



Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта победителя I степени

Название работы – Модификация углеродного покрытия LiFePO_4 путем введения углеродных наноматериалов в литий-ионные аккумуляторы.

Автор – Минакова Полина Викторовна, 11 класс, ГБОУ Школа имени Маршала В.И. Чуйкова, г. Москва.

Руководитель – Стенина Ирина Александровна, д.х.н., в.н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Основная идея работы, цели, задачи

Низкие значения электронной проводимости и коэффициента диффузии ионов лития в структуре LiFePO_4 ограничивают возможности применения материала в качестве источника питания современных энергоёмких устройств. Одним из потенциальных способов решения является повышение проводящих свойств LiFePO_4 путем формирования композитов с углеродными наноматериалами.

Цель: улучшить электрохимические характеристики катода на основе LiFePO_4 с углеродным покрытием, включающим углеродные нанотрубки или наночешуйки с использованием способа механохимической активации.

Задачи:

- 1) Изучить теоретические аспекты, касающиеся данной темы;
- 2) Синтезировать композиты на основе LiFePO_4 с углеродным покрытием, включающим углеродные нанотрубки или наночешуйки;
- 3) Провести исследование электрохимических свойств полученных образцов.

Актуальность и новизна работы

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) уже около 30 лет присутствуют на мировом рынке. Переход к массовому использованию ЛИА предъявляет высокие требования к безопасности, экологичности, стоимости и эффективности их производства.

Основными компонентами ЛИА являются электродные материалы (анодный и катодный) и электролит. Особенно актуальны исследования в области катодных материалов, вклад которых в емкость аккумулятора является доминирующим. В настоящее время наиболее распространенным катодным материалом является кобальтат лития LiCoO_2 , характеризующийся высокой ионной проводимостью. Вместе с тем, такие факторы, как дороговизна кобальта и экологические сложности его утилизации, побуждают ученых заниматься поиском и исследованием альтернативных катодных материалов. Среди перспективных катодных материалов на основе фосфатов особое место занимает фосфат лития-железа LiFePO_4 . Среди его преимуществ – низкая стоимость, стабильность, экологическая безопасность, а также малое изменение объема ячейки при циклировании. Однако он обладает невысокими показателями электронной, и особенно, ионной проводимости, что ограничивает возможности применения LiFePO_4 в качестве источника питания современных энергоёмких устройств. В связи с чем, активно исследуются возможности преодоления данной проблемы на основе синтеза проводящего покрытия, допирования другими металлами и создания композитных материалов. При этом в исследованиях ранее не ставилась задача механохимического синтеза композитов с одно-

или двумерными углеродными материалами. Данная работа призвана устранить этот пробел. *Объектом исследования* является феррофосфат лития LiFePO_4 с углеродным покрытием, включающим углеродные нанотрубки или наночешуйки.

Основные результаты

Кристаллическая структура LiFePO_4 относится к семейству оливинов. Низкие проводящие свойства LiFePO_4 обусловлены одномерностью ионной проводимости данного вещества [1]. Это означает, что в его структуре (рис.1) происходит частичный обмен позиций катионов лития и железа, при этом перемещения ионов лития направлены вдоль одной оси (b).

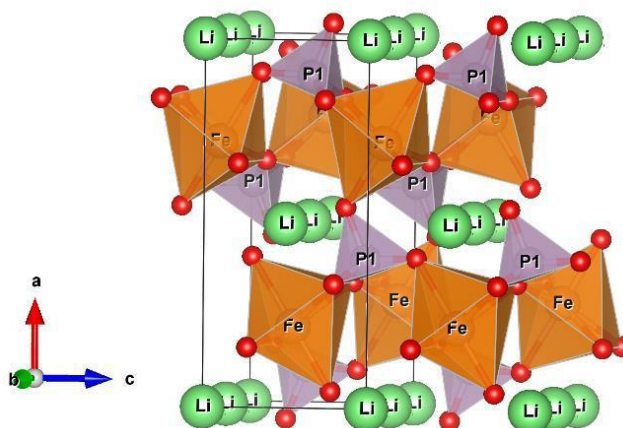


Рис.1. Структура LiFePO_4

По этой причине, ионы Li частично блокируются атомами Fe и не имеют возможности продолжить движение. Замечено, что эффект блокирования переноса лития снижается с уменьшением размеров частиц, в частности при синтезе наноразмерного LiFePO_4 .

