

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

Кафедра физической химии

Катодные материалы на основе фосфата ванадия лития: синтез и свойства

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института Химии

Поздышевой Маргариты Юрьевны

Научный руководитель
доцент кфх, к.х.н., доцент



И.М. Гамаюнова

Зав. кафедрой
д.х.н., профессор



И.А. Казаринов

ВВЕДЕНИЕ

Невозобновляемые источники энергии, такие как уголь, нефть и природный газ, играют незаменимую роль в развитии современного общества. Однако их запасы ограничены. Кроме того, их применение создает выхлопные газы и пыль, которые загрязняют окружающую среду.

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

Существенное расширение сфер применения литий-ионных аккумуляторов (ЛИИ) в таких областях как автотранспорт, авиация, космос, подводный флот, в военной технике, медицина - ставят перед исследователями задачу разработки новых, более эффективных материалов, необходимых для создания аккумуляторов, обладающих повышенными удельными энергетическими, мощностными характеристиками, увеличенным ресурсом, устойчивостью к многократному циклированию и практически полным отсутствием «эффекта памяти» у аккумуляторов данного типа. Так и по разработке способов улучшения характеристик уже известных материалов за счет модификации состава и структуры. И все же, основные усилия направлены на увеличение удельной емкости аккумулятора, а достичь этой цели можно при помощи повышения рабочего напряжения единичной ячейки или увеличением количества запасаемого электрического заряда, а разработка способов совершенствования катодных материалов ЛИИ лежит в русле современных исследований и является актуальной.

В последнее время внимание получили катодные материалы с переходными металлами, такие как LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ благодаря высокому напряжению, стабильной структуре и большой теоретической емкости.

Фосфат ванадия лития, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, принадлежащий к суперионным проводникам типа NASICON, может практически обеспечить теоретическую

емкость, приближающуюся к 197 мА·ч/г в пределах 3,6–4,7 В. Но также у материала есть и недостатки, такие как склонность к агрегации и низкая электронная проводимость. Для улучшения электрохимических свойств вводят углеродные добавки для создания проводящего покрытия, модифицируют различными анионами и катионами, варьируют условия синтеза.

Основное содержание работы

1. Катодные материалы на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы являются наиболее важными системами хранения энергии для широкого применения в электронных портативных устройствах, в гибридных электромобилях. Фосфат ванадия лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP)) обладает надежной 3D - структурой, построенной на угловых тетраэдрах PO_4 и октаэдрах VO_6 , которые вмещают литий в непрерывную систему больших пустот и каналов, обеспечивая значительное преимущество с точки зрения ионной подвижности и удельной мощности. Материал обладает высокой литий-ионной проводимостью, высоким рабочим напряжением (3,6 В), высокой теоретической емкостью (197 мА·ч/г) и термостабильностью. У материала есть несколько недостатков – это низкая электропроводность и склонность материала к агрегации.

2. Методика эксперимента

Целевой продукт $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ был синтезирован твердофазным методом, в котором на первом этапе получения сажа использовалась как восстановитель, а на втором этапе синтеза крахмал использовался как источник электропроводной добавки. Также синтез проводился несколькими способами. В первом способе прекурсоры были механически активированы с сажой, затем оттожены, далее следовала повторная механическая активация с крахмалом и отжиг в два шага. Второй способ отличается от первого тем, что отжиг после повторной механической активации делится на два этапа и между ними проводится еще одна механоактивация.

Также катодный материал $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ был модифицирован фтором и получен несколькими методами.

Один образец был получен твердофазным методом, а другие методом химического восстановления в растворе с использованием в качестве восстановителей и источников углеродной добавки таких веществ как лимонная и щавелевая кислоты. Метод заключался в предварительном

растворении прекурсоров для получения полупродукта VPO_4/C , затем его отжигу и повторной механической активации с добавлением вещества содержащего фтор. После вещество подвергалось повторному отжигу.

Были собраны трехэлектродные ячейки и гальваностатически протестированы в диапазоне циклирования 0,1 – 1 С и в диапазоне потенциалов 3,0 – 4,6 В.

3. Обсуждение результатов

По данным тестирования можно сказать, что введение дополнительной стадии механической активации положительно влияет на электрохимические способности катодного материала, а также можно судить о том, что электролитная система 0,67 М LiClO_4 в ПК:ДМЭ, подходит больше электродному материалу $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, чем система 1М LiPF_6 в ДМК:ЭК.

Также из данных видно, что добавление фтора положительно влияет на электрохимические свойства вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было оценено влияние введение дополнительной стадии механоактивации, варьирование электролитной системы, введение фтора в материал, а также замена первой стадии механической активации на химическое восстановление в растворе.

Введение дополнительной стадии механической активации в синтез целевого продукта, а также введение фтора и применение химического восстановления в растворе положительно влияет на электрохимические свойства материала. Более высокие электрохимические характеристики электрод показывает в электролитной системе 0,67 М LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ.