

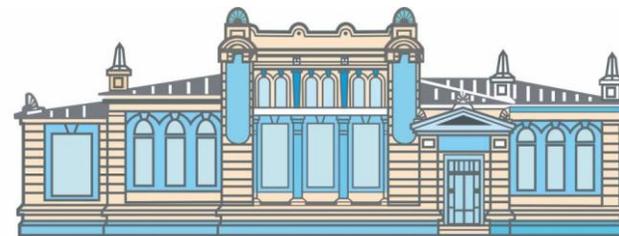


**УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ОПОРНЫЙ ВУЗ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Технологический факультет

Кафедра «Газохимия и моделирование химико-
технологических процессов»



УФИМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Отдел «Электрохимическая энергетика»

Лаборатория Новых Материалов для Электрохимической
Энергетики

Синтез и исследование свойств электролита для литий-ионного аккумулятора на основе сольватного комплекса тетралоралюмината лития с сернистым ангидридом

Выпускная квалификационная работа

по направлению подготовки 18.04.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии
магистерская программа «Проектирование и моделирование нефтехимических процессов»

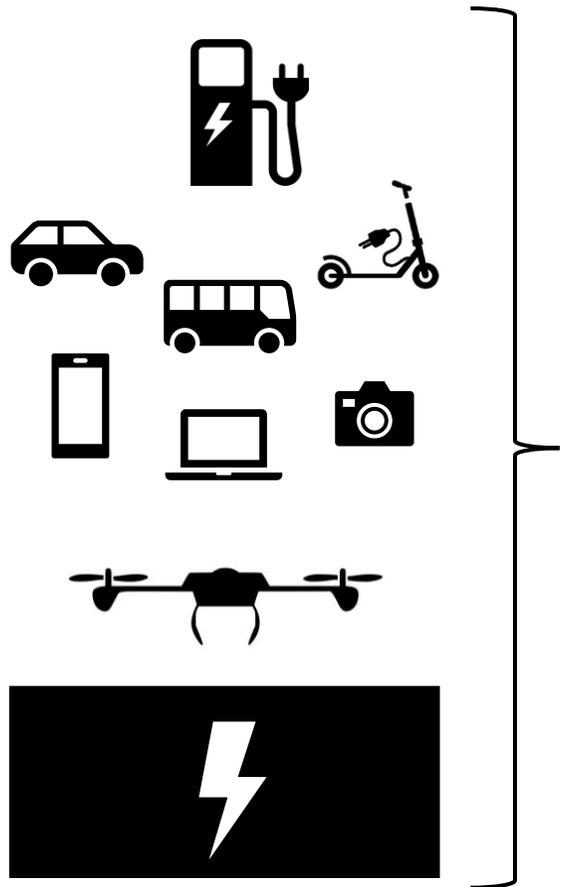
Выполнил: ст. гр. МТК31-22-01

Руководитель: доцент, к.х.н.

Дмитрий Русланович
Гарипов

Гузель Ражаповна
Хабибуллина

Уфа, 2024



 **Литий-ионный аккумулятор**

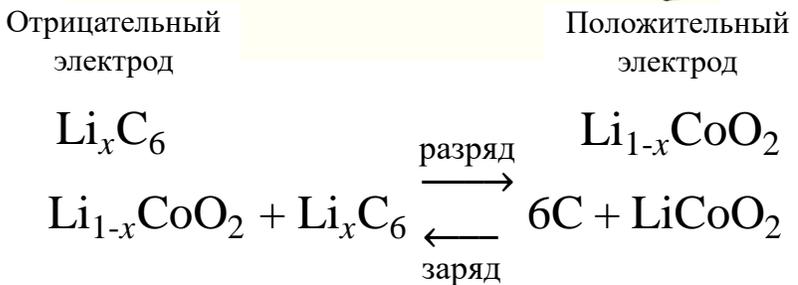
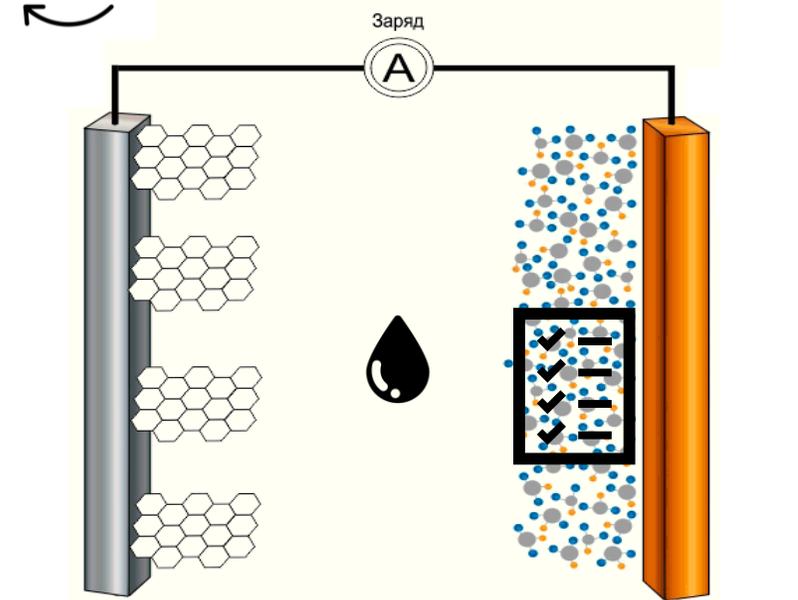
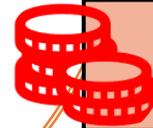


