

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

**Влияние условий синтеза (температура, концентрация модифицирующей
добавки) на электрохимические характеристики $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ -
электрода**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки IV курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Яшиной Наталии Юрьевны

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

И.М. Гамаюнова

Зав. Кафедрой:

д.х.н., профессор

И.А. Казаринов

Саратов 2017

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) - энергоемкие, перезаряжаемые электрохимические системы, широко применяющиеся в качестве источников энергии в портативной электронике (ноутбуках, планшетных ПК, смартфонах и т.п.). В последнее время ЛИА активно пытаются использовать в системах резервного энергообеспечения и на электротранспорте, что стимулирует поиск новых электродных материалов, способных улучшить рабочие характеристики ЛИА: емкость, напряжение, габариты, вес, стоимость, допустимую глубину разряда, срок службы, КПД, диапазон рабочих температур, допустимые ток заряда и разряда, уровень безопасности.

Энергоемкость литий-ионных аккумуляторов во многом ограничивается именно характеристиками положительного электрода. Перспективным катодным материалом можно считать композит на основе фторфосфата ванадия лития (LiVPO_4F), для которого характерна плоская зарядно-разрядная кривая с одиночным горизонтальным плато при высоком положительном потенциале. Частичная замена ванадия на алюминий должна способствовать повышению циклируемости электродного материала.

Целью исследования являлась оценка влияния условий синтеза на электрохимические характеристики электродного материала $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$.

Задачами работы: синтезировать образец $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$; синтезировать образец $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ при разных температурах синтеза ($t = 750, 770^\circ\text{C}$) и степенях замещения ванадия на алюминий ($x = 0,02$ и $0,05$); провести электрохимическое тестирование образцов; определить направление роста функции отклика при изменении параметров оптимизации.

Материалы исследования: полупродукты VPO_4/C , AlPO_4 ; образцы $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ и $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ при разных температурах синтеза ($t = 750, 770^\circ\text{C}$) и степенях замещения ванадия на алюминий ($x = 0,02$ и $0,05$); композитные электродные материалы на основе этих образцов.

Структура бакалаврской работы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, анализ полученных результатов, заключение и

список литературы. Бакалаврская работа из 64 страниц, которые включают в себя 12 таблиц и 30 рисунков. В работе было использовано 24 источника литературы.

Основное содержание работы

Микроструктура и свойство материалов всегда зависят от методов синтеза. Основные методы синтеза катодных материалов: микроволновый золь-гель метод, метод электростатического напыления, двухступенчатый карботермический твердофазный метод, метод легкого алюминотермического синтеза $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, метод получения катодного материала $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$ двухстадийной реакцией на основе процесса карботермического восстановления.

Емкость литиевых батарей ограничена в основном свойствами электродных материалов. В связи с этим были предприняты значительные усилия для улучшения работы электродных материалов. Долгое время в качестве электродов для литий-ионных аккумуляторов рассматривались только микрокристаллизованные и кристаллические материалы. Однако при использовании дисперсных материалов практическая емкость электродов может быть увеличена из-за большого количества частиц, которые могут быть использованы, и может быть улучшена скорость. Для получения высокомолекулярных, высокодисперсных и структурно разупорядоченных материалов обычно используют низкотемпературные методы, среди них метод механической активации.

Были выбраны методики синтеза композитных материалов, подобраны температурный режим, длительность обработки. Синтезированы композиты, варьируя условия механические, химические и термические.

Проводилось электрохимическое тестирование с помощью зарядно-разрядного модуля в широком диапазоне токовых нагрузок, получены зависимости удельной ёмкости от токовой нагрузки и количества циклов.

Синтез образцов. На каждой стадии проводилась предварительная механохимическая активация.

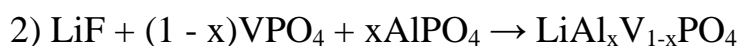
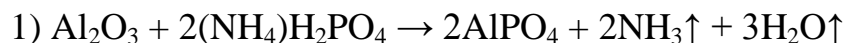
Синтез композитного катодного материала на основе $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ осуществлялся в две ступени. Стадии синтеза проводились в дисперсионной среде.

Уравнения реакций на первой и второй стадиях синтеза:



Синтез $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ материала проводился в две ступени.

Уравнения реакций на первой и второй стадиях синтеза:



Далее производится изготовление электродов и проводятся испытания.

Все изготовленные электроды подвергались электрохимическому тестированию. Было выявлено, что оптимальная температура нагрева на второй стадии: 750°C.

В таблице 1 приведены результаты электрохимических испытаний композита $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ с разными температурами синтеза.

