

Министерство образования и науки Российской Федерации

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

Кафедра физической химии

**Оптимизация литий–аккумулирующих систем с
функциональными материалами на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
и $\text{Li}(\text{Ni},\text{Fe})\text{VO}_4$**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента II курса 251 группы
направления 04.04.01 - Химия

Институт химии

Махова Семёна Викторовича

Научный руководитель

доцент кафедры физ. химии,
к.х.н., доцент



подпись, дата
05.06.2017

И.М. Гамаюнова

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор



подпись, дата
05.06.2017

И.А. Казаринов

Саратов 2017 год

Введение

Литий-ионные аккумуляторы являются самыми энергоёмкими среди коммерчески реализованных вторичных источников тока. В их составе в качестве активных материалов положительного электрода (катода) нашли широкое применение литированные оксиды металлов переменной валентности, например, слоистый оксид кобальта-лития LiCoO_2 , а в качестве материала отрицательного электрода (анода) — графит. Традиционная система реализована преимущественно в энергоаккумулирующих устройствах для портативной электроники, а ее использование в крупногабаритных источниках тока высокой мощности сопряжено с большей вероятностью их воспламенения в процессе функционирования устройства. В этих случаях необходимы поиск и разработки альтернативных энергоёмких и в то же время безопасных перезаряжаемых литий-аккумулирующих систем.

Применение таких материалов, как фосфат ванадия(III)-лития и титанат(IV) лития, может способствовать решению проблемы, поскольку данные материалы демонстрируют высокие электрохимические характеристики в процессе испытаний в макетах в паре с литиевым электродом и для них характерна безопасность эксплуатации, а разработка альтернативных электродных материалов на основе ванадатов d-металлов-лития с высокой теоретической ёмкостью и вовсе повысит их мощностные характеристики.

Актуальность работы заключается в использовании электродных материалов на основе фосфата ванадия(III)-лития и титаната(IV) лития в одной литий-аккумулирующей системе с электролитом на основе перхлората лития в смеси органических растворителей, а также в разработке новых электродных материалов на основе ванадатов d-металлов с целью возможной замены одного из материалов электрохимической системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с целью повышения энергетических параметров.

Целью работы являлась разработка литий-аккумулирующих систем с функциональными материалами на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}(\text{Ni,Fe})\text{VO}_4$.

Основными задачами исследования являлись:

- Оптимизация функционирования электрохимической системы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (катод) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (анод) с электролитом на основе перхлората лития.
- Разработка материалов на основе ванадатов d-металлов — анодного материала LiNiVO_4 и катодного электродного материала FeVO_4 .
- Сборка макета аккумулятора на основе изученных материалов положительного $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и отрицательного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ электродов и его тестирование.

Материалы исследования представляли собой электродные материалы для литий-аккумулирующих систем с традиционно используемым электролитом на основе перхлората лития в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана и макеты аккумулятора на их основе.

Структура работы. Магистерская работа состоит из введения, двух основных глав: 1 глава – литературный обзор; 2 глава – экспериментальная часть, включающая в себя методику эксперимента, результаты и их обсуждения, заключения, – а также инструкций по технике безопасности и списка литературы (39 источников). Работа изложена на 69 страницах машинописного текста, иллюстрирована 31 рисунком и содержит 4 таблицы.

Новизна исследования заключается в оптимизации экспериментально подобранного массового соотношения электрохимической системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, где в качестве *электролита применяется перхлорат лития* в смеси органических растворителей, а также применение твёрдофазного метода с предварительной механоактивацией для получения электродных материалов на основе ванадатов d-металлов лития.

Практическая значимость: состоит в возможности безопасного применения литий-аккумулирующей системы $(-)\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} | 0,67\text{M LiClO}_4$ в ПК+ДМЭ $| \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(+)$ в крупногабаритных источниках тока. Разработка материалов на основе ванадата лития-никеля(II) и ванадата железа(III) с высокими электрохимическими теоретическими значениями позволит повысить

энергетические свойства литий-ионных аккумуляторов, которые на сегодняшний день коммерчески реализованы.

Основное содержание работы

Первый раздел – литературный обзор, включает в себя 4 подраздела:

1.1 Особенности структуры анодного материала пентатитаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и его электрохимические свойства.

Анодный материал на основе пентатитаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) обеспечивает высокую безопасность и длительный срок службы литий-ионного аккумулятора. Пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со структурой частично обращённой шпинели характеризуется умеренной литий-ионной проводимостью и является материалом, почти не претерпевающим объёмных изменений «zero-strain material» в ходе интеркаляции лития с образованием $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со структурой каменной соли, или обратной деинтеркаляции, что гарантирует высокую стабильность циклируемой ёмкости, высокую удельную ёмкость и способность реверсирования в режиме зарядно/разрядного циклирования. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ обеспечивает высокий стабильный потенциал в 1,55 В по отношению к литиевому электроду, что препятствует дендритному образованию лития и высокую фактическую удельную ёмкость $160 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что будет способствовать стабильным и безопасным характеристиками при его использовании в макетах в паре с высоковольтным электродным материалом, к примеру, фосфатом ванадия-лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Во втором подразделе 1.2 рассматривается *фосфат ванадия-лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ как катодный электродный материал литий-ионного аккумулятора.* В последнее время увеличивается интерес к фосфату ванадия(III)-лития, имеющему структуру NASICON, это обусловлено рядом его достоинств. У данного материала моноклинная структура, в которой все три иона лития могут как деинтеркалироваться из структуры в ходе анодного процесса, сопровождающегося окислением $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ всех ионов ванадия и $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ половины ионов ванадия, так и интеркалироваться в структуру материала в ходе обратного катодного процесса в диапазоне потенциалов 3,0–4,8 В относительно

литиевого электрода, и тем самым обеспечивать теоретическую удельную ёмкость $197 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Особенность структуры определяет высокую литий-ионную проводимость материала, которая делает возможным осуществление данных процессов с высокой скоростью. Выход всех трёх ионов лития из структуры кинетически затруднен, и обычно ограничиваются рассмотрением поведения данного материала при гальваностатическом циклировании в диапазоне потенциалов от 3,0–4,3 В vs. $\text{Li}|\text{Li}^+$, соответствующем обратимому извлечению двух ионов лития и теоретической удельной ёмкости $133 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Катодный материал фосфат ванадия-лития обладает высокими электрохимическими свойствами по сравнению с другими литированными оксидами металлов, к примеру, такими как LiCoO_2 , LiNiO_2 , а также является безопасным и подходит к использованию его в масштабируемых литий-ионных аккумуляторах, что на сегодняшний день является одним из перспективных направлений.

1.3 *Функционирование литий-аккумулирующей системы на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.* Известны недостатки традиционных систем в использовании при масштабировании источников тока. Это связано в первую очередь с небезопасностью, а именно с образованием дендритов на поверхности графита в системе LiCoO_2 vs. C, которое возникает из-за близости рабочего потенциала графита к потенциалу лития, что приводит к короткому замыканию с последующим воспламенением и возможному взрыву. Показана принципиальная работоспособность литий-аккумулирующей системы, в которой в качестве анодного материала является $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, в качестве материала катода — $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с традиционно используемым электролитом LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната.

Данная электрохимическая система демонстрирует стабильную работу при токовой нагрузке 0,5 С в диапазоне напряжений от 1,0–2,8 В. Известны недостатки электролита на основе LiPF_6 и в первую очередь связанные с большой гигроскопичностью, что в результате может привести к гидролизу соли с образованием фтороводородной кислоты, которая в свою очередь

неблагоприятно влияет на оксидные электродные материалы и соответственно всю электрохимическую систему.

Использование электролита на основе LiClO_4 в этом случае является альтернативным решением в безопасности для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности.

