

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра физической химии

**Электрохимическая система на основе LiFePO_4 и
 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и водного электролита**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 — Химия

Института химии

Харчиковой Евгении Витальевны

Научный руководитель

Доцент кафедры физической химии

к. х. н.

А. В. Ушаков

Заведующий кафедрой физической химии

д. х. н., профессор

И. А. Казаринов

Саратов 2020

Введение

С изобретением первых химических источников тока и по настоящее время одной из важнейших задач в науке и технике сохранения и накопления энергии.

На данный момент одним из интенсивно развивающихся и перспективных направлений является изучение и модернизация литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

В настоящее время нашли широкое применение ЛИА с электролитом на основе органических растворителей. Но используемые органические вещества имеют достаточно высокую воспламеняемость, токсичность и высокую стоимость, и использование таких аккумуляторов ограничено малым интервалом рабочих температур, поэтому необходим поиск и изучение новых, более безопасных электролитов.

При использовании водных растворов электролитов в ЛИА можно решить некоторые проблемы, возникающие при использовании электролитов с органическими растворителями, но существенно ограничить ряд применяемых электродных материалов.

Фосфат железа(II)-лития LiFePO_4 (LFP), в качестве катода, и фосфат лития-титана(IV) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP), как анод являются перспективными материалами для применения их в аккумуляторах с водным электролитом. Но результат совместного функционирования данных материалов предугадать сложно, из-за возможного протекания побочных процессов. Поэтому важно изучить электрохимическое поведение катодного и анодного материала в составе макета литий-ионного аккумулятора.

Целью работы является реализация электрохимической системы на основе фосфата железа(II)-лития LiFePO_4 и фосфата лития-титана(IV) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ с водным электролитом в виде макета аккумулятора.

Задачи исследования: синтез электродных материалов в необходимом количестве, сбор макетов с последующим тестированием и выявление

зависимостей электрохимических характеристик от соотношения масс LFP/LTP.

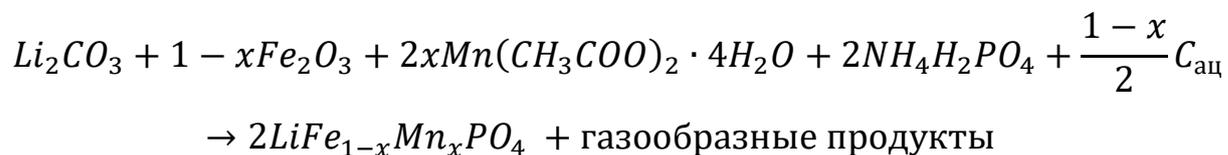
Объектами исследования являлись $\text{LiFe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{PO}_4/\text{C}$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ и их совместное функционирование в макетах аккумулятора.

Структура ВКР: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, выводы, список используемой литературы и приложения. ВКР состоит из 55 страниц, которые включают в себя 10 рисунков, 8 таблиц и 2 приложения. В ходе работы было использовано 65 источников литературы.

Основное содержание работы

Синтез материалов.

В качестве катодного материала применяли модифицированный марганцем LiFePO_4 , по схеме синтеза:



В качестве источника углерода использовали ацетиленовую сажу или лимонную кислоту.

В качестве анодного материала использовали $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ по схеме реакции:



Вещества брались в стехиометрическом соотношении и подвергались механической активации с последующим отжигом.

Подготовка электролита

Электролит на основе LiH_2PO_4 готовили из H_3PO_4 и Li_2CO_3 . Для поиска оптимального соотношения реагентов проводили кислотно-основное титрование с регистрацией зависимости pH от объёма титранта в программе, прилагаемой к автоматическому титратору.

Принцип сбора макетов

Электродные массы готовились из активного вещества, сажи и связующего в массовом соотношении 80:10:10. В качестве связующего использовали 3%-ный раствор PVdF в N-метилпирролидоне. Гомогенизировались и наносились на предварительно протравленную в концентрированной соляной кислоте титановую фольгу. Толщину слоя контролировали при помощи аппликатора.

В качестве сепаратора использовали фильтровальную бумагу, а в качестве электролита 1М раствор Li_2SO_4 или 0,5М раствор LiH_2PO_4 в дистиллированной воде. Корпусом макета служила плёнка для ламинирования.

