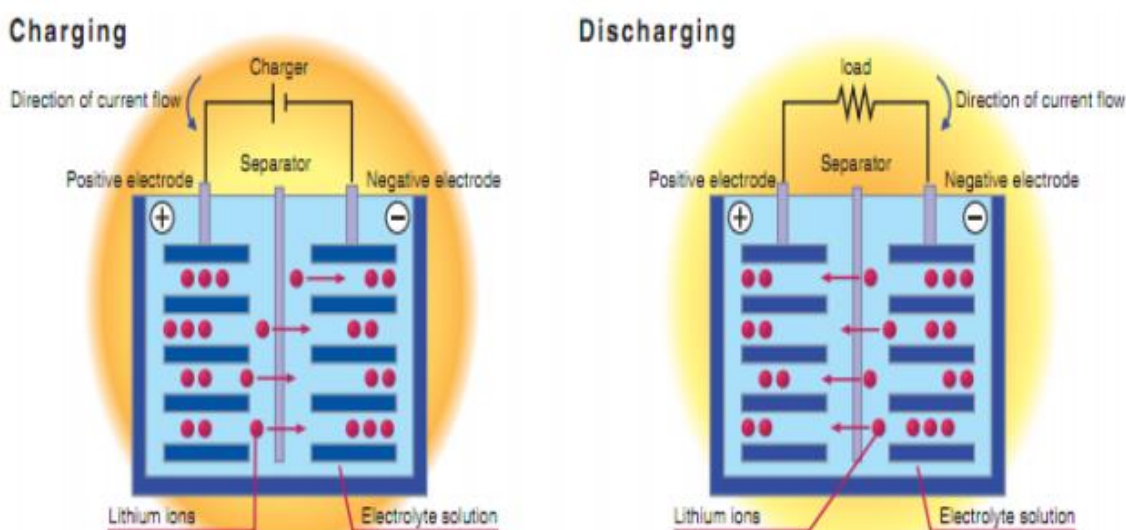


Рисунок 5 – Схема литий-ионного элемента во время зарядки и разрядки.

Являясь важнейшим компонентом перезаряжаемой батареи, анод существенно влияет на производительность всей батареи. В настоящее время большинство серийно выпускаемых анодов изготовлены из графита благодаря особой геометрической структуре. При вставке ионов лития в анодный материал относительно широкое межслойное пространство между двумя соседними слоями углерода обеспечивает места вставки, что позволяет избежать изменения структуры, формы и размера материала электродов в процессе зарядки – разрядки. Помимо этого, существуют и другие новые механизмы взаимодействия лития, такие как реакция перемещения в анодах сплава и окислительно-восстановительные реакции в анодах оксидов переходных металлов. Обратная переработка ионов лития считалась причиной отличных перезаряжаемых свойств литий-ионных батарей, но реальность

такова, что в процессе взаимодействия/де-взаимодействия неизбежно происходят различные потери. Одна огромная потеря происходит от слоя SEI (интерфейс твердого электролита), который образуется в первом процессе зарядки-разрядки между материалом электрода и электролита, но также помогает гарантировать свободу движения лития, предотвращая интеркаляцию в электрод. Поскольку в процессе формирования некоторые слои лития и SEI неизбежно приносят батареям необратимую ёмкость, поэтому стоит принять меры для контроля потери обратимой ёмкости литий-ионных батарей[10].

Разложение электролита и физические или химические изменения активных материалов электродов могут снизить значение кулоновской эффективности. Ёмкость LIB варьируется для различных токов, высокая ёмкость, как правило, получается при низком токе, и, следовательно, ёмкость разряда при высоких токах, которая называется ёмкостью скорости, становится существенным фактором, который необходимо учитывать. Следует отметить, что чрезмерная зарядка и разрядка литий-ионных батарей приведет к необратимому повреждению анода и катода. В практическом применении наиболее распространенными типами являются твердые углеродные аноды и катоды на основе марганца, и, кроме удельной ёмкости и объемной ёмкости, плотность мощности также является решающим фактором, который необходимо учитывать. Было указано, что изготовление электродов с максимально тонкими электродами может быть наиболее эффективным способом увеличения плотности мощности батареи для снижения как плотности тока, так и сопротивления. Более того, улучшение технологии производства и повышение эффективности производства имеет жизненно важное значение для удовлетворения растущего рыночного спроса на портативные, небольшие и электротехнические изделия (рисунок 6)[9].

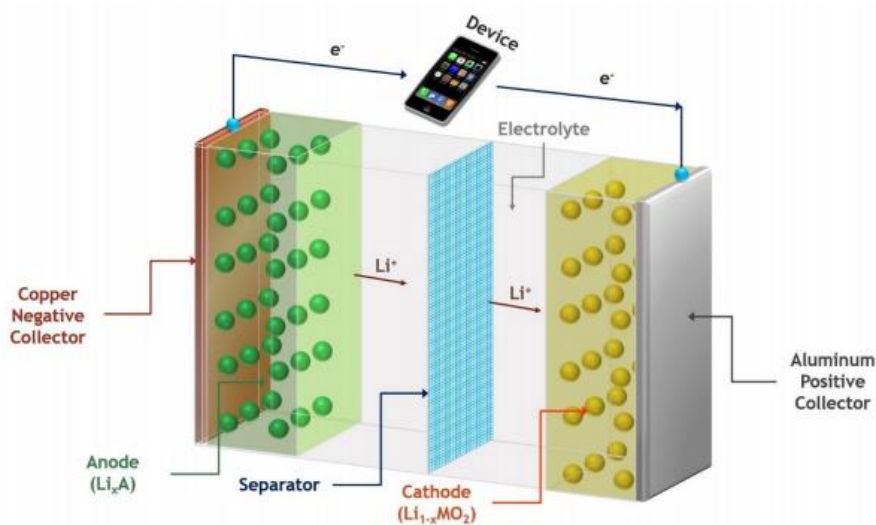


Рисунок 6 – Представление литий – ионных батарей. Схема передачи ионов лития и электронов с представлением пористого электрода для батареи из оксида металла лития во время разряда.

Выше показано трехмерное изображение литий-ионной батареи. Во время зарядки электроны поступают в анод, а ион Li^+ также движется в направлении анода, чтобы соединиться с графитом (редукция), поглощая электрон. Ион Li^+ обеспечивается LiMO_2 , который окисляется по мере высвобождения Li^+ и электрона. Противоположная реакция происходит во время разряда[13].

1.2 Типы ЛИБ

Существует четыре различных типов литий-ионных батарей, которые можно найти на рынке: цилиндрические, тонкие и плоские полимерные, монетные и призматические батареи (рисунок 7)[11].

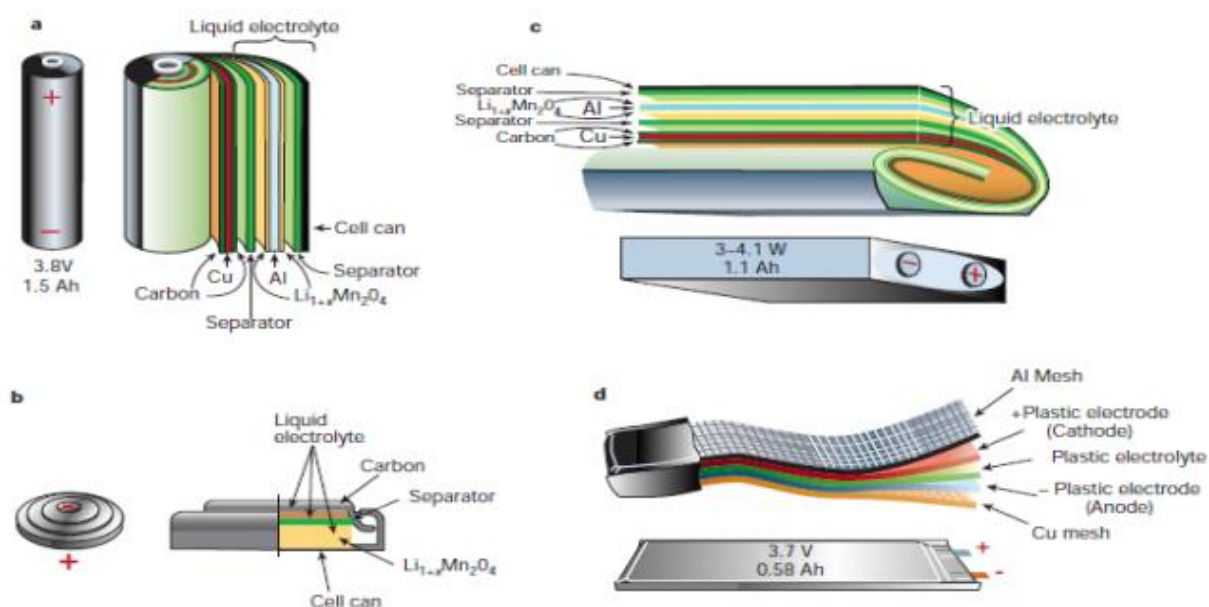


Рисунок 7 – Типы литий-ионных батарей: а – цилиндрические, б – монетные, с – призматические, д – тонкие и плоские полимерные.

Среди всех различных типов батарей наиболее часто используется цилиндрическая (18 x 65 мм). Они часто используются в ноутбуках, а также в электромобилях, в то время как батареи в мобильных телефонах относятся к призматическим типам батарей. Положительный электрод (катод) обычно изготавливают из суспензии, которая изготовлена из смеси активного материала (LiCoO_2), ацетиленового черного и полимерного связующего PVDF (поливинилиденфторид) и покрыта с обеих сторон алюминиевой подложкой. А отрицательный электрод (анод) состоит из медной подложки, которая с обеих сторон покрыта смесью активного материала (МСМВ) и полимерного связующего.

Также имеются другие типы литий-ионных батарей, которые используются для определенных функций. Основными отличиями является использование анодных и катодных материалов. Каждый их различных типов литий-ионных батарей обладает различными характеристиками, и, соответственно, они используются в различных сферах применения.

1) Литий-кобальтовые батареи, LiCoO_2 , один из видов литий-ионных аккумуляторов, который находит применение во многих потребительских товарах электронной техники. Она обеспечивает очень высокий уровень удельной плотности энергии наряду с хорошим уровнем безопасности. Батарея состоит из катода окиси кобальта со слоистой структурой. Анодом служит графит (углерод). Во время разрядки ионы лития перемещаются от анода к катоду, а во время заряда - в обратном направлении. Одним из недостатков аккумулятора является то, что его токовая способность как при зарядке, так и при разрядке ограничена. Как правило, ее нельзя заряжать или разряжать со скоростью, превышающей ее емкость, т.е. батарею емкостью 2400 мАч нельзя заряжать или разряжать током выше 2400 мА.

2) Литий-железо-фосфат, LFP-тип литий-ионной аккумуляторной батареи обеспечивает низкое внутреннее сопротивление и высокую токовую способность. С целью обеспечения высокой пропускной способности по току в данном типе литий-ионных батарей используется наноразмерный фосфатный катодный материал. С точки зрения производительности этот тип батареи обеспечивает чуть более низкое напряжение на клеммах и более высокую скорость саморазряда по сравнению с другими видами[19].

