

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

Кафедра физической химии

Разработка способа получения и исследование электрохимических  
характеристик композитного электродного материала на основе  
 $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы  
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

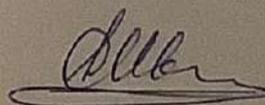
---

Михайловой Ирины Алексеевны

---

Научный руководитель:

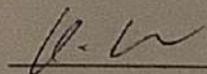
д. х. н., профессор кафедры  
физической химии



А. В. Иванищев

Заведующий кафедрой физической химии

д. х. н., профессор



И. А. Казаринов

Саратов 2021

## Введение

На сегодняшний день наиболее эффективными энергозапасующими устройствами являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Эти устройства получили широкое распространение в портативной электронике, авиации, космосе, медицине, а совсем недавно их начали применять в гибридных и электрических транспортных средствах, а также стационарных накопителях энергии. Все это стало возможным, благодаря высокой плотности энергии и низкому саморазряду этого вида аккумуляторов. Именно поэтому изучением свойств и улучшением характеристик литий-ионных аккумуляторов сейчас заняты многие исследовательские группы по всему миру.

Наиболее перспективными катодными материалами ЛИА в настоящее время считаются интеркалируемые литием твердые соединения оксидной и фосфатной природы, среди которых следует отметить композит на основе фторфосфатаванадия (III)-лития ( $\text{LiVPO}_4\text{F}$ ). Этот материал рассматривается, как потенциальная альтернатива традиционным материалам на основе смешанных оксидов лития и переходных металлов, в основном из-за его стабильной кристаллической структуры, высокого рабочего напряжения (4.2В), высокой теоретической емкости (156мА·ч/г), отличной термической стабильности и большого рабочего ресурса –1000 и более зарядно-разрядных циклов (около 5 лет эксплуатации аккумулятора).

Целью настоящей работы являлось изучение влияния условий синтеза на электрохимические свойства материала для положительного электрода литий-ионного аккумулятора на основе  $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ .

Для реализации цели работы были поставлены и решены следующие задачи:

- Синтез композитного материала  $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$  при варьировании соотношений  $\text{LiF}:\text{VPO}_4$  на второй стадии синтеза.
- Электрохимическое тестирование материалов.

**Структура работы.** Работа состоит из введения, двух глав, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 44 страницах, содержит 10 таблиц, 31 рисунок, список литературы из 36 наименований.

**Основное содержание работы.** В обзоре литературы (глава 1) рассматриваются основные преимущества и недостатки наиболее распространенных типов катодных материалов ЛИА, таких как:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ . Некоторые электроактивные материалы с определенной структурой кристаллита, как шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и оливин  $\text{LiFePO}_4$ , обычно используются как катоды в ЛИА. Однако, они не могут полностью соответствовать требованиям структурной стабильности, плотности энергии и мощности, а также безопасности. В 2002 году американским ученым Баркером и его командой был синтезирован новый катодный материал  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  с той же структурой, что и природные минералы  $\text{KAlPO}_4\text{F}$  и  $\text{LiAlPO}_4\text{F}$ . Фаза  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  состоит из трехмерного каркаса, состоящего из тетраэдра  $\text{PO}_4$  и октаэдра  $\text{VO}_4\text{F}_2$ .

Потенциал редокс-пары  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  составляет 4.2В, что на 0.3В и 0.8В выше, чем у  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiFePO}_4$ , соответственно. Это происходит из-за фтора, который обладает самой высокой электроотрицательностью 3.98, что делает тетраэдр  $\text{PO}_4$  и октаэдр  $\text{VO}_4\text{F}_2$  сильнее поляризованными.

Однако электропроводность  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  намного ниже, чем у оксидных катодных материалов, таких как  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiCoO}_2$ , и эта более низкая электропроводность ухудшает его электрохимические характеристики. Некоторые методы модификации, применяемые к  $\text{LiFePO}_4$ , такие как добавление проводящего углерода или уменьшение размера частиц, могут значительно улучшить его электропроводность и повысить электрохимические характеристики  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ .

В настоящее время исследования, в том числе и на нашей кафедре, были в основном сосредоточены на подготовке  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  с

улучшенными характеристиками путем разработки новых методов синтеза или усовершенствования уже применяемых, в том числе, допирование ионами других переходных металлов.

В работе рассматривался одностадийный синтез катодного материала  $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$  при повышенной температуре. Одностадийный метод является более энергосберегающим, чем традиционное двухступенчатое карботермическое восстановление. Кроме того, содержание остаточного углерода низкое, потому что ванадий с высокой валентностью уже был восстановлен до низкой валентности химическим восстановлением. Полученный образец LVPF800 демонстрирует отличную скорость и циклические характеристики. Этот метод обладает впечатляющим будущим в синтезе  $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ .

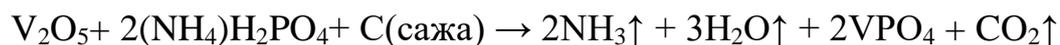
Во второй главе была рассмотрена экспериментальная часть, а именно синтез катодного материала на основе  $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$  твердофазным карботермическим методом в две стадии (с предварительной механической активацией), а также изготовление рабочего электрода и электрохимические измерения.

Задачей являлась оценка полученных образцов при варьировании соотношений  $\text{VPO}_4\text{:LiF}$  (1:1; 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6, 1:1.8, 1:2) на второй стадии синтеза.

Первая стадия синтеза – получение полупродукта фосфата ванадия. На данной стадии синтеза была применена механохимическая активация в шаровой мельнице.

Нагрев происходил со скоростью 10 град./мин. до температуры 350°C с выдержкой в 4 часа, при данном температурном режиме, для разложения прекурсоров. Далее производили повышение температуры до 800°C с выдержкой в течение 8 часов для формирования кристаллической структуры основного вещества и проводящей углеродной матрицы, охлаждение осуществлялось при комнатной температуре.

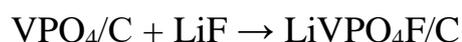
В атмосфере аргона происходила следующая реакция:



Вторая стадия синтеза – получение конечного продукта ( $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ ).

Полученный полупродукт  $\text{VPO}_4/\text{C}$  был смешан с  $\text{LiF}$  в разных стехиометрических соотношениях (1:1; 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6, 1:1.8, 1:2), содержание углерода в конечном продукте 4 мас. %.

Реакция 2-ой стадии:



Смесь прекурсоров  $\text{VPO}_4$  и  $\text{LiF}$  также подвергалась механохимической активации.

Далее химически активированную смесь помещали в фарфоровую лодочку для отжига (в инертной атмосфере аргона) в кварцевой трубке. Для дальнейшей термообработки помещали в трубчатую печь. Температурный режим:  $750^\circ\text{C}$  с резким охлаждением.

Механохимически активированная смесь на первой стадии синтеза отбиралась для рентгенофазового анализа.

При изучении дифрактограммы РФА можно сделать вывод, что на данной стадии идет химическое взаимодействие между прекурсорами и получается смешанный фосфат (рис.1).

Также был сделан рентгенофазовый анализ механохимически активированной смеси  $\text{VPO}_4/\text{C}$  и  $\text{LiF}$ , соотношение 1:1.

Следует отметить, что механоактивация смеси  $\text{VPO}_4/\text{C}$  и  $\text{LiF}$  не приводит к их химическому взаимодействию (рис.2).

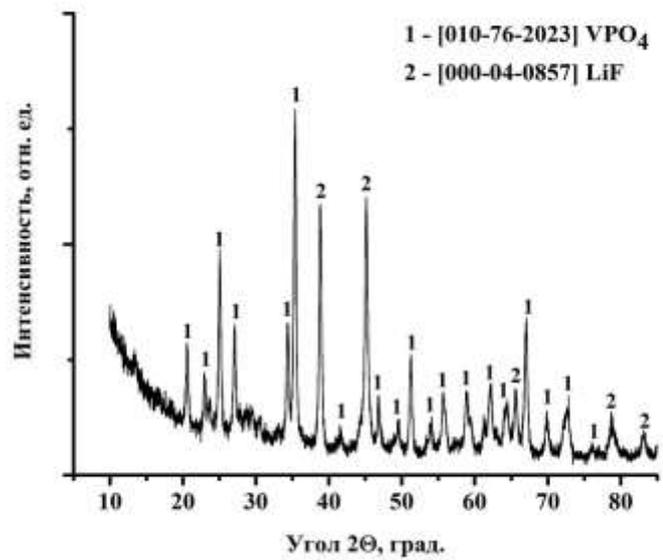


Рисунок 2 - РФА механоактивированной смеси  $VPO_4/C$  и LiF (1:1)

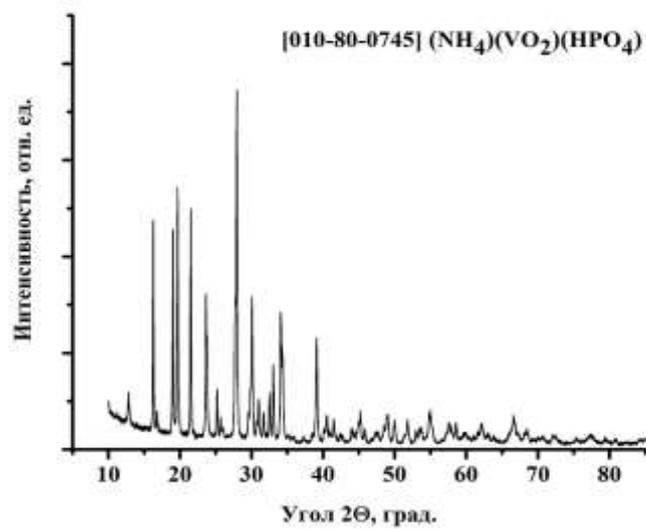


Рисунок 1 - РФА механоактивированной смеси  $V_2O_5+(NH_4)H_2PO_4+C$ (сажа)

