

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

**Композиты $\text{LiCuVO}_4 - \text{Li}_2\text{CuVO}_4$
как конверсионные электродные материалы:
получение и свойства**

Автореферат

студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 — Химия
Института химии

Поповой Марии Андреевны

Научный руководитель

доцент кафедры физической химии
к.х.н.


15.06.18 А.В. Ушаков

Заведующий кафедрой физической химии
д.х.н., профессор


15.06.18 И.А. Казаринов

Саратов 2018

Содержание

Введение.....	3
1 Литературный обзор.....	4
1.1 Способы получения ванадатов лития-меди	4
1.2. Электрохимические свойства Li_2CuVO_4	5
2 Экспериментальная часть	6
2.1 Синтез Li_2CuVO_4	6
2.2 Изготовление рабочего электрода.....	8
2.3 Сборка электрохимических ячеек.....	8
3 Обсуждение результатов.....	9
Заключение	11
Список литературы	12

Введение

Общая концепция современного ЛИА предполагает применение в качестве катодных материалов (материалов положительного электрода) оксидов или фосфатов переходных металлов (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, LiFePO_4 и т.д.), графита в качестве анодного активного материала (материала отрицательного электрода). Активные материалы можно считать подходящими кандидатами для ЛИА, если они отвечают требованиям: обратимая ёмкость, хорошая электропроводность, длительный срок службы, высокий уровень линейной диффузии в активных материалах и низкая стоимость.

Целью данной бакалаврской работы является получение композитов на основе LiCuVO_4 и Li_2CuVO_4 (с условно приписываемой формулой $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$, где x — от 0 до 1) и определение зависимости их электрохимического поведения от состава.

Материал может быть получен из таких соединений, как основной карбонат меди, оксид ванадия (VI), гидроксид лития. Технология синтеза электродного материала основана на твердофазном синтезе с предварительной механической активацией смеси исходных компонентов в среде органического растворителя.

1 Литературный обзор.

В настоящее время в качестве анодного материала литий-аккумулирующих систем используется коммерческий графит. Данный материал обладает рядом преимуществ в портативной технике, но является небезопасным в крупногабаритных устройствах, поэтому его использование ограничивает широкомасштабное применение [1].

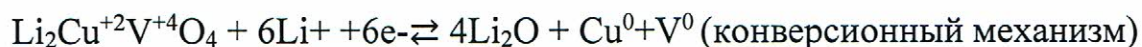
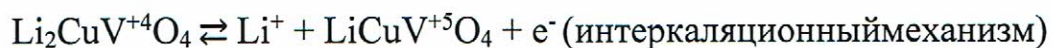
В данной работе будут подробно рассмотрены получение и свойства конверсионных материалов, основанных на LiCuVO_4 и Li_2CuVO_4 .

1.1 Способы получения ванадатов лития-меди

1) Образец порошка Li_2CuVO_4 был впервые получен реакцией прямого твердофазового синтеза из стехиометрических смесей Li_2O , CuO и VO_2 . Смесь измельчали в агатовой ступке, гранулировали и нагревали при 600°C в течение 12 ч в платиновом тигле под аргоном или в вакууме. За ходом реакции следили порошковым РФА, при этом наблюдалась смесь Li_2CuVO_4 и LiCuVO_4 . Затем Li_2CuVO_4 получали из стехиометрических смесей Li_2CO_3 , Cu_2O и V_2O_5 . Смесь нагревали при 600°C в течение 12 ч в платиновом тигле под аргоном. Это привело к тому, что образовался Li_2CuVO_4 и выделилось небольшое количество непрореагировавшего Cu_2O . Полученный порошок измельчали и обжигали при 600°C в течение 12 ч в несколько приёмов, однако следы Cu_2O все еще наблюдались. Поскольку анализ дифференциально-термический анализ показал частичное разложение около 500°C , чистый Li_2CuVO_4 можно было получить только путем закалки образца (обжигаемого при 600°C) в жидком азоте. Хорошо известно, что размер частиц оказывает важное влияние на электрохимические характеристики, поэтому были подготовлены два образца. Один из них измельчали в ступке в течение 0,5 ч (G- Li_2CuVO_4), а другой измельчали в течение 12 часов в этаноле (M- Li_2CuVO_4). [2]

1.2. Электрохимические свойства Li_2CuVO_4

Электрохимические реакции с данным материалом можно представить следующим образом:



Помимо анализа способов получения данного материала в литературе, был осуществлён анализ его важнейшей электрохимической характеристики как материала положительного электрода для литий-ионного аккумулятора — удельной емкости. Это было сделано с целью оптимизации процесса разработки методики получения ванадата лития-меди, прогнозирования возможных проблем и нахождения путей их решения. [3]

