

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 $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ на
электрохимические свойства катодного материала**


АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 Химия

Института химии

Коржакова Алексея Алексеевича


Научный руководитель
к.х.н., доцент



14.06.18

И.М. Гамаюнова

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор



14.06.18

И.А. Казаринов

Саратов 2018 год

Введение

В последние годы инженеры-разработчики и ученые все больше внимания уделяют аккумуляторам, которые могут обеспечить длительное автономное питание, и среди самых современных и востребованных особое место занимают литий-ионные аккумуляторы (ЛИА).

Существенное расширение сфер применения литий-ионных аккумуляторов в таких областях как автотранспорт, авиация, космос, подводный флот, военная техника, медицина ставит перед исследователями задачи улучшения характеристик уже известных материалов за счет модификации состава и структуры и разработку новых, более эффективных материалов, обладающих повышенными удельными энергетическими, мощностными характеристиками, увеличенным ресурсом, устойчивостью к многократному циклированию (тысячи циклов при сохранении емкости более 80%) и практически полным отсутствием эффекта памяти.

Фтор фосфат ванадия лития является перспективным катодным материалом, демонстрирующим плоскую разрядную кривую, высокие энергетические характеристики. Разработка способов совершенствования этого материала за счет допирования, корректировки условия синтеза, лежит в русле современных исследований и является актуальной

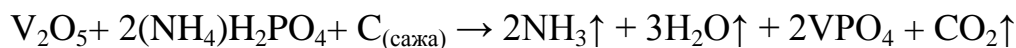
Целью нашей работы являлось определение влияния условий синтеза $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Y}$, на электрохимические свойства катодного материала.

Материалами исследования являлись: полупродукты VPO_4/C , AlPO_4 ; образцы $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ и $\text{LiV}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ с разной степенью замещения ванадия на алюминий и иттрий. Структура магистерского диплома: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение и список используемой литературы. Диплом состоит из 62 страницы, которые включают в себя 9 таблиц и 39 рисунков. В работе было использовано 39 источников литературы.

Синтез композита $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ был осуществлён в две стадии:

1-я стадия - синтез VPO_4 .

Исходные реагенты: V_2O_5 , C (сажа), $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ взвешивались согласно стехиометрии уравнения



Содержание углерода в композите составляло 4 мас. %.

Смесь прекурсоров была помещена в стальные барабаны с мелющими телами (стальные шарики диаметром 5мм) шаровой мельницы.

Примерный состав смеси прекурсоров для синтеза представлен в таблице 1

Таблица 1 - Примерный состав смеси прекурсоров

Реактив	Рассчитано		Взвешено	
	m, г	η , моль	Барабан 1	Барабан 2
V_2O_5	12,465	0,0685	12,465	12,465
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	15,769	0,1451	15,769	15,769
Сажа	1,730	0,1440	1,730	1,730

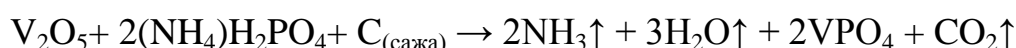
Смесь заливали 20 мл ацетона (дисперсионная среда) и плотно закрывали, на резьбу барабана для дополнительной герметизации наматывалась фторопластовая лента.

Механическая активация была проведена на мельнице-активаторе АГО-2 (фирма «Новиц») с пультом управления для регулирования скорости вращения электродвигателя.

Полученная смесь после механохимической активации помещалась в керамическую лодочку и подвергалась отжигу в атмосфере аргона в трубчатой печи.

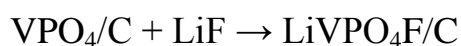
Температурный режим: нагрев со скоростью 10 град/мин. до 350°C и выдержка при данной температуре в течение 4 часов для разложения прекурсоров, затем повышение температуры до 800°C и выдержка в течение 8 часов для формирования кристаллической структуры основного вещества и проводящей углеродной матрицы с медленным охлаждением до комнатной температуры.

В атмосфере аргона происходила следующая реакция:



2-я стадия.

