

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

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО
ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ФТОРФОСФАТА ВАНАДИЯ(III)-ЛИТИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента IV курса 413 группы
направления 040301 – Химия Института химии
Горбунова Михаила Владимировича

Научный руководитель
к.х.н., доцент

дата, подпись

А.В. Иванищев

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор

дата, подпись

И.А. Казаринов

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Энергетика всегда была, есть и будет одной из самых приоритетных областей для различного рода исследований, поскольку прогресс не стоит на месте, и человечество всякий раз сталкивается с необходимостью изобретать варианты максимально эффективного использования энергии. Весьма остро стоит вопрос о её накоплении и сохранении в течение различных периодов времени, а значит, о средствах, позволяющих это осуществить. Одним из наиболее распространённых и целесообразных способов решения данной проблемы является использование химических источников тока (ХИТ).

ХИТ достаточно многообразны с точки зрения используемых электрохимических систем и находят крайне обширное применение в быту (автомобили, бытовая техника), в технологических производствах (источники питания для технологических устройств и робототехники) и в военных целях (источники питания для устройств наведения в самонаводящихся ракетах). Неоспорима важность работы в таких направлениях, как поиск новых электрохимических систем и композитных материалов, максимальная реализация их энергетического потенциала, совершенствование технологии их производства. Причём как с экономической, так и с политической стороны. Кроме того, данная задача очень интересна, многогранна и сложна с точки зрения фундаментальных исследований.

Среди вторичных (перезаряжаемых) ХИТ следует выделить литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Преимуществами их являются: высокие значения удельных характеристик (удельной ёмкости и энергии) и рабочего напряжения, большое число циклов заряда-разряда (рабочий ресурс), низкий саморазряд и почти полное отсутствие эффекта памяти. К недостаткам ЛИА можно отнести высокую стоимость единицы энергии и небольшой интервал температур функционирования.

Ёмкость ЛИА, прежде всего, ограничена катодной ёмкостью, поэтому очень много исследований ведётся именно в направлении поиска новых

перспективных катодных материалов для данных ХИТ и решения обозначенных выше проблем.

Соединения, на которых основаны электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов, способны к обратимой интеркаляции ионов лития.

Неорганические вещества, в состав которых входят анионы разного типа (одноатомные и многоатомные), представлены довольно большим количеством разнообразных кристаллических структур. Многие из них способны к обратимому внедрению ионов лития. Этот факт открывает широкие возможности для поиска и синтеза новых электродных материалов. Наиболее распространёнными на рынке являются катодные материалы со структурой типа NaCl (LiCoO_2), оливина (LiFePO_4) и шпинели (LiMn_2O_4).

Вещество, исследованное в данной работе, является перспективным, так как демонстрирует высокие значения удельных характеристик и рабочего напряжения при относительной простоте его получения.

В работе были решены следующие задачи: на основании литературных данных выбрать методику синтеза фторфосфата ванадия(III)-лития и усовершенствовать её, анализируя связь условий синтеза композитного материала с полученными в результате электрохимических исследований его функциональными характеристиками.

Работа включает в себя введение, литературный обзор (раздел 1), состоящий из 4 глав: *выбор объекта исследования, методы синтеза фторфосфата ванадия(III)-лития, механохимическая активация, итоги литературного поиска*. Далее сформулированы цель и задачи работы (раздел 2). Раздел 3, состоящий из 2 глав (*методика эксперимента, в которой досконально описано то, как осуществлялось исследование, и анализ полученных результатов*), имеет название «Экспериментальная часть». Последующие разделы таковы: *выводы по итогам работы, инструкция по технике безопасности и список литературы*.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

По итогам литературного обзора были сделаны определённые выводы. Несмотря на привлекательность одноступенчатого твердофазного метода синтеза LiVPO_4F по сравнению с остальными, было принято решение оставить его на перспективу, поскольку в процессе литературного была найдена всего одна статья, в которой он описан как успешный. С точки зрения затрат на реактивы и наличия необходимого лабораторного оборудования из оставшихся методов больше всего подошёл двухступенчатый твердофазный. Кроме того, было найдено больше всего статей, авторы которых использовали именно его, что не могло не навести на мысль об относительной простоте его выполнения и о том, что данный метод является наиболее отработанным. Механохимическая активация, которую можно осуществлять с помощью шаровой планетарной мельницы, имеющейся в нашем распоряжении, позволяет весьма успешно бороться с недостатками выбранной технологии синтеза.