3) Литий-оксид марганца батареи в качестве катодного материала используется окись марганца лития, LiMn_2O_4 . Структура этого типа литий-ионной батареи позволяет пропускать мощные токи, что обеспечивает очень высокий уровень энергии и, кроме того, высокую скорость зарядки. Как правило, она использует трехмерную шпинельную структуру, т.е. так называемую кристаллическую структуру в кубической, изометрической системе, в которой оксидные анионы расположены в кубической закрытой решетке. Эта структура улучшает поток ионов на электроде, тем самым повышая его токовую способность и снижая внутреннее сопротивление ячейки. Типичная батарея 1500 mAh может обеспечить постоянный ток до 20 А. Такая структура литий-ионной батареи также имеет то преимущество, что она улучшает термическую стабильность и повышает безопасность клетки. Однако, недостатком батареи является ограниченное количество циклов заряда/разряда и срок службы, т.е. ее деградация с течением времени, прошедшего с момента изготовления[12].

4) Литий-никель-алюминиево-оксидная батарея, или NCA, представляет собой тип литий-ионной батареи, который редко встречается в потребительских устройствах, но в настоящее время исследуется для автомобильной промышленности. Ее основное преимущество заключается в том, что она имеет хороший срок службы и высокую плотность энергии и мощности.

5) В литиево-никель-марганцево-кобальтовых батареях литиевого типа используется катод, состоящий из соединений никеля, марганца и кобальта. Основным элементом этого типа является комбинация никеля и марганца. Никель известен своей высокой удельной энергией, но слабой стабильностью, в то время как марганец обеспечивает низкое внутреннее сопротивление, но за счет низкой удельной энергии. Сочетание того и другого в ячейке правильным образом способно обеспечить необходимый баланс свойств этих металлов.

Эти литиево-ионные батареи являются одними из самых популярных. Но поскольку технология постоянно развивается, постоянно разрабатываются новые виды, а также те, которые существуют. Это связано с потребностями производителей оборудования. Технология аккумуляторов в целом развивается быстрыми темпами, и в нее вкладываются значительные средства.

1.3 Технические характеристики ЛИБ

Для нынешних литий-ионных аккумуляторов характерны высокие удельные характеристики: 100–180 Вт·ч/кг и 250–400 Вт·ч/л. Рабочее напряжение составляет 3,5–3,7 В, низкий порог напряжения 2,5–2 В. Современные малоразмерные батареи работают при токах разряда до 2С, мощные до (10–20) С. Диапазон рабочих температур от -20 до +60°С. Однако многие производители выработали перезаряжаемые аккумуляторы, способные работать при температуре -40°С. Также возможно увеличение температурного диапазона до более высоких температур[14].

В первый месяц саморазряд литий-ионных батарей составляет 4-6%, а затем значительно уменьшается до 10-20% в год. Потери емкости литий-ионных батарей в несколько раз меньше, чем у никель-кадмиевых. Срок службы составляет 500-1000 циклов.

Характеристики разрядки литиевых батарей показаны на рисунках 8 и 9. На схемах показано, что с увеличением разрядного тока емкость батареи несколько уменьшается, но рабочее напряжение снижается. Такой же эффект возникает при разряде при температуре ниже 10С. Кроме того, при низких температурах происходит начальный спад напряжения (рисунок 8,9)[17].

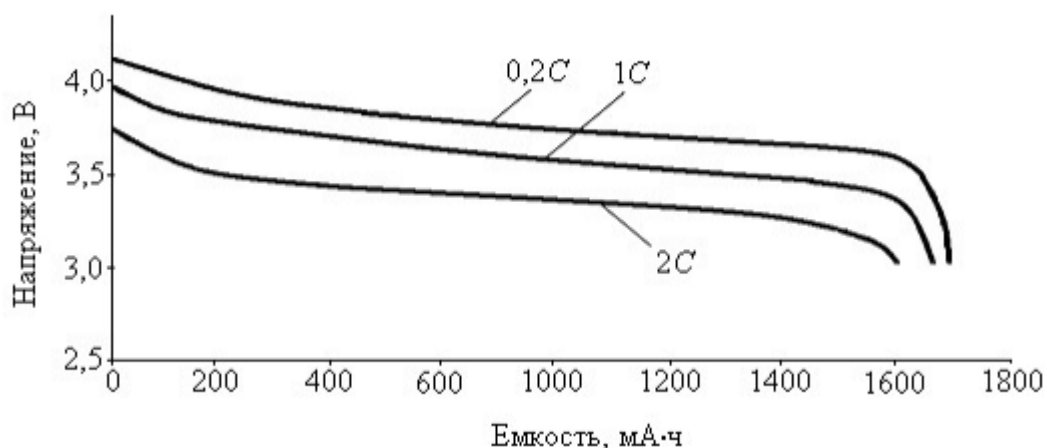


Рисунок 8 – Разрядные характеристики литий-ионного аккумулятора PANASONIC типа CGR 18650H при разных токах разряда при температуре 25°C

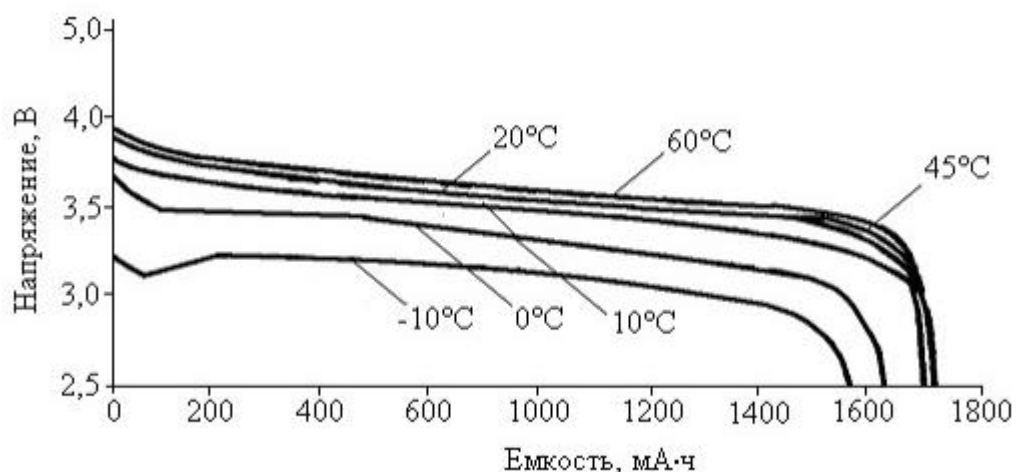


Рисунок 9 – Разрядные характеристики литий-ионного аккумулятора PANASONIC типа CGR 18650H при различных температурах током 0,2 С

Литий-ионные батареи подзаряжаются в комбинированном режиме: вначале при постоянном токе от 0,2 до 1 С (чаще всего 0,7С) до напряжения 4,1-4,3 В, батарея приобретает 70-80% своей номинальной емкости. Затем заряд продолжается при постоянном напряжении, при этом ток снижается до 3% от начального значения. Первый этап заряда может длиться около 40 минут, второй - около 2 часов[21].

Обычно производительность батареи зависит от свойств анода, катода и электролита. Часто катод является той областью, в которой существует большой объем исследований, так как он имеет высокую свободную энергию реакции с литием. Также одной из причин является то, что обычно используемый анодный материал, т.е. MSMB, имеет в два раза большую производительность по сравнению с $LiCoO_2$ [16].

Одним из важных факторов при выборе материала катода является его структурная стабильность, материал должен быть электропроводящим, ионнодиффузионным и наконец, должен быть недорогим. Даже при рассмотрении различных материалов для выбора анода желаемые характеристики аналогичны характеристикам катода.

Обычно используемый электролит представляет собой смесь литиевой соли, растворенной в органическом растворителе. Электролит должен быть ионопроводящим, а не электропроводящим, и должен также поддерживать ионный транспорт между анодом и катодом. Кроме того, он не должен снижать или окисляться в различных диапазонах напряжения. Наиболее важной характеристикой электролита является то, что он не должен реагировать ни с анодом, ни с катодом и даже с другими компонентами клетки.

Для обеспечения безопасности работы литий-ионных аккумуляторов в составе батареи в обязательном порядке предусмотрена встроенная электронная система защиты, предотвращающая перезарядку каждой батареи, короткое замыкание и чрезмерный нагрев. Существует также система защиты от глубокого разряда, которая контролирует напряжение батареи и разрывает цепь нагрузки, если она опускается ниже 2,5В на элемент[1].

1.4 Удельная емкость

Емкость батареи соответствует количеству электрического заряда, которое может накапливаться во время заряда, храниться во время пребывания в разомкнутом контуре и реверсивно высвобождаться во время разряда. Это достигается интеграцией разрядного тока, начиная с полностью заряженной батареи и заканчивая процессом разряда при определенном пороге напряжения. Она тесно связана с количеством электронов, высвобождаемых в результате электрохимических реакций, и атомным весом носителя.

Удельная емкость определяется как количество энергии, которое может быть сохранено в заданном объеме или массе, и измеряется в Ампер-часах (Ач), в то время как емкость батареи может быть определена как скорость, с которой заряжается элемент. С-скорость – это емкость батареи, разделенная на почасовую скорость зарядки. Например, когда батарея емкостью 4Ач заряжается со скоростью 2А, то говорят, что она заряжается со скоростью С/2. Скорость зарядки и емкость литий-ионных аккумуляторов зависит от их конструкции и существенно различаются у разных производителей.

Литий-ионные батареи обладают большей емкостью, чем свинцово-кислотные. За счет более глубокого разряда и стабильных характеристик напряжения литий-ионные батареи даже при низком заряде могут обеспечивать большую мощность, чем свинцово-кислотные батареи. Ниже приведены диапазоны мощности и напряжения анодных и катодных материалов для литий-ионных батарей (рисунок 10)[17].

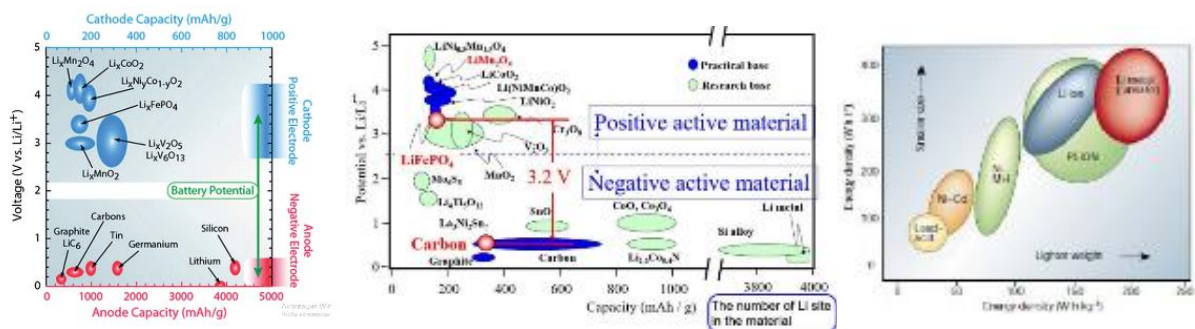


Рисунок 10 – Диапазон мощности и напряжения анодных и катодных материалов

Полученные результаты указывают на то, что предлагаемый подход к визуальному познанию обеспечивает высокоточное средство оценки емкости батареи.

