

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

Синтез и свойства катодного материала на основе $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 Химия

Института химии

наименование факультета

Авровой Дарьи Николаевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.М. Гамаюнова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Саратов 2020

Введение. Экологические проблемы и истощение ископаемого топлива являются движущей силой для разработки экологически чистых и устойчивых электрохимических источников питания для различных применений, начиная с портативной электроники к автомобилям. Такими источниками являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА).

Материалы, основанные на фосфатных полианионах, были широко исследованы как безопасные и долговечные катоды для ЛИА. Среди них таворит LiVPO_4F был предложен как одна из благоприятных альтернатив для обычных материалов на основе оксида, в основном из-за его стабильной кристаллической решетки, высокого рабочего напряжения (4,2 В), высокой теоретической емкости (156 мА·ч/г), отличной термической стабильности и длительного срока службы.

Таким образом, целью выпускной квалификационной работы стало изучение различных методов синтеза перспективного катодного материала на основе LiVPO_4F и исследование его электрохимического поведения.

Для достижения поставленной цели были предложены следующие задачи:

1. Синтез электродного материала $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$. Варьируется: температура синтеза целевого продукта, содержание остаточного углерода в полупродукте VPO_4/C , соотношение $\text{LiF} : \text{VPO}_4/\text{C}$ и использование нескольких методов синтеза.
2. Изучение фазового состава с помощью рентгенофазового анализа (РФА).
3. Электрохимическое тестирование образцов.

В настоящей работе были изучены отечественные и зарубежные статьи, посвященные различным методам синтеза катодного материала на основе $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ и исследованию его морфологических и электрохимических характеристик. 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 химическое восстановление из раствора.

Полученные образцы исследованы на фазовую чистоту и были 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. Несмотря на огромный коммерческий успех катода на основе LiCoO_2 для литий-ионных аккумуляторов, по-прежнему существует постоянная потребность в создании новых безопасных в использовании электродных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками. Многочисленные исследования были посвящены литиевым проводящим фосфатам, таким как LiFePO_4 , LiMnPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и так далее. Каркасные материалы на основе фосфатного полианиона были определены в качестве потенциальных электроактивных материалов для литий-металлических и литий-ионных аккумуляторов. Сильный индуктивный эффект полианиона PO_4^{3-} , который сдерживает энергетику окислительно-восстановительной пары переходного металла, чтобы генерировать относительно высокие рабочие потенциалы для этих соединений. Ученые расширили исследования, чтобы включить в электрохимическую оценку ряд фторфосфатных материалов, представленных общей формулой LiMPO_4F , где М представляет собой 3d-переходный металл. Серия LiMPO_4F представляет собой первый пример соединений на основе фторфосфата, которые были признаны «хозяевами» для введения лития. Дифракция рентгеновских лучей (XRD) показывает, что соединения LiMPO_4F изоструктурны с природным минералом таворитом, $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$, кристаллизующимся с триклинной структурой (пространственная группа $P1\bar{1}$).

Группа ученых под руководством J. Barker разработала и представила двухстадийную методику синтеза, основанную на карботермическом восстановлении (CTR), для типичного соединения общей серии LiMPO_4F для изучаемого нами материала на основе фторфосфата лития-ванадия, LiVPO_4F .

Двухстадийная методика синтеза LiVPO_4F включает в себя следующие этапы:

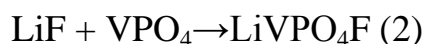
1. V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ тщательно перемешивали и затем гранулировали. Для полного восстановления ванадия и обеспечения присутствия остаточного углерода в продукте, добавлялся избыток углерода 25% по массе в стехиометрических условиях. Реакция, протекающая на данном этапе, имеет вид:



2. Смесь предшественника нагревали до конечной температуры реакции 750°C и выдерживали в течение 4 ч с контролем температуры в трубчатой печи.

3. Продукт CTR VPO_4 , который был преимущественно черного цвета благодаря присутствию остаточной сажи, далее подвергали дальнейшему взаимодействию с LiF до выхода однофазного продукта LiVPO_4F .

4. Реакция включения 2, была проведена при 750°C в течение 15 минут. Затем продукт подвергли резкому охлаждению. Резкое охлаждение дало серо-черный продукт LiVPO_4F .



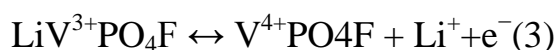
Получившийся целевой продукт LiVPO_4F подвергался ряду исследований: изучалась микроструктура, морфология поверхности и электрохимическая активность материала.

Фазовая чистота была изучена с помощью РФА. Дифракционные пики LiF не были идентифицированы, что подтверждает полное включение Li и F . Кроме того, не было никаких доказательств присутствия $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, значит, отсутствует сублимационная потеря VF_3 во время препаративной реакции.

Дифракционные данные были успешно уточнены на основе триклинной структуры с использованием пространственной группы P1^- . Уточненные параметры ячейки для CTRLiVPO₄F представляют собой $a=5,173$ (8) Å, $b=5,309$ (6) Å, $c=7,250$ (3) Å, $\alpha=72,479$ (4) °, $\beta=107,767$ (7) °, $\gamma=581,375$ (7) ° и ячейка объемом=174,35 Å³.

Структура LiVPO_4F включает в себя трехмерный каркас из тетраэдров PO_4 и октаэдров VO_4F_2 . В рамках этой каркасной структуры существуют два кристаллографических положения, в которых щелочные ионы статистически распределены.

