

Основные направления работ по материалам для литиевых аккумуляторов

Научная группа:

Ст.н.сотр. Хасанова Н.Р.

н.сотр. Дрожжин О.А., ассистент Панин Р.В.

постдок Линке Х. (ФРГ)

аспирант Стәфеева В.

студенты Мадуар С. (химфак), Сторожилова Д. (ФНМ)

Финансирование:

РФФИ, хоз. договор (Электроугли)

Группы материалов:

- 1) Катодные: фторфосфаты, бораты, силикаты переходных металлов
- 2) Анодные: ниобий-содержащий фторфосфат (Дрожжин О.А.)

Выбор материала электрода

J. Goodenough & Y. Kim, Chem. Mat. 22 (2010) 587

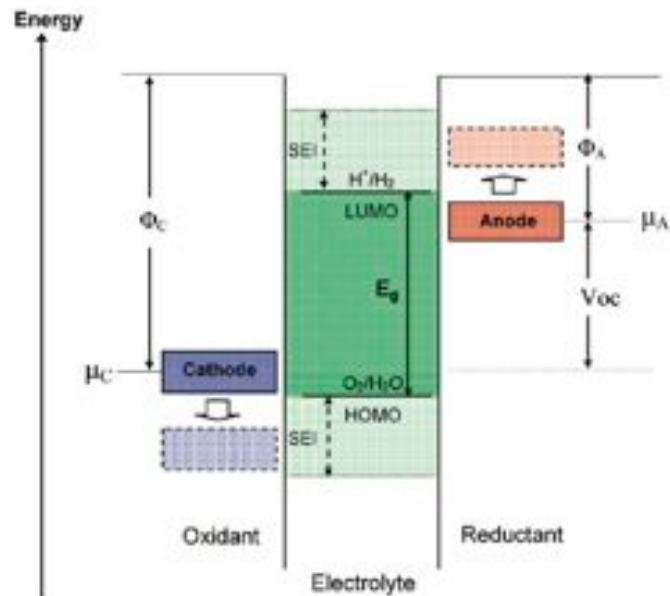


Figure 1. Schematic open-circuit energy diagram of an aqueous electrolyte. Φ_A and Φ_C are the anode and cathode work functions. E_g is the window of the electrolyte for thermodynamic stability. A $\mu_A > \text{LUMO}$ and/or a $\mu_C < \text{HOMO}$ requires a kinetic stability by the formation of an SEI layer.