Целью данной работы являлось получение образца фторфосфата ванадия-(III)-лития с наилучшими удельными характеристиками. Очевидно, что чем выше степень превращения прекурсоров в целевые продукты реакции, тем лучше показатели композита. Таким образом, необходимо было верно подобрать условия синтеза. Влияние на электрохимическое поведение конечного продукта оказывают несколько факторов. Таковыми являются: количество углерода в проводящей добавке, источник углерода, конечная температура, режим охлаждения и соотношение фторида лития и фосфата ванадия (III) на второй ступени синтеза. Поскольку в предыдущие годы в нашей лаборатории было определено оптимальное содержание углерода в закладке на первой стадии синтеза, в данной работе были соблюдены указанные пропорции. Необходимо было разработать технически простой метод контроля его содержания. Повышения ёмкости и увеличения рабочего ресурса можно было добиться за счёт варьирования двух параметров:

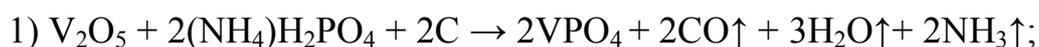
молярного соотношения LiF и VPO₄ и конечной температуры выдержки на второй ступени.

В ходе работы был осуществлён синтез ряда образцов LiVPO₄F/C. За основу была взята ранее применяемая в нашей лаборатории методика двухступенчатой реакции в твёрдой фазе, основанная на литературных статьях. Источником углерода была выбрана ацетиленовая сажа, а температура конечной стадии и соотношение прекурсоров для получения LiVPO₄F/C варьировались.

В предыдущих работах в нашей лаборатории было определено оптимальное количество углерода в навеске для синтеза VPO₄/C, дающее оптимальные итоговые результаты. Однако, учитывая специфичность методики синтеза исследуемого композитного электродного материала, а также с целью определения механизма протекающей на первой ступени реакции было принято решение определить количество углерода в полупродукте и в композите не только расчётным, но и экспериментальным методом, который должен характеризоваться простотой исполнения и, разумеется, воспроизводимостью результатов.

Таковым является впервые применённый в данной лаборатории и ни разу не встреченный в процессе литературного обзора метод кислородного окисления в муфельной печи.

В процессе литературного поиска было найдено два уравнения реакции, предлагаемые авторами для описания процесса образования фосфата ванадия (III) в результате карботермического восстановления:



Особого значения анализу данного химического процесса не придавалось, потому что стехиометрические коэффициенты при образующемся в результате карботермического восстановления фосфате ванадия (III) и исходном пентаоксиде ванадия одинаковы в обоих уравнениях реакции. Однако количество остаточного углерода в полупродукте в зависимости от уравнения,

по которому протекает реакция, - важный в данном исследовании параметр. За неимением возможности использования C-S-анализатора и ввиду сложности верной интерпретации результатов имеющегося в распоряжении довольно ненадёжного с точки зрения технического оснащения метода термогравиметрического анализа для $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ метод кислородного окисления полупродукта в муфельной печи является единственным вариантом определения углерода в изучаемом композитном электродном материале помимо расчётов. Полагаться на расчёты в данном случае представилось невозможным из-за наличия двух путей, по которым может идти реакция образования фосфата ванадия (III).

В результате применения метода кислородного окисления в муфельной печи был сделан однозначный вывод о продуктах и стехиометрии реакции карботермического восстановления ванадия (V) (соответствующее уравнение реакции выделено выше жирным шрифтом).

В процессе синтеза LiVPO_4F возможно протекание двух конкурирующих процессов: формирования термодинамически нестабильной кристаллической решётки целевого продукта и образование термодинамически устойчивого $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Резкое охлаждение применено для того, чтобы предотвратить формирование $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ вместо LiVPO_4F . Варьирование температуры необходимо для того, чтобы найти режим, при котором происходит наиболее полное превращение прекурсоров в целевой продукт. О полноте превращения можно судить по электрохимическому поведению синтезированного электродного материала (кривые гальваностатического заряда-разряда). Температура на второй ступени синтеза варьировалась в пределах $600\text{-}800^\circ\text{C}$. Таким образом, была подобрана оптимальная температура синтеза LiVPO_4F .

Результаты гальваностатического циклирования лучшего из образцов при различных токах представлены на рисунке 1а. Видно, что кривые ложатся плотно, что свидетельствует о прочности сформированной кристаллической структуры. Практически вся ёмкость реализуется при узком диапазоне напряжений.

Известно, что фторид лития является склонным к возгонке соединением. На практике это проявилось в виде образования белого налёта на стенках кварцевой пробирки в процессе синтеза LiVPO_4F . Этим налётом мог являться только LiF – единственное использованное в синтезе вещество, кристаллы которого имеют белую окраску. Расход фторида лития на возгонку и последующую сублимацию на стенках сосуда может приводить к неполному превращению прекурсоров в целевой продукт, что неизбежно скажется на электрохимических свойствах. Был осуществлён синтез образцов при оптимальной температуре с различным мольным избытком фторида лития по отношению к фосфату ванадия (III). Результаты циклирования лучшего из образцов представлены на рисунке 1б. Очевидно, что хотя избыток фторида лития положительно сказался на удельной ёмкости материала при малых токах заряда-разряда, при их увеличении ёмкость резко снизилась, что говорит о значительном снижении прочности образовавшейся кристаллической структуры.