Электрохимическая активность в материале LiVPO_4F основана на обратимости и энергетике окислительно-восстановительной пары $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$:



Благодаря этому материал обладает высоким напряжением 4,2 В и теоретической емкостью 156 мА·ч/г. Особый интерес представляет влияние структурного фтора на свойства электродного материала. Этот эффект оценивается путем сравнения поведения фторированных и нефторированных соединений на основе ванадия: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и VOPO_4 . Следует отметить, что, как и многие другие фосфатные катодные материалы, чистый LiVPO_4F имеет низкую электронную проводимость, которая ограничивает его практическое применение. До сих пор были приложены огромные усилия для преодоления ионных и электронных транспортных препятствий, включая уменьшение размеров частиц для сокращения длины литий-ионного транспорта, декорирование поверхности электропроводящим слоем и легирование с многовалентными альтернативными ионами для расширения диффузии Li^+ канала.

LiVPO_4F был успешно изучен и синтезирован с помощью двухстадийного твердофазного метода, основанного на карботермическом восстановлении (CTR). Исследования Баркера и его группы для катодного материала на основе LiVPO_4F можно считать исторически первыми и широко известными.

Основными методами синтеза подобных электродных материалов являются твердофазный метод, золь-гель метод, метод механической активации, гидротермальный метод, метод химического восстановления и микроволновый метод. Все представленные методы описаны в первом разделе работы.

Коротко о каждом методе.

Твердофазный синтез основывается на химических реакциях, в которых, по крайней мере, хотя бы один из реагентов находится в твердом агрегатном состоянии. В этом методе исходными реагентами служат кристаллические соли, разлагающиеся или легко вступающие в реакцию при нагревании. В качестве подобных соединений могут выступать карбонаты, хлориды, нитраты, а также аморфные оксиды металлов.

Золь-гель - жидкостной метод синтеза различных наноматериалов, в основе лежит процесс перехода от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю).

Механосинтез (механохимическая активация). Механохимические реакции - химические превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием. При механическом воздействии на твердые смеси происходят процессы измельчения вещества, ускорения массопереноса, гомогенизации компонентов смесей и как следствие - активация химического взаимодействия реагентов. Механизмы механохимических реакций отличаются многостадийностью и включают такие наиболее важные этапы, как начальная деформация кристаллической структуры реагентов, образование, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов, измельчение вещества на отдельные блоки, образование метастабильных состояний в контактной зоне разных фаз, химическая гомогенизация и релаксация продуктов реакции до равновесного состояния. Изучением реакционной способности твердых тел при их деформировании и разрушении занимается механохимия.

Метод гидротермального синтеза использует химические реакции гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных средах при повышенных температурах (от 373 до 643 К) и давлениях (до 100 МПа). При этом возможен контроль морфологии дисперсного продукта за счет варьирования параметров проведения процессов (температуры, концентрации раствора, продолжительности процесса и так далее). Хочется также отметить, что выбор растворителя не ограничивается лишь водой, а включает и другие

полярные и неполярные растворители, такие, как толуол, бензол, спирт и так далее.

Метод химического восстановления – необходимые превращения с прекурсорами и получение целевых продуктов происходит непосредственно в процессе окисления в растворе. Конечные продукты реакции проявляют отличные электрохимические характеристики.

Микроволновый метод синтеза является одним из новейших методов синтеза нанопорошков. Он основан на нагревании исходной шихты электромагнитным излучением микроволнового (СВЧ) диапазона. При микроволновом нагреве осуществляется более эффективная теплопередача, температура равномерно увеличивается в объеме реакционной смеси. В результате синтезируются наночастицы с более узким распределением по размерам.

Применение $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ ограничено в связи с его низкой проводимостью, большим содержанием остаточного углерода или наличием примеси $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Эффективным способом для улучшения проводимости литированных фосфатов переходных металлов, является изменение пути синтеза, покрытие проводящими материалами и легирование ионами металлов. Все эти факторы действительно увеличивают проводимость материала, соответственно улучшая его электрохимические свойства. Методы синтеза золь-гель, твердофазный, метод механической активации дают наилучшее распределение по размерам. Углеродные нанотрубки дают наиболее хороший электропроводящий слой, тем самым увеличивая емкость и приближая ее к теоретической. Допирование чужеродными металлами: Al^{3+} , $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, Y^{3+} , Ti^{4+} , Na^+ помогает в образовании непрерывного проводящего пути в электроде. Группа ученых во главе с Zhong Sheng-kui утверждают, что при правильно подобранной температуре синтеза можно увеличить электронную проводимость и повысить скорость транспорта Li^+ . С помощью эксперимента были выявлены оптимальные температуры синтеза для конкретных методик синтеза.

Также были рассмотрены электрохимические характеристики $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$.

Первые профили заряда/разряда $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ демонстрируют продолжительное разрядное плато при 4,2 В, что отвечает за введение ионов в кристаллит $\text{Li}^+/\text{Li}_{1-x}\text{VPO}_4\text{F}$, и три коротких плато при 4,1, 3,7, 3,6 В, что соответствует показателю окислительно-восстановительного потенциала $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ пары, встречающейся в $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Второй раздел включает в себя синтез образцов по двум методикам (твердофазный синтез с предварительной механоактивацией и с предварительной гомогенизацией прекурсоров в жидкой фазе) с варьированными температурами синтеза целевого продукта, содержанием углерода и соотношением $\text{LiF}:\text{VPO}_4/\text{C}$. Полученные образцы были исследованы на фазовую чистоту с помощью рентгенофазового анализа на разных стадиях синтеза. Далее оценивалось влияние содержания углерода в полупродукте. Проводилось электрохимическое тестирование электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен фазовый состав полученных образцов.

Определено влияние температуры синтеза на электрохимические характеристики $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$.

Определено влияние содержания углерода в полупродукте VPO_4/C и соотношения $\text{LiF}:\text{VPO}_4/\text{C}$ на электрохимические характеристики электрода на основе $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$.

При твердофазном синтезе с предварительной механохимической активацией наблюдается протекание параллельной реакции, продуктом которой является $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

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