

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФТОРФОСФАТА ВАНАДИЯ (III) ЛИТИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 Химия

Института химии

Коржакова Алексея Алексеевича

Научный руководитель
к.х.н., доцент

И.М. Гамаюнова

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор

И.А. Казаринов

Саратов 2016 год

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) - одни из самых распространённых химических источников тока среди тех, которые используются в бытовой и компьютерной технике, в устройствах мобильной связи. Кроме того, в последнее время активно пытаются найти применение для ЛИА в качестве устройств запаса энергии для автомобилей с электродвигателями и гибридных автомобилей, а также в качестве стартерных аккумуляторов. Прежде всего, это обусловлено высокой удельной ёмкостью, низким саморазрядом и практически полным отсутствием эффекта памяти у аккумуляторов данного типа. Технология производства литий-ионных аккумуляторов постоянно совершенствуется, повышаются требования к безопасности, энергоёмкости, срокам эксплуатации, ведётся поиск новых электродных материалов. Наиболее перспективными материалами катода в настоящее время считаются интеркалируемые литием твердые соединения оксидной и фосфатной природы, среди которых следует отметить ванадофосфат лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и его различные модификации, например, композит на основе фторфосфата ванадия лития (LiVPO_4F), для которого характерна плоская зарядно-разрядная кривая с одиночным горизонтальным плато при высоком положительном потенциале. Предполагается, что замещение части ванадия на другие металлы, например, Al, Fe или Mn, должно положительно повлиять на электрохимические характеристики электродного материала.

Целью нашей работы являлся выбор оптимальных условий твердофазного синтеза композитного материала $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$.

Задачи исследования: определение влияния природы и количества проводящей углеродной добавки, температуры, времени выдержки и режима охлаждения на 2-й ступени синтеза, оценка влияния частичного замещения ванадия на алюминий в композите $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$.

Оптимальные условия синтеза и влияние допирования алюминием определялись электрохимическим тестированием полученных электродных материалов.

Материалами исследования являлись: полупродукты VPO_4/C , $AlPO_4$; образцы $LiVPO_4F/C$ и $LiV_{1-x}Al_xPO_4F/C$ с разной степенью замещения ванадия на алюминий; композитные электродные материалы на основе этих образцов.

Структура ВКР: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение и список используемой литературы. ВКР состоит из 49 страниц, которые включают в себя 4 таблицы и 22 рисунка. В работе было использовано 39 источников литературы.

Основное содержание работы

Электрохимическое поведение электродных материалов во многом определяется структурой интеркаляционных соединений, которая в значительной степени зависит от выбранного способа синтеза вещества. Возможно три метода синтеза подобных материалов – золь-гель, гидротермальный и твердофазный. Отметим, что мокрые химические методы синтеза зачастую требуют неводной среды, что несколько увеличивает стоимость материала, кроме того, главным недостатком таких методов является сложность их масштабирования.

Твердофазный метод синтеза с предварительной механохимической активацией позволяет получить мелкодисперсные материалы с высокими рабочими характеристиками, предоставляет возможность контролировать размер частиц продукта, и при этом прост в исполнении и малозатратен. Были разработаны подходы к синтезу таких композитов, приемы воздействия на их структуру, морфологию и проводимость путем варьирования механической, химической и термической предобработки. Варьировались прекурсоры электроактивного компонента и проводящей углеродной матрицы, содержание электропроводного углеродного компонента, стадийность механо- и термообработки, температурный режим, длительность обработки на каждой стадии, состав атмосферы, природа дисперсионной среды в стадии механохимической активации, материал барабанов и мелющих тел.

Морфологические особенности синтезированных материалов были исследованы методом лазерной дифракционной гранулометрии, электрохимические свойства электродов, изготовленных на основе образцов, – методом постоянноточковой хронопотенциометрии (гальваностатический заряд-разряд).

Электрохимическое тестирование в широком диапазоне токовых нагрузок позволило установить взаимосвязь условий синтеза с

характеристиками конечного продукта: удельной циклируемой емкостью и ее зависимостью от токовой нагрузки и количества циклов.

Схема синтеза образцов. Синтез композитного катодного материала на основе $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ нами осуществлён в две ступени. Все стадии синтеза проводились в инертной атмосфере аргона.