1.5 Цикличность

Одним из лучших преимуществ литий-ионных батарей является их длительный срок службы и способность работать при постоянно изменяющихся температурах. Например, было установлено, что литий-ионные батареи стабильны даже после 500 циклов, что очень высоко по сравнению с другими батареями, такими как никель-кадмиевые и никель-металл-гибридные батареи. Проще говоря, цикличность можно определить, как жизненный цикл или количество циклов зарядки, которое батарея может пройти за время своего срока службы. Не только емкость, но и цикличность - это очень важный термин, который необходимо принимать во внимание. Высококачественная электроника, такая как ноутбуки и электроинструменты, а также электромобили, чаще всего требуются для работы в течение длительного периода времени, и именно здесь на первый план выходит цикличность[5].

Цикличность, емкость и C-скорость взаимосвязаны, так как C-скорость напрямую влияет на цикличность батареи. Например, если ток разряжается со скоростью C выше, то цикличность батареи существенно снижается по сравнению с разрядом батареи со скоростью C ниже. Аналогичным образом, разрядная способность батареи постоянно уменьшается с увеличением количества циклов. Это является результатом структурных изменений в материале катода во время цикла зарядки, и не весь литий, который движется в сторону анодной стороны батареи, возвращается обратно в сторону катода во время цикла разрядки. Кроме того, когда количество циклов увеличивается, импеданс увеличивается, что приводит к снижению напряжения и снижению поставляемого энергия[18].

1.6 Преимущества и недостатки ЛИБ

В общем, литий-ионные батареи перезаряжаемы, в то время как большинство литиевых батарей - нет. Литий-ионные батареи можно перезаряжать сотни раз, и они более стабильны. Они, как правило, имеют более высокую плотность энергии, емкость по напряжению и более низкую скорость саморазряда, чем другие перезаряжаемые батареи. Это обеспечивает более высокую эффективность энергопотребления. Есть много преимуществ использования литий-ионной батареи:

1) Литий-ионные батареи имеют гораздо большую плотность энергии, чем другие источники энергии. Промышленная литий-ионная батарея имеет плотность энергии >200 Вт/кг с эффективностью разряда до 95 %. Это позволяет увеличить время работы между зарядами;

2) Литиево-ионные батареи имеют значительно меньшую скорость саморазряда, чем другие перезаряжаемые элементы, такие как никель-кадмиевые и никель-металлогидридные батареи. Это означает, что литий-ионные батареи, находящиеся в состоянии застоя, не теряют заряд быстро;

3) Литиево-ионные батареи не требуют обслуживания для обеспечения их производительности. Они могут иметь срок службы 10-15 лет (2000-4000 рабочих циклов) до сбоя;

4) Литий-ионные батареи обеспечивают значительные экологические преимущества по сравнению с другими альтернативными видами батарей[1].

Экономия времени и длительное время работы батарей - одни из самых больших преимуществ литий-ионных батарей, которые вкладываются все чаще и чаще. Переход на литий-ионные батареи проще, чем вы думаете, и должен быть регулярно оцениваемым предприятием. Просматривая инвентаризацию используемого вами оборудования, стоит обратить внимание на то, как эти преимущества могут быть полезны в нашей операционной деятельности.

Как и другие современные технологии, с преимуществами приходят и некоторые недостатки. Литий-ионные батареи имеют определенные недостатки, что требует тщательной разработки этих батарей.

1) Ионно-литиевые батареи не так прочны, потому что литий является высокореактивным металлом. Они требуют защиты от чрезмерного заряда и разряда и должны поддерживать ток в безопасных пределах;

2) Литиево-ионные батареи имеют тенденцию к износу, так как они используются в течение нескольких циклов. По мере износа, эти батареи начинают терять свою емкость и могут накапливать меньше энергии. Поэтому рекомендуется частично заряжать литиевые батареи, чтобы увеличить их емкость для хранения энергии;

3) Литий-ионные батареи примерно на 40% дороже в производстве, чем никель-кадмиевые. Это является основным фактором при рассмотрении их использования в массовом производстве;

4) Литиево-ионные батареи имеют тенденцию к перегреву и термической нестабильности из-за перезарядки. Это привело к нескольким пожарам и смертельным случаям за последнее десятилетие[20].

За последние 5 лет произошли два случая возгорания батареи в результате чрезмерной зарядки литий-ионной батареи. 7 января 2013 г. пожар вспыхнул на самолете Боинг 787 “Дримлайнер”, когда перегрелись литий-ионные батареи (Ирфан, 2014 г.). После того, как огонь был потушен, пожарные обнаружили, что батареи еще нагревались и собирались разжечь огонь. Аналогичный инцидент произошел в октябре 2016 года, когда Samsung выпустил свою последнюю модель смартфона Galaxy Note7. Сообщалось о многочисленных инцидентах по всему миру, когда телефон перегревался и загорался. Это привело к нескольким травмам и ожогам. Недавно Samsung сообщил, что причиной пожара из-за перегрева стали батареи (Moynihan, 2017)[24].

1.7 Применение ЛИБ

Литий является основным источником литий-ионных батарей, так как он более стабилен и надежен в зарядке и разрядке энергии по сравнению с другими видами материалов. Литий-ионные батареи применяются во многих областях, но чаще всего в электронной промышленности. Эти батареи обеспечивают портативное электричество, питание электронных гаджетов, как мобильные телефоны, ноутбуки и планшеты. Они также используются для питания медицинского оборудования, электромобилей и электроинструментов.

Помимо электронной промышленности, литий является основным минералом в горнодобывающей промышленности, производстве, накоплении энергии и многих других отраслях. Важность литий-ионных батарей не может быть преувеличена из-за их широкого применения в промышленности: это, вполне возможно, одно из самых важных событий в современном мире, без которого 21-й век был бы невозможен.

Переносные блоки питания

Как отмечалось выше, перезаряжаемые литий-ионные батареи обеспечивают портативное электричество, которое питает электронные гаджеты. Литий-ионные батареи легкие и могут быть сделаны размером меньше, чем другие типы батарей, что делает их удобными для переноса (рисунок 11)[14].



Рисунок 11 – Переносный блок питания ЛИБ

Источник непрерывного электропитания

Литий-ионные батареи служат для аварийного резервного питания в случае возникновения перебоев или колебаний в подаче электроэнергии. Во избежание потери данных, компьютеры, а также ИТ-серверы, должны продолжать работать в случае перебоев в электропитании. Резервное питание также необходима в медицинской промышленности или здравоохранении, чтобы обеспечить последовательное электропитание спасающего жизнь медицинского оборудования.

Электрические автомобили

Автомобильная промышленность выдвигает спрос на литий-ионные аккумуляторные батареи для снабжения источника энергии для электрических, гибридных или подключаемых гибридных электромобилей. Поскольку литий-ионный аккумулятор может накапливать большое количество энергии и многократно перезаряжаться, он обеспечивает лучшую зарядную способность и более длительный срок службы.

На сегодняшний день, многие люди знают, что Tesla Roadster заряжается от литий-ионных (Li-ion) батарей. Система аккумуляторов или система аккумулирования энергии содержит около 6380 литий-ионного элемента. Он имеет габариты размером с багажника и весит около 900 фунтов. По их словам, не все батареи идеальны, но именно литий-ионная аккумуляторная система в Tesla Roadster представляет собой лучшую аккумуляторную технологию, которая доступна на рынке. Они намного лучше, чем никель-металл-гибридные (NiMH) элементы и свинцово-кислотные элементы, используемые в старых EV технологии (рисунок 12)[7].



Рисунок 12 – Представлены усовершенствованные, тяговые ЛИБ

Морские транспортные средства

В качестве альтернативы свинцово-кислотным батареям продолжают применяться литий-ионные аккумуляторы для питания буксировочных лодок, катеров и яхт. ЛИБ обеспечивают бесшумный и наиболее эффективный источник питания, а также могут использоваться в качестве электроснабжения бытовой техники внутри лодки, пока она находится в порту.

Мобильные девайсы

ЛИБ также находят применение в инвалидных колясках, велосипедах, скутерах и в других приспособлениях. В отличие от кадмия и свинцовых аккумуляторов, ЛИБ не содержат химических веществ, которые могли бы нанести вред здоровью человека.

Накопления солнечной энергии

Кроме того, литий-ионные аккумуляторы используются для хранения солнечной энергии в солнечных батареях, так как их можно быстро заряжать. Они могут содержать больше энергии, чем свинцово-кислотные батареи.

Безопасность и экологическая угроза

Независимо от широкого использования и энергосберегающего хранения, литий-ионный аккумулятор не идеален; он может представлять опасность для безопасности, если производится, используется и хранится ненадлежащим образом. Поскольку в батарее содержатся легковоспламеняющиеся электролиты, которые имеют тенденцию к давлению до точки взрыва в случае каких-либо структурных повреждений. При слишком быстрой зарядке литий-ионные батареи также могут иметь опасность короткого замыкания и вызвать взрывы, как отмечалось в предыдущей главе.

Приведенные выше области применения ЛИБ – это лишь малая часть. Поскольку батареи очень компактны, портативны и оснащены быстрой

зарядкой и большой емкостью, спрос на них остается или даже может возрасти в будущем.

Сегодня, литий-ионная батарея, которая насчитывает уже более 50 лет, постоянно совершенствуется. Ученые постоянно расширяют границы, экспериментируя с новыми способами комбинирования электролитов, анодов и катодов, чтобы создать батарею, которая будет более энергоэффективной, экономичной и гораздо более безопасной, чем ее нынешняя форма.

2 Основные компоненты литий-ионных аккумуляторов

2.1 Анодные материалы

Анод является отрицательным электродом первичной ячейки и всегда связан с реакцией окисления, сопровождающейся высвобождением электронов во внешнюю цепь. Во вторичной ячейке анод служит отрицательным полюсом во время разряда, и положительным полюсом во время заряда. Основные требования, предъявляемые к анодному материалу литий-ионных батарей, заключается в том, что материал должен иметь минимальное объемное расширение и возникающее при этом напряжение в процессе заряда/разряда, высокую электропроводность, низкую обратимую емкость в процессе начального заряда или интеркаляции, и также малую удельную площадь поверхности (обычно $<2 \text{ м}^2/\text{г}$) для обеспечения оптимальных эксплуатационных характеристик и безопасности[25].

Анод играет решающую роль в литий-ионной батарее, так как характеристики анода напрямую влияют на электрохимические характеристики батареи. Физические и химические свойства активных материалов анода определяют поведение батареи и поэтому должны учитываться и контролироваться соответствующим образом. В последнее время наиболее часто используемыми анодными материалами являются одномерные (1D), двумерные, трехмерные углеродные материалы, а также пористые структуры и структуры “сердечник-оболочка”. Аноды кремния, обладающие в десять раз большей емкостью, чем углеродные аноды, привлекли значительное внимание исследователей для решения серьезной проблемы объемного изменения, которая также является общим недостатком анодных сплавов[9].