Электрохимическое поведение материала Li_2CuVO_4 проиллюстрировано на рисунке 2. Когда образец циклируется со скоростью $C / 50$, между 2,0 и 4,7 В в литиевой ячейке, емкость заряда и разряда 210 и 198 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$, соответственно. Данные значения остаются неизменными в течение, по меньшей мере пяти циклов, соответствующую экстракции и интеркалированию атомов лития 1,51 и 1,42 соответственно (теоретическая емкость составляет 139 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$ для одной электронной реакции). Это говорит о том, что в этом процессе участвуют окислительно-восстановительные пары $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^{3+}$. После первой зарядки не наблюдалось изменений образцов порошка по данным РФА. Это указывает на стабильность кристаллической структуры при циклировании. [4]. Исследование положительного электрода после первого заряда с использованием EDX-анализов не показало никаких изменений (молярное отношение $\text{Cu} / \text{V} \approx 1/4$). Кроме того, никаких следов меди на отрицательном электроде не наблюдалось. Это подтверждает, что во время первого заряда был извлечен только литий. Когда образец циклически подвергается быстрым темпам, наблюдалось значительное снижение емкости (рис.1). При более низком

напряжении отсечки можно использовать более высокие разрядные мощности (1,5 В). Действительно, для скорости $C / 50$ вторая емкость заряда и разряда увеличивается с 210 до 278 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$ и от 198 до 249 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$, соответственно. [5].

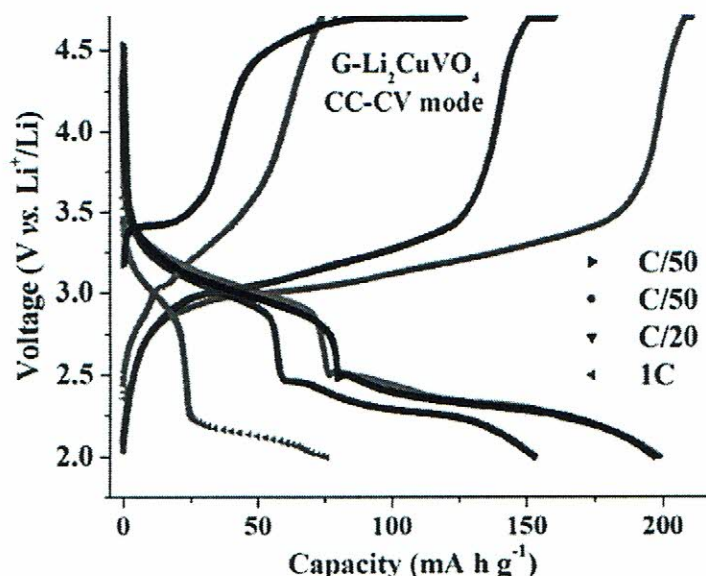


Рисунок 1. Кривые заряда / разряда образца Li_2CuVO_4 , записанные при комнатной температуре, между 2,0 В и 4,7 В по сравнению с Li^+ / Li в режиме CC-CV со скоростями $C / 50$, $C / 20$ и $1C$. Теоретическая емкость составляет 139 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$ для одной электронной реакции. [6]

2 Экспериментальная часть

2.1 Синтез Li_2CuVO_4

Методика получения данного материала Li_2CuVO_4 основана на твердофазной технологии синтеза с применением механической активации смесей исходных веществ в среде органического растворителя.

На первой стадии исходные компоненты (Li_2CO_3 , V_2O_5 , $[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$, ацетон) в стехиометрическом соотношении помещаются в размольный стакан планетарной мельницы с мелющими телами (стальные шарики диаметром 6 мм) и заливаются органическим растворителем. Органический растворитель,

адсорбируясь на поверхности исходных компонентов, и в соответствии с эффектом Ребиндера изменяет механические свойства твёрдых тел вследствие физико-химических процессов, вызывающих уменьшение поверхностной (межфазной) энергии тела.

Обработка в мельнице АГО-2 осуществлялась в режиме 25 Гц, соответствующем частоте вращения водила 560 об/мин. В мельнице происходит механическая активация компонентов. Механическую активацию проводят с целью накопления энергии в виде дефектов или других изменений в твёрдом веществе, которые позволяют снизить энергию активации их последующих химических превращений или улучшить стерические условия для протекания процессов.

От мелющих тел высушенная смесь отделялась с помощью магнита. До отжига смесь хранилась в полиэтиленовых пакетах с защёлкой.