Рисунок 2 – Устройство стандартного литий-ионного аккумулятора

Электролит: LiPF_6 в ЭК^a/ПК^b/ДМК^c
Основные недостатки

-  горючесть и летучесть, высокая реакционная способность
-  относительно низкая удельная электропроводность
-  высокая стоимость компонентов

 **необходимость совершенствования существующих или поиска новых составов электролитов**

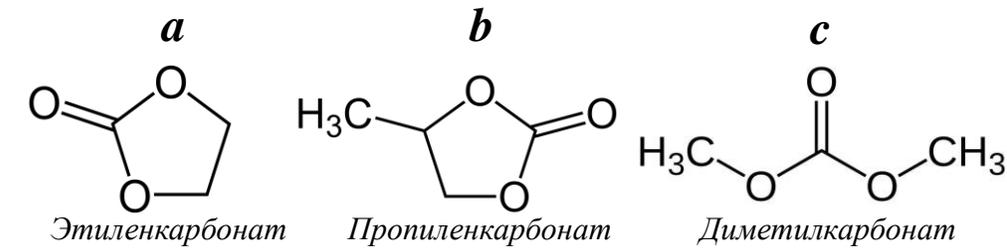


Рисунок 1 – Области применения литий-ионных аккумуляторов



Электродит: полисольватный^a комплекс $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2^b$

✓ высокая удельная электропроводность

✓ негорючесть

и т. д., однако

✗ высокая упругость паров → нестабильность при атмосферном давлении

✗ отсутствие исследований по свойствам и стабильности **моносольватного** комплекса

Цель:

разработка новой электролитной системы на основе сольватного комплекса тетралоралюмината лития с сернистым ангидридом для улучшения технических характеристик литий-ионного аккумулятора

Задачи для достижения поставленной цели:

- 1 обзор по тематике исследований
- 2 написание пошаговых методик
- 3 наработка опытных образцов и исследование их свойств
- 4 моделирование литий-ионного аккумулятора с электролитом
- 5 разработка технологической схемы малотоннажного производства
- 6 составление бизнес-плана разработки технологии малотоннажного производства

$$\frac{a}{b} \frac{v(\text{SO}_2)}{v(\text{LiCl})} > 1$$



Цель научного исследования – достоверное и всестороннее изучение электролита, а также получение и внедрение в производство полезных для человека результатов

Объект исследования – моносольватный комплекс $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$

Предмет исследования – способ синтеза и физико-химические свойства $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$

Выбранные методы исследования: эксперимент, измерение, сравнение, моделирование



Хлорид лития
(«хч», ТУ 95.1926-89)



Сернистый ангидрид
(двуокись серы, ГОСТ 2918-79)



Хлорид алюминия
(«чда», ГОСТ 3759-75)

