

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

Реализация электрохимической системы с электродными
материалами на основе LiFePO_4 и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и водным
электролитом

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 «Химия» Института химии
Харчиковой Евгении Витальевны

Научный руководитель

к.ф.н., доцент


20.06.18

А.В. Ушаков

Заведующий кафедрой

д.ф.н., профессор


20.06.18

И.А. Казаринов

Саратов 2018

Введение

Сохранение и накопление энергии является одной из важнейших научно-технических задач на протяжении долгого времени, начиная с изобретения первичных химических источников тока, и продолжается до сих пор. На данный момент самым интенсивно развивающимся и перспективным направлением является изучение и модернизация литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Литий-ионные аккумуляторы в современном мире используются в различных типах устройств (мобильные устройства, портативные компьютеры, электроинструменты, медтехника), а так же бурно развивается применение их в электротранспорте и приборах для сохранения «зеленой» (ветровой и солнечной) энергии.

Наряду с поиском новых электродных материалов актуален поиск лучшего электролита. Известно, что многие органические электролиты, применяемые в литий-ионных источниках тока, являются пожароопасными, таким образом, необходимо снизить пожароопасность без ухудшения характеристик источника тока. Такими электролитами могут служить водные электролиты — водные растворы солей лития.

Выбор электродных материалов для ЛИА ограничивается в связи с побочными реакциями электролита, выделением водорода или кислорода.

Целью работы является реализация электрохимической системы на основе LiFePO_4 и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и водного электролита $(\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \mid \text{Li}_2\text{SO}_4 (\text{aq.}) \mid \text{LiFePO}_4)$.

Задачи исследования: синтез электродных материалов в необходимом количестве, сбор макетов с последующим тестированием и выявление зависимостей электрохимических характеристик от соотношения масс LFP/LTP.

Материалами 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 применение в макетах аккумулятора.

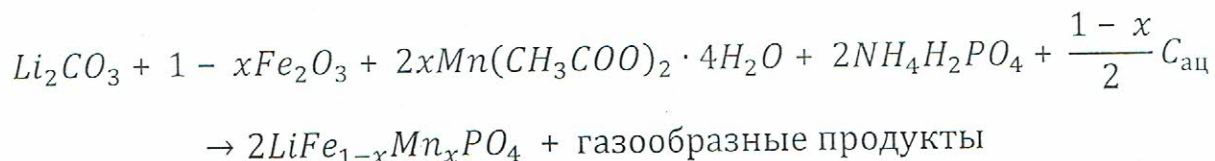
Структура ВКР: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, выводы и список используемой литературы.

ВКР состоит из 43 страниц, которые включают в себя 12 рисунков и 8 таблиц. В ходе работы было использовано 35 источников литературы.

Основное содержание работы

Синтез материалов.

В качестве катодного материала применяли LiFePO_4 , по схеме синтеза:



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



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

Сборка макетов и электрохимическое тестирование.

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 водный раствор Li_2SO_4 . Корпусом макета служила плёнка для ламинирования.

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

Макеты с лучшими характеристиками сведены в таблицу 1.

Таблица 1 Энергетические параметры для выборки макетов

№ макета	Соотношение LFP/LTP по массе	W _{зар} , Вт·ч/г				W _{раз} , Вт·ч/г			
		1 цикл		10 цикл		1 цикл		10 цикл	
		LFP	LTP	LFP	LTP	LFP	LTP	LFP	LTP
5	1.739	0.081	0.132	0.059	0.097	0.064	0.105	0.049	0.080
19	1.519	0.079	0.121	0.057	0.087	0.063	0.095	0.048	0.073
21	1.218	0.123	0.108	0.073	0.064	0.094	0.083	0.061	0.054
16	1.212	0.082	0.095	0.049	0.058	0.065	0.076	0.040	0.047
22	1.165	0.107	0.114	0.069	0.073	0.081	0.086	0.057	0.060
20	1.115	0.103	0.118	0.069	0.078	0.082	0.093	0.055	0.063
11	1.072	0.102	0.101	0.064	0.064	0.077	0.076	0.052	0.052
7	1.015	0.118	0.114	0.068	0.066	0.090	0.087	0.055	0.053
15	0.901	0.066	0.059	0.035	0.032	0.049	0.044	0.028	0.025
18	0.512	0.096	0.048	0.051	0.026	0.072	0.036	0.041	0.020

Продолжение таблицы 1

№ макета	Кулоновская эффективность, %		Отдача по энергии, %		Коэффициенты использования	
	1 цикл	10 цикл	1 цикл	10 цикл	LFP	LTP
5	86.8	98.0	79.0	83.0	0.42	0.84
19	86.4	97.1	78.9	83.3	0.40	0.76
21	84.6	100	76.6	83.8	0.61	0.66
16	86.5	97.7	79.4	81.0	0.42	0.61
22	86.3	99.5	75.7	82.6	0.53	0.70
20	87.2	98.5	78.9	80.6	0.53	0.75
11	85.0	98.0	75.4	81.2	0.50	0.61
7	84.9	98.6	76.8	81.0	0.59	0.71
15	84.1	97.8	74.4	79.1	0.33	0.36
18	79.8	97.8	75.4	78.9	0.47	0.29

По совокупности данный лучшим макетом оказался макет №5 с избытком LFP по массе в 1,7 раз (рисунок 1). На первом цикле ёмкость LTP 116 мА·ч/г, что составило 84% от теоретической (138 мА·ч/г), а ёмкость LFP 75 мА·ч/г, 44% от теоретической (169 мА·ч/г).