Эксперимент

1. Синтез вещества и получение опытных образцов

Фосфат лития-железа был синтезирован из нитрата железа (III), нитрата лития и дигидрофосфата аммония, взятых в мольном соотношении 1:1:1. Все вещества растворялись в минимальном количестве воды и выпаривались при 70°C до состояния гомогенной вязкой суспензии светло-желтого цвета. Затем смесь отжигали в печи при 300°C в течении 6 ч. После первого отжига прекурсор измельчали и перетирали с сахарозой, которая является источником углеродного покрытия. Полученную смесь пересыпали в тигли и отжигали в инертной атмосфере (Ar) при 600°C в течении 10 ч.

После второго отжига, полученный LiFePO_4 с углеродным покрытием перетирали в ступке с УНТ, гетерозамещенными УНТ, УНЧ и гетерозамещенными УНЧ, содержание которых составляло 5 и 10 масс.%, относительно исходной массы композита. После чего смесь обрабатывали в шаровой мельнице на скорости 500 об./мин в режиме: вращение – 3 мин, пауза – 2 мин, в течении 8 ч.

2. Исследование образцов

После получения образцов $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ с различным содержанием нанокремниевых материалов проводились их исследования следующими методами:

- 1) Для подтверждения состава и установления размера частиц проводили рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 (излучение $\text{CuK}\alpha$) с использованием пакета программ Rigaku Application Data Processing.
- 2) Анализ морфологии полученных материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss NVision 40.
- 3) Для подтверждения количества углерода в полученных образцах до добавления углеродных наноматериалов использовали элементный анализатор (ЭА) EuroVektor EA3000, показавший их содержание равным $5,5 \pm 0,1\%$.
- 4) Для измерения электронной проводимости полученных материалов использовали импедансметр. Измерения проводили на постоянном токе при $25\text{ }^\circ\text{C}$ на цилиндрических таблетках с серебряными электродами.
- 5) Для определения электрохимических емкостей образцов проводилось электрохимическое тестирование.

Рентгенограммы некоторых полученных композитов LiFePO_4 (далее LFP)/C и используемых углеродных наноматериалов представлены на рис.2.

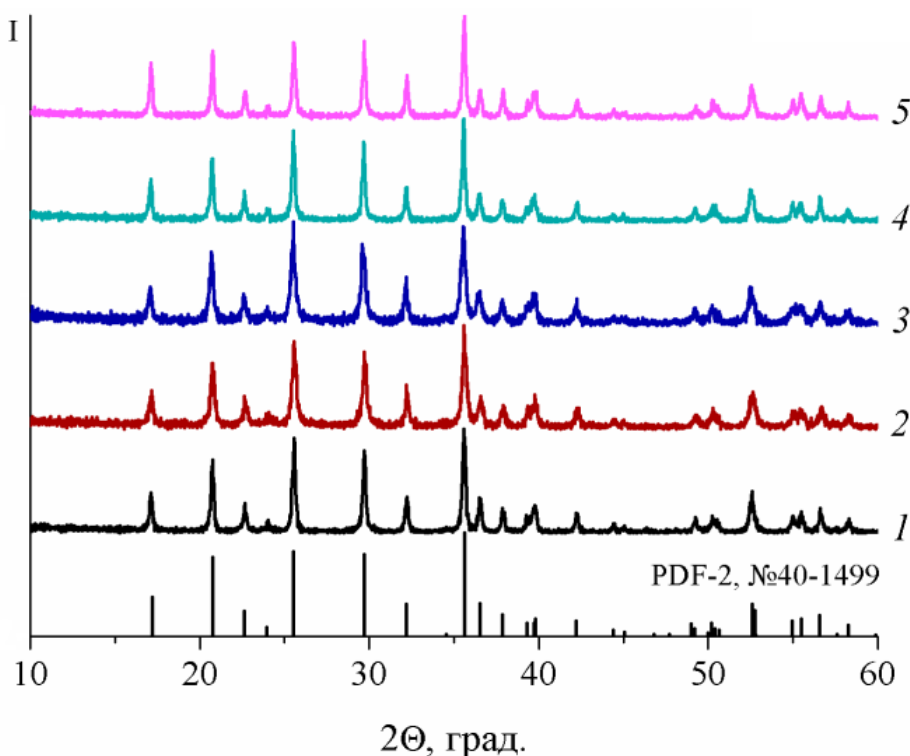


Рис.2. Рентгенограммы композитов на основе литий-железо фосфата и углеродных наноматериалов: LFP/C (1), LFP/C/5УНТ-500 (2), LFP/C/5N-УНТ-500 (3), LFP/C/5УНЧ-500 (4), LFP/C/5N-УНЧ-500 (5).

