

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
наименование кафедры

**Особенности получения и электрохимические свойства катодного
материала на основе $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 Химия

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Авровой Дарьи Николаевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание



дата, подпись

20.06.18

И.М. Гамаюнова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание



дата, подпись

20.06.18

И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

Введение. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – активно развивающиеся электрохимические системы. Они широко применяются в электронной портативной технике. Сфера их применения постоянно растет. Крупногабаритные литий-ионные аккумуляторы используются в электротранспорте и установках резервного питания. Ведется поиск новых катодных материалов. В последнее время катодные материалы на основе фосфатов различных металлов и лития, таких как LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, LiVPO_4F , привлекают значительный интерес благодаря высоким электрохимическим характеристикам. Изучаемый нами материал LiVPO_4F обладает высокой термической стабильностью, высоким напряжением и длительным сроком службы.

Таким образом, целью выпускной квалификационной работы стало определение влияния условий синтеза на электрохимические характеристики электродного материала $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$.

Для достижения заданной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез электродного материала $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$. Варьируется: содержание углерода и соотношение $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$.
2. Электрохимическое тестирование образцов.

В настоящей работе были изучены преимущественно зарубежные статьи, посвященные исследованию морфологических и электрохимических характеристик электродного материала на основе $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$, синтезированного различными методами. В нашей работе $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ был получен твердофазным методом, при синтезе полупродукта VPO_4/C отжигу предшествовала или механохимическая активация, или гомогенизация прекурсоров в жидкой фазе. Полученные образцы подвергнуты электрохимическим испытаниям. Результаты проанализированы и сделаны соответствующие выводы.

Структура выпускной квалификационной работы включает: введение, два раздела (1-Литературный обзор, 2- Экспериментальная часть), заключение и список использованных источников.

Основное содержание работы. Основными методами синтеза подобных электродных материалов являются золь-гель метод, гидротермальный метод, микроволновый метод, метод химического восстановления и твердофазная реакция. Все представленные методы описаны в первом разделе работы.

Все вышеуказанные методы имеют несколько этапов синтеза: первый этап отличается, он может проходить как в жидкой, так и в твердой фазе, а второй этап отжиг материала и получение целевого продукта. Полученные образцы исследовались на морфологию с помощью сканирующего электронного микроскопа; на электрохимические свойства (получали зарядно-разрядные кривые и изучали циклируемость полученных образцов).

Во всех методиках синтеза используют почти одинаковые прекурсоры, такие как V_2O_5 , $NH_4H_2PO_4$, источником углерода могут служить: сажа, лимонная, щавелевая, стеариновая кислоты и различные органические агенты. На второй стадии происходит смешение полупродукта VPO_4/C с LiF .

Коротко о каждом методе.

Золь-гель один из методов, у которого на первой стадии проходит реакция в жидкой фазе. При этом получают гель, который в дальнейшем отжигают. Полученный продукт фторфосфат ванадия лития имеет хорошую однородность и кристалличность. Электрохимическое тестирование дает также положительный результат.

Гидротермальный метод также относится к мокрым методам получения. Синтез осложнен тем, что требуется специальное оборудование для герметизации – автоклав, и данный процесс длится очень продолжительное время. Исследование на морфологию полупродукта и целевого продукта говорят о получении наноматериалов, это положительно сказывается на электрохимическом поведении.

Микроволновый метод: прекурсоры механически измельчались и прессовались в гранулы, которые покрывались графитом для защиты материала

от окисления и поглощения микроволновой энергии в процессе реакции. Для дальнейшего синтеза использовался микроволновый реактор. Получен однородный материал. Но данный метод требует дальнейшей оптимизации, так как электрохимические характеристики показали не очень высокие результаты, тем не менее этот метод является быстрой и дешевой альтернативой.