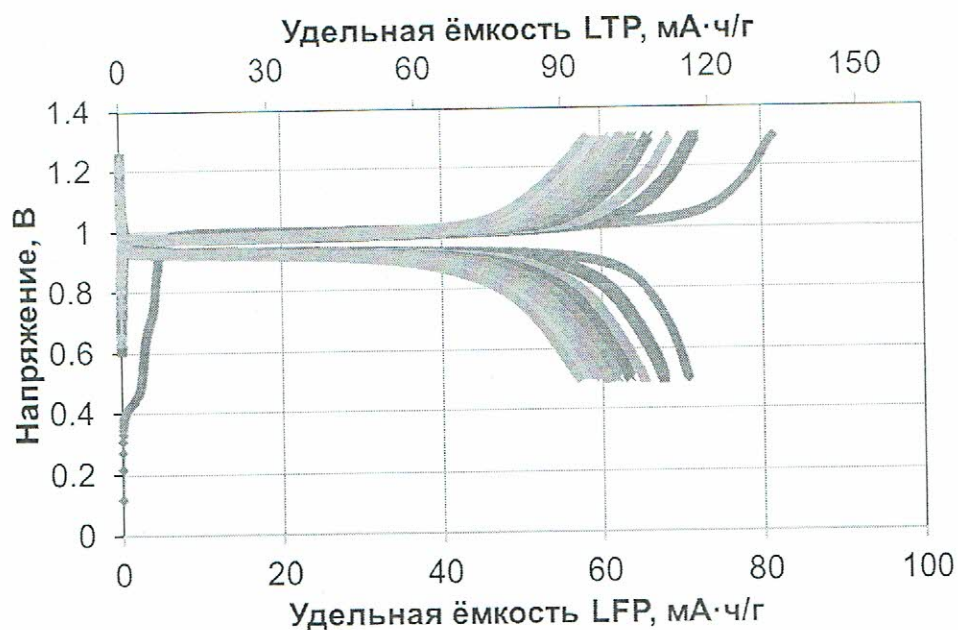


Рисунок 1 Зарядно-разрядные кривые макета №5

Кулоновская эффективность на первом цикле составила в среднем 85%, на 10 цикле – 98%. Коэффициент использования LTP немного выше, чем у LFP, но не превышает 85% для LTP и 62% для LFP. Отдача по энергии в среднем 77% на 1 цикле и 81% на 10 цикле.

Выявлено, что с увеличением массового отношения LFP/LTP возрастает удельная ёмкость LTP (рисунок 2), изменяется в широких пределах ёмкость LFP, без значительной корреляции (рисунок 3), улучшается стабильность при циклировании (рисунок 4) и увеличивается удельная энергия LTP на 1 и 10 циклах (рисунок 5).

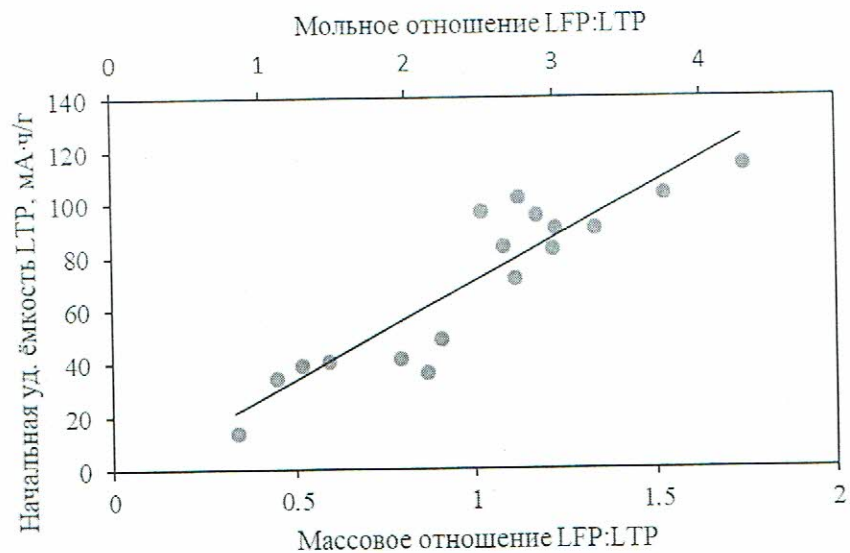


Рисунок 2. Зависимость разрядной удельной ёмкости LTP на 1 цикле от массового и молярного соотношения LFP:LTP