2.1.1 Анод на основе SiO_2

Кремний является перспективным классом анодных материалов для высокоэнергетических литий-ионных батарей, благодаря их богатому запасу, низкой стоимости, экологичности, простоте синтеза и высокой теоретической емкости. Кремний привлекает к себе внимание как многообещающий анодный материал с момента открытия его превосходной теоретической емкости ($\sim 4200 \text{ mAh-g}^{-1}$) в 1980-х годах, значительно превышающей емкости графита (372 mAh-g^{-1}). Однако реализация Si в качестве анода литий-ионных батарей затруднена тем, что Si страдает не только низкой собственной электронной проводимостью, что приводит к плохим скоростным характеристикам, но и большим удельным изменениям объема. Поскольку интерметаллические частицы Li/Si имеют гораздо больший молярный объем, чем наноструктура Si-фазы, в результате повторяющегося расширения и сжатия объема будут возникать большие напряжения, что приведет к распылению частиц Si и

электрическому отключению от токоприемника, и батарея будет показывать быстрое затухание емкости. Но углеродная матрица может вмещать изменения объема, удерживать электрическую стабильность и сохранять структурную целостность, уменьшая емкость батареи. Поэтому содержание кремния в составе Si/C композита играет важную роль в свойствах аккумуляторных батарей[3].

Основные причины низких циклических характеристик показаны ниже:

- 1) Механическое/электрическое разделение в Si электродах;
- 2) Потеря емкости в результате восстановительной реакции в компонентах нативного слоя (оксид кремния и силанол) во время процесса;
- 3) Непрерывный процесс нанесения пленки на поверхностях Si после образования трещин.

В процессе начального заряда/разряда кремний обычно проходит через фазовый переход из кристалла в аморфное состояние. Аморфный кремний может выдерживать равномерную силу с каждого направления и таким образом смягчить объемные изменения. Тем самым, предотвращение обратного перехода (от аморфного кремния к кристаллическому) способствует электронной целостности электродов[22].

2.1.2 Полимерные связующие материалы на Si электроде

Полимерные связующие - компоненты, используемые при подготовке электродов для сохранения их целостности. Предыдущие исследования показывают, что связующие вещества играют решающую роль в работе электродов. Ряд полимеров были исследованы как связующие вещества в ЛИБ. Поливинилиденфторид (PVDF), одно из обычных вяжущих, обладает хорошей пластичностью и был исследован на Si аноды. Но это не является хорошим связующим веществом. Si аноды, использующие PVDF, всегда страдали от быстрого выцветания мощности. Поэтому влияние связующего на производительность батарейных анодов на основе Si указывает на необходимость прочной связи между набухающими частицами Si для сохранения целостности электродов. Должна произойти химическая реакция между электрохимическими активными участками и связующим, формирующая ковалентную химическую связь, улучшая устойчивость к цикличности[11].

2.1.3 Si электрод с углеродным покрытием

Наиболее часто используемым анодным материалом являются углеродистые материалы, так как они обладают преимуществами низкой стоимости, отличной обратимой способностью и длительным сроком службы. Впервые об углероде в качестве материала анода было сообщено в 1973 году.

Углеродные материалы имеют большие вариации кристалличности, химического состава и микротекстуры в зависимости от их подготовки, обработки, термической и химической обработки активации. Также все углеродистые материалы способны хранить ионы лития[23].

Углеродное покрытие было широко изучено для подготовки Si - анодных материалов для литий-ионных батарей, являясь одним из немногих материалов, обладающих как электрической, так и ионной проводимостью. Кроме того, углеродное покрытие также используется для стабилизации Si-электролитного контакта, содействия стабильному формированию и продлению срока службы.

2.1.4 Металлический Li

Самым примитивным анодным материалом для литиевых батарей является металлический литий, который используется для первичных батарей с начала 1960-х годов. Обладая наименьшим стандартным потенциалом (-3.05В) из всех металлов и атомным весом ($6.94 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; удельный вес $\rho = 0,53 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), использование металлического лития в качестве анода позволяет реализовать гальваностатные элементы, обладающие чрезвычайно высокой емкостью ($3820 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$) и плотностью энергии ($1470 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$). Следовательно, металлический литий также рассматривается как кандидат для вторичных литий-ионных батарей. Однако у металлических литиевых клеток есть один серьезный недостаток – неоднородное литиевое покрытие, что тормозит их развитие. Это неравномерное осаждение лития на поверхности анода при заряде приводит к образованию так называемых дендритов. Эти дендриты состоят из высокой площади поверхности, высоко разветвленных металлических структур лития, которые постоянно растут, могут легко проникать в сепаратор и в конечном итоге вызывать внутреннее короткое замыкание, что приводит к случайному воспламенению. Поэтому литий проложила путь для исследования некоторых других более безопасных анодных материалов, обладающих сравнительно такими же электрохимическими свойствами, как и металлический литий (рисунок 13)[21].



Рисунок 13 – Металлический литий

2.1.5 Анод на основе Sn и SnO₂

Sn и SnO₂ – перспективные анодные материалы с высокой теоретической мощностью. Удельная емкость Sn достигает 994 мАч*г⁻¹, а SnO₂ составляет 782 мАч*г⁻¹. Однако, как Sn, так и SnO₂ страдают от резкого изменения объема во время циклической обработки. Одним из наиболее эффективных подходов к смягчению изменения объема и стабилизации структуры является проектирование наноструктурных материалов, например, в виде нанотрубок, наностержней, нанопроволок и других структур. Несмотря на то, что большинство попыток синтеза новых наноструктур для Sn и SnO₂ было предпринято, до сих пор множество попыток характеризовалось как имеющие технические трудности, и оказались не очень успешными в улучшении циклической стабильности электродов на основе Sn и SnO₂. Добавление материалов для покрытия (таких как углерод или другие проводящие материалы) является еще одним методом приспособления к изменениям объема. Кроме того, можно повысить электропроводность всего электрода[4].

2.1.6 Другие анодные оксиды металлов

Помимо SnO₂ были изучены другие оксиды металлов, такие как Co₃O₄, TiO₂, NiO и Fe₃O₄. Эти оксиды металлов также страдают от сильного агрегирования и быстрого снижения емкости из-за резкого увеличения объема и низкой электропроводности. Наиболее часто исследуемые методы решения этих проблем – покрытие слоев углерода на поверхности оксидов металла или их диспергирование в углеродную матрицу[1].

2.1.7 Анод на основе графена

Графен представляет собой однослойную углеродистую наноленту, состоящую из двух эквивалентных подрешеток атомов углерода sp². Он обладает максимальной емкостью 740 мАч*г⁻¹ на основе двухслойной адсорбционной конфигурации, которая значительно больше чем у слоистого графита. Также обнаружено, что графен и графит имеют сходный режим взаимодействия с ионами лития.

Подготовка графена в больших масштабах с контролируемыми размерами является важным шагом для реализации его применения. Первым успешным методом приготовления графена был отжиг (с использованием скотча-ленты) из высокоориентированного пиролитического графита (HOPG), после чего графен осаждался на Si-подложке с помощью органических

растворителей. Полученный графен высочайшего качества имел размер 10 мкм. Но показатели производительности и эффективности были низкими. Для графена в качестве анода для литий-ионных батарей является наличие обрабатываемого графена в больших количествах[12].

2.2 Катодные материалы

В течении последних двух десятилетий ведутся исследования по улучшению характеристик литий-ионных батарей. Среди различных компонентов механизма батарей одним из главных очагов стали альтернативные катодные материалы. Литий-ионные батареи, как правило, основаны на интеркаляции/деинтеркаляции соединений, где ионы лития, предоставляемые катодом, вставляются в решетку анода во время заряда и извлекаются во время разряда, с минимальными структурными изменениями в материале анода. Выбор материала катода зависит от различных факторов, включая напряжение ячейки, мощность, энергетические и силовые возможности, срок службы и температура работы.

Катодные материалы в первую очередь можно классифицировать по типам структуры. LiCoO_2 , LiNiO_2 , Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и т.д. имеют слоистую структуру, где в качестве материалов на основе LiFePO_4 используется массивная структура, а LiMn_2O_4 и шпинелевые материалы имеют трехмерную структуру основания[8].

Литий-кобальтовый-оксид (LiCoO_2). В настоящее время в производстве литий-ионных батарей доминируют катоды LiCoO_2 и углеродные аноды, впервые представленные компанией Sony в 1991 году. Впервые об этом материале сообщил Джон Гудену, который признал, что этот материал имеет слоистую структуру и что литий может быть удален электрохимическим способом, что делает его многообещающим катодным материалом. Обладает преимуществами большой теоретической мощностью (274 мАч/г) и высоким рабочим напряжением ($> 3,4$ В). Катод подвергается серьезным фазовым превращениям между гексагональной и моноклинической стадиями, когда катод заряжается выше 4,2 В. Поскольку это фазовое превращение может привести к ухудшению циклических характеристик. Несмотря на то, что катод LiCoO_2 доминирует на рынке литий-ионных батарей, доступность кобальта ограничена, что делает стоимость одной батареи довольно дорожной. Его стоимость ограничивает применение только в области малых ячеек портативных электрических устройств, которые используются в компьютерах, мобильных телефонах и фотоаппаратах (рисунок 14)[21].

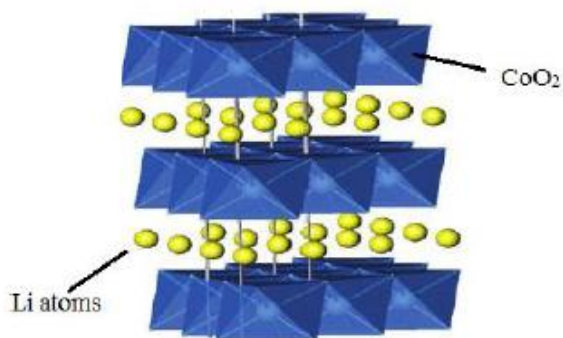


Рисунок 14 – Слоистая структура LiCoO₂

В настоящее время проводится множество исследований, чтобы найти вероятную замену Co материалам, которые в изобилии являются экологически чистыми, такими как Ni, Mn, Fe и Cr и т.д. Кроме того, поскольку LiCoO₂ обеспечивает хорошую пропускную способность, в настоящее время исследуются различные материалы, которые образуют твердый раствор с LiCoO₂, такие как LiNiO₂-Li₂MnO₃-LiCoO₂, LiCoO₂-Li₂MnO₃, LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂-Li₂MnO₃-LiCoO₂, LiNiO₂-LiCoO₂[12].

Литий-никелевый-оксид (LiNiO₂) имеет такую же структуру, как и литий-кобальтовый оксид, но в чистом виде в качестве батарейного катода по разным причинам не использовался, хотя никель дешевле кобальта. Во-первых, никель всегда присутствует в литиевом слое, который соединяет слои NiO₂ вместе, тем самым снижая коэффициент диффузии лития и энергетические возможности электрода. Во-вторых, соединения с низким содержанием лития становятся нестабильными из-за высокого эффективного равновесного парциального давления кислорода, поэтому такие ячейки по своей природе нестабильны и опасны при контакте с органическими растворителями.