Таблица 1 – влияние температуры на электрохимические характеристики электродов

№	Образец и условие синтеза	Удельная ёмкость, мА·ч/г					
		1 цикл I=0,1C	2 цикл I=0,2C	3 цикл I=0,5C	10 цикл I=1C	60 цикл I=1C	100 цикл I=1C
1	$\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ при 650°C	64	50	47	38	37	36
2	$\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ при 680°C	61	59	51	44	35	30
3	$\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ при 710°C	59	45	36	31	33	33
4	$\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ при 730°C	48	41	37	36	39	37
5	$\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ при 750°C	63	67	58	52	51	50

На рис.1 представлены зависимости емкости от номера цикла. Ёмкость последнего образца стабильна, в отличие от других.

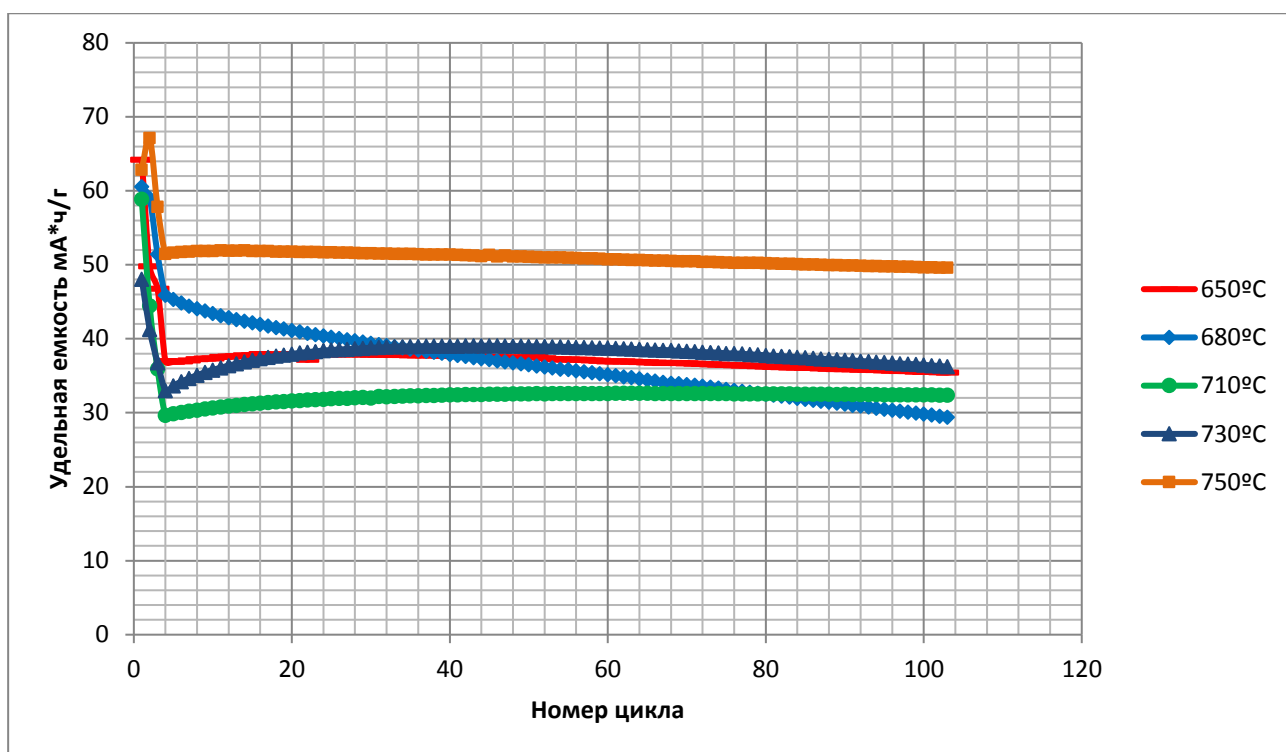


Рисунок 1 - Зависимость циклируемой ёмкости от номера цикла для образцов с разной температурой отжига на второй стадии.

В таблице 2 представлены результаты электрохимических испытаний композита $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ с разными степенями замещения ванадия на алюминий.

Таблица 2 – влияние температуры на электрохимические характеристики электродов

№	Образец и условие синтеза	Удельная ёмкость, mA·ч/г					
		1 цикл I=0,1C	2 цикл I=0,2C	3 цикл I=0,5C	15 цикл I=1C	20 цикл I=1C	25 цикл I=1C
1	$\text{LiV}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ при 750°C	59	52	47	39	37	37
2	$\text{LiV}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ при 750°C	40	41	36	30	30	30
3	$\text{LiV}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ при 770°C	44	35	31	30	30	31
4	$\text{LiV}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ при 770°C	42	37	33	29	29	29

На рис.2 представлены зависимости емкости от номера цикла для 5-и синтезированных образцов.