Электрохимические испытания и интерпретация данных

Готовые макеты подвергались гальваностатическому циклированию в течение 10 циклов с плотностью тока 50 мкА/см^2 и в интервале напряжений от 0,5В до 1,3В.

Результаты и обсуждения

На зарядно-разрядных кривых (рисунок 1) типично присутствует плато на уровне 0,9-1В.

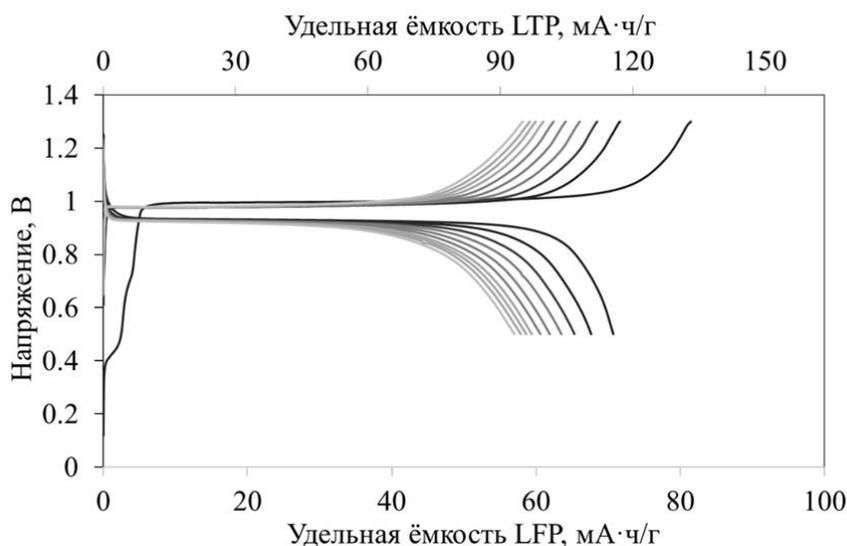


Рисунок 1 – Зарядно-разрядные кривые для макета с балансом LFP :

LTP по массе 1.74 и электролитом на основе Li_2SO_4

При сравнении данных, полученных с использованием ацетиленовой сажи и лимонной кислоты в качестве источника углерода для LFP, значительных изменений в корреляциях электрохимических характеристик от соотношения реагентов электрохимической системы не обнаружено. Далее макеты с применением ацетиленовой сажи и лимонной кислоты в качестве источника углерода будут рассмотрены в совокупности.

С увеличением доли LFP по отношению к LTP, удельная ёмкость LTP (рисунок 2) и ёмкости макета (рисунок 3), приведённой к единицы суммы масс активных материалов возрастает, проходя через максимум значения ёмкости в макетах с избытком LFP в 1,7 по массе, а затем начинает убывать.

Подобная зависимость наблюдается и для удельной энергии электродных материалов в макете.

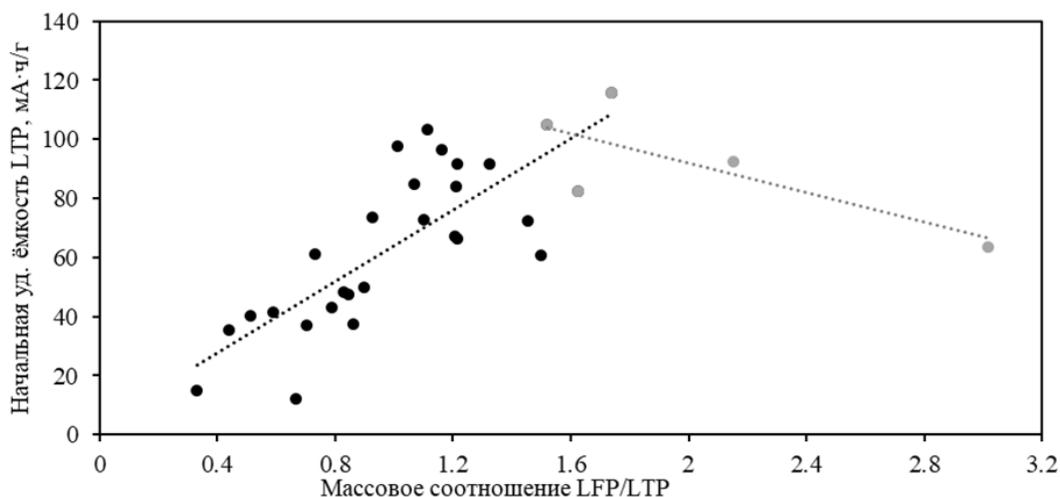


Рисунок 2 – Зависимость начальной удельной ёмкости LTP от массового отношения LFP:LTP для макетов в совокупности.