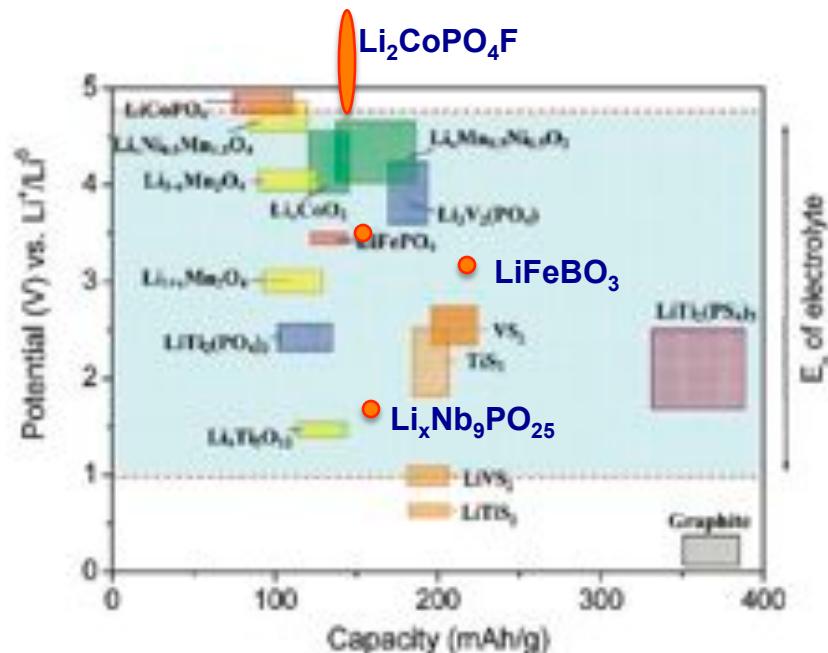
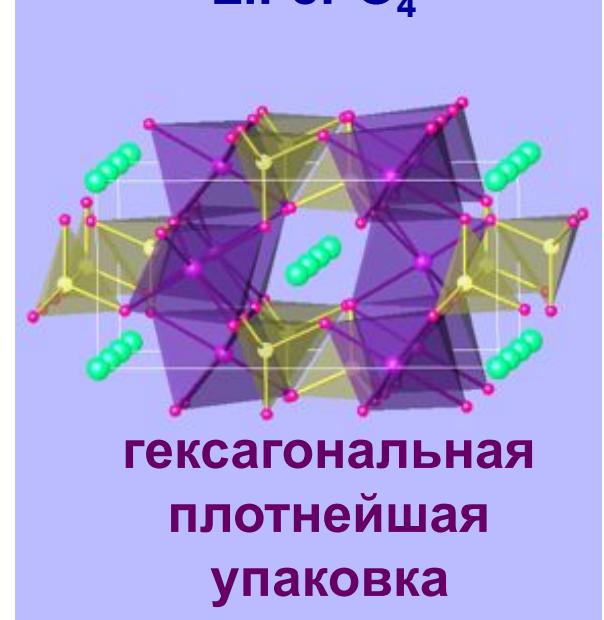
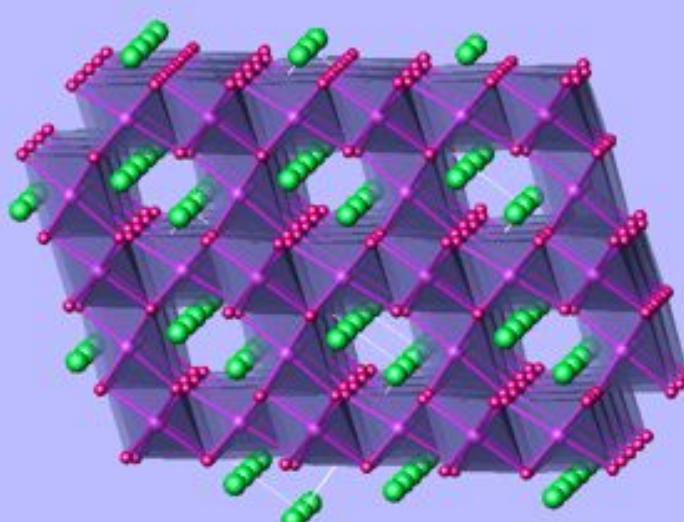
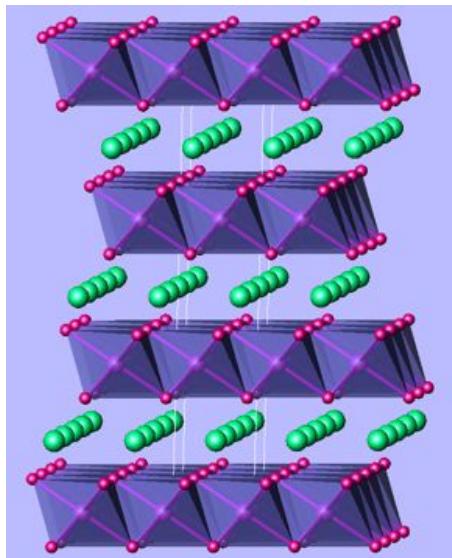


Figure 5. Voltage versus capacity of several electrode materials relative to the window of the electrolyte 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1:1).

Проблема электролита для высоковольтных материалов

Основные структурные типы



кубическая плотнейшая упаковка

C_t 278 мА·ч/г

148 мА·ч/г

170 мА·ч/г

σ 10^{-3} С/см

10^{-5} С/см

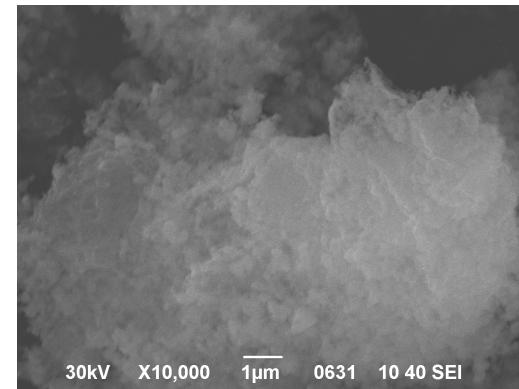
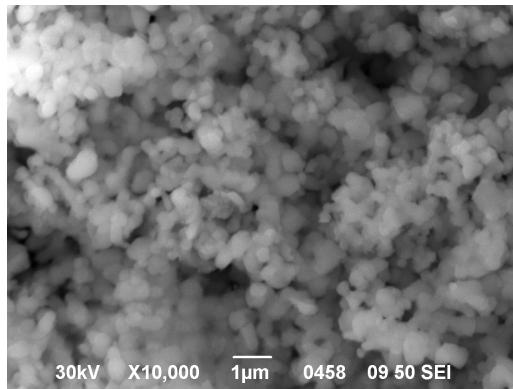
10^{-9} С/см

D 10^{-9} см 2 /с

10^{-10} см 2 /с

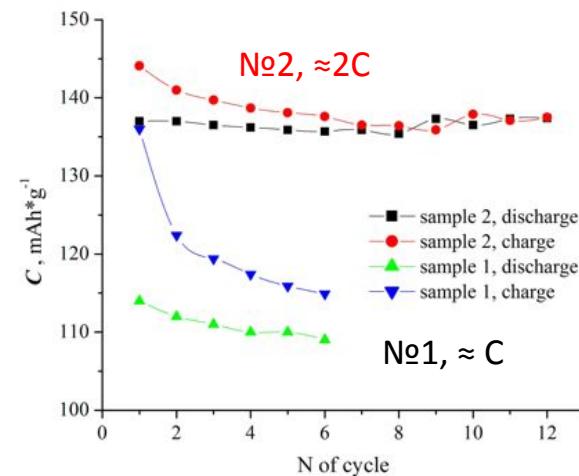
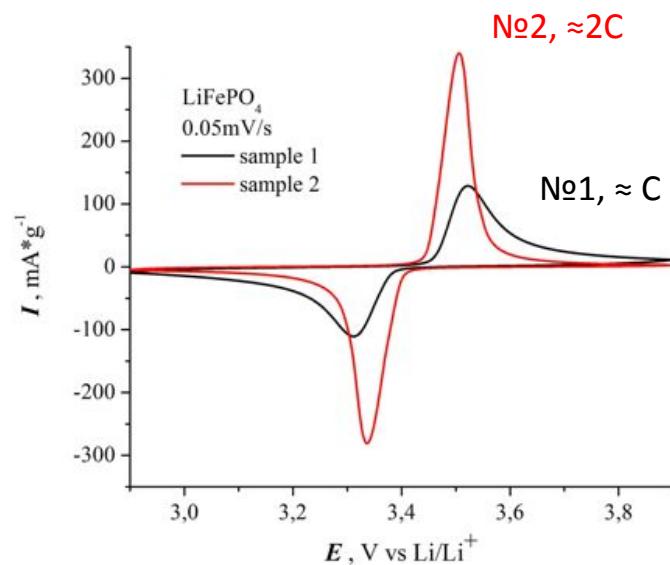
10^{-15} см 2 /с

Оптимизация синтеза LiFePO_4 ($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $595 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)



1) Керамический (700°C , 15 часов, FWHM = 0.134°)