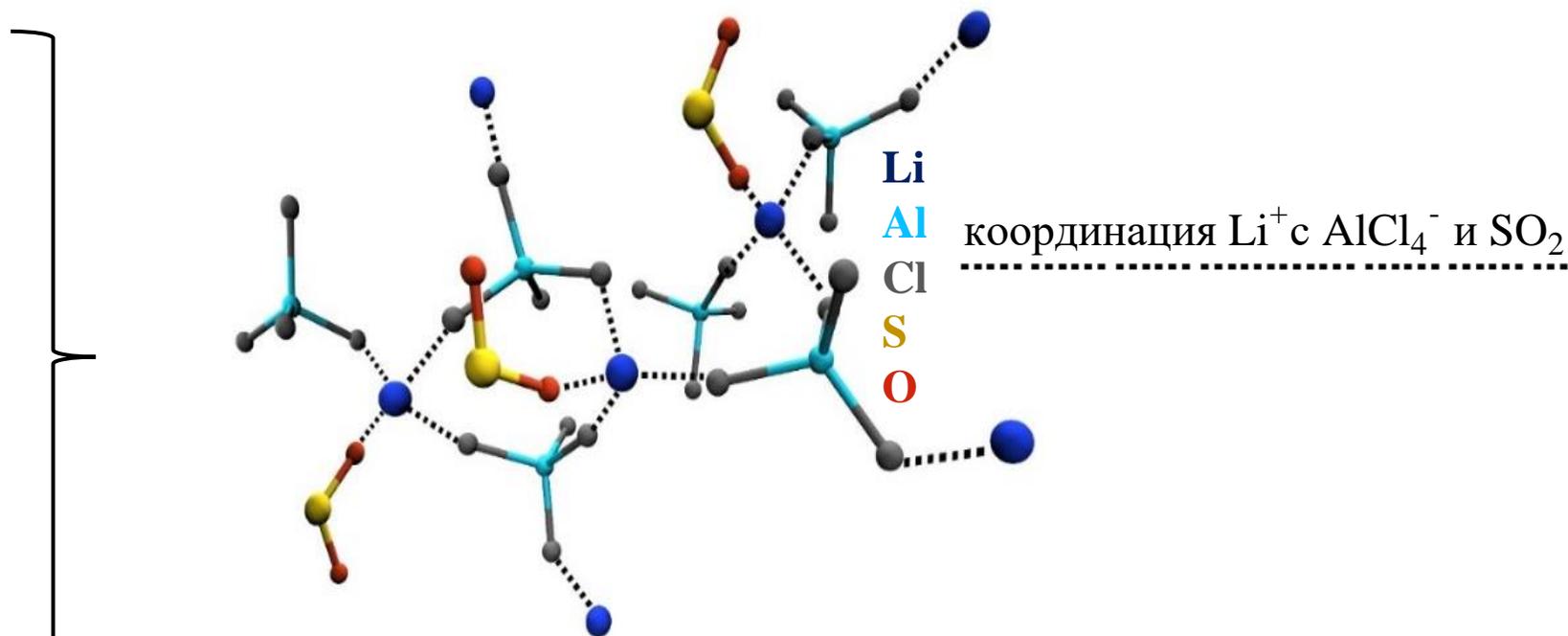


Рисунок 3 – Структура сольватного комплекса $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$

Гарипов Д.Р. // Материалы 11-го Международного фрумкинского симпозиума по электрохимии, Сочи-Адлер, 7-12 октября 2024 г. (принято к публикации)

Лабораторный синтез электролита $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$