В заключительном подразделе 1.4 рассмотрены *электрохимические свойства ванадатов d-металлов лития с общей структурной формулой LiMVO_4 , $M = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$.*

Одним из главных достоинств ванадатов d-металлов является возможность получения высокоёмких материалов: значение теоретической удельной ёмкости, к примеру, для материала LiNiVO_4 при полном литировании значение составляет $1039 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Во-вторых, за счёт возможного полного делитирования материалов можно получить «симметричный» аккумулятор, в котором в состав обоих электродов изначально входит один и тот же материал LiMVO_4 (Co, Ni). В работе рассмотрены структура данных материалов, а также их электрохимические характеристики, полученных преимущественно «мокрыми» способами. К примеру, при получении материала LiNiVO_4 золь-гель методом наблюдается высокое значение анодной удельной ёмкости $1006 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Применение других методов получения материалов на основе ванадатов d-металлов а именно, твёрдофазного способа (легко масштабируемый) реализован достаточно редко, а использование механической активации при подготовке смеси исходных веществ не использовалось и вовсе.

Данная группа электродных материалов является одним из перспективных направлений в качестве составляющей части литий-ионного аккумулятора, и их оптимизация позволит увеличить мощностные характеристики перезаряжаемых источников тока.

Второй раздел – Экспериментальная часть включает в себя подразделы, описывающие характеристику исходных и вспомогательных веществ, синтез образцов, описание методик изготовления рабочего электрода, сборки макета

аккумулятора, проведения электрохимических измерений, а также химический анализ электролита.

В данном разделе представлены результаты экспериментов и их обсуждение, описанные в двух подразделах.

Смесь для синтеза образцов готовилась смешиванием сухих химически чистых прекурсоров, где в качестве дисперсионной среды использовался ацетон, которые в дальнейшем были подвергнуты механической активации в планетарном мельнице-активаторе в течение нескольких минут. Затем смеси сушились при комнатной температуре на воздухе до воздушно-сухого состояния и подвергались отжигу. Фазовый состав конечных продуктов определялся рентгенофазовым анализом.

Из синтезированных образцов готовились электроды путем смешивания активного вещества с электропроводной добавкой (сажей) и полимерным связующим (поливинилиденфторид в растворе N-метилпирролидона). Готовые электрохимические ячейки с электродными материалами подвергались гальваностатическому циклическому заряду и разряду. Для определения количества стадий процесса и установления природы лимитирующих стадий, а также установления обратимости протекающих процессов для ванадата железа(III) применялся метод циклической вольтамперометрии.

Решению одной из поставленных задач, а именно оптимизации функционирования электрохимической системы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (катод) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (анод) с электролитом на основе **перхлората лития** в смеси органических растворителей, способствовало увеличению массового соотношения за счёт уменьшения верхней границы потенциала циклирования $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. При варьировании массового соотношения, в сторону увеличения LVP, наблюдается

функционирование LTO без деградации на первом и всех последующих циклах при плотности тока 0,2 С и 1 С, как представлено на рисунке 1.

Электрохимическая система показывает стабильную работоспособность при скорости заряда 0,2 С и 1 С (по LTO); для LTO реализуется высокая удельная

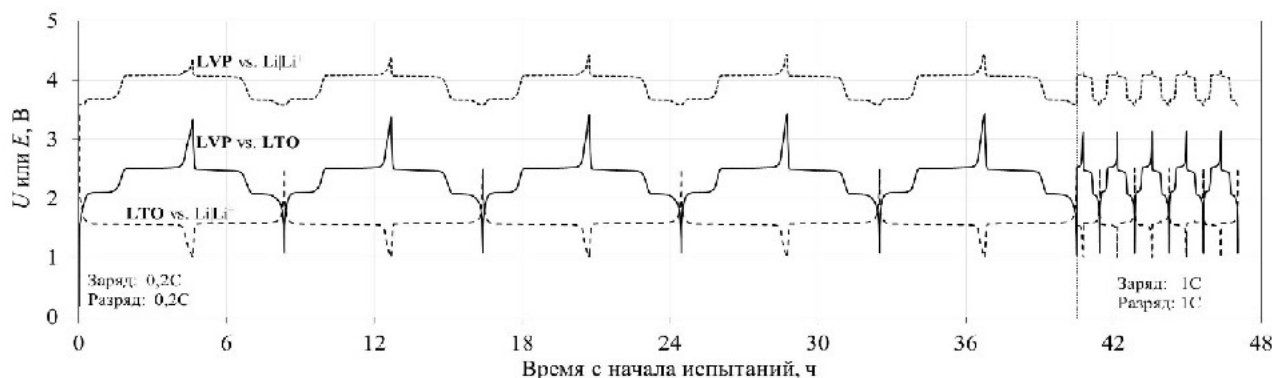


Рисунок 1 – Кривые гальваностатического циклирования макета типа «Pouch cell» с массовым соотношением LVP : LTO = 2,1 при температуре 30°C.