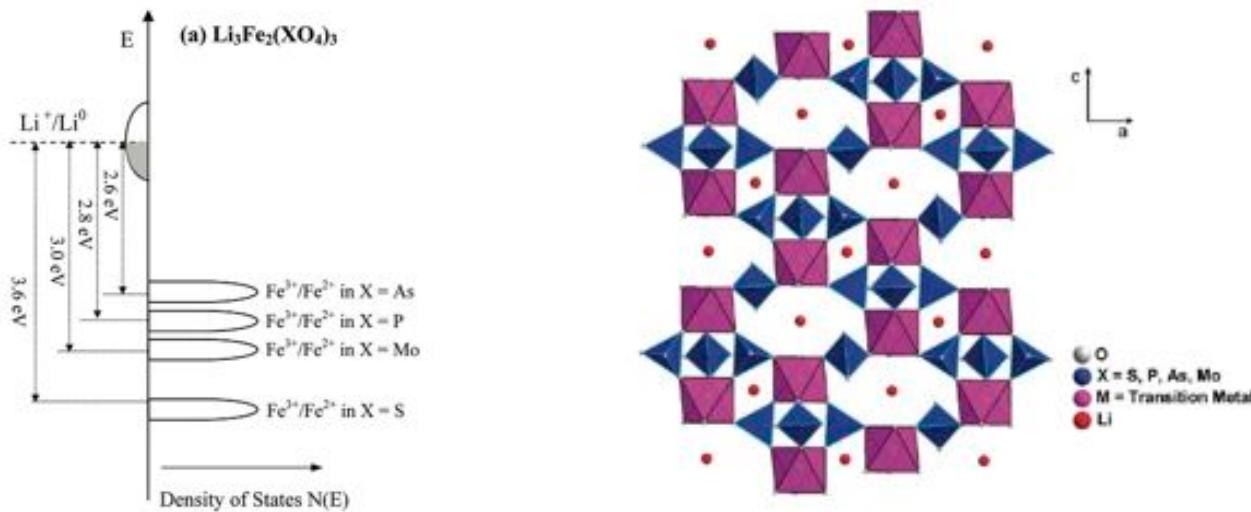
2) Золь-гель (650°C , 10 часов, FWHM = 0.178°)



Материалы с полианионами

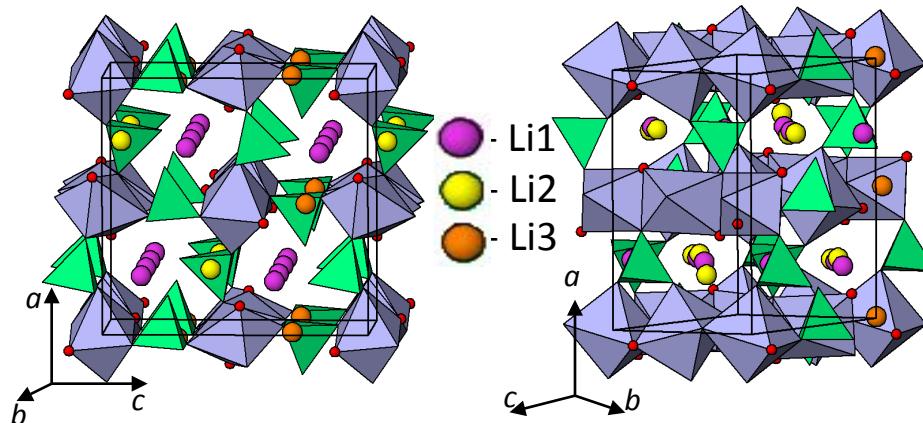
Зачем усложнять состав?

- 1) Изменить потенциал – «индуктивный эффект»
→ увеличение энергоемкости



- 2) Увеличить коэффициент диффузии лития
→ увеличение мощности

$\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ (143.5 mAh•g⁻¹, 725 Wh•kg⁻¹)



2 направления миграции

$\approx +3.5\%$ увеличения объема (0.6 Li)
в сравнении с 7% уменьшением объема у
оливина

“Твердый раствор” механизм

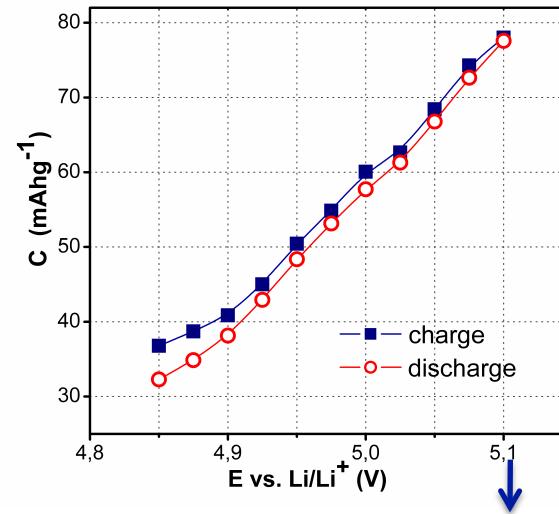
Наклон зависимости «емкость-потенциал» - 0.7 V на 1Li (аналогично LiCoO_2)