Все линии на рентгенограммах принадлежат орторомбической модификации фосфата лития-железа (база PDF-2, карточка № 40-1499). Широкая и слабая линия с максимумом в области 2θ $24\text{-}26^\circ$, соответствующая графену или УНТ, присутствующая на рентгенограммах углеродных наноматериалов, по всей видимости, маскируется интенсивным рефлексом фосфата лития-железа. Уменьшение размера частиц всех образцов, подвергавшихся механической обработке, отражается в некотором уширении линий рентгенограмм. Рассчитанные на основании этих данных размеры частиц приведены в таблице.

Таблица. Размер частиц и электронная проводимость композитов LFP/C с УНТ/УНЧ.

Образец	Размер частиц, нм	Электронная проводимость, См/см
LFP/C	49	$4,6 \cdot 10^{-7}$
LFP/C/5УНТ-500	33	$5,0 \cdot 10^{-4}$
LFP/C/10УНТ-500	37	$5,9 \cdot 10^{-3}$
LFP/C/5N-УНТ-500	33	$1,7 \cdot 10^{-5}$
LFP/C/10N-УНТ-500	36	$6,7 \cdot 10^{-3}$
LFP/C/5УНЧ-500	42	$6,9 \cdot 10^{-3}$
LFP/C/10УНЧ-500	45	$8,7 \cdot 10^{-2}$
LFP/C/5N-УНЧ-500	43	$6,8 \cdot 10^{-5}$
LFP/C/10N-УНЧ-500	46	$4,4 \cdot 10^{-3}$

Следует отметить, что меньшее содержания наноразмерных форм углерода приводит к несколько меньшему размеру частиц. Наименьший размер частиц LiFePO_4 составляет 33-36 нм и достигается при внедрении 5% УНТ. Можно полагать, что более пластичные углеродные материалы в данном случае выступают в роли буфера между шарами, что мешает эффективному измельчению материала.

Данные электронной микроскопии также подтверждают сделанный вывод об уменьшении среднего размера частиц LiFePO_4 (рис.3).

