

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)

по специальности 6D060600 – Химия

Кудерина (Капарова) Балкен Талгатбековна

### **Новые катодные материалы для литиевых аккумуляторов.**

#### **Актуальность темы диссертационного исследования.**

Известно большое число катодных материалов, каждый из которых имеет недостатки, которые ограничивают их применение. Для устранения этих недостатков выполнены многочисленные исследования в области создания новых катодных материалов с более быстрым ионным транспортом внутри частиц или синтез активных материалов в наноструктурированной форме. Однако до настоящего времени мало внимания уделяется проблеме транспорта ионов внутри катодного покрытия, без оптимизации которого может происходить существенный проигрыш в удельной энергии и/или мощности устройств. Улучшение транспорта ионов лития внутри агломератов активного материала возможно за счет оптимизации работы катодного покрытия.

Одним из способов оптимизации является регулирование толщины и микроструктуры катодных покрытий намазной технологией Doctor blade и методом электроформования.

В этом контексте целью диссертационной работы была оптимизация работы катодных покрытий на основе активного материала фосфата железа-лития  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина. Основной недостаток данного материала – его низкая электронная проводимость ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$   $\text{С}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Подбор параметров и условий нанесения фосфата железа-лития намазной технологией и методом электроформования является альтернативным решением данной проблемы для катодов. Полимерное связующее вещество поливинилиденфторид было использовано впервые в качестве источника углерода для формирования электродных покрытий.

**Степень разработанности проблемы.** Работы по повышению электропроводности активного материала фосфата железа-лития ведутся многими электрохимическими лабораториями, так как он является оптимальным материалом для катодов в литий-ионных аккумуляторах из-за хороших физико-химических свойств, а входящее в его состав железо является дешевым и легко доступным элементом.

Обзор литературных данных показал, что, хотя были сделаны определенные попытки в этом направлении, влияние архитектуры катодного покрытия на работу данного материала и его взаимодействие с проводящими добавками в структуре электродного слоя должным образом не изучены. Поэтому поиск и разработка новых эффективных способов улучшения электронной проводимости фосфата железа-лития остаются актуальными.

**Цель исследования** заключалась в улучшении электрохимических свойств фосфата железа-лития путем оптимизации микроструктуры и толщины катодного покрытия на его основе намазной технологии Doctor blade и методом электроформования и изучении возможности использования поливинилиденфторида в качестве полимерного связующего вещества и источника углерода в изготовлении этих покрытий.

Для осуществления поставленной цели были определены следующие **задачи**:

- выяснить возможность получения электроформованной пленки из поливинилиденфторида и условия ее термического преобразования;
- исследовать морфологию электродных покрытий на основе фосфата железа-лития намазной технологией Doctor blade и методом электроформования;
- выяснить возможность применения поливинилиденфторида как источника проводящей добавки в катодных покрытиях для литий-ионных аккумуляторов;
- изучить влияние добавок 1, 3 и 5% коммерческой углеродной сажи на электропроводность катодов на основе фосфата железа-лития;
- изучить влияние углеродных нанотрубок на электропроводность катодов на основе фосфата железа-лития;
- выяснить влияние применения двух коммерческих электропроводящих добавок на электропроводность катодов на основе фосфата железа-лития;
- определить электрохимические свойства электроформованных каландрированных электродных покрытий с 5% углеродной сажи;
- установить электрохимические свойства каландрированных электроформованных покрытий с добавлением углеродной сажи и углеродных нанотрубок;
- исследовать влияние толщины намазных катодных покрытий на работу литий-ионных аккумуляторов.

**Методы исследования.** В процессе исследований были применены следующие современные физико-химические и электрохимические методы анализа: световая и сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, гальваностатическое тестирование.

**Предметом данного исследования** является фосфат железа-лития для работы литий-ионных батарей при больших плотностях тока.

**Научная новизна работы** определяется тем, что впервые:

- был проведен сравнительный анализ катодных покрытий, полученных намазной технологией Doctor blade и методом электроформования;
- проведен отжиг мембраны из поливинилиденфторида, полученной методом электроформования, при 250 - 490°C;
- изучены морфологические и химические изменения полимерной пленки из поливинилиденфторида в результате термической обработки;
- изучено использование поливинилиденфторида как источника углерода в катодах литий-ионных аккумуляторов;

- проведено качественное определение состава отоженных электроформованных электродных покрытий на основе фосфата железа-лития;
- изучено влияние углеродной сажи и углеродных нанотрубок на электропроводность фосфата железа лития;
- изучено влияние толщины электроформованного и намазного катодных покрытий на основе фосфата железа-лития на электрохимические показатели аккумулятора.

**Научно-практическая значимость** исследования состоит в способах оптимизации работы катодного покрытия путем изменения его микроструктуры методом электроформования и использовании коммерческих электропроводящих добавок и поливинилиденфторида как источника углерода путем его отжига в катодах.

Полученные результаты представляют теоретический и практический интерес и вносят значительный вклад в решении актуальной проблемы повышения мощностных характеристик литий-ионных аккумуляторов.

#### **Выводы по результатам исследования:**

1. Проведены исследования по электроформованию полимерной пленки на основе поливинилиденфторида. Полимерная пленка из 10%-ного раствора поливинилиденфторида имеет волокнистую пористую структуру. Термообработка влияет на морфологию пленки, причем наиболее оптимальными являются температуры 300 и 400°C, так как при данных температурах начинается ее активное разложение.

2. Электроформованное покрытие с добавлением фосфата железа-лития имеет волокнистую и пористую структуры, с инкрустированными и вытянутыми вдоль полимерных нитей частицами активного материала. Намазное покрытие имеет зернистое строение с различными агломератами активного материала, расположенными неравномерно. Удельная емкость электроформованного покрытия крайне мала (32 мАч/г) и несопоставима с аналогичным показателем намазного электрода (133 мАч/г).