Высокий диапазон потенциалов



Катодный материал для высокоэнергетич-
емых и мощных аккумуляторов

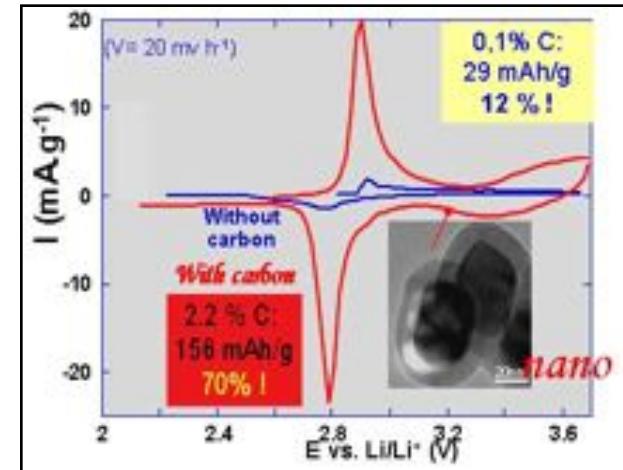
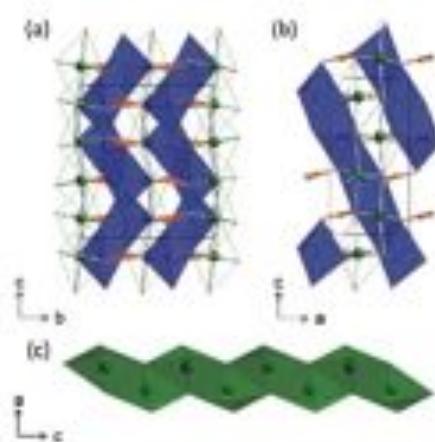
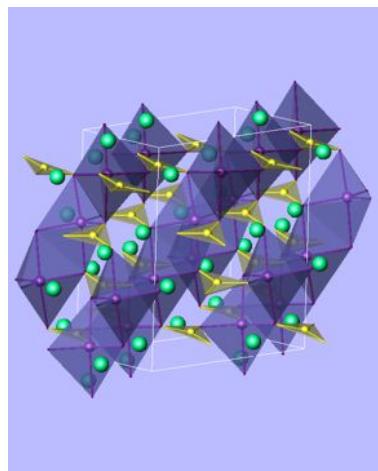


Предел Электролита

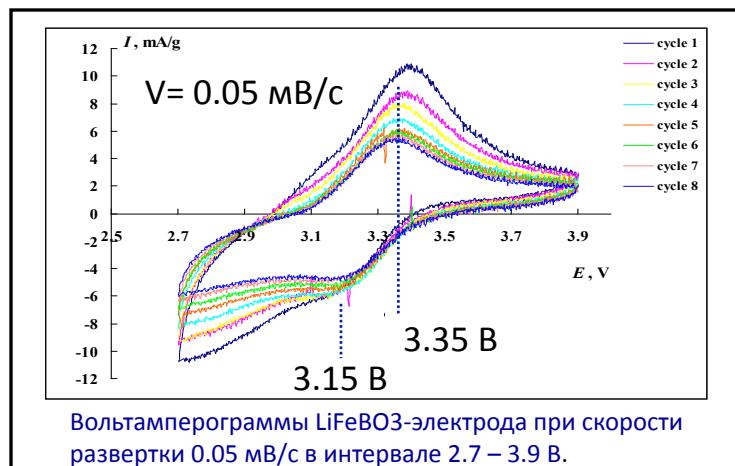
Емкость vs. потенциал:
потенциостатические измерения.

- 1) Patent: “New Alkali Transition Metal Fluorophosphate” International Publication Number WO 2010/023129 A2, 2010,
- 2) Structural transformation of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ upon Li-deintercalation / JOURNAL OF POWER SOURCES 196 (2011) 355-360

LiFeBO_3 (220 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 682 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)