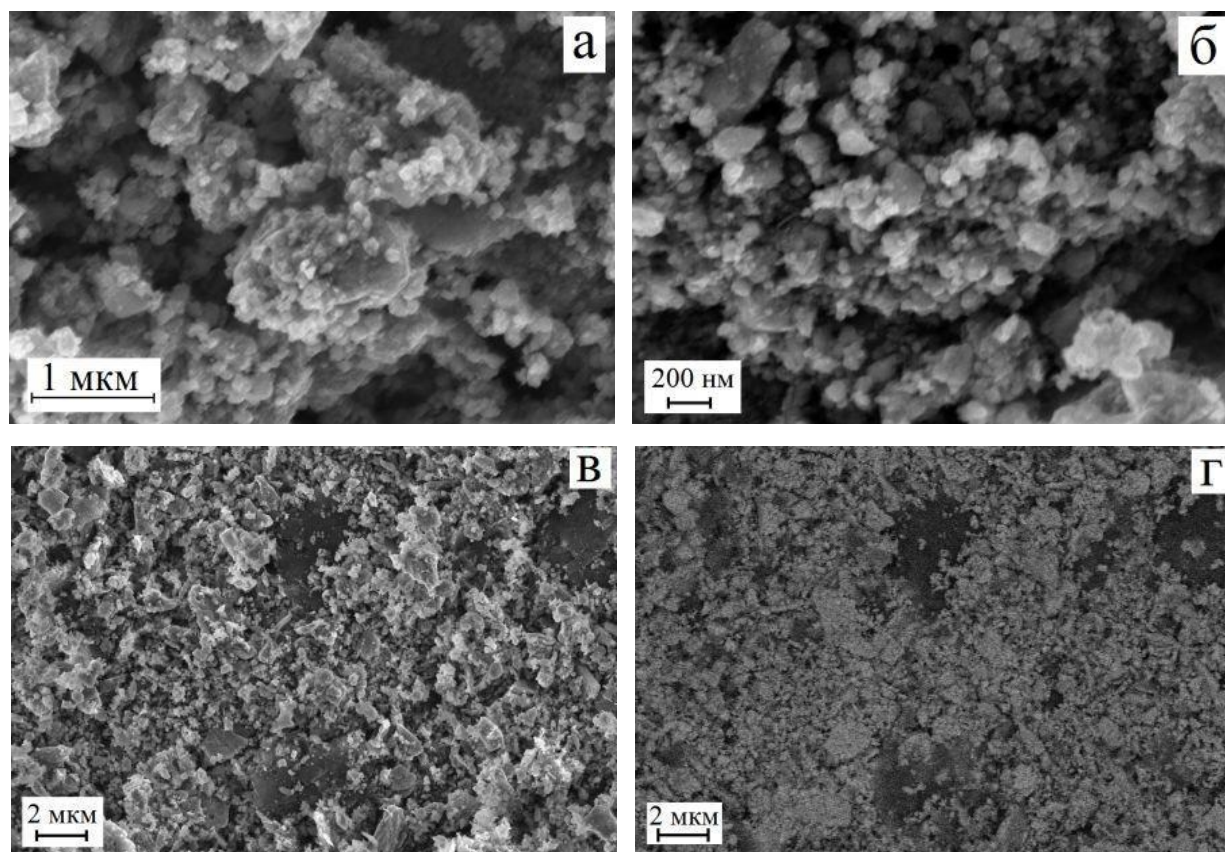


Рис.3. СЭМ изображения образцов LFP/C/10УНТ-500 (а), LFP/C/10N-УНТ-500 (б), LFP/C/5УНЧ-500 (в, г) во вторичных (а-в) и отраженных электронах (г).

Мы видим, что УНТ не видны на изображениях а-б, вероятно они полностью внедряются в углеродное покрытие. При этом на изображениях в-г образцов с УНЧ наблюдались их агломераты.

Из данных, представленных в таблице выше, видно, что помол с углеродными наноматериалами приводит к отчетливо выраженному повышению электронной проводимости полученных композитов на несколько порядков. Максимальные значения проводимости наблюдались для образца LFP/C-10УНЧ-500, для которого проводимость возрастала почти в $1,9 \cdot 10^5$ раз. Стоит отметить, что вопреки тому, что допирование УНТ и УНЧ азотом обычно приводит к повышению электропроводности углеродных наноматериалов, в нашем случае для полученных композитов эффект оказывается обратным.

Данные по циклированию некоторых композитов LFP/C с УНТ и УНЧ представлены на рисунке 4.