Реакция на второй стадии:



Полученный VPO_4/C был смешан с LiF в стехиометрическом соотношении (таблица 2) и подвергнут механохимической активации аналогично процессу, приведённому в описании 1-й стадии.

Таблица 2 - Примерный состав смеси прекурсоров

Реактив	Рассчитано		Взвешено	
	m, г	v, моль	Барабан 1	Барабан 2
VPO_4/C	0,457	0,0055	0,457	0,457
LiF	2,542	0,0055	2,542	2,542

Синтез допированного алюминием материала $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ по трехстадийной методике



Стехиометрическая смесь прекурсоров (VPO_4/C , AlPO_4 и LiF) помещалась в стальные барабаны с мелящими веществами и производилась механохимическая активации по методики описанной ранее. Далее химически

активированную смесь помещали в заранее взвешенную фарфоровую лодочку для отжига, взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г., помещали в кварцевую трубку и трубчатую печь, а затем подвергали термообработке в инертной атмосфере аргона. Температурный режим: 750°C и резкое охлаждение.

Нами были получены образцы со следующими степенями замещения: $\text{LiAl}_{0,03}\text{V}_{0,97}\text{PO}_4\text{F/C}$ и $\text{LiAl}_{0,06}\text{V}_{0,94}\text{PO}_4\text{F/C}$

Синтез материалов $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ и $\text{LiV}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ по двухстадийной методике

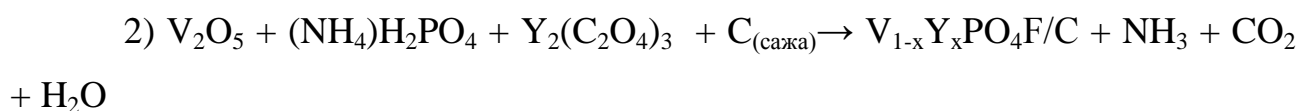
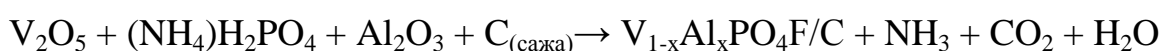
1 стадия: синтез полупродуктов $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ и $\text{V}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4\text{F/C}$

Изначально производился расчет количества прекурсоров (V_2O_5 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{C}_{(\text{сажа})}$, Al_2O_3 и $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) которые необходимы для $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ и $\text{V}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ со степенью замещения $x=0,05$; 4 мас.% С.

Подготовленные смеси прекурсоров V_2O_5 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, ацетиленовая сажа, Al_2O_3 для синтеза алюминий-замещенного образца, и смеси прекурсоров V_2O_5 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, ацетиленовая сажа и $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ для иттрий-замещенного образца были подвергнуты механохимической активации по методике, которая была описана ранее.

Полученные после механохимической активации смеси помещались в предварительно взвешенные фарфоровые лодочки для отжига, а затем подвергались термообработке в инертной атмосфере аргона.

Таким образом было получено два образца:



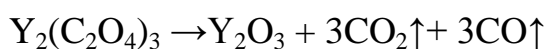
2 стадия: получение целевого продукта $\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F/C}$ и $\text{LiV}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4\text{F/C}$

Стехиометрические смеси $V_{1-x}Al_xPO_4F/C$, LiF и $V_{1-x}Y_xPO_4F/C$, LiF подвергались механохимической активации в стальных барабанах.

Затем механохимически активированную смесь $V_{1-x}Al_xPO_4F/C$ помещали в заранее взвешенную фарфоровую лодочку, а лодочку помещали в кварцевую пробирку и производили отжиг смеси до $750^\circ C$ в инертной атмосфере аргона с резким охлаждением. Механохимически активированную смесь $LiV_{1-x}Y_xPO_4F/C$ отжигали по аналогичной методике. Реакции получения композитных материалов на последней стадии отжига:



Стоит отметить, что для получения $LiV_{1-x}Y_xPO_4F/C$ нам был необходим оксид иттрия (Y_2O_3), но нам известно, что оксалат иттрия ($Y_2(C_2O_4)_3$) разлагается при $700^\circ C$ на нужный нам оксид и смесь газов:



Затем производилась сборка электрохимических ячеек и тестирование образцов.

Обсуждение результатов

Все изготовленные электродные материалы были подвергнуты электрохимическому тестированию

Сводные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – влияние степени допирования алюминием на электрохимические характеристики электрода

№	Образец	Сраз, мА·ч/г					Потери емкости, % циклирование с 5 по 103 цикл
		1 цикл, i=0.1C	2 цикл, i=0.2C	3 цикл, i=0.5C	4 цикл, i=1C	5 – 103 циклы, i=1C	
1	LiVPO ₄ F/C	68	62	58	51	50	2%
2	LiAl _{0,03} V _{0,97} PO ₄ F/C	80	68	67	59	59 ÷ 50	14%
3	LiAl _{0,06} V _{0,94} PO ₄ F/C	75	73	72	66	65 ÷ 58	8%

Из данных таблицы 3 видно, что разрядная емкость для допированных образцов больше на каждом представленном цикле, чем разрядная емкость для недопированного образца LiVPO₄F/C. Более высокие характеристики демонстрирует образец №3 (степень замещения 0,06). Следует отметить, что недопированный образец при циклировании током 1 С стабилен, потерь емкости не наблюдается, а для образцов №2 и №3 эти потери составляют 14% и 8% соответственно.

Зависимости емкости от номера цикла для 1,2,3 и 4-го (LiAl_{0,05}V_{0,95}PO₄F/C) образцов представлены на рисунке 1

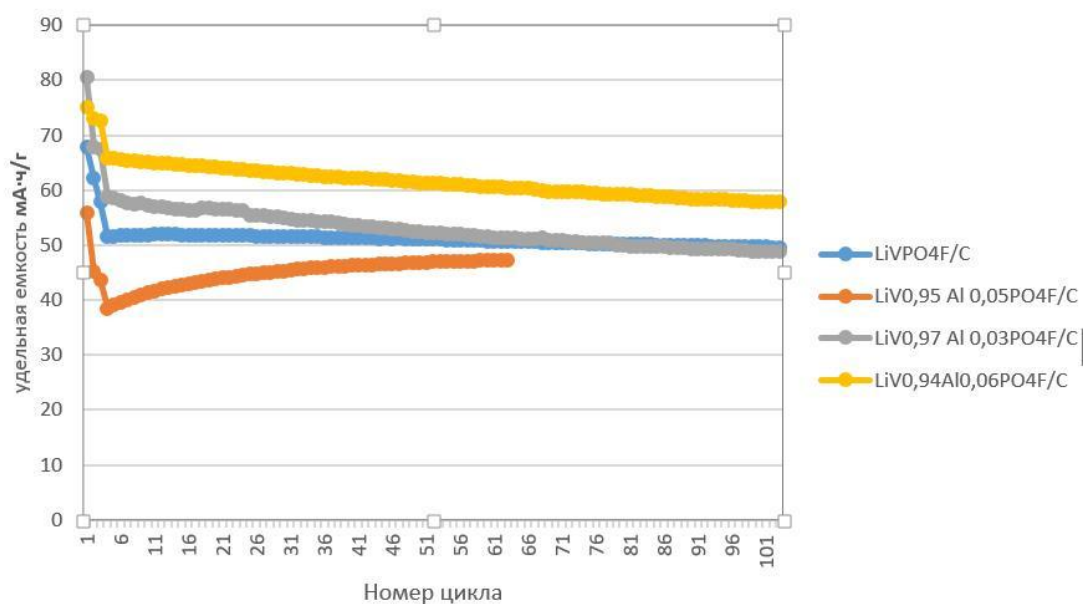


Рисунок 1 - Зависимости емкости от номера цикла для 1,2,3 и 4-го образцов

Как видно из рисунка 1, введение алюминия по двухстадийной методике отрицательно сказывается на электрохимических характеристиках электродов уже на первых циклах: разрядная емкость для допированных алюминием образцов по сравнению с немодифицированным материалом уменьшается почти в 1,2 раза для $\text{LiAl}_{0,03}\text{V}_{0,97}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ и $\text{LiAl}_{0,06}\text{V}_{0,94}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ соответственно 1,43 и 1,3 раза. Можно сделать вывод, что двухстадийный метод легирования алюминием $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ не является оптимальным и требует дальнейшего исследования.