Существует две структуры LiMnO₂: слоистая и орторомбическая структура. Слоистая структура термодинамически более стабильна. Слоистый LiMnO₂ может быть синтезирован мягким химическим методом, таким как ионный обмен с аналогом натрия NaMnO₂. На самом деле, материал на основе марганца обладает преимуществами низкой цены и токсичности, и также высокой начальной зарядной способностью. Однако основным недостатком является то, что этот материал нестабилен при повышенных температурах и не может быть синтезирован, а также кристаллографическое превращение в более шпинелевую структуру при электрохимическом цикле.

Литий – никель – марганец – кобальт – оксидный аккумулятор (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ или NMC). Смешивание соответствующих уровней трех переходных металлов для получения выгодных свойств каждого из них привело к открытию этого материала. Этот материал получен из группы семейства LiNi_{1-y-z}Mn_yCo_zO₂ (где $y = z = 1/3$), которые были впервые опубликованы в 1999 г. Лю и др. и в 2000 г. Йошио и др. предположили, что добавление кобальта в LiMn_{1-y}Ni_yO₂ стабилизирует структуру строго

двумерно, блокируя атомы никеля от попадания в слой лития, в то время как содержание Mn и Ni обеспечит повышенную структурную стабильность и высокую емкость, соответственно. Смешивание этих трех катионов на оптимальных уровнях очень важно, так как слишком большое количество Co приведет к уменьшению емкости, избыточное количество Ni приведет к смешиванию катионов, а чрезмерное количество Mn может привести к трансформации в структуру шпинели. Это слоистое соединение было впервые предложено Т.Ожуку в 2001 году, и с момента его внедрения этот материал представляет большой интерес и является предметом интенсивных исследований. Этот материал обладает обратимой разрядной способностью около 200 мАч/г в диапазоне 2,5-4,6 В, а также отличной скоростной способностью и хорошей термической стабильностью. Недостатком этого материала является то, что его скоростная способность хуже, чем у LiCoO₂, а также то, что этот материал конструктивно нестабилен при напряжениях >4,6В, так как при заряде при 4,7В он демонстрирует удержание емкости ниже 80% за 50 циклов[7].

Особенные требования к успешному использованию катодного материала в перезаряжаемом литий-ионных батарей:

- 1) Материал должен быть экологически чистым;
- 2) Материал должен быть стабильным. Например, структура не будет меняться или разрушаться, если произошла перезарядка;
- 3) Материал должен быть хорошим электронным проводником, желательно металлическим;
- 4) Материал должен быть дешевле;
- 5) Материал, реагирующий с литием с высокой свободной энергией;
- 6) Материал, который очень быстро контактирует с литием во время процесса ввода и извлечения.

2.3 Электролит

При объяснении катода и анода было упомянуто, что ионы лития движутся через электролит, а электроны - через проволоку. Это является ключом к использованию электричества в батарее. Если ионы проходят через электролит, то мы не только не сможем использовать электричество, но и безопасность будет поставлена под угрозу. Электролит - это компонент, который играет эту важную роль. Он служит средой, которая позволяет перемещать только ионы лития между катодом и анодом. Для электролита в основном используются материалы с высокой ионной проводимостью, благодаря чему ионы лития легко перемещаются туда-сюда.

Электролит является одним из самых важных и дорогостоящих компонентов ЛИБ. Он участвует в химических реакциях окисления и восстановления с электродами, что приводит к образованию ЭДС. В источниках тока электролит может находиться в жидком состоянии (обычно в

водном растворе) или конденсироваться до состояния геля. Подвижность ионов Li^+ во время процесса зарядки/разрядки регулируется характеристиками электролита (способность к диссоциации соли, вязкость и диапазон жидкости). Жидкие водные электролиты, применяемые в других батареях, например, свинцово-кислотных, очень безопасны и невоспламеняемые, но имеют очень узкий рабочий потенциал ($\sim 1,2$ В), который слишком мал, чтобы обеспечить высокую плотность энергии. Поэтому разработка неводных электролитов для литий-ионных батарей началась еще в 1950-х годах. Идеальный электролит для литий-ионной батареи должен обладать достаточной электрохимической стабильностью, чтобы избежать непрерывного разложения при окислительно-восстановительных реакциях и хорошими транспортными свойствами ионов. Кроме того, он должен обеспечивать электронное разделение электродов во избежание коротких замыканий и быть химически и электрохимически инертным по отношению к другим компонентам батареи[14].

Электролит состоит из солей, растворителей и добавок. Соль является пропуском для перемещения ионов лития, растворители являются органическими жидкостями, используемыми для растворения солей, а добавки добавляются в небольших количествах для конкретных целей. Электролит, созданный таким образом, позволяет ионам перемещаться только к электродам и не пропускает электроны. Кроме того, скорость движения ионов лития зависит от типа электролита. Таким образом, могут использоваться только электролиты, отвечающие строгим условиям.

Большинство литий-ионных систем содержат соли лития высокого качества, такие как гексафторфосфат лития (LiPF_6) или тетрафторборат лития (LiBF_4), которые растворяются в органических растворителях, образуя электролит. Эти растворители, характеризующиеся низкой реакционной способностью и высокой полярностью, часто представляют собой карбонаты или лактоны. Обычно в современных литий-ионных батареях используется смесь алкилкарбонатов, таких как этиленкарбонат (EC), диметилкарбонат (DMC) и диэтилкарбонат (DEC). Затем этот раствор вводится либо через полимерный гель, либо в пористый сепаратор. Но на сегодняшний день в литий-ионных батареях применяют исключительно LiPF_6 из-за его высокой проводимости и неагрессивной связи с токоприемником, однако иногда он может быть термически неустойчивым[22].

Электролит практически является основным компонентом, определяющий плотность тока(мощности), стабильность и безопасность батареи. Учитывая, что электролит находится в тесном контакте с двумя электродами, требуется хорошая химическая и физическая совместимость с обоими электродами для получения стабильного электролитного контакта. Несмотря на большое разнообразие жидких электролитов, разработанных в 1990-х годах, многие литий-ионные батареи преимущественно выбирали некоторые оптимизированные составы, которые состоят из правильных концентраций LiPF_6 и линейного алкилкарбоната[7].

Идеальный растворитель электролита для литий-ионных батарей должен удовлетворять следующим минимальным критериям: высокая диэлектрическая проницаемость; способность растворять соли в достаточной концентрации; иметь низкую вязкость для поверхностного переноса ионов; инертность ко всем компонентам ячейки, особенно к заряженным поверхностям электродов; низкая температура плавления и высокая температура кипения, чтобы оставаться в жидкой фазе в широком диапазоне температур. Чтобы гарантировать диссоциацию соли, оптимальный растворитель электролита также должен обладать высокой диэлектрической проницаемостью ϵ , низкой вязкостью η для повышения ионной проводимости σ и смачиваемости пористых электродов. Кроме того, его температура плавления T_m должна быть низкой, в то время как температура кипения T_b должна быть высокой, чтобы растворитель оставался жидким в широком диапазоне температур. Наконец, идеальный растворитель должен быть дешевым, нетоксичным и невоспламеняющимся[22].

Раствор электролита полностью растворяется и диссоциирует в неводных средах, а растворенные ионы должны быть способны перемещаться с высокой подвижностью. Ему полагается быть устойчивым к окислительному разложению на положительном электроде, нетоксичным и оставаться стабильным к термическим реакциям с растворителями электролита и другими компонентами клетки.

Современные электролиты представляют собой смесь циклических и линейных растворителей алифатической апротики (так как при малых потенциалах растворители оказываются не стабильными). В то время как циклические карбонаты обладают высокими диэлектрическими константами, обеспечивая диссоциацию проводящей соли, они имеют относительно высокий T_m , уменьшая диапазон жидкости электролита и повышая его вязкость. С другой стороны, линейные или циклические карбонаты имеют низкий T_b , низкую диэлектрическую постоянную и низкую вязкость, что обеспечивает более высокую проводимость. Кроме вышеупомянутых различий, циклические и линейные карбонаты проявляют также различия в электрохимической и термической стабильности. Таким образом, сочетание обоих растворителей приводит к образованию смеси со сбалансированными свойствами.

Пропилен карбонат (ПК) был одним из первых простых веществ, использовавшихся в литий-ионных батареях еще до того, как появился широко используемый этилен карбонат. Этот растворитель имеет очень низкий T_m , что очень желательно для низкотемпературных применений, и высокую диэлектрическую проницаемость. Тем не менее, его практическое применение с графитовыми анодами затруднено невозможностью формирования стабильного пассивного слоя. При литии графита в ПК-содержащем электролите происходит непрерывное разложение растворителя в графитовых щелях, сопровождающееся образованием пропиленового газа. Кроме того, ПК коинтеркализуется между графеновыми листами, вызывая отслоение слоев. В

целом это приводит к значительному снижению обратимости процесса интеркаляции Li^+ и быстрой потере емкости ячеек. Однако смеси ПК с другими карбонатами или покрытие графитового материала тонким слоем углерода, позволяют стабильно циклизировать графитовые аноды.

Этилен карбонат (ЕС) - современный растворитель электролита со схожей структурой (отсутствует только метиловая группа) и физико-химическими свойствами ПК. Стоит отметить, что после почти 4 неудачных десятилетий использования электролитов, содержащих ПК, внедрение ЭК ускорило быстрое развитие литий-ионной технологии в том виде, в котором мы ее знаем сегодня. Действительно, главным преимуществом ЭК является его способность формировать стабильный SEI при катодном разложении при 0,8В против Li/Li^+ , защищая поверхность анода от непрерывного разложения. Благодаря высокой молекулярной симметрии ЭК имеет высокую T_m и остается твердым при температуре окружающей среды, но его использование в сочетании с другими растворителями позволяет решить эту проблему[10].

Диметилкарбонат (DMC) - это линейный карбонат, имеющий более низкую вязкость, но более высокую летучесть, чем ЕС. Он электрохимически нестабилен по отношению к графитовому аноду, что приводит к большой газовой отдаче и быстрому распаду емкости. Таким образом, DMC не используется в электролите с одним растворителем. С другой стороны, смеси ЭК и DMC широко используются, так как они предлагают хорошо сбалансированную комбинацию преимуществ каждого растворителя.

Фторэтиленкарбонат (ФЭК) является еще одним циклическим карбонатом, который в основном используется в качестве добавки в количествах, не превышающих 5 мас.%. По всей видимости, он благотворно влияет как на анодные, так и на катодные материалы. В частности, в настоящее время в качестве неизбежного компонента электролита ФЭК выходит на стабильное циклирование кремниевых анодов. Механизм разложения ФЭК пока не до конца прояснен. Изучая поверхность кремниевых анодов, Итахери и др. установили, что при разложении ТЭК на поверхности кремния образуются LiF и поли(VС), которые в дальнейшем разлагаются путем радикальной полимеризации.[24].