ёмкость — 160 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Полученные значения электрохимических характеристик для системы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ показывают возможность её стабильной работы и использования в качестве безопасного перезаряжаемого источника тока в 0,67 М растворе перхлората лития LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана при ограниченном диапазоне потенциала $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и экспериментально подобранного массового соотношения $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} = 2,1$.

В исследовании электродного материала ванадата лития-никеля(II) было установлено влияние состава и способа обработки смесей исходных веществ на природу и скорость процессов, протекающих при их термообработке. С помощью термogravиметрического анализа было установлено, что для смеси исходных веществ LiNiVO_4 наблюдается 3 участка с резким изменением массы, отсюда следует, что процесс разложения смеси исходных веществ осуществляется в несколько стадий.

Установлено, что возможные температуры для синтеза образцов из смесей LiNiVO_4 составляют от 700°C и выше, что определяется постоянством массы на соответствующих участках кривых. Рентгенофазовым анализом показано влияние атмосферы при термообработке смесей для синтеза LiNiVO_4 на состав

продукта. Отсюда следует улучшение электрохимических характеристик материала LiNiVO_4 . Значение удельной анодной ёмкости образца LiNiVO_4 на первом цикле составляет $544 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока в $0,05\text{С}$, данный результат в полтора раза превышает традиционно используемый в качестве анода графит.

Для синтеза материала ванадата железа(III) использовалась предварительно механоактивированная смесь оксидов железа(III) и ванадия(V). В установлении режимов синтеза из смеси исходных веществ FeVO_4 , а именно условий термообработки: как температуры, так и времени синтеза — было предложено использовать температуру в интервале от 550°C до 750°C , поскольку постоянство массы FeVO_4 достигается уже при температуре 530°C , выше 750°C при проведении ТГА обнаруживалось явление спекания, выше 850°C соединение плавится с расслоением на две жидкие фазы. Рентгенофазовым анализом было подтверждено наличие примесей в образце FeVO_4 . Вместе с этим, несмотря на значительное присутствие в полученных образцах посторонних фаз, была проведена оценка их электрохимического поведения, поскольку целевой является оптимизация именно этого свойства материала. С применением метода циклической вольтамперометрии были установлены границы циклирования электродного материала ванадата железа(III), которые соответствуют обратимому протеканию анодного и катодного процессах. Реализуется высокая катодная ёмкость для первого цикла катодного электродного материала FeVO_4 $118 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, несмотря на присутствие посторонних фаз в образце.

Заключение

Результаты работы

1. Оптимизировано функционирование литий-аккумулирующей системы с электродными материалами на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и раствором LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в качестве электролита. С привлечением физических, химических и электрохимических методов исследования установлены причины, ограничивающие работоспособность системы; улучшение характеристик достигнуто за счёт экспериментально подобранного массового соотношения $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} = 2,1$ при уменьшении верхней границы рабочих потенциалов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с 4,6 В до 4,3 В.

2. Разработан способ получения функционального материала отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора на основе ванадата лития-никеля(II) с начальной удельной анодной ёмкостью $544 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Установлено влияние состава смеси исходных веществ, температуры и длительности термообработки и состава атмосферы на фазовый состав и уровень функциональных свойств продукта.

3. Разработан способ получения функционального материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора на основе ванадата железа(III) FeVO_4 с начальной удельной катодной ёмкостью $118 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Установлено влияние температуры и длительности термообработки и состава атмосферы на фазовый состав и уровень функциональных свойств продукта. Методом циклической вольтамперометрии установлен оптимальный диапазон рабочих потенциалов для электродных материалов на основе FeVO_4 .

05.06.2017