4

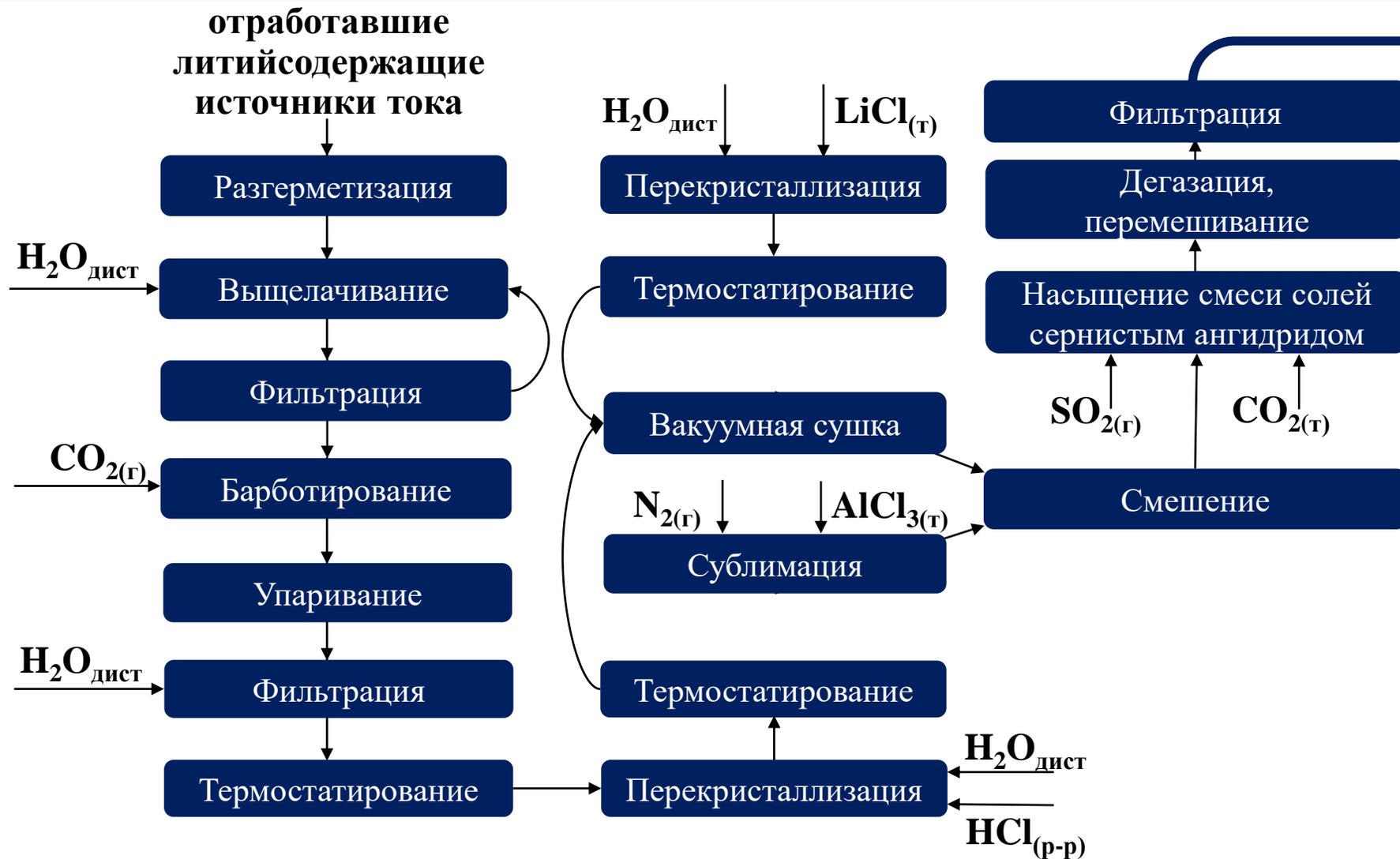


Рисунок 5 – Синтезированный электролит $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$

Рисунок 4 – Структурная схема лабораторного синтеза электролита $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$

Исследование электролита $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$ методами ТГА и КР

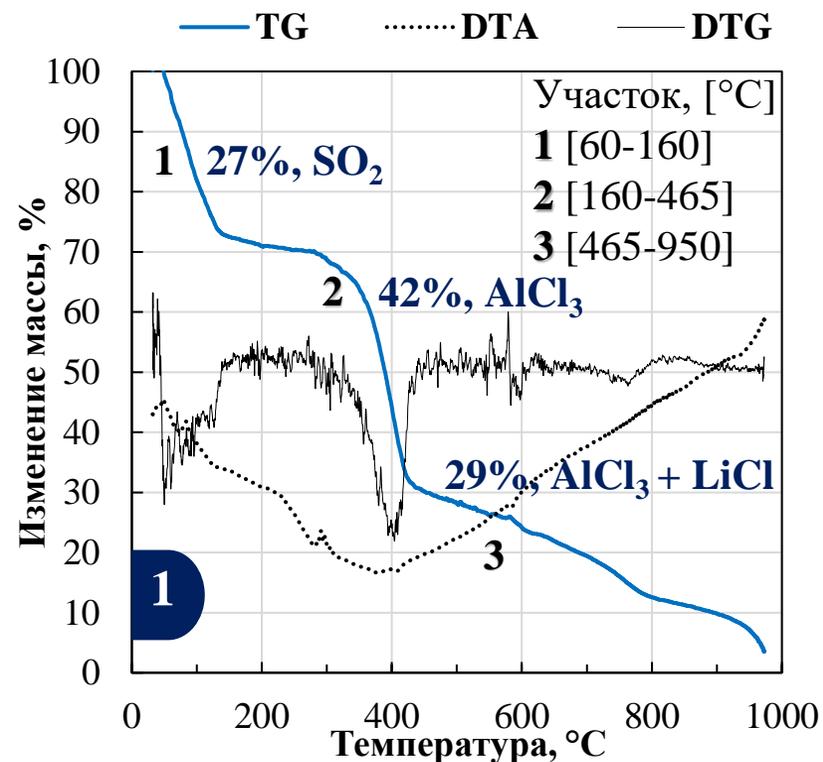


Рисунок 6 – Термограмма сольватного комплекса $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$