Метод химического восстановления. Данный метод включает использование органических веществ, которые неблагоприятно влияют на окружающую среду. Также используются различные приборы для синтеза - плитка с магнитным элементом, вакуумная печь и трубчатая печь. Образец показал однородный состав и хорошие электрохимические характеристики.

Твердофазный синтез может быть как одностадийным, так и двухстадийным. Существенное отличие этих методов заключается в том, что в одностадийном методе все прекурсоры подвергаются механохимической активации с последующим отжигом, а в двухстадийном сначала получается полупродукт VPO_4/C , а затем добавляется фторид лития активация с последующим отжигом. При этом лучшие электрохимические характеристики показывает продукт по одностадийной методике. Тем не менее для дальнейшей работы и эксперимента мы выбрали двухстадийную методику синтеза.

Так же, в методике твердофазного синтеза встречается термин механохимическая активация. Итак, механохимическая активация - процесс измельчения прекурсоров в специальной установке (мельнице с использованием стальных барабанов, в которых находятся мелющие тела), дает начало течению химической реакции и предание частицам дополнительной энергии.

Команда ученых под руководством Баркера занялась исследованиями, включающими электрохимическую оценку фторфосфатных материалов, представленных общей формулой $LiMPO_4F$, где М представляет собой 3d переходный металл. Среди этих материалов $LiVPO_4F$ является наиболее перспективным и привлекательным из-за его относительно высокой мощности,

но так же было выяснено, что легирование может улучшить циклическую способность LiVPO_4F .

Итак, легированные композиты получают методом двухстадийного карботермического восстановления (CTR). Как говорилось выше, исходный фторфосфат ванадия лития допируют переходными металлами, например, алюминием, иттрием, марганцем, титаном и кобальтом. Последний из которых получается с помощью модифицированного твердофазного способа, отличие заключается в обработке ультразвуком и механической активации. Полученные образцы исследовались на морфологию и исследовали электрохимические свойства.

После изучения литературных данных были выбраны два различных способа получения $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$: твердофазный синтез с предварительной механохимической активацией и с предварительной гомогенизацией прекурсоров в жидкой фазе.

Второй раздел включает в себя синтез образцов по двум методикам с варьированным содержанием углерода и соотношением $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$. В таблице 1 представлены два метода синтеза $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$: с предварительной механохимической активацией и с предварительной гомогенизацией прекурсоров в жидкой фазе.

Таблица 1 – Синтез $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$

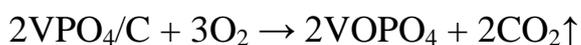
Синтез LiVPO ₄ F/C Методика №1	Синтез LiVPO ₄ F/C Методика №2
Синтез VPO ₄ /C с предварительной механохимической активацией	Синтез VPO ₄ /C с предварительной гомогенизацией в жидкой фазе
а) Механохимическая активация смеси V ₂ O ₅ + 2(NH ₄)H ₂ PO ₄ +C(сажа, изб.)	а) Растворение прекурсоров в воде V ₂ O ₅ + C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O(aq, изб.)+ 2(NH ₄)H ₂ PO ₄
б) Отжиг смеси в атмосфере аргона 4 часа при 350°C, 8 часов при 800°C с медленным охлаждением до комнатной температуры	
V ₂ O ₅ + 2(NH ₄)H ₂ PO ₄ +C → + 2VPO ₄ /C+2NH ₃ ↑ + 3H ₂ O↑ + CO ₂ ↑	V ₂ O ₅ + C ₆ H ₈ O ₇ + 2(NH ₄)H ₂ PO ₄ → 2VPO ₄ /C + {NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ }↑
Синтез LiVPO ₄ F/C	
LiF + VPO ₄ /C → LiVPO ₄ F/C	
а) Механохимическая активация смеси	
б) Отжиг смеси в атмосфере аргона при 750°C без выдержки с резким охлаждением	

Как видно из таблицы некоторые этапы синтеза идентичны.

Первые образцы были синтезированы с предварительной механохимической активацией. И первое что можно оценить это влияние содержания углерода в продукте.

