

Правительство Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной
работе СПбГУ

_____ С.В. Микушев
« » _____ 2024 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ
Разработка технологии создания низкотемпературных электродов для
аккумуляторов высокой мощности: этап 2

Руководитель НИР,
профессор,
д.х.н



Левин О.В.

Санкт-Петербург 2024

РЕФЕРАТ

Отчет 10 с., 0 источников.

Ключевые слова: *электрохимия, аккумуляторы, низкие температуры*

Объектом исследования настоящего этапа НИР являются катодные материалы литий-ионных аккумуляторов. Целью данной работы является синтез ряда перспективных материалов, которые могут работать при пониженных и низких температурах. Работа включает литературный и патентный поиск, разработку методов синтеза мономеров и полимерных материалов на их основе, синтез мономеров и полимерных материалов и синтез функциональных УНМ.

Результатом работы стала библиотека соединений, которые далее будут тестироваться как компоненты катодов для ЛИА, способных функционировать при пониженных и низких температурах. Новизна работы заключается в синтезе библиотеки ранее неизвестных органических и полимерных соединений. Полученные результаты могут быть применены для разработки низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов. Экономическая значимость работы заключается в том, что она направлена на решение проблемы высокой стоимости коммерческих низкотемпературных аккумуляторных батарей.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	4
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 Полученные в рамках библиотеки целевые мономерные и полимерные соединения.....	8
1.1 Критерии выбора целевых соединений.....	8
1.2 Полимеры с несопряженной основной цепью	8
1.3 Полимеры с никель-селеновой основной цепью.....	8
1.4 Полимеры с другими основными цепями.....	9
2 Полученные в рамках библиотеки УНМ.....	10
2.1 Сульфированные УНМ	10
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	10

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Пониженные температуры - Температуры в диапазоне от -20 до +10 °С

Низкие температуры - Температуры ниже -20 °С

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ЛИА	- Литий-ионный аккумулятор
УНМ	- Углеродные наноматериалы
УНТ	- Углеродные нанотрубки
ТЕМПО	2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы, способные работать при пониженных и низких температурах, крайне востребованы в условиях северных климатических зон, для всесезонного электротранспорта, а также для высоко автономного оборудования, такого как автоматические метеостанции. Эксплуатационные характеристики обыкновенных ЛИА, широко используемых в бытовых приборах, инструменте и электротранспорте, такие как емкость и мощность, существенно ухудшаются при пониженных температурах, а при низких температурах эксплуатация таких ЛИА становится невозможной. По этой причине создание ЛИА, пригодных к эксплуатации при пониженных и низких температурах, является отдельной задачей, требующей существенной модификации существующих ЛИА или создания новых.

Согласно данным патентного исследования, в настоящее время основным подходом к обеспечению работы коммерческих батарей ЛИА при пониженных и низких температурах является обеспечение поддержания достаточной для нормальной работы температуры батарей ЛИА на основе широко распространенных электродных материалов и электролитов. Необходимым элементом системы обеспечения рабочей температуры является эффективная теплоизоляция, снижающая теплотери батареи ЛИА. Однако эффективная теплоизоляция существенно увеличивает объем, вес и стоимость батареи ЛИА, что понижает её удельные эксплуатационные характеристики, и этот эффект тем более ярко выражен, чем меньше объем и масса теплоизолируемой батареи ЛИА, что делает теплоизоляцию маленьких батарей неэффективной. Кроме того, теплоизоляция препятствует охлаждению батареи ЛИА, что негативно сказывается на её способность воспринимать пиковые нагрузки и повышает риск её повреждения, возгорания и взрыва.

Для компенсации теплотерь, которые неизбежны даже при самой эффективной теплоизоляции батареи ЛИА, применяется её электроподогрев, расходующий её заряд. Это приводит к высокому саморазряду батареи, что снижает срок хранения батареи в заряженном виде. Кроме того, нагревательный элемент, расположенный внутри конструкции батареи ЛИА, является потенциальным источником перегрева, который повышает риск её повреждения, возгорания и взрыва.

Научно-техническая проблема, на решение которой направлен проект, заключается в разработке и/или поиске компонентов ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах. Такие материалы позволят исключить из конструкции батареи ЛИА излишнюю теплоизоляцию и систему подогрева, что существенно повысит её удельные эксплуатационные характеристики и безопасность.

В литературе описан ряд электродных материалов, функционирующих при

пониженных и низких температурах. Большинство таких материалов являются органическими материалами, что связано с их аморфной структурой и высокой пластичностью, что позволяет им интеркалировать/деинтеркалировать ионы лития при пониженных и низких температурах.

Целью исследований на данном этапе является получение библиотеки соединений, потенциально способных выступать в качестве компонентов катодных материалов для ЛИА, которые могут работать при пониженных и низких температурах. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: на основании анализа литературы определить целевые соединения, разработать методики их синтеза, провести синтез целевых соединений.