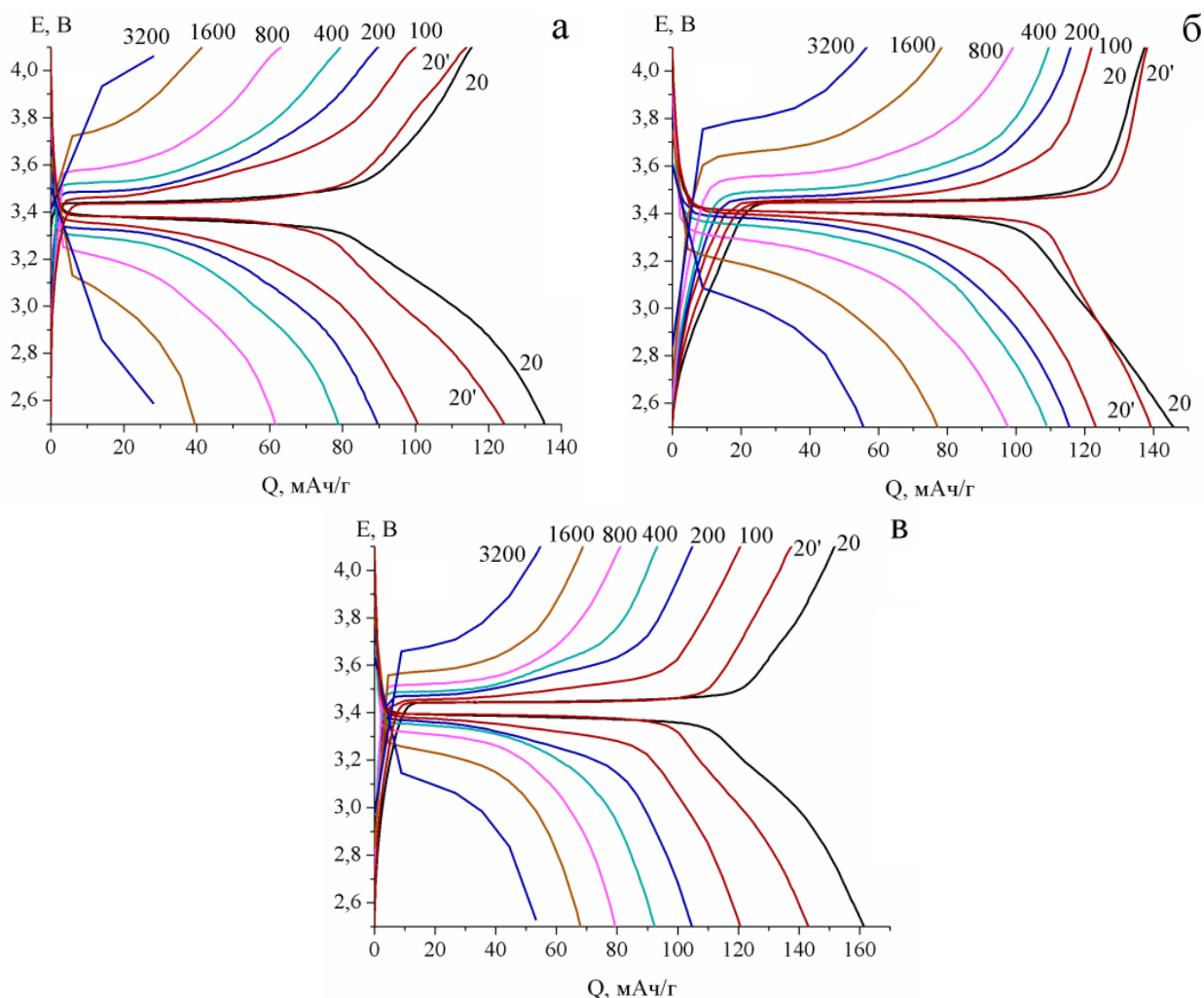


Рис.4. Зарядно-разрядные кривые LFP/C-500 (а), LFP/C/10УНТ-500 (б) и LFP/C/5УНЧ-500 (в). Плотности тока (мА/г) приведены на рисунке

Зарядно-разрядные кривые характеризуются отчетливо выраженным «плато» с потенциалом 3.4 В (отн. Li/Li⁺). Формирование нанокompозитов позволяет заметно повысить электрохимическую емкость при плотности тока 20 мА/г. Для исходного композита LFP/C она составляет 132 мАч/г, для материалов с добавлением УНТ, достигает 141-146 мАч/г, для материалов с УНЧ 155-164 мАч/г, что достаточно близко к теоретической емкости. Однако во всем диапазоне скоростей заряда-разряда композиты с УНТ демонстрируют более высокую емкость по сравнению с композитами с УНЧ (рис.5).