3. Частичный пиролиз полимерных волокон из поливинилиденфторида, содержащих частицы фосфата железа-лития, приводит к образованию аморфного углерода. Установлено, что с повышением температуры отжига пропорционально увеличивается удельная емкость. Тем не менее, электрохимические характеристики отоженных электроформованных покрытий крайне низки для данного активного материала и отжиг катодных покрытий не может быть использован на практике.

4. Показана возможность получения электроформованных покрытий с добавлением коммерческих проводящих добавок в виде 1%, 3% и 5% углеродной сажи. Удельные емкости электродов с 1% и 3% добавки углеродной сажи являются низкими для литий-ионных аккумуляторов. Добавление 5% углеродной сажи имеет преимущества при работе аккумулятора при больших плотностях тока по сравнению с намазными катодными покрытиями. Удельная емкость электроформованного катода 105, 84 и 68 мАч/г при силах тока 125, 250 и 500 мА/г незначительно отличается от

таковых для электродов, полученных намазным методом с 10% содержанием углеродной сажи 113, 90 и 75 мАч/г и с 15% содержанием углеродной сажи 115, 100 и 80 мАч/г при аналогичных плотностях тока. Таким образом, покрытия с 5% углеродной сажи, полученные методом электроформования, можно рассматривать как перспективное решение для высокомоощных аккумуляторов.

5. Установлено, что даже при небольшом процентном содержании углеродных нанотрубок (0,6%) емкость электроформированной структуры имеет примерно такие же электрохимические показатели как и у намазного электрода. Архитектура электроформованного покрытия с углеродными нанотрубками имеет явное преимущество по сравнению с намазным покрытием.

6. Установлено, что добавление двух проводящих добавок в композит не улучшает электрохимические показатели электроформованного покрытия. Номинальные емкости такого электрода 110, 90 и 67 мАч/г при плотностях тока 125, 250 и 500 мА/г. Показатели намазных электродов при аналогичных силах тока равна 120, 100 и 85 мАч/г. Большая доля углеродных нанотрубок в составе намазных электродов объясняет их показатели, что подчеркивает преимущество углеродных нанотрубок.

7. Найдено, что изменение толщины электроформованных катодных покрытий без проводящих добавок на 10% не улучшает их работу. Однако, каландрирование электроформованного электрода с 5% углеродной сажи благоприятно сказывается на электрохимических показателях. При увеличении силы тока у каландрированного электрода в отличие от некаландрированного не наблюдается резкого разхождения в емкостях, причем емкость остается постоянной в процессе циклирования.

8. Электроформованное каландрированное покрытие с добавлением углеродной сажи и углеродных нанотрубок имеет известные преимущества по сравнению с некаландрированным аналогичным покрытием при разрядах при больших силах тока. Так, при увеличении силы тока до 500 мА/г каландрированный электрод выдает заметно большую емкость – 57 мАч/г по сравнению с 50 мАч/г у некаландрированного. Факт улучшения работы электрохимических ячеек после каландрирования электродов указывает на необходимость дальнейшего использованию данного процесса в производстве литий-ионных аккумуляторов.

9. Изучена зависимость разрядной емкости намазных электродных покрытий от их толщины. Показано, что катоды с толщиной влажного покрытия 200 и 600 мкм уступают катоду с толщиной влажного покрытия 400 мкм по данному показателю. Пленка толщиной менее 200 мкм предположительно имеет малую энергоемкость, в то время как толщина пленок более 360 мкм имеет диффузионные ограничения, которые сказываются на энергоемкости электрода. Оптимальная толщина намазных катодных покрытий примерно 300 мкм. Полученные данные дополняют и расширяют понимание влияния конструктивных параметров катода на работу литий-ионных аккумуляторов.

Полученные результаты могут быть использованы в производстве малогабаритных высокомоощных литий-ионных аккумуляторов с высокой токоотдачей и продолжительным сроком службы.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- микроструктура намазных и электроформованных катодных покрытий;
- применение поливинилиденфторида как источника электропроводящей добавки для катодов на основе фосфата железа-лития;
- результаты электрохимических исследований намазного и электроформованного фосфата железа-лития с углеродной сажей;
- результаты электрохимических исследований намазного и электроформованного фосфата железа-лития с углеродными нанотрубками;
- результаты электрохимических исследований намазного и электроформованного фосфата железа-лития с двумя электропроводящими добавками;
- влияние толщины катодных покрытий на их диффузионные свойства.

**Связь работы с планом государственных научных программ.**

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ, проводимых на кафедре химии ЕНУ им. Л.Н. Гумилева и кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна» (Дубна).

**Вклад докторанта в подготовку каждой публикации.** Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в проведении экспериментов на всех этапах работы, обсуждении полученных результатов и написании каждой публикации.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в журналах «Rasayan Journal of Chemistry», «Energy Technology», «Вестник ЕНУ имени Л.Н. Гумилева»; представлены на международных научно-практических конференциях: Abstracts 3rd International conference of young scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science» (Moscow, 2018), 14-ая Международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2018), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 2019), Всероссийская конференция с международным участием «Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем, новые технологии и материалы» (Дубна, 2019), XIV Международная научная конференция «Наука и образование - 2019» (Нур-Султан, 2019).

**Объем и структура диссертации.**

Диссертационная работа изложена на 92 страницах компьютерного текста, включая 41 рисунок и 5 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов обсуждения экспериментальных данных, заключения, списка использованных источников из 168 наименований.