Таблица 1* – Весовой состав электролита

Соединение	M	g
1 SO_2	64,0	26,7
2 LiCl	42,4	17,7
3 AlCl_3	133,3	55,6

*M – Молярная масса, г/моль; g – массовая доля, %

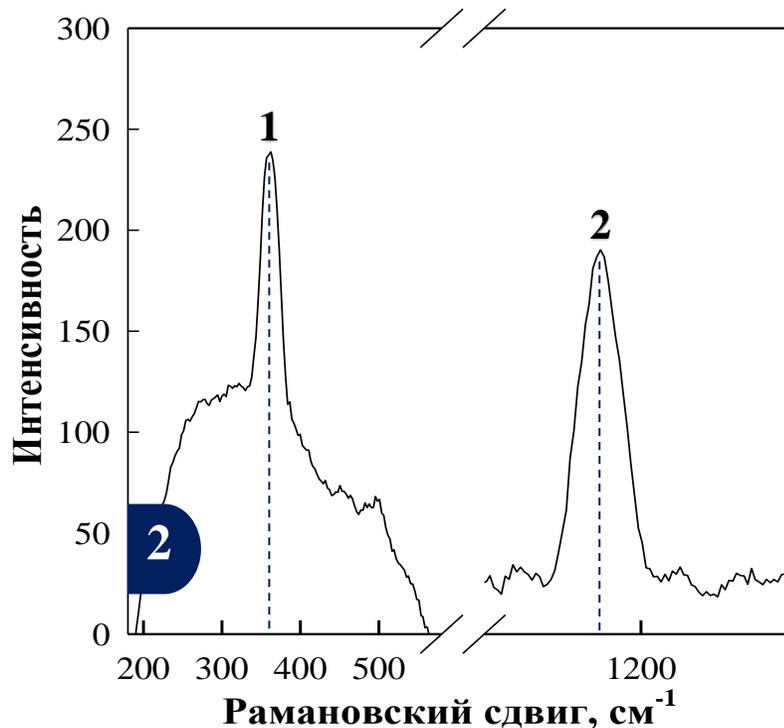


Рисунок 7 – КР-спектр сольватного комплекса $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$

Таблица 2 – Пояснение к КР-спектру

Пик	см ⁻¹	Пояснение пика
1	351	колебания Al-Cl в AlCl_4^-
2	1169	колебания S-O в SO_2

Таким образом,

- 1 результаты ТГА подтверждают состав полученного моносольватного комплекса
- ! Сильное взаимодействие SO_2 с Li^+
- ! Полосы поглощения валентных колебаний свободных молекул SO_2 отсутствуют
- 2 Все молекулы SO_2 связаны в сольватных оболочках Li^+ и входят в его внутреннюю координационную сферу

Исследование физико-химических свойств электролита $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$