Зависимости емкости от номера цикла для образцов №1 и №5 ($\text{LiY}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$) представлены на рисунке 2

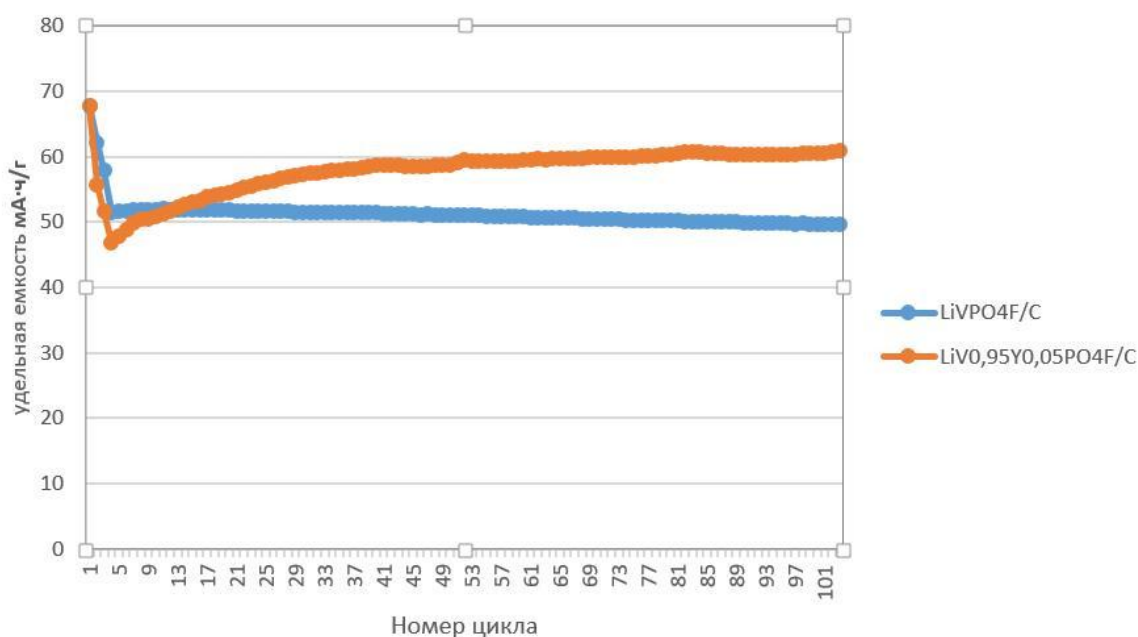


Рисунок 2 - Зависимости емкости от номера цикла для образцов №1 и №5

При анализе зависимостей на рисунке 2 видно, что разрядная емкость для допированного образца №5 нестабильна при низких токах разряда (резкое падение значения емкости с увеличением тока разряда с 0,1 С до 0,5 С), но при более высоких токах (1 С) значение разрядной емкости начинает резко расти

(материал разрабатываться). А для недопированного образца №1 емкость уменьшается с увеличением тока разряда.

Можно сделать вывод, что допирование $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ иттрием положительно сказывается на электрохимических характеристиках материала в независимости от методики, а факт увеличения емкости с увеличением тока разряда требует дальнейшего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценено влияние частичного замещения ванадия на алюминий в образце $\text{LiAl}_x\text{V}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ на электрохимические характеристики электродов

Установлено, что введение алюминия со степенью замещения $x > 0.03$ приводит к протеканию параллельной реакции, продуктом которой является $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Установлено, что трехстадийный метод синтеза $\text{LiAl}_x\text{V}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ является более оптимальным по сравнению с двухстадийным.

Установлено, что допирование фторфосфата ванадия лития иттрием положительно сказывается на электрохимических характеристиках электрода.