Электролитные добавочные материалы. Добавки в электролит используются для облегчения формирования стабильного SEI на анодной/катодной поверхности, защиты катода от перезаряда или растворения переходного металла, повышения кулобической эффективности, снижения газообразования или улучшения термостабильности, ионной проводимости и смачиваемости сепаратора. Обычно добавки классифицируются как поддерживающие, огнестойкие и защищающие от перезарядки присадки SEI. Вспомогательные добавки SEI можно далее разделить на три группы: восстановительные добавки, добавки реактивного типа и модификаторы SEI. Восстанавливающие добавки обычно разлагаются перед растворителями электролитов и солями при заряде и участвуют в наращивании. Реакционные добавки могут не разлагаться на поверхности электродов, а поглощать анионы

радикалов продуктов разложения промежуточных растворителей или соединяться с конечными соединениями. Модификаторы SEI, такие как трис(пентафторфенил)боран (TPFPB), способны повторно растворять неорганические компоненты SEI (например, LiF, Li₂CO₃, Li₂O), которые, необходимы для стабильности SEI и предотвращения его непрерывного роста, в больших количествах генерируют высокий уровень импеданса клеток[5].

Винилкарбонат (VC) является современной добавкой восстановительного типа, и его благотворное влияние на улучшение циклических характеристик, термической стабильности, а также на снижение необратимой емкости было зафиксировано для различных литий-ионных клеточных химикатов. Согласно имеющейся литературе, VC уменьшается на поверхности графитового материала при ~ 0.9 Vs Li/Li⁺ (таким образом, до EC), образуя гибкие пленки, состоящие из поли(VC). Сформированный в присутствии ВК SEI эффективно подавляет дальнейшее разложение электролита. Кроме того, наблюдалось снижение газовыделения в процессе образования и цикличности. Что касается положительных электродов, то аналогичные продукты разложения, как и на аноде, обнаружены на поверхности катодов слоистых оксидов при окислении ВК[9].

2.4 Сепаратор

В то время как катод и анод определяют основные характеристики батареи, электролит и сепаратор отвечают за безопасность батареи. Сепаратор функционирует как физический барьер, удерживая катод и анод отдельно друг от друга. Он предотвращает прямой поток электронов и аккуратно пропускает только ионы через внутреннее микроскопическое отверстие. Поэтому он должен удовлетворять всем физическим и электрохимическим условиям.

Сепаратор представляет собой пористую мембрану, имеющий малый размер пор, помещенную между электродами и пропитанную электролитом, которая проницаема для ионного потока, но также предотвращает электронный контакт этих электродов. Сепараторы должны быть очень хорошими электронными изоляторами и обладать способностью проводить ионы, либо являясь ионным проводником, либо замачивая электролит. Им следует минимизировать любые процессы, которые отрицательно влияют на энергетическую эффективность батарей. Материал вынужден быть достаточно мягким и гибким, чтобы служить в роли буфера между обоими электродами катода и анода. И также быть устойчивым в течении длительного времени, так как он постоянно находится в непосредственном контакте с электролитом.

Наиболее часто применяемыми сепараторами в литий-ионных батареях являются полиолефиновые (полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП)) мембраны за счет их удовлетворительной электрохимической стабильности,

полезной толщине и благоприятной механической прочности. Они используются, как и однослойные, так и многослойные. Многослойные сепараторы механически прочные и термически стабильные, нежели однослойные сепараторы. Они состоят из полиолефиновых материалов, поскольку обеспечивают отличные механические свойства, химическую стабильность и приемлемую стоимость. Было установлено, что они совместимы с химическим составом ячеек и могут циклически работать в течение нескольких сотен циклов без значительного ухудшения химических или физических свойств. Чжу и др. разработали новый полиэтиленовый сепаратор с керамическим золочением, изготовленный методом электронно-лучевого облучения. Полиэтиленовый сепаратор с керамическим золочением показал высокую размерную термическую стабильность без каких-либо отклонений от его первоначальной примитивной толщины и поровой структуры. То, что нетканая композитная мембрана из полиэтилена с полиэтиленовым покрытием не только демонстрирует отличную функцию термического отключения, но и значительно большую термическую стабильность, меньшее внутреннее сопротивление, чем у сепаратора из полиэтилена/ПЭ, а также лучшую смачиваемость полярным электролитом, показали Ши и другие. Показано, что включение керамических частиц и нетканых материалов позволяет наноразмерным неорганическим наполнителям существенно повысить механическую прочность, ионную электропроводность композитных сепараторов и тепловую стабильность. Проведена оценка и сравнение различных основных свойств композитного сепаратора, включающих морфологию поверхности, пористость, термическую стабильность, ионную электропроводность и смачиваемость электролита, с характеристиками коммерческого сепаратора Celgard 2500 сепаратор. Поскольку батареи стали более сложными, высокопроизводительные сепараторы также стали более требовательными[14].

Сепараторы, используемые в батареях, должны обладать широким спектром свойств, в том числе:

- 1) Электронная изоляция;
- 2) Минимальное электролитное (ионное) сопротивление;
- 3) Механическая стабильность;
- 4) Достаточная физическая прочность, обеспечивающая простоту использования;
- 5) Химическая стойкость к деградации электролита;
- 6) Эффективность для предотвращения миграции частиц;
- 7) Готовый к смачиванию электролитом;
- 8) Равномерность по толщине и другим показателям.

Самые используемые сепараторы с низкой пористостью, уступающей по тепловым размерам турбулентности и недостаточной смачиваемостью электролита могут привести к высокому сопротивлению элементов или

внутреннему короткому замыканию. Такая цепь серьезно может затруднить электрохимические и защитные характеристики литий-ионных батарей. Некоторые усилия были направлены на разработку новых сепараторов с отличной термической стабильностью и удовлетворительной смачиваемостью электролита. Материалы на основе целлюлозы рассматривались как сепараторы в литий-ионных батареях из-за их выдающихся свойств, а именно отличной термостойкости, а также электрохимической устойчивости. С помощью метода электроспиннинга коллеги (Чжан и др.) и Цуй подготовили превосходный и возобновляемый термостойкий композитный нетканый сепаратор из целлюлозы/поли (винилиденфторида ко-гексафторпропилена) для высокопроизводительных литий-ионных батарей. Алкоутлаби и др. (Weng и др.), используя метод силового прядения, получили массовое производство волокнистых целлюлозных мембран в качестве плодотворной альтернативы коммерческим полиолефиновым сепараторам. Нановолокнистая мембрана БЦ была разработана в качестве сепаратора для литий-ионных батарей путем легкого горячего прессования коллегами (Цзян и др.) и Чжаном. Предел прочности при растяжении разработанного сепаратора ВС незначителен по сравнению с коммерческой мембраной Челгарда. Гидрофильные неорганические порошки Al_2O_3 обычно используются в качестве опор для изменения поверхности сепараторов в связи с их химической инертностью и отличной термостабильностью (Deng, Jeon и др.) и удовлетворительной смачиваемостью. Композитная нановолоконная мембрана ВС/ Al_2O_3 в качестве сепаратора ЛИБ была соответствующим образом подготовлена путем нанесения покрытия Al_2O_3 на нановолокна ВС методом прямого термического разложения на месте. Пористость, термическая усадка, прочность на растяжение, ионная электропроводность и смачиваемость электролита разработаны для нановолокна ВС/ Al_2O_3 . Мембрана была типизирована. Критическим элементом ЛИБ является мембрана сепаратора. Структура и свойства сепараторной мембраны играют решающую роль в воздействии на работу ячейки, к которым относятся плотность энергии, удельная мощность, срок службы и безопасность, несмотря на то, что сепаратор не принимает непосредственного участия в электрохимической реакции ячейки ИБ. При выборе полезных сепараторов для литий-ионных батарей следует учитывать множество сопутствующих факторов[9].

Сепаратор не вызывает непосредственных реакций в ячейке, хотя его свойства и структура играют важную роль в определении производительности батареи, которая включает в себя срок службы, безопасность, плотность мощности и плотности энергии в литий-ионных батареях. Для предотвращения недостатков, сепараторы на основе полиолефинов были изучены в некоторых модификационных методов, включая полимерные покрытия, метод электроспиннинга и полидопаминовою обработку. Сепаратор с добавлением ZrO_2 был разработан компанией Scrosati и другими. Новый композитный сепаратор из полиэтилена с кварцевой трубкой и покрытием из кремниевой трубки был разработан Жаном и другими. Можно

сделать вывод, что несколько видов композитов с керамическим покрытием были продемонстрированы и в результате чего была усовершенствована способность к термической усадке при высокой температуре. Подтверждением тому, что внедрение керамических частиц в сепараторы является привлекательной технологией получения высокопроизводительных сепараторов, существует ряд исследований. Наноразмерные керамические частицы, в том числе TiO_2 и Al_2O_3 , SiO_2 , могут существенно повысить термическую стабильность механической прочности, в том числе термостойкость и ионную электропроводность сепараторов в связи с их высокой гидрофильностью и большой площадью поверхности. Можно предположить, что новый композитный сепаратор сохраняет превосходные характеристики по сравнению с традиционными сепараторами, если традиционные оксиды керамики заменить цеолитами или молекулярными ситами. С точки зрения морфологии, структуры, термической стабильности, электрохимических характеристик и смачиваемости электролита оцениваются характеристики сепаратора[5].

Если температура батареи превысит до температуры, близкой к температуре плавления сепаратора, то поры сепаратора закроются и перекроют путь между отрицательным и положительным электродом, что приведет к разрушению электрохимических процессов. Такое явление называется “отключением” сепаратора (для ПЭ 140С и ПП 160С)[9].

Структура пор и толщина сепаратора должны тщательно контролироваться, так как для удовлетворения этих двух функций необходимо поддерживать удовлетворительный баланс между механической прочностью и ионной электропроводностью. Очевидно, что структура пор и пористость материала имеют решающее значение для работы сепаратора в батарее. Поэтому для повышения эффективности систематических исследований влияния этих свойств на работу литий-ионных батарей необходимы четкие методики, с помощью которых можно было бы удобно варьировать структуру пор и пористость конкретного материала. Однако мы не знаем ни об одном из исследований целлюлозных сепараторов, построенных на основе ЛИБ, которые бы вращались вокруг зависимости толщины от структуры пор, пористости и т.е. распределения размеров пор. Поэтому, мы не знаем, как это влияет на производительность литий-ионных батарей, поэтому необходимы четкие методы, с помощью которых можно было бы удобно варьировать структуру пор и пористость конкретного материала. Объясняется процесс фильтрации, при котором сепараторы СС с пористой структурой и различной толщиной могут быть изготовлены просто за счет разницы в количестве используемой целлюлозы.

Для обеспечения высокой мощности и плотности энергии, сепараторы должны быть очень тонкими, обладать высокой смачиваемостью, ионной проводимостью и пористостью. Помимо этого, они должны быть способны отключать батарею при перегреве для предотвращения теплового выброса.