6

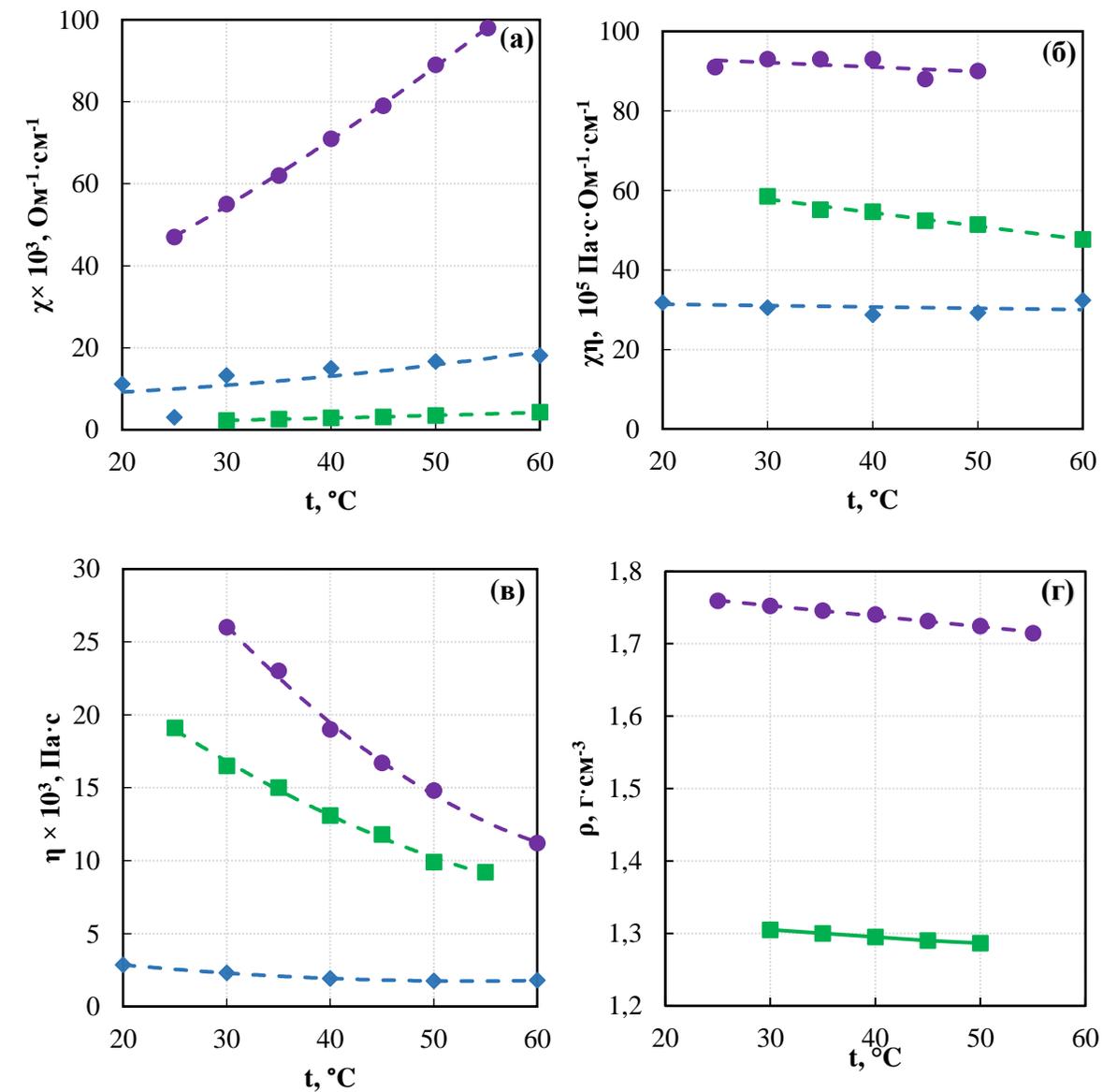


Рисунок 8 – Температурные зависимости удельной (а) и скорректированной электропроводностей (б), динамической вязкости (в), плотности (г): $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2^a$, 1M LiClO_4 в сульфолане^b, 1M LiPF_6 в ЭК:ДМК (30:70)^c

Таким образом, моносолеват обладает:

устойчивостью в интервале температур $[25-55^{\circ}\text{C}]$ ✓

большей удельной проводимостью по сравнению с другими электролитами, сопоставим с полисолеватом^d ✓

большей скорректированной электропроводностью по сравнению с другими электролитами, включая полисолеват, что указывает на большую подвижность ионов в моносолевате и реализацию другого механизма переноса заряда ✓

большими динамической вязкостью и плотностью по сравнению с другими электролитами и чистым SO_2^f , что говорит о сильных межмолекулярных взаимодействиях в системе ✓

^a Garipov, D.R. // Materials of 245th ECS Meeting . – 2024. (accepted for publication)

^b Kolosnitsyn V.S // Russian Journal of Electrochemistry, 2008, Vol. 44, No. 5, P. 575-578.

^c Logan E.R. // Journal of The Electrochemical Society, 2018.

^d Gao T. // Electrochimica Acta, 2018, Vol. 286, P. 77-85.

^f Sulfur Dioxide. Author: L. Hasenberg/Editor: R. Bender.