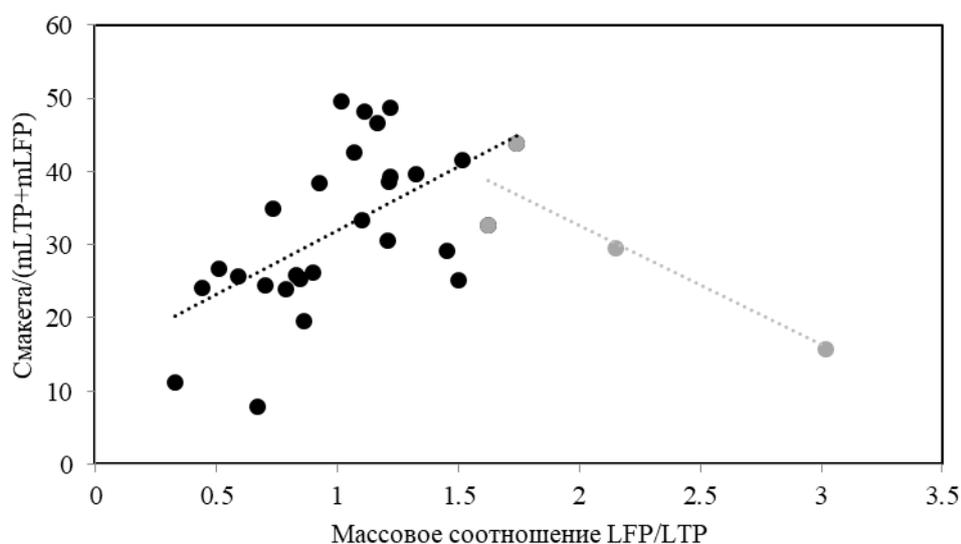


Рисунок 3 – Зависимость ёмкости макета, приведённой к единицы суммы масс активных материалов от отношения масс LFP/LTP

Корреляции удельной разрядной ёмкости LFP, среднего напряжения заряда и разряда, отдачи по ёмкости и энергии от баланса активных материалов практически не прослеживаются. Отсутствует также корреляции характеристик макетов от плотности нанесения материалов на подложку.

Коэффициент использования для LTP максимален на уровне 84%, а для LFP – 61%. Кулоновская эффективность на первом цикле составляет в

среднем 79%, при циклировании возрастает и на 10 цикле – 97%. Отдача по энергии — в среднем 68% на 1 цикле и 81% на 10 цикле.

При сравнении данных с применением 1М раствора Li_2SO_4 , и данных с применением 0,5М LiH_2PO_4 в качестве электролита, значительных изменений в корреляциях электрохимических характеристик от соотношения реагентов электрохимической системы не обнаружено.

Заключение

1. В ходе данной работы была реализована электрохимическая система на основе LiFePO_4 и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и водного электролита в виде макетов.

2. Предложена конструкция лабораторного макета, в которой корпусом является плёнка для ламинирования, а в качестве сепаратора используется фильтровальная бумага. Простая и быстрая в реализации конструкция обеспечивает герметичность электрохимической системы.

3. При замене вещества, используемого в качестве источника углерода для LFP во время синтеза, корреляции между различными задаваемыми факторами и реализованными характеристиками системы $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \mid \text{Li}_2\text{SO}_4 (\text{aq.}) \mid \text{LiFePO}_4$ сохраняются.

4. При замене раствора Li_2SO_4 на раствор на основе LiH_2PO_4 в качестве электролита корреляции между различными задаваемыми факторами и реализованными характеристиками системы $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \mid \text{электролит} \mid \text{LiFePO}_4$ также сохраняются.

5. Зависимости электрохимических характеристик реализованной системы $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \mid \text{электролит} \mid \text{LiFePO}_4$ от баланса LFP:LTP проходят через максимум, соответствующий характеристикам макета с избытком LFP по массе в 1,7 раз.