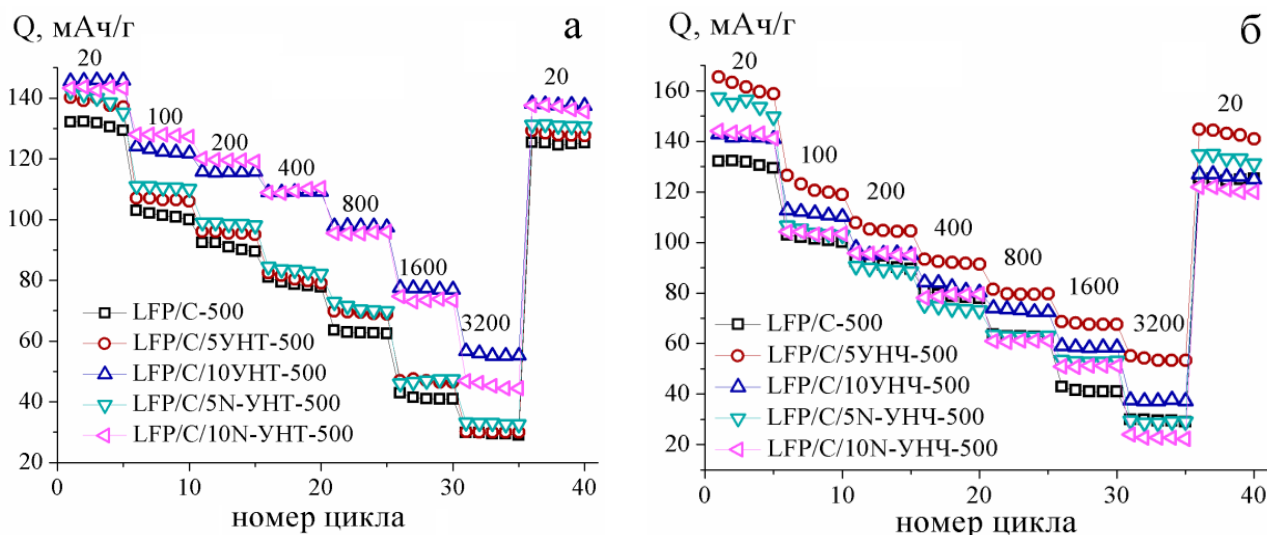


Рис.5. Изменение разрядной емкости при циклировании композитов на основе LFP/C и углеродных нанотрубок (а)/наночешуек (б). Плотности тока (мА/г) приведены на рисунке.

Наблюдаемый результат можно объяснить меньшим размером частиц и более равномерным распределением углеродного материала на поверхности частиц LiFePO_4/C , что подтверждается данными электронной микроскопии. Кроме того, можно полагать, что наличие УНТ в данной системе обеспечивает образование более надежной сетки высокопроводящих контактов между частицами катодного материала. Так, при плотностях тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г разрядная емкость LFP/C/10УНТ-500 составляет 120, 97, 78 и 57 мАч/г соответственно. Среди композитов с углеродными наночешуйками лучшие характеристики при быстром заряде/разряде показал материал LFP/C-5УНЧ-500 (рис.5б). Его разрядная емкость составила 106, 81, 70 и 55 мАч/г при плотности тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г соответственно, тогда как максимальной электронной проводимостью характеризовался материал состава LFP/C-10УНЧ-500. (рис.5б). Следует заметить, что в композитах с УНТ падение емкости LiFePO_4 при увеличении плотности тока обратимо (деградация материала незначительна), но для композитов с УНЧ деградация выражена более явно.

Выводы, заключение, перспективы

Таким образом, в результате эксперимента были получены композиты на основе фосфата лития-железа со структурой оливина с углеродным покрытием, включающим 5-10% углеродных нанотрубок или наночешуек. Полученные методом механохимической активации композиты характеризуются меньшим размером частиц, простым и технологичным подходом. При этом их электропроводность возрастает на несколько порядков и составляет для лучших образцов $8,7 \cdot 10^{-2}$ См/см. Полученные материалы характеризуются существенным повышением электрохимической емкости при обратимой деинтеркаляции лития, что особенно ярко проявляется при высоких скоростях заряда и разряда аккумулятора. Лучшими характеристиками отличаются композиты с углеродными нанотрубками. Причиной такого эффекта является уменьшение размера частиц и формирование сетки высокопроводящих контактов между частицами катодного материала. Результаты работы позволяют рассматривать такой подход в качестве перспективного для формирования композиционных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов с высокой мощностью и высокой скоростью заряда.

Список цитированных источников

1. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов.// Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. С. 826-852.
2. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Carbon coating of electrode materials for lithium-ion batteries.// Surface Innovations. 2021. V. 9, N 2 [3] Бай Ё.-М. , Чен Х., Хан Ш.-Ч. Влияние источника углерода на морфологию катодных материалов LiFePO_4 для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимия, 2011, том 47, № 1, с. 90-95.
3. Бурмистрова Н. А.; Сычева В. О.; Чуриков А. В.; Иванищева И. А. Фосфат лития-железа LiFePO_4 как катодный материал для литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9, №4. С. 188-198.
4. Скундин А.М., Брылев О.А. «Наноматериалы в современных химических источниках тока» // Программы повышения квалификации, МГУ, 2011.
5. Stenina I.A., Shaydullin R.R., Desyatov A.V., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Effect of carbon and N-doped carbon nanomaterials on the electrochemical performance of lithium titanate-based composites.// Electrochim. Acta. 2020. V.364. N137330.
6. Кудрявцев Е. Н.; Сибиряков Р. В.; Агафонов Д. В.; Нараев В. Н Синтез катодного материала LiFePO_4 с использованием стадии механохимической активации исходных веществ в жидкой среде // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5 – раздел «Химические науки».