Уравнения реакций на первой и второй стадиях синтеза:



А так же было проведено допирование $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ алюминием:

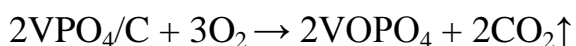


Разница заключается в том, что часть фосфата ванадия на второй ступени была заменена на фосфат алюминия.

Определение содержания углерода в полупродукте VPO_4/C .

Поскольку фосфатная группа обладает плохой электропроводностью, необходимо было вносить в смесь реактивов на первой стадии избыток углерода. Часть его уходила на восстановление ванадия (V), а остаток обеспечивал улучшение проводимости. Содержание углерода в полупродукте определялось методом кипячения в концентрированной соляной кислоте и методом кислородного окисления в муфельной печи. Из использованных методов анализа полупродукта VPO_4/C на содержание углерода хорошие результаты дал только метод кислородного окисления в муфельной печи (таблица 1).

Реакция кислородного окисления полупродукта (углерод сгорает полностью, а определив массу остатка, можно найти содержание углерода)



Формула для расчёта содержания углерода: $\omega = 1 - \frac{m_n}{m_o} * \frac{M_{\text{фс}}}{M_{\text{эф}}}$, где $M_{\text{фс}}$ –

молярная масса VPO_4 ; $M_{\text{эф}}$ – молярная масса VOPO_4 ; m_o – масса смеси до отжига; m_n – масса смеси после отжига.

Таблица 1. Анализ полупродукта VPO_4/C на содержание углерода

Теоретическое содержание углерода в полупродукте VPO_4/C , мас.%	Содержание углерода в полупродукте VPO_4/C , найденное методом кислородного окисления, мас.%
3.8	3.7 ± 0.6

Фазовый состав синтезированных образцов был подтвержден методом рентгенографии. Гранулометрический анализ смеси проводился на модуле SALD 2201. Образец растворяли в среде ацетона, перемешивали и затем диспергировали с помощью ультразвука в течение 1 цикла (100 секунд.) Далее производилось измерение, и смесь снова подвергали воздействию ультразвука. Действия повторяли до тех пор, пока не устанавливался размер частиц такой же, как в предыдущем измерении. Опытным путем установлено, что трех циклов ультразвука (300 секунд) достаточно для получения сходящихся результатов. Данные анализа размера частиц представлены на рисунке 1.