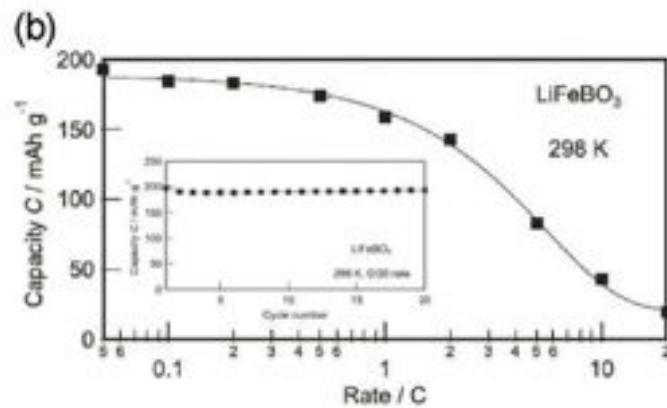


Наши данные:



Вольтамперограммы LiFeBO_3 -электрода при скорости развертки 0.05 мВ/с в интервале 2.7 – 3.9 В.

N. Recham, M. Armand and J.M. Tarascon, Patent Filed N°: 0803233 (2008)



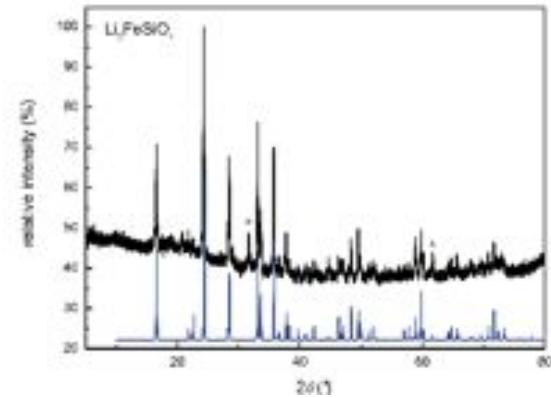
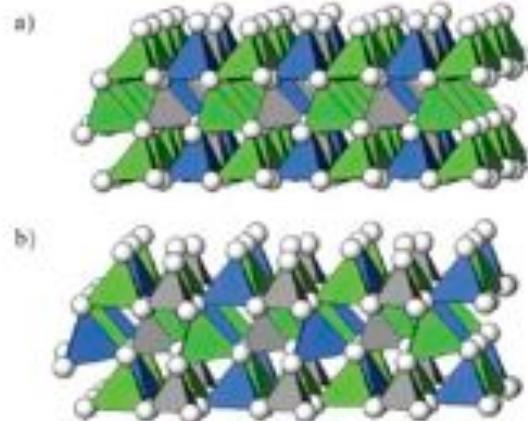
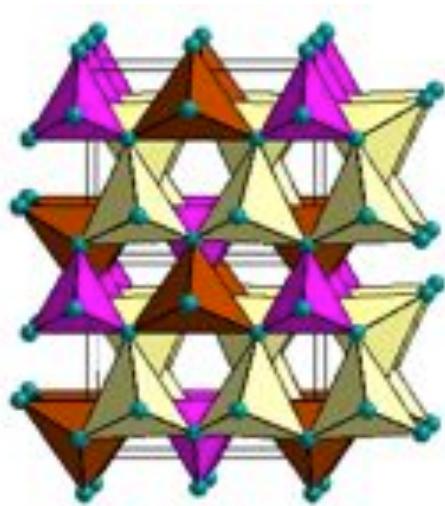
By Atsuo Yamada,* Nobuyuki Iwane, Yu Harada, Shin-ichi Nishimura, Yukinori Koyama, and Isao Tanaka

Adv. Mater. 2010, XX, 1–5

Планы:

Бораты с другими металлами,
твердые растворы

Силикаты

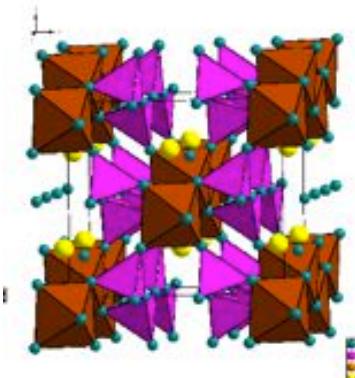


Проблемы:

- Сложный плоховоспроизводимый синтез
- «структурная обреченность» на аморфизацию:
LiMSiO₄ (делитированный) оливиновая структура

Планы:

Силикаты со структурами оливина и пироксена,
Со смешанными оксоанионными группами



Задачи на 2011 г.

- Развитие экспериментальной базы и новых методик (электрохимических и аналитических)
- Дополнительное финансирование (международные проекты, хоз. договора и др.)