Анализ полученных данных зарядно-разрядных кривых исследуемых образцов показал, что почти во всех случаях емкость образца  $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ , соотношение 2:1, держится на лучшем уровне по отношению к другим образцам. Образец соотношение 2:1, характерен именно для материала  $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$  – продолжительное плато при потенциале 4.2 В, отсутствие плато при потенциалах 4.05 и 3.65 В, которые характерны для фосфата ванадия лития.

Результатом обсуждения являлся график с зависимостью циклируемой ёмкости от номера цикла для образцов с разным соотношением  $\text{LiF:VPO}_4$  (рис.3).

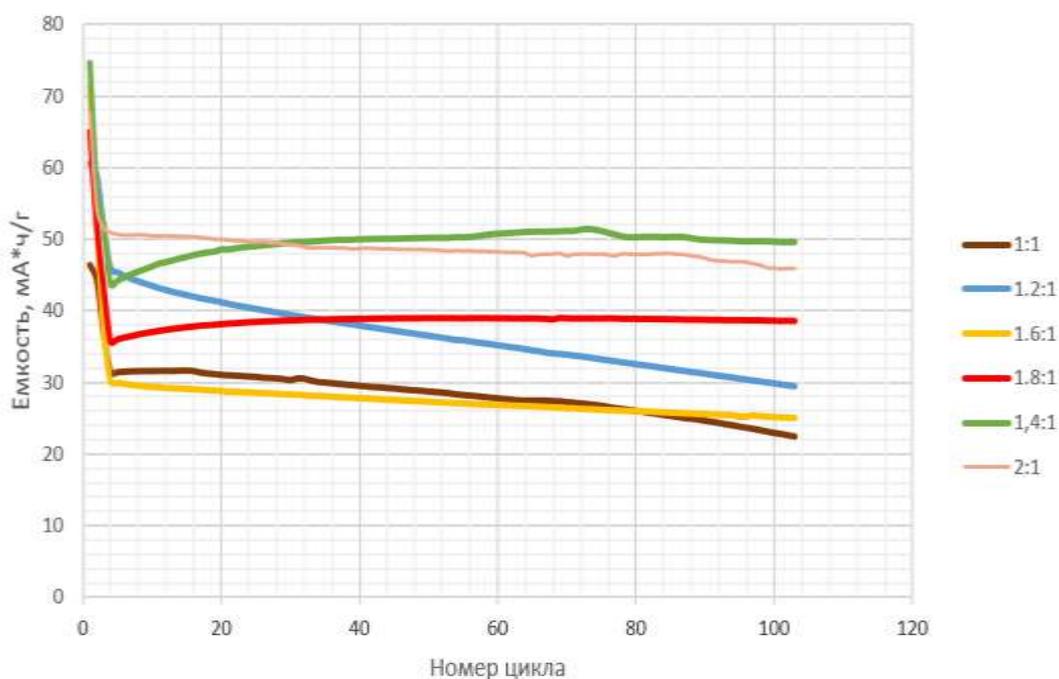


Рисунок 3 - Зависимость циклируемой ёмкости от номера цикла для образцов с разным соотношением  $\text{LiF:VPO}_4$

При анализе зависимостей мы наблюдаем, что разрядная емкость для всех образцов нестабильна при низких токах разряда (резкое падение значения емкости с увеличением тока разряда с 0.1С до 0.5С), но при более высоких токах (1С) значение разрядной емкости начинает резко расти (материал разрабатывается), а лучше всего себя показали образцы  $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ , соотношение  $\text{LiF:VPO}_4$  2:1 и 1.4:1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что в ходе механохимической активации прекурсоров на первой стадии синтеза частично происходит химическая реакция и получается смешанный фосфат.
2. Анализ электрохимических результатов свидетельствует о том, что в синтезированных материалах присутствует определенное количество  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  в качестве побочного продукта.
3. Установлено, что увеличение содержания LF при синтезе целевого продукта, приводит к повышению электрохимических показателей в ходе тестирования, а также к изменению формы зарядно-разрядных кривых – отсутствию плато, которое характерно для побочной реакции синтеза.

*Миня*

18.06.2021