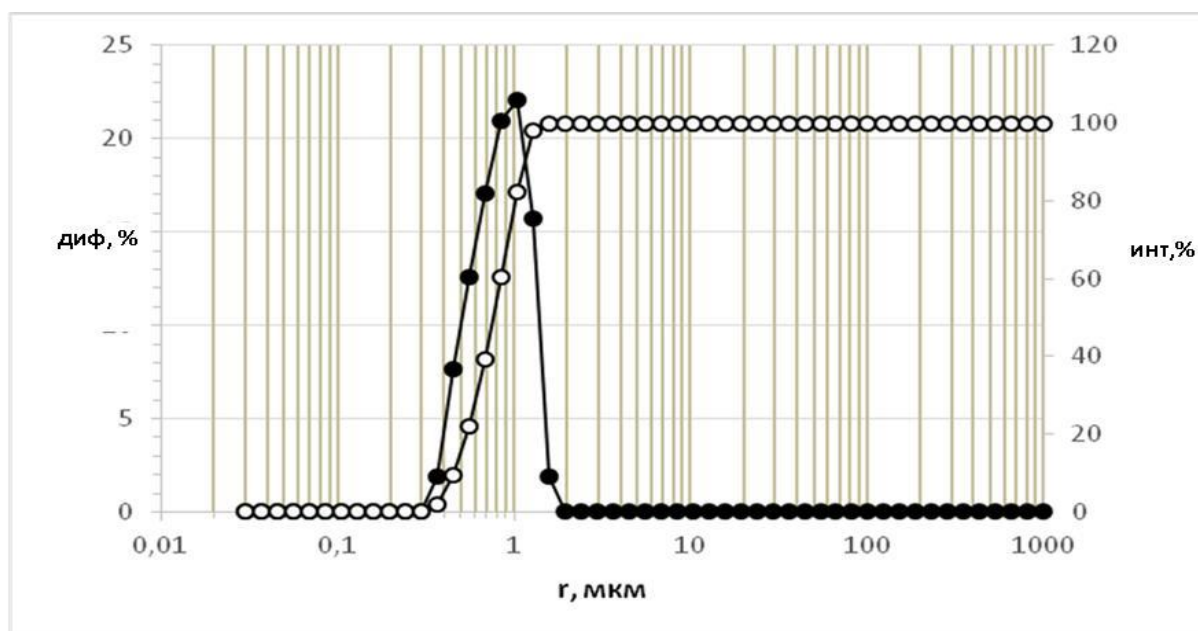


Рис.1. Результаты гранулометрического анализа образца $LiVPO_4F/C$

После первых стадиях ультразвуковой обработки наблюдаются несколько пиков в пределах 10 мкм, что говорит о том, что в смеси имеется углеродный материал, который агломерируется или отдельные крупные частицы материала. Узкий одиночный пик, появляющийся после 3 циклов ультразвука (300 секунд), со средним размером частиц 1 мкм свидетельствует о том, что агломераты легко разрушаются под действием ультразвука.

Затем производилось изготовление рабочего электрода и электрохимической ячейки по отработанной методике.

Все изготовленные электродные материалы были подвергнуты электрохимическому тестированию с целью выявления оптимальных параметров синтеза. Установлено, что лучшим источником проводящей углеродной добавки является сажа, а не крахмал, оптимальное количество этой добавки составляет 4 мас.%, конечная температура нагрева на 2-й стадии – 750 °С, выдержка при этой температуре не нужна, показано немедленное резкое охлаждение синтезированного композита (все в инертной атмосфере аргона). Результаты сведены в таблицу 2, оптимальные выделены в ней жирным курсивом.

Таблица 2. Оптимизация параметров синтеза $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$

источник углерода (прекурсор)	количество углерода в полупродукте, мас.%	конечная $t_{\text{нагрева}}$ на 2-й стадии, °С	длительность выдержки, ч
<i>сажа</i>	2	700	<i>0</i>
крахмал	<i>4</i>	<i>750</i>	1
	6	800	2

В таблице 3 представлены результаты электрохимических испытаний композита $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ с разными степенями замещения ванадия на алюминий.

Таблица 3 – влияние степени допирования алюминием на электрохимические характеристики электродов

№	образец	$C_{\text{раз}}, \text{mA} \cdot \text{ч/г}$				
		1 цикл, $i=0.1\text{C}$	2 цикл, $i=0.2\text{C}$	3 цикл, $i=0.5\text{C}$	4 цикл, $i=1\text{C}$	5 – 103 циклы, $i=1\text{C}$
1	$\text{LiVPO}_4\text{F/C}$	63	52	37	30	29
2	$\text{LiV}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{PO}_4\text{F/C}$	59	44	36	29	29
3	$\text{LiV}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{PO}_4\text{F/C}$	60	47	38	31	30
4	$\text{LiV}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{PO}_4\text{F/C}$	64	50	48	37	35

Из данных таблицы 3 видно, что разрядная емкость в большей степени зависит от величины тока разряда (уменьшается приблизительно в $2.5 \div 3$ раза при увеличении тока от 0.1 до 0.5 С, а степень замещения ванадия алюминием, по крайней мере, для исследованного интервала варьирования x , практически не сказывается на циклируемости электродов: на токе 1 С за 98 циклов емкость для всех электродов оставалась практически на одном уровне – около $30 \text{mA} \cdot \text{ч/г}$. На основе этих данных нельзя сделать однозначного вывода, однако можно предположить, что деградация носит смешанный характер (вызвана как структурной нестабильностью материала, так и диффузионными ограничениями).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были определены оптимальные условия твердофазного синтеза материала $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$: природа и количество проводящей углеродной добавки, температура, время выдержки и режим охлаждения на второй ступени. Отработана методика определения содержания углеродной

проводящей добавки в полупродукте. Проведен гранулометрический анализ синтезированных материалов. Оценено влияние частичного замещения ванадия на алюминий в образце на электрохимические характеристики электродов.