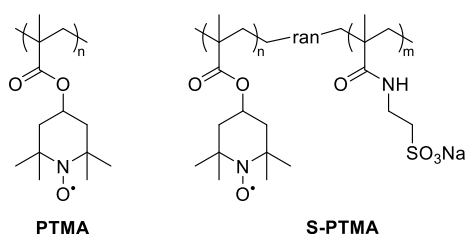
1 Полученные в рамках библиотеки целевые мономерные и полимерные соединения

1.1 Критерии выбора целевых соединений

Согласно литературным данным, наиболее эффективными полимерными катодными материалами для пониженных и низких температур являются редокс и редокс-проводящие полимеры на основе ТЕМПО. В частности, наиболее перспективными с точки зрения эффективности и технологичности являются ТЕМПО-содержащие редокс-проводящие полимеры на основе никель-саленовых проводящих основных цепей. Исходя из этих соображений, было выбрано три группы полимеров.

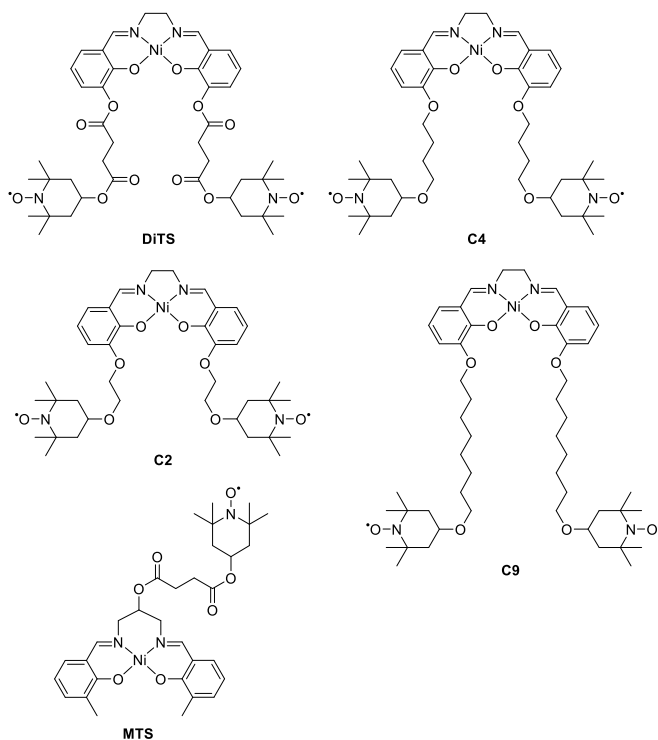
1.2 Полимеры с несопряженной основной цепью

Исходя из критерия максимальной емкости (минимальной молекулярной массы на звено) были выбраны следующие полимеры с несопряженной основной цепью:



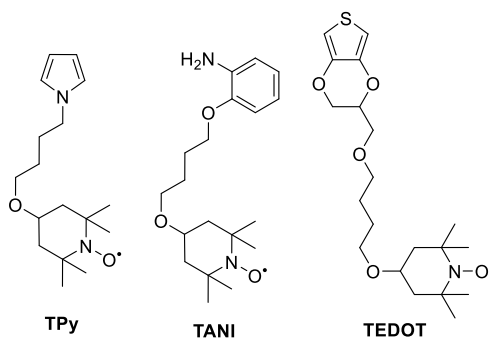
1.3 Полимеры с никель-саленовой основной цепью

Была получена серия никель-саленовых мономеров с ТЕМПО фрагментами в боковой цепи и полимеров на их основе, различающихся количеством ТЕМПО фрагментов на мономерное звено и способом присоединения этих фрагментов к основной цепи. Были получены полимеры на основе следующих мономеров:



1.4 Полимеры с другими основными цепями

Была получена серия мономеров с ТЕМПО фрагментами в боковой цепи и полимеров на их основе, различающихся строением основной цепи. Были получены мономеры на основе пиррола, тиофена и анилина, на основе которых были синтезированы соответствующие полимеры:



2 Полученные в рамках библиотеки УНМ

2.1 Сульфированные УНМ

Главным фактором, ограничивающим эффективность работы полимерных активных катодных материалов, является их недостаточная макроскопическая электрическая проводимость. Для улучшения электрической проводимости были получены сульфированные УНМ, которые обеспечат высокую, по сравнению с исходными УНМ, адгезию полимерных материалов. Были получены: сульфированный восстановленный оксид графена и сульфированные одностенные углеродные нанотрубки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения данного этапа НИР были полностью решены поставленные задачи, а именно получена библиотека мономеров, содержащих ТЕМПО фрагменты в боковой цепи, и соответствующих им полимерных материалов. Полученные соединения являются новыми и описаны впервые. Также были получены сульфированные УНМ на основе восстановленного оксида графена и одностенных углеродных нанотрубок.

По результатам выполнения данного этапа НИР был сделан вывод, что методики синтеза по крайней мере некоторых их полученных соединений масштабируемы и в дальнейшем могут быть использованы для синтеза материалов в промышленных масштабах.

Результаты данного этапа НИР могут быть использованы при создании низкотемпературных ЛИА с использованием различных инновационных катодных материалов.