Цель моделирования – исследование изменения удельной энергии и себестоимости вследствие замены стандартного электролита на моносольват

Объект исследования – литий-ионный аккумулятор

Предмет исследования – удельная энергия, стоимость

Выбранное ПО – Battery Design Studio (BDS)  *Ingenuity for life*

Таблица 3 – Исходные данные для моделирования

Элемент ЛИА	Стандартный электролит	Моносольват
Положительный электрод		
Активный материал, массовая доля (%)	оксид кобальта, CoO_2 , 0,950	
Связующее	PVDF, 0,020	
Проводящая добавка	Graphite2, 0,030	
Коллектор	AlCollFoil-16 нм	
Сепаратор – Celgard 2320		
Отрицательный электрод		
Активный материал	Литий	
Коллектор	CuFoil-16 нм	
Электролит		
Соль, массовая доля в электролите (%)	LiPF ₆ , 0,053	LiCl, 0,184
		AlCl ₃ , 0,524
Растворитель	ЭК, 0,310	SO ₂ , 0,292
	ПК, 0,084	
	ДМК, 0,553	
Тип упаковки – Can, 18650, 304SS		

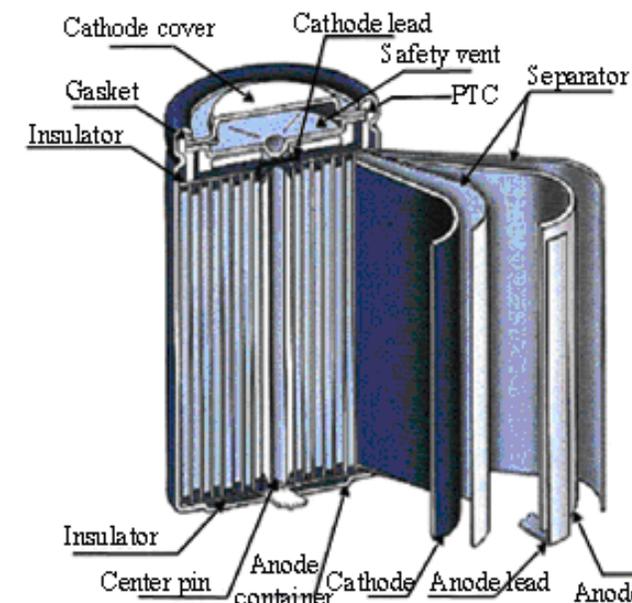


Рисунок 9 – Внутреннее устройство аккумулятора в BDS

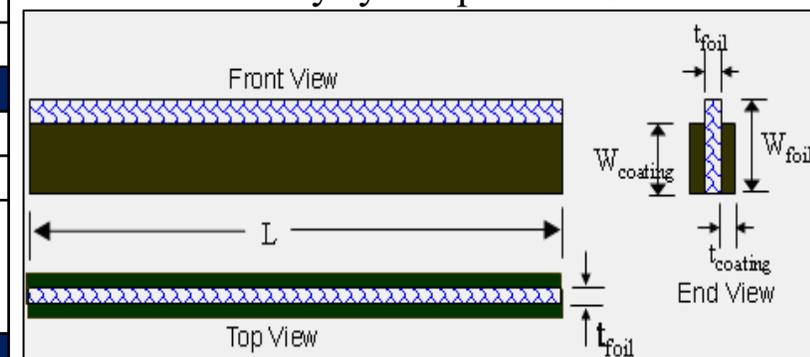


Рисунок 10 – Конструкция электродов в BDS



Таблица 4 – Результаты моделирования

Показатель	Литий-ионный аккумулятор с электролитом	
	LiPF ₆ в ЭК/ПК/ДМК	LiAlCl ₄ × SO ₂
1 Удельная массовая энергия, Вт×ч/кг	238,162	218,595 ✓
2 Удельная объемная энергия, Вт×ч/л	592,730	592,730 ✓
3 Масса электролита, г	6,319	10,002
4 Вес аккумулятора, г	41,145	44,827
4 Удельная электропроводность электролита при 30°C, мСм/см	12,8	55,6 ✓
5 Стоимость, руб	1288	893 ✓

Таким образом,

Замена стандартного электролита на моносольват:

не уменьшит удельную энергию аккумулятора

обеспечит большую удельную мощность аккумулятора

понижит себестоимость аккумулятора на более, чем 30%

Впервые в работе изучены температурные зависимости физико-химических свойств моносольватного комплекса $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$. Нами показано, что несмотря на высокую динамическую вязкость ($26 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при 30°C), удельная электропроводность моносольвата при 25°C равна $4.7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что больше, чем у коммерческих электролитов для литий-ионных аккумуляторов, почти в 5 раз. Продемонстрировано, что скорректированная электропроводность не зависит от температуры и составляет $90 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что превышает значения не только стандартных электролитов, но и полисольватных комплексов. Моносольватный комплекс $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$ устойчив при атмосферном давлении в отличие от полисольватов, содержащих большее количество сернистого ангидрида.

Показано, что замена стандартного органического электролита на моносольват не ухудшает удельную энергию литий-ионного аккумулятора, значительно снижая в то же время себестоимость источника тока (на более, чем 30%).

Синтезированный моносольватный комплекс состава $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$ рекомендуется в качестве эффективного, безопасного и недорогого неорганического электролита для литий-ионных аккумуляторов.

Опубликованные

1. Гарипов, Д.Р. Физико-химические свойства растворов перхлората и тетрафторбората лития в смеси сульфолана и сернистого ангидрида [Текст] / Д.Р. Гарипов, Л.Г. Голубятникова, Г.Б. Камалова [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2023. – Т. 23, вып. 4. – С. 197-206. **ВАК**
2. Гарипов, Д.Р. Влияние сернистого ангидрида на физико-химические свойства растворов перхлората и тетрафторбората лития в сульфолане [Текст] / Д.Р. Гарипов, Л.Г. Голубятникова, Г.Б. Камалова [и др.] // Электрохимия–2023 : сб. тез. докл. всерос. конф. по электрохимии с междунар. участием, г. Москва, 23-27 окт. 2023 г. – Москва, 2023. – С. 47-48.

Принято к публикации

1. Garipov, D.R. Physical and Chemical Properties of Lithium Tetrachloroaluminate Monosolvate with Sulfur Dioxide [Text] / D.R. Garipov, E.V. Kuzmina, L.G. Golubyatnikova [et al.] // 245th ECS Meeting, San Francisco, May 26-30, 2024.
2. Гарипов, Д.Р. Утилизация литиевых химических источников тока с извлечением ценных компонентов для повторного использования [Текст] / Д.Р. Гарипов, В.Ю. Мишинкин, Е.В. Кузьмина [и др.] // XXV Международная практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 20-24 мая 2024 г.
3. Гарипов, Д.Р. Применение сернистого ангидрида в качестве растворителя в составе литиевых электролитов [Текст] / Д.Р. Гарипов, В.Ю. Мишинкин, Л.Г. Голубятникова [и др.] // IX всероссийская молодежная конференция «достижения молодых ученых: химические науки», г. Уфа, 23-24 мая 2024 г.
4. Гарипов Д.Р. Строение и свойства сольватного комплекса тетрахлоралюмината лития с сернистым ангидридом [Текст] / Д.Р. Гарипов, А.Р. Юсупова, Л.Г. Голубятникова [и др.] // 11-ый Международный фрумкинский симпозиум по электрохимии, Сочи-Адлер, 7-12 октября 2024 г.
5. Гарипов, Д.Р. Сольватный комплекс $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$ как перспективный электролит для литий-ионных и литиевых аккумуляторов [Текст] / Д.Р. Гарипов, Е.В. Кузьмина, А.Р. Юсупова [и др.] // 17-ое Международное Собрание «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела», г. Черногловка, 17-23 июня 2024 г.

Спасибо за внимание!

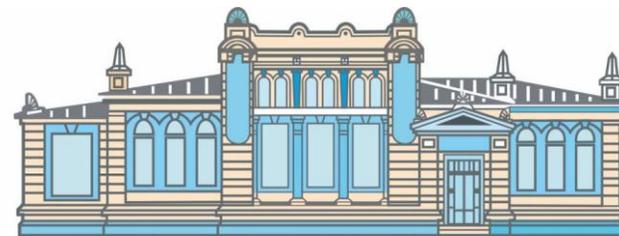


**УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ОПОРНЫЙ ВУЗ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Технологический факультет

Кафедра «Газохимия и моделирование химико-
технологических процессов»



УФИМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Отдел «Электрохимическая энергетика»

Лаборатория Новых Материалов для Электрохимической
Энергетики

Синтез и исследование свойств электролита для литий-ионного аккумулятора на основе сольватного комплекса тетралоралюмината лития с сернистым ангидридом

Выпускная квалификационная работа

по направлению подготовки 18.04.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии
магистерская программа «Проектирование и моделирование нефтехимических процессов»

Выполнил: ст. гр. МТК31-22-01

Руководитель: доцент, к.х.н.

Дмитрий Русланович

Гарипов

Гузель Ражаповна

Хабибуллина

Уфа, 2024