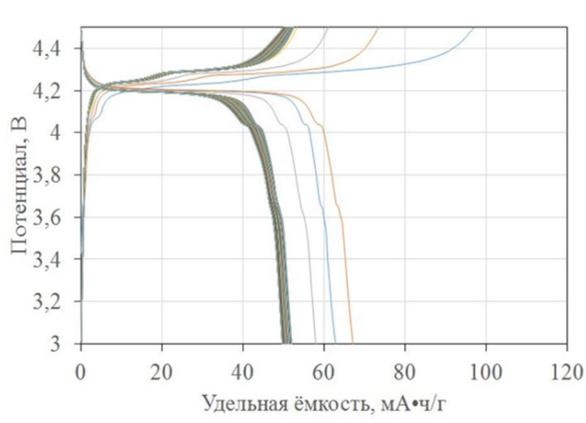


Рис.1а. Образец с мольным соотношением $\text{LiF}:\text{VPO}_4 = 1:1$

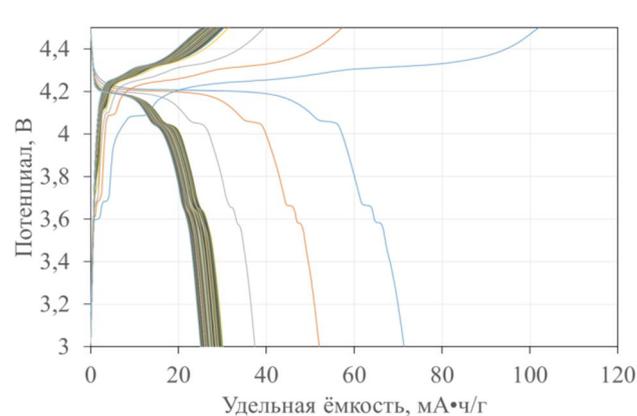


Рис.1б. Образец с мольным соотношением $\text{LiF}:\text{VPO}_4 = 1,05:1,00$

1-й цикл – ток 0,1С, 2-й цикл – ток 0,2С, 3-й цикл – ток 0,5С, последующие – ток 1С

После получения результатов гальваностатического циклирования образцы с лучшим электрохимическим поведением были подвергнуты гранулометрическому анализу, который даёт возможность судить о степени

затруднённости процесса обратимой интеркаляции, и рентгенофазовому анализу, дающему возможность определить кристаллическую структуру конечного продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продукт LiVPO_4F идентифицирован как соединение с триклинной структурой со следующими параметрами ячейки Браве: $a = 5.173 \text{ \AA}$, $b = 5.309 \text{ \AA}$, $c = 7.250 \text{ \AA}$, $\alpha = 72,479^\circ$, $\beta = 107,767^\circ$, $\gamma = 81,375^\circ$, $V = 174,35 \text{ \AA}^3$. Данные параметры сошлись с параметрами, приведёнными в литературе, в пределах погрешности. Положения характеристических пиков также совпали с приведёнными для LiVPO_4F справочными данными.

Как показал гранулометрический анализ, размеры большинства частиц $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ не превышают $1 \mu\text{м}$, что позволяет сделать вывод о том, что процесс обратимой интеркаляции ионов лития не является пространственно затруднённым.

Ниже описаны итоги работы.

1. Проведён литературный поиск, касающийся интеркаляционных электродных материалов. Рассмотрены различные технологии синтеза фторфосфата ванадия(III)-лития с целью его потенциального применения в качестве катодного материала для перезаряжаемых литиевых систем.

2. На основе приведённых в литературе данных и опыте прошлых лет выбрана наиболее подходящая методика синтеза исследуемого электродного материала. Методика усовершенствована экспериментальным путём.

3. В результате варьирования конечной температуры на второй ступени синтеза и мольного соотношения прекурсоров осуществлён синтез образца LiVPO_4F с наилучшими электрохимическими характеристиками.

4. Разработан и применён простой в исполнении метод определения массовой доли углерода в полупродукте VPO_4/C , который дал однозначный ответ не только по поводу содержания углерода, но и по поводу продуктов и стехиометрии реакции карботермического восстановления.

5. В результате электрохимических испытаний определено, что $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$, синтезированный в оптимальном режиме, обладает высокой

удельной ёмкостью и способен удерживать её в течение многих циклов заряда-разряда.

6. Результаты рентгенофазового анализа лучшего из образцов подтвердили, что было синтезировано именно искомое соединение.