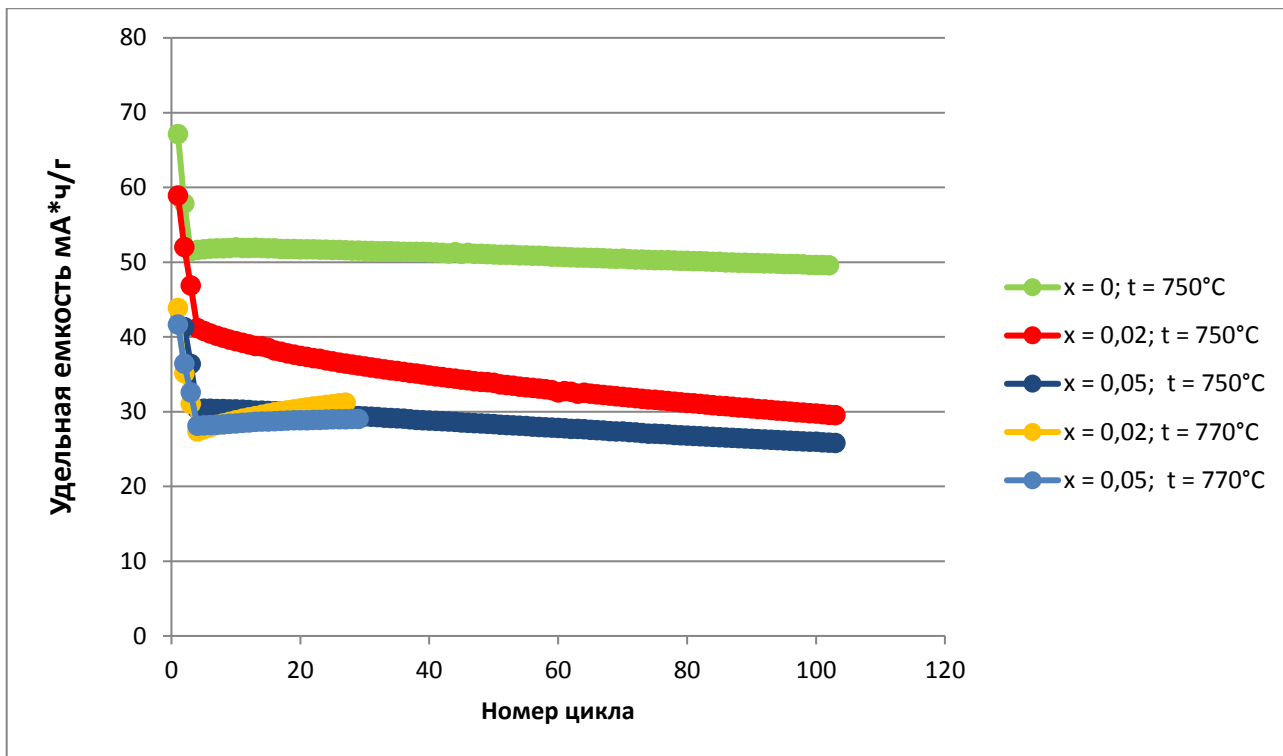


Рисунок 2 - Зависимость удельной ёмкости от номера цикла для образцов $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ ($x = 0; 0,02; 0,05$) с разной температурой отжига на второй стадии ($750, 770^\circ\text{C}$).

Как видно из рисунка, введение алюминия отрицательно сказывается на электрохимических характеристиках электродов уже на первых циклах: разрядная ёмкость для допированных алюминием образцов по сравнению с немодифицированным материалом уменьшается на 6 % и почти в 1,5 раза для $\text{LiV}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{PO}_4\text{F/C}$ и $\text{LiV}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{PO}_4\text{F/C}$ соответственно. При дальнейшем циклировании ёмкость продолжает падать и к 103 циклу ее значения меньше ёмкости недопированного образца соответственно в 1,7 и 1,9 раз.

Заключение

Определена оптимальная температура твердофазного синтеза материала LiVPO_4F .

Оценено влияние частичного замещения ванадия на алюминий в образце $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$ на электрохимические характеристики электродов.

Установлено направление варьирования условий синтеза допированного материала (температура и концентрация модифицирующей добавки) с целью достижения оптимума – повышения удельной емкости как одной из важнейших характеристик электродного материала.