

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Влияние условий синтеза на свойства катодного материала на основе
фторфосфата ванадия лития**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 – Химия.

Института химии

Петрова Кирилла Андреевича

Научный руководитель

Доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.М. Гамаюнова

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой,

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Саратов 2020

Введение. В настоящее время металл-ионные аккумуляторы (МИА) находят широкое применение в самых разных областях: от обеспечения питанием электрических схем портативной электроники (единицы Вт·ч) до использования в системах энергоснабжения электротранспорта (десятки кВт·ч) и космических аппаратов, что обусловлено их высокой удельной энергоемкостью, устойчивостью к многократному циклированию (тысячи циклов при сохранении емкости более 80%), быстрым процессом заряда/разряда и отсутствием «эффекта памяти».

Однако новые технологии ужесточают требования к МИА, что в значительной мере стимулирует исследовательскую активность как по поиску новых перспективных материалов, составляющих МИА, так и по разработке способов улучшения характеристик имеющихся материалов за счет модификации состава, структуры, морфологии и т. д. Основные усилия направлены на увеличение удельной энергоемкости аккумулятора, что достигается двумя путями: повышением рабочего напряжения единичной ячейки (потенциала катодного элемента) и/или увеличением количества запасаемого электрического заряда (удельной емкости, которая также, в основном, ограничивается катодным материалом).

Катодные материалы на основе фторидофосфатов переходных металлов обладают высоким потенциалом, который объясняется синергизмом индуктивного эффекта фосфатной группы и высокой электроотрицательности фтора, что в совокупности с привлекательными значениями теоретической удельной емкости обеспечивает высокую энергоемкость данного класса материалов. Кроме того, для фторидофосфатов прогнозируются привлекательные кинетические характеристики ввиду меньшего сродства катионов щелочного металла к фтору, чем к кислороду. В зависимости от природы щелочного и переходного металлов во фторидофосфатах реализуются различные структурные типы, варьирование и модификация которых предоставляет широкие возможности для дизайна и

тонкой настройки электрохимических характеристик катодных материалов на их основе.

Таким образом, поиск и комплексное исследование новых перспективных катодных материалов на основе фторидофосфатов щелочных и переходных металлов может внести вклад в создание следующего поколения более высокоэнергоемких и мощных металл-ионных аккумуляторов.

Цель работы - разработка методики синтеза композитного электродного материала $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$.

Задачи исследования - изготовление электродов на его основе, электрохимическое тестирование, определение взаимосвязи условий синтеза с характеристиками конечного продукта $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$

Основное содержание работы

Анализ характеристик LiVPO_4F . Фторфосфатные материалы, представленные 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 также было выяснено, что легирование может улучшить циклическую способность LiVPO_4F .

Структурные и электрохимические свойства LiVPO_4F были впервые исследованы Баркером и др. Из анализа методов синтеза становится понятно, что фторфосфат ванадия(III)-лития (LiVPO_4F) с теоретическим пределом удельной ёмкости $156\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, для которого в гальваностатическом режиме типичны зарядная и разрядная характеристики с одиночным горизонтальным плато при высоком положительном потенциале около 4.2 В относительно Li^+/Li . Как и в случае других твёрдых материалов, уровень функциональных свойств LiVPO_4F зависит от фазового состава и морфологических особенностей композита на его основе, которые во многом определяются режимом синтеза материала.

Основными методами синтеза подобных электродных материалов являются золь-гель метод, гидротермальный метод, микроволновый метод, метод химического восстановления и твердофазная реакция.

Одним из наиболее эффективных подходов является твердофазный метод с предварительной механохимической активацией, так как он прост в исполнении, реализуемая предварительная подготовка реакционной системы позволяет смягчить условия при последующей термообработке.

Синтезированный, твердофазным методом с предварительной механохимической активацией $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ устойчиво циклируется в области напряжений 3.0-4.3 В, в том числе при высоких плотностях тока. Улучшению катодных характеристик LiVPO_4F способствует получение композиционных материалов $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с нанодоменной структурой.

Электрохимические свойства LiMPO_4F . Полианионные соединения переходных металлов, такие как фосфаты, фторфосфаты и фторсульфаты, считаются перспективными материалами положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов.

Если сравнить $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ и LiFePO_4F , то $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, так и LiFePO_4F демонстрируют двухфазное поведение в клетках Li, хотя размер частиц оказывает существенное влияние на емкость, а в случае $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ - на сам потенциал.

Более высокая электроотрицательность F по сравнению с OH служит для повышения термостабильности LiFePO_4F по сравнению с $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$, а также повышает потенциал электрода с 2,40 В для $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ до 2,75 В для LiFePO_4F в результате повышенного индуктивного эффекта.

Фторфосфатные материалы, представленные общей формулой LiMPO_4F , где M представляет собой 3d переходный металл. Среди этих материалов LiVPO_4F является наиболее перспективным и привлекательным из-за его относительно высокой мощности, но также было выяснено, что легирование может улучшить циклическую способность LiVPO_4F

Внедрение других щелочных ионов в фторфосфаты.

Сравнивая LiVPO_4F с фторфосфатом другого щелочного металла, а именно NaVPO_4F , NaVPO_4F кристаллизуется с тетрагональной симметрией и структурно связан натрийалюмофторфосфатной фазой $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$.

NaVPO_4F демонстрирует легкое извлечение / внедрение ионов щелочных металлов в сочетании с высокой стабильностью внедрения, о чем свидетельствует исключительная способность сохранять емкость. Дифференциальная емкость NaVPO_4F указывает на менее определенный процесс ввода, характеризующийся широкими диффузными пиками дифференциальной емкости. Так из исследований баркера, становится известно, что отклик напряжения у LiVPO_4F , указывает на обратимую емкость, эквивалентную $119 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, а у NaVPO_4F обратимая удельная емкость эквивалентна $97 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$.

Улучшение электронной проводимости. Одним из решающих факторов, определяющих электрохимические характеристики литий-ионных аккумуляторов, выступает материал катода. К сожалению, электронная проводимость исходного электрода LiVPO_4F является неудовлетворительной, что составляет существенный недостаток его электрохимических характеристик. В целях устранения этого существенного недостатка обычной практикой является подготовка материалов с углеродным покрытием. В качестве источника углеродной добавки используют или сажу, или крахмал или др. Природа углеродной добавки, в свою очередь, тоже влияет на электрохимические свойства. Другим способом модификации поверхности для повышения электронной проводимости исходного катода является покрытие частиц проводящим металлическим материалом.

Влияние температуры, длительности отжига и режима охлаждения. Рассмотрено влияние температуры, длительности отжига и режима охлаждения на электрохимические характеристики электродов на его основе. Установлено, что длительное охлаждение на воздухе негативно

сказывается на электрохимическом поведении электрода, а исключение выдержки продукта при конечной температуре синтеза и использование резкого охлаждения способствует стабилизации целевого продукта.

Заключение. Проведён литературный обзор по методикам синтеза фторфосфата ванадия лития, обеспечивающих возможность его применения в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора.

Выявлена взаимосвязь условий синтеза (состава смеси прекурсоров, содержания в ней прекурсора электропроводного компонента, условий механо- и термообработки и т.д) с электрохимическими характеристиками целевого продукта $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$.