Литиево-ионная батарея, имеющая малый вес, длительный срок службы и огромную емкость, показала себя оптимальным выбором для электромобилей в энергоресурсах. Проблема безопасности мощной литий-ионной батареи привлекала все большее внимание в связи с быстрым развитием промышленности по производству литий-ионных батарей. Высокая температура работы систем батарей обычно вызывает усадку сепаратора конверсионной батареи, что приводит к довольно быстрому внутреннему замыканию батареи. Из-за мощного заряда и разряда, сильных колебаний, длительного времени и столкновения, которые могут привести к сокращению обычных сепараторов, которые работают, перезарядка, нормальная рабочая температура может быть превзойдена локальной температурой внутри аккумулятора, а также в разумных пределах. Указывается, что электроспиннинг является удобным методом подготовки литий-ионных батарей сепаратора с некоторыми отличными характеристиками, включая небольшие размеры отверстий, высокую пористость, однородность распределения, а также огромную удельную площадь поверхности.

В литий-ионной батарее электролит должен полностью увлажнять сепаратор и электроды, чтобы уменьшить внутреннее сопротивление ячейки. Сепаратор должен физически защищать анод и катод от соприкосновения друг с другом, обеспечивая при этом свободную транспортировку ионов.

3 Экспериментальная часть

3.1 Материалы и реагенты

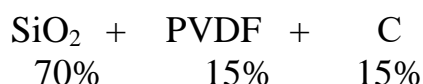
- 1) вода дистиллированная;
- 2) диоксид кремний SiO₂ (К. 8500 5,1719г);
- 3) связующее вещество “Arkema HSV900 poly vinylidene difluoride (PVDF)”;
- 4) проводящая углеродная добавка для ЛИБ “TIMICAL SUPER C45”;
- 5) растворитель “SIGMA ALDRICH 1-Methyl-2-Pyrrolidinone”;
- 6) Cu фольга 15 мкм;
- 7) Li фольга 9 мм;
- 8) сепаратор (бумага 10 мм);
- 9) особо чистый аргон (99.999%);
- 10) жидкий электролит 1M LiPF₆.

3.2 Приборы и оборудование

В проведении данной работы были использованы приборы и оборудование лаборатории РГП “Институт проблем горения”, такие как сушильный шкаф, перчаточный бокс, электрохимические ячейки, потенциостат-гальваностат.

3.3 Подготовка растворов и материалов

Для исследования электродов был использован раствор:



а)



б)



в)

Рисунок 15 – а) Осажденный диоксид кремния, SiO₂; б) PVDF

или поливинилиденфторид; в) Сажа TIMICAL SUPER C45 служит в качестве проводящей добавки для ЛИБ.



Рисунок 16 – Подготовка материалов

Раствор готовили по следующей методике: Материалы брались в соотношении на 0.05г SiO₂, на 0.0107г PVDF и на 0.0107г С (проводящая углеродочная добавка). После приготовления в отдельных стаканах, растворы смешивали в мраморной чашке в течении часа и для полного растворения PVDF бралось минимум 3-5 мл растворителя 1M2P (рисунок 17).

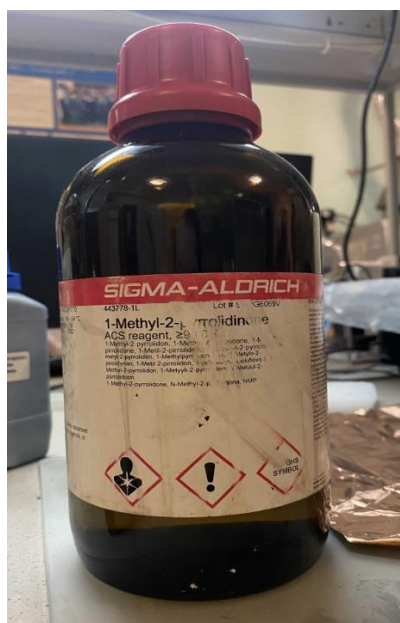


Рисунок 17 – Растворитель “SIGMA ALDRICH 1-Methyl-2-Pyrrolidinone”



Рисунок 18 – Смешивание раствора в мраморной чашке

3.4 Методика изготовления электродов

В качестве анодного токосъёмника использовали медную фольгу (рисунок 19). Разрезав нужные 3 части, протерли поверхность спиртом и промыли дистиллированной водой, а затем поместили в сушильный шкаф. Сушка проводилась в течении получаса при температуре 60°C .



Рисунок 19 – Cu фольга.

После окончательной сушки, каждая медная фольга измерялась с помощью электронных весов “Pioneer” (рисунок 20). Снизу их расчеты измерения:

- 1) 0.0402 г;
- 2) 0.0396 г;
- 3) 0.0393 г.



Рисунок 20 – Электронные весы “Pioneer”

В последующем, электроды приготавливали по стандартной технологии смазывания из смеси диоксида кремния. Обмазанные электроды высушивались в вакуумном шкафу при температуре 120⁰С в течении суток. Примерная схема подготовки электродов показана ниже (рисунок 21).

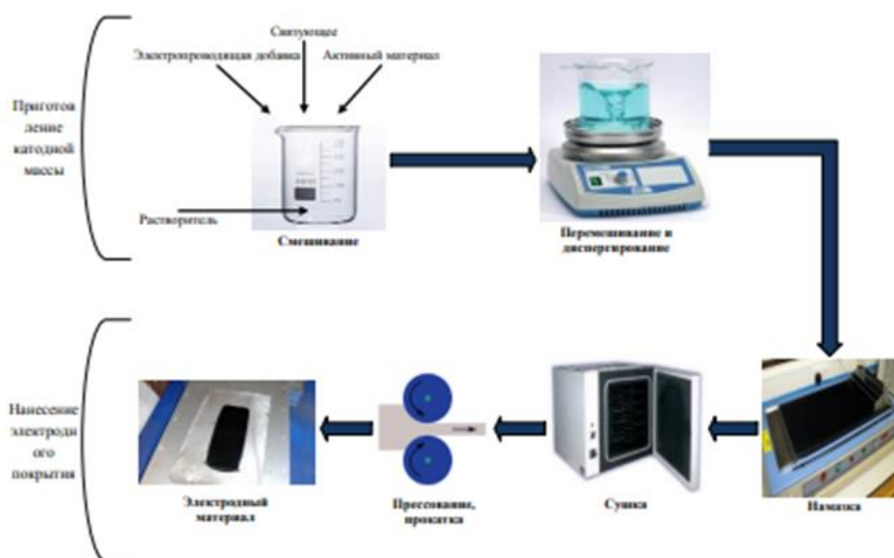


Рисунок 21 – Схема изготовления электрода.

В качестве мембраны был использован сепаратор, проложенный между анодом и катодом (рисунок 22). А вот электролит представлял собой жидкий раствор в смеси из растворителей этиленкарбоната (ЕС) и диэтиленкарбоната (DEC).



Рисунок 22 – Сепаратор для ЛИБ

3.5 Используемое оборудование

3.5.1 Сушильный шкаф

Для проведения сушки электродов применялся вакуумный сушильный шкаф (Drying Oven, max temperature 200 °С), который был снабжен глубоким вакуумным масляным насосом.

3.5.2 Перчаточный бокс

Все процессы сборки элементов с жидким электролитом выполнялись в перчаточном боксе с атмосферой особо чистого аргона (рисунок 23).



Рисунок 23 – Перчаточный бокс

3.5.3 Электрохимические ячейки

Электрохимические характеристики электродов исследовались в двухэлектродных ячейках (рисунок 24). В качестве электролита во всех экспериментах использовался 1М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (EC),

диэтилкарбоната (ДЕК), диметилкарбоната (DMК) (1:1:1). Ячейки были собраны и заполнены электролитом в перчаточном ящике с атмосферой аргона.

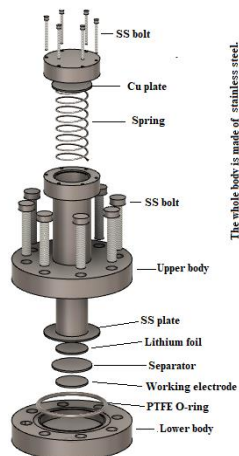


Рисунок 24 – Стандартная двухэлектродная ячейка

3.5.4 Потенциостат-гальваностат “Elins” P-40X

Электрохимические наблюдения проводились на приборе потенциостат-гальваностат с компьютерной системой управления для предотвращения возникающих при исследовании погрешностей (рисунок 25).



Рисунок 25 – Потенциостат-гальваностат “Elins” P-45X

3.6 Методы контроля и испытания

Элементы были собраны в перчаточном боксе, заполненном аргоном. В качестве токосъёмника использовали Cu-фольгу, покрытая из смеси диоксида кремния и Li-фольга диаметром 9 мм. Для заливки жидкого электролита использовался дозатор. Для начала на поверхность Cu-фольги был нанесен сепаратор. Сепаратор был впитан в жидкий электролит для его смачиваемости. Далее поместили Li-фольгу и начали собирать ячейки. После того как полностью собрали, гальваностатические зарядно-разрядные кривые фиксировали с помощью многоканальной компьютеризированной циклической системы (рисунок 26).

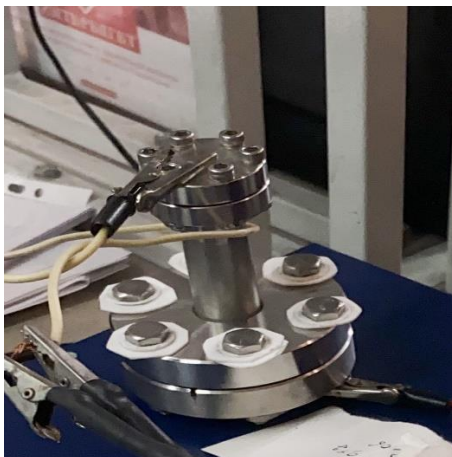


Рисунок 26 – Собранная полуэлементная ячейка ЛИБ

3.7 Результаты исследования

Мы провели тестовый обзор цикличности заряда-разряда с использованием компьютеризированной циклической системы. На схеме видно, сколько циклов было совершено. В правом углу линии от -0.1mA до 0.1mA была выполнена зарядка-разрядка. А в левом углу кривые линии показывают заряд от 0V до 2V , а за ним и разряд (рисунок 27).