После механической активации подготовленная смесь помещалась во взвешенную фарфоровую лодочку для сжигания, взвешивалась на аналитических весах с точностью $\pm 0,001$ г и помещалась в трубчатую печь. Синтез производился с доступом кислорода воздуха. Нагрев смеси для синтеза ванадата лития-меди осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры, которая варьировалась от 700 до 720°C , на протяжении 10-12 часов. Охлаждение было медленным, вместе с печью. Регулировка и контроль температуры осуществлялись с помощью калиброванной хромель-алюмелевой термопары (через стенку фарфорового кармана), программируемым терморегулятором ТРМ 251 в режиме ПИД с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. В процессе отжига происходит химическое взаимодействие компонентов, удаление газообразных продуктов и образование интересующего нас конечного продукта ванадата(V) лития-меди(II). Готовый продукт взвешивался в лодочке, по разнице масс до и после

отжига, определялся выход. Образцы хранились в герметизируемых полиэтиленовых пакетах.

2.2 Изготовление рабочего электрода

Образец ($\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$) и электропроводная добавка (сажа) взвешивались с точностью 0,001 г в бюксе. Затем в бюкс приливалось определенное количество связующего (поливинилиденфторида, PVDF), растворенного в N-метилпирролидоне с массовым содержанием 3%, с помощью микродозатора (массовое соотношение составляющих композита LNV:сажа:PVDF — 80:10:10). Назначение добавки связующего состоит в улучшении пластичных свойств активной массы и повышении буферной ёмкости электрода по электролиту. Готовые электроды взвешивались с точностью 0,0001г. Гомогенизация смеси проводилась в ультразвуковой мешалке с электрическим таймером и частотой 28 кГц. для получения более однородной массы. Далее полученная масса наносилась на титановую фольгу размером 12 на 12 мм и толщиной 0,04 мм. Перед нанесением электродной массы титановые подложки прокатывались на вальцах, обезжиривались спиртом, сушились на воздухе. Электродная масса была нанесена в один равномерный слой на подложку. После намазки данные заготовки сушились на воздухе в течение 12 часов при температуре 120°C. Затем осуществляли прокатку электродов на вальцах ВП-6 с зазором 0,08 мм. После сушки электродная масса наносилась еще в два слоя, предварительно образцы сушились сразу после нанесения в один слой на воздухе при температуре 120°C.

2.3 Сборка электрохимических ячеек

Далее мы проводили электрохимические исследования получившегося образца. Для этого собирали двухэлектродную ячейку со стальными и медными токоотводами; в качестве рабочего электрода использовался $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$, нанесённый в виде композита с сажей и PVDF на титановую фольгу, а в качестве вспомогательного электрода — металлический литий, плотно контактирующий

с медным электродом. Вспомогательный электрод (или противоэлектрод) обеспечивает возможность пропускания тока через электрохимическую ячейку, измерение потенциала рабочего электрода осуществлялось относительно него. Сборка ячеек проводилась в перчаточном боксе в атмосфере аргона, дополнительно осушённого пентаоксидом фосфора и насыщенного парами применяемого электролита. Все электрохимические измерения проводились в традиционном электролите 0,67М растворе перхлората лития LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (объемное соотношение 7:3). В качестве сепаратора применялась полипропиленовая плёнка и проводили тестирование в гальваностатическом режиме.

3 Обсуждение результатов

На рисунке 2 представлены результаты гальваностатического циклирования электродов на основе полученных композитов $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$ (с $x = 1$) в составе электрохимических ячеек.

Первая катодная кривая композита $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$ с $x=1$ характеризуется задержкой потенциала в пределах 2,5 до 2 В до накопленной удельной емкости 100 – 150 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, ответственной за первую стадию, протекающую по интеркаляционному механизму. Первый катодный процесс должен соответствовать ступенчатому восстановлению всех ионов ванадия и меди при внедрении ионов лития в композит. Катодные кривые последующих циклов располагаются преимущественно в диапазоне потенциалов от 0 В до 1 В. На анодной кривой обнаруживается участок с замедленным ростом потенциала в диапазоне от 0,5 до 2 В, при этом ёмкость реализуется на рекордно высоком уровне для материалов, получаемых применяемым подходом, — 320 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Формы катодных и анодных кривых от цикла к циклу имеют идентичную форму, за исключением выделяющегося среди катодных полуциклов первого. При

последующем многократном повторении циклов полного заряда и разряда от цикла к циклу наблюдается сглаживание ступеней на катодной кривой — постепенная трансформация заряженной и разряженной форм до таких состояний, переходы между которыми осуществляются полностью по конверсионному механизму. С увеличением номера цикла происходит падение емкости, в то же время существенно возрастает кулоновская эффективность. Начиная с третьего цикла наблюдаем снижение скорости изменения удельной разрядной ёмкости.

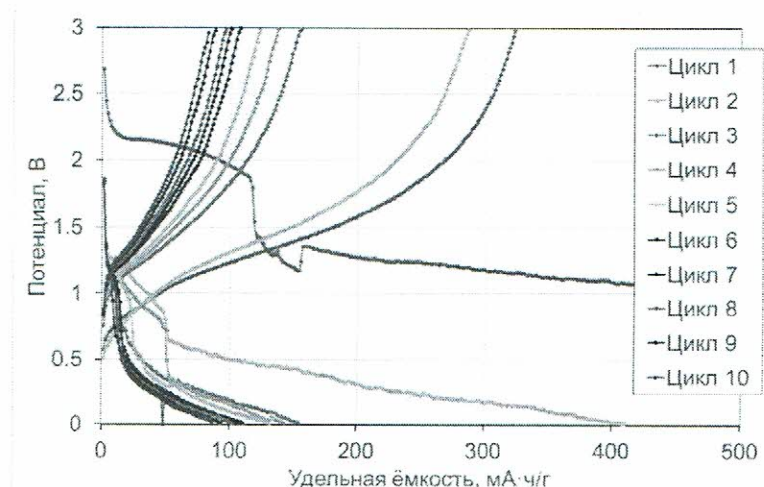


Рисунок 2. Кривые гальваностатического разряда и заряда композита $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$, где $x=1$.

Для композитов наблюдается электрохимическое поведение, отличающееся от поведения компонентов. Так, катодным кривым электродов на основе композитов $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$ ($0 < x < 1$) свойственна задержка изменения потенциала при потенциале около 1,3 В, анодным — непродолжительные участки с замедленным изменением потенциала около 1,3 В и 2,4 В.

Заключение

1. Получены композиты на основе LiCuVO_4 и Li_2CuVO_4 (условная запись — $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$) с применением подхода механически стимулированного твердофазного синтеза.
2. Электрохимическое поведение композитов $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$ при $0 < x < 1$ отличается от электрохимического поведения чистых LiCuVO_4 и Li_2CuVO_4 уникальностью формы анодных и катодных кривых, по значениям анодной удельной ёмкости, достигаемым на первом цикле, кулоновской эффективности, средних анодного и катодного напряжений.
3. Особенностью формы катодных кривых первого цикла для электродов на основе композитов является наличие протяжённого участка с постоянным напряжением около 1.3 В, особенностью формы анодных кривых — наличие области с замедленным ростом напряжения около 2.4 В.
4. Среди полученных композитов $\text{Li}_{1+x}\text{CuVO}_4$ в качестве обладающего наивысшей начальной анодной удельной ёмкостью и приемлемым можно рекомендовать материал с $x = 1$ (320 мА·ч/г), в качестве характеризующегося высокой кулоновской эффективностью уже на первом цикле — материал с $x = 0.8$.

Список литературы

1. S. Goriparti et al. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries //Journal of Power Sources, 2014. Vol. 257. P. 421-443
2. K. Nawa. et al. Anisotropic spin fluctuations in the quasi one-dimensional frustrated magnet LiCuVO_4 //Journal of the Physical Society of Japan, 2013. Vol. 82. P. 709-720.
3. M.M. Doeff, Battery cathodes, in: R.J. Brodd (Ed.). Batteries for Sustainability:Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology //Springer, New York,2012. Vol. 1. P. 5-49.
4. M. Eisenberg. Kinetics and mechanism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition-metal oxide electrodes //Electrochim. Acta, 1981. Vol. 26. P. 955.
5. M. Sun, G. Rousse, A.M. Abakumov, M. Saubanère, M.L. Doublet, J. Rodríguez-Carvajal, G.V. Tendeloo, J.M. Tarascon. $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$: a possible electrode for sustainable Li-based batteries showing a 4.7 V redox activity vs Li^+/Li^0 // Chem.Mater, 2015. Vol. 27. P. 3077-3087.
6. M. Sun, G. Rousse, A.M. Abakumov, M. Saubanere, M.L. Doublet, J. Rodríguez-Carvajal, G.V. Tendeloo, J.M. Tarascon, // $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$: a possible electrode for sustainable Li-based batteries showing a 4.7 V redox activity vs Li^+/Li^0 // Chem. Mater, 2015. Vol. 27. P. 3077-3087.

15.06.18 