Так как, фосфатная группа обладает плохой электропроводимостью, 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 кислородного окисления в муфельной печи.

Реакция кислородного окисления полупродукта:



VPO₄/C, 4% мас.% углерода, содержание углерода, определенное опытным путем, составило 4.6±0.9 мас.%.

VPO₄/C, 8 мас.% углерода, содержание углерода по методу кислородного окисления составило 6±1 мас.%.

Возвращаясь к исследованию полученных образцов изучалась циклируемость катодного материала на основе $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ с содержанием углерода 4 мас.% и 8 мас.%, соотношением $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$ (1:1).

Проанализировав полученные данные можно сказать, что при возрастании тока от 0,1 С до 1 С наблюдается закономерное падение емкости, а затем нетипичная картина для катодных материалов: увеличение емкости в процессе циклирования постоянным током с выходом на постоянное значение. В таких случаях говорят, что материал «разрабатывается». Тем не менее, можно сделать вывод, что содержание углерода 4 мас.% является оптимальным, так как удельная емкость выше во всем интервале циклирования.

Далее были получены образцы с варьированным соотношением $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$. Увеличение фторида лития связано с тем, что предполагается течение параллельной реакции в процессе синтеза и образование $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, как побочного продукта. То есть фторида лития не хватает для синтеза целевого продукта $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, поэтому синтезировали образцы с 10 % избытком LiF и с 20 % избытком LiF (избыток брался по массе). Образцы прошли электрохимическое тестирование, и была определена зависимость удельной разрядной емкости от номера цикла для образцов $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ - 8 мас.% С, $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$ (1:1; 1.1:1 ;1.2 :1).

Анализ данной зависимости показал самые высокие значение емкости на всем протяжении циклирования у образца, имеющего 10% избыток фторида лития по массе, выше на 16% по сравнению с электродом со стехиометрическим соотношением $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$ и на 8% по сравнению с избытком фторида лития в 20 мас.%.

Твердофазный синтез $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ с предварительной механохимической активацией не дал 100% выхода целевого продукта, всегда присутствовала примесь $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Из всех изученных образцов наилучшим электрохимическим поведением обладает материал $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$, 8 мас.% С, $\text{LiF} :$

VPO_4/C (1,1:1), но предполагается ещё более высокие результаты должен получить образец $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$, 4 мас.% C, $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$ (1,1:1).

Следующим шагом был синтез образцов по твердофазной методике с предварительной гомогенизацией прекурсоров в жидкой фазе. Жидкой фазой выступал раствор лимонной кислоты.

Лимонная кислота является хорошим хелатирующим агентом, восстановителем и источником углерода. Предполагается, что данный метод улучшит однородность получаемой смеси. Содержание углерода в полупродукте VPO_4/C составляло 10 мас.% (определено по закладке и методом кислородного окисления, описанным выше), требовался большой избыток лимонной кислоты, потому что в менее концентрированном растворе не удавалось растворить оксид ванадия. Полученные образцы также были подвергнуты электрохимическому тестированию.

Анализ полученных данных показал, что емкость при всех скоростях разряда была ниже, чем у образцов, синтезированных по предыдущей методике: ниже в 2 раза на первом цикле и в 3 раза на 10-100 циклах.

Планируется дальнейшая оптимизация данной методики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определено влияние содержания углерода в полупродукте VPO_4/C и соотношения $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$ на электрохимические характеристики электрода на основе $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$.
2. Оптимальными явились: содержание углерода 4 мас.% и мольное соотношение $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$ 1,1:1.
3. При твердофазном синтезе с предварительной механохимической активацией наблюдается протекание параллельной реакции, продуктом которой является $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

4. Установлено, что замена механохимической активации на гомогенизацию в жидкой среде благоприятно влияет на выход целевого продукта и, соответственно, форму зарядно-разрядных кривых, но на текущий момент данный подход требует дальнейшей оптимизации.