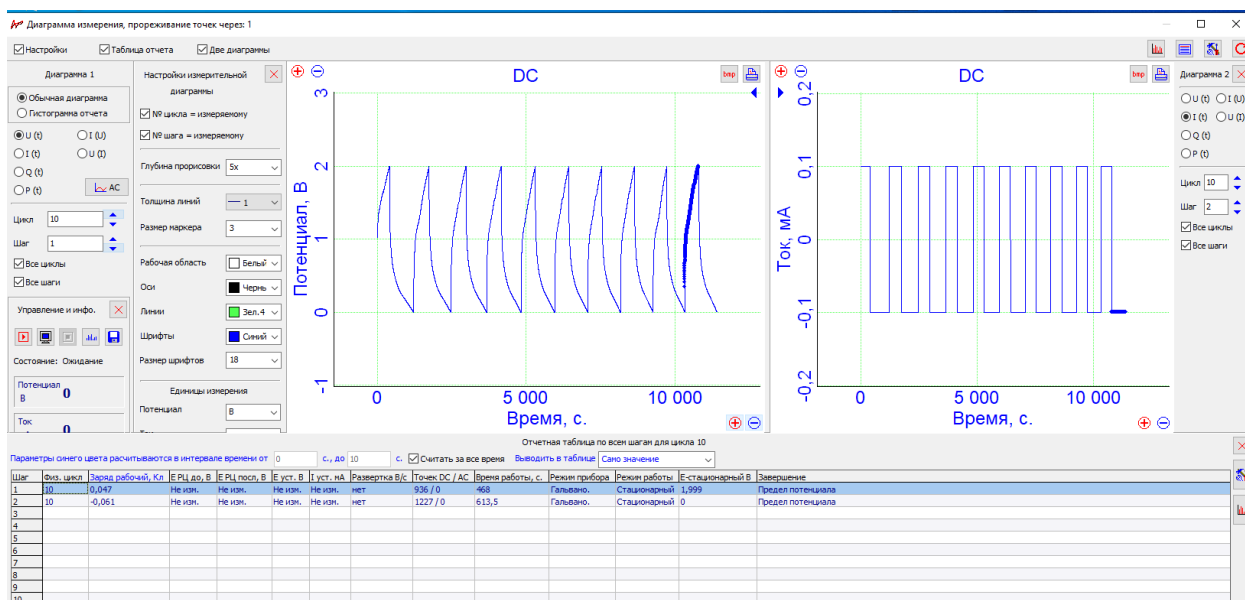


Рисунок 27 – Заряд-разряд с использованием компьютеризированной циклической системы.

Ниже были проведены следующие анализы: SEM, рентгеноструктурный анализ, рентген флуоресцентный анализ, TGA, ЦВ.

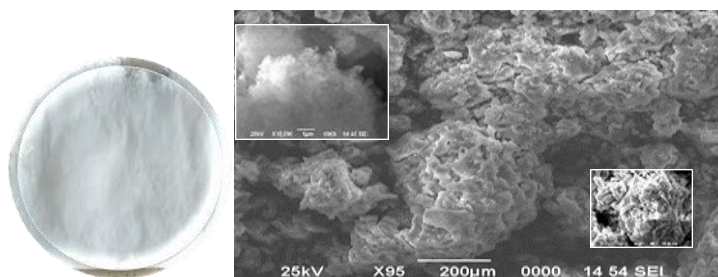


Рисунок 28 – SEM изображений SiO₂

В данном исследовании, рентгеноструктурный анализ показывает, что материал аморфен (рисунок 29).

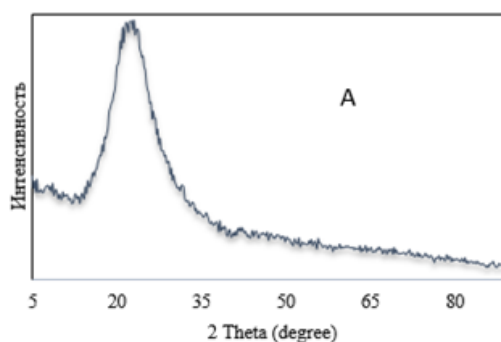


Рисунок 29 – Рентгеноструктурный анализ SiO₂

Ниже представлен результат рентген флуоресцентного анализа SiO₂, где чистота диоксида кремния составила 89,6 % с обработкой HCl, после очистки с NaOH чистота увеличилась до 99,1 %. Синтезированный материал показал хорошие характеристики в качестве анодного материала (таблица 1).

№	Элементный состав	После обработки HCl	После обработки NaOH
1	SiO ₂	89.6	99.1

Таблица 1 – Рентген флуоресцентный анализ SiO₂

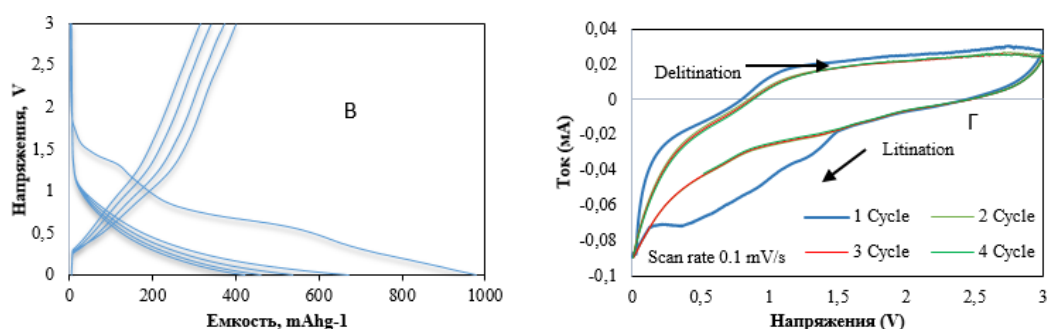


Рисунок 30 – Заряд/разрядная кривая и Циклическая вольтамперометрия (ЦВ) батарей

Слева наблюдается определение емкости заряда-разряда (рисунок 30). На приведенном рисунке видно, что в первом случае разряд достигает до 900-1000 мАч, во втором заряд-разряд снижается до 600-700 мАч. Таким образом, на последнем этапе, достигая 450-500 мАч, он стабилизируется. Затем справа в циклической вольтамперометрии можно наблюдать электрохимию, где во время реакции наблюдаются окисление и восстановление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках дипломного проекта мы детально изучили и собрали элементы аккумулятора, проанализировали преимущества и недостатки и в результате экспериментальных исследований полностью выявили ее характеристики. В качестве анодного материала задействовали SiO_2 , который выявил хорошие показатели. В результате, анодный материал показал удельную разрядную ёмкость в пределах 450мАч. Полученные нами данные могут привести к улучшению цикличности и стабильности работы батареи за счет использования недорогого и обильного материала SiO_2 в качестве анода. Помимо этого, было осуществлено исследование литературы.

Следует также отметить, что одним из важных преимуществ литий-ионных батарей является их сверхбыстрая зарядка. В обычных смартфонах на подзарядку литий-ионных батарей уходит несколько часов, но прототип современной технологии демонстрирует беспрецедентную скорость зарядки - до минуты. Сбои в работе и случайные повреждения литий-ионных батарей наблюдаются очень редко. В связи с этим данную технику можно считать очень безопасной.

Мы надеемся, что представленный нами обзор немного поможет дать глобальное представление о последних разработках в области анодных материалов для ЛИБ и ознакомит с многообещающими перспективами в области преобразования и хранения энергии.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ЛИБ – литий-ионная батарея

SiO₂ – диоксид кремния

SEI - Solid Electrolyte Interface. Защитный слой из разложившегося электролита.

LFP – литий-железо фосфат

NMC – никель-металл-кобальтат лития

PVdF – поливинилиден фторид

SEM – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 A. Delaille, De'veloppement de me'thodes d'e'valuation de l'e'tat de charge et de l'e'tat de sante' des batteries utilise'es dans les syste'mes photovolta'iques (Development of new state-of-charge and stateof-health criteria for batteries used in photovoltaic systems) (Ph.D thesis), Paris. – 2006.
- 2 Aktas S, Fray DJ, Burheim O, Fenstad J, Acma E (2006) Recovery of metallic values from spent lithium ion secondary batteries. *Miner Process Ext Metal* 115(2). – С. 95–100.
- 3 Bloom I, Christophersen J, Gering K (2005) Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells: 2. *App J Power Sources* 139(1–2). – С.304–313. [Электронный ресурс]. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.022>
- 4 Burke AF (1995) Cycle life consideration for batteries in electric and hybrid vehicles, SAE World Congress 1995, SP-1105
- 5 D. Larcher, J.M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat. Chem.* 7 (2015) 19–29.
- 6 Doyle M, Fuller TF, Newman J (1993) Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *J Electrochem Soc* 140(6):1526–1533
- 7 D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, J. *Power Sources* 191 (2009) 58-75.
- 8 Harks PPRML, Mulder FM, Notten PHL (2015) In situ methods for Li-ion battery research:a review of recent developments. *J Power Sources* 288:92–105. [Электронный ресурс]. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.084>
- 9 [Электронный ресурс]. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ese3.95>
- 10 Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives / Joseph G. Shapter, Wen Qi [Электронный ресурс]. – URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/TA/C7TA05283A#!divAbstract>
- 11 A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry / Arumugam Manthiram [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15355-0>
- 12 J.H. Lee, H.M. Lee, S. Ahn, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 833-837.
- 13 Lee SH, Ko IH (2018) *J Fail Anal Preven* 18:554. <https://doi.org/10.1007/s11668-018-0440-6>
- 14 Leng F, Tan CM, Yazami R, Maher K, Wang R (2017) Quality decision for overcharged Li-Ion battery from reliability and safety perspective. In: Tan C, Goh T (eds) *Theory and practice of quality and reliability engineering in Asia industry*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-3290-5_20
- 15 L. Fan, Q. Liu, S. Chen, Z. Xu, B. Lu, Soft carbon as anode for high-performance sodium-based dual ion full battery, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602778.

16 L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, J. Power Sources 226 (2013) 272-288.

17 N. Kircheva, Contributions of the use of acoustic emission to the management and the safety of Li-ion batteries (Ph.D thesis), Grenoble, 2013.

18 Petzl M, Kasper M, Danzer MA (2015) Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - a low-temperature aging study. J Power Sources 275:799–807. [Электронный ресурс]. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.065>

19 Sabatier J, Guillemard F, Lavigne L, Noury A, Merveillaut M, Francico JM (2018) Fractional models of lithium-ion batteries with application to state of charge and ageing estimation. In: Madani K, Peaucelle D, Gusikhin O (eds) Informatics in control, automation and robotics. Lecture notes in electrical engineering, vol 430. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-55011-4_3

20 Singh P, Vinjamuri R, Wang X, Reisner D (2006) Design and implementation of a fuzzy logic-based state-of-charge meter for Li-ion batteries in portable defibrillators. J Power Sources 162:829–836

21 So Yeun Kim, Chang Hyo Kim, Cheol-Min Yang, Binder-free silicon anodes wrapped in multiple graphene shells for high-performance lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 10.1016/j.jpowsour.2020.229350, 486, (229350), (2021).

22 Spahr, M.E., et al., Characterization of Layered Lithium Nickel Manganese Oxides Synthesized by a Novel Oxidative Coprecipitation Method and Their Electrochemical Performance as Lithium Insertion Electrode Materials. Journal of The Electrochemical Society, 1998. 145(4): p. 1113-1121.

23 S. Wang, S. Jiao, D. Tian, H.S. Chen, H. Jiao, J. Tu, Y. Liu, D.N. Fang, A novel ultrafast rechargeable multi-ions battery, Adv. Mater. 29 (2017).

24 Thackeray, M.M., Structural Considerations of Layered and Spinel Lithiated Oxides for Lithium Ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 1995. 142(8): p. 2558-2563.

25 Zhong, S.-w., et al., Characteristics and electrochemical performance of cathode material Co-coated LiNiO₂ for Li-ion batteries. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006. 16(1): p. 137-141.