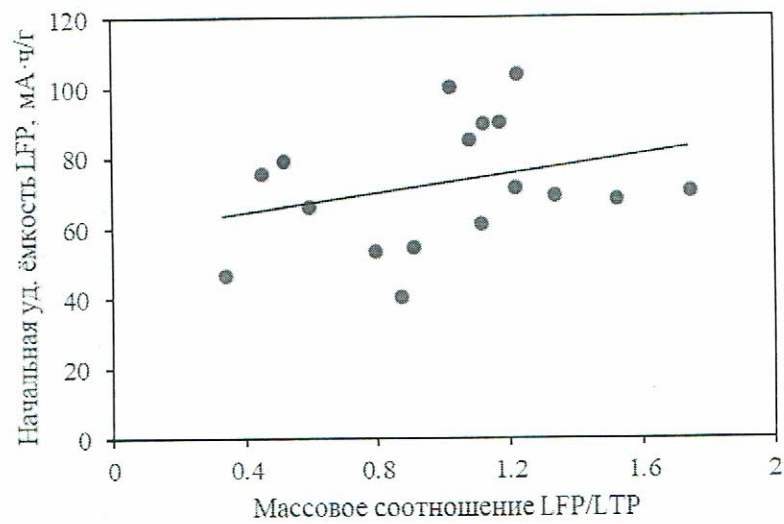


Рисунок 3. Зависимость разрядной удельной ёмкости LFP на 1 цикле от массового соотношения LFP:LTP

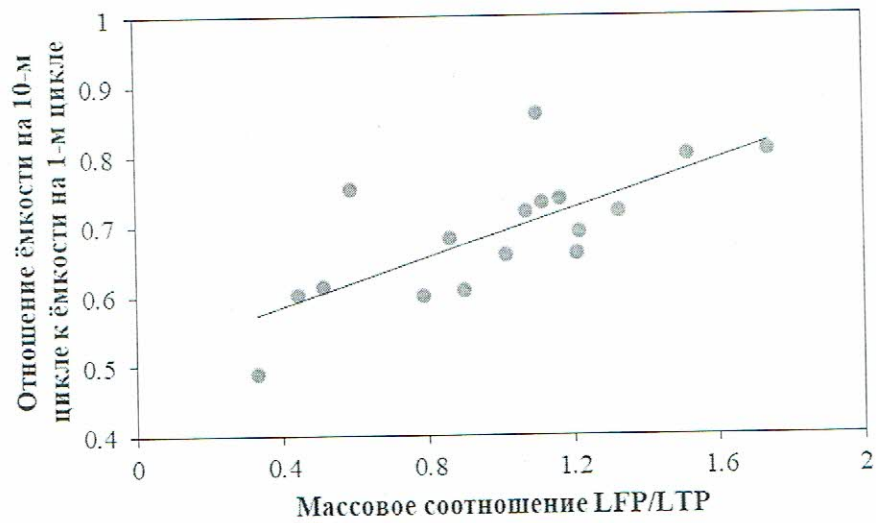


Рисунок 4. Зависимость стабильности при циклировании от массового соотношения LFP:LTP

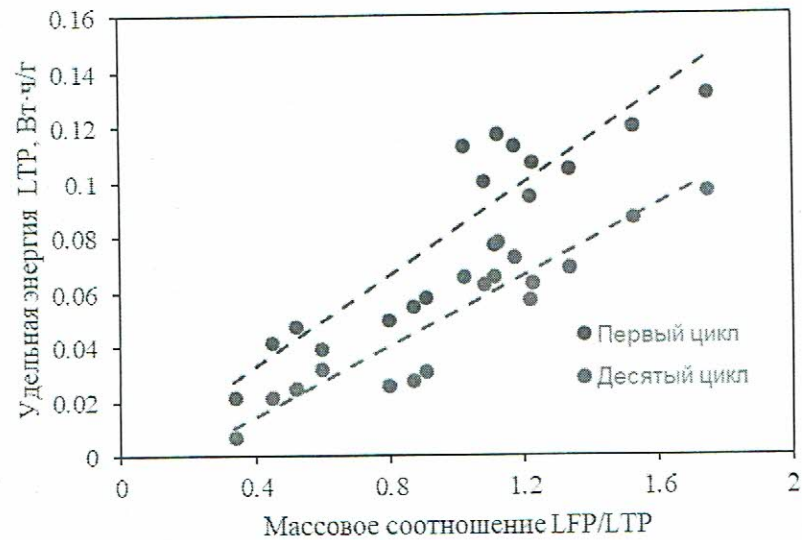


Рисунок 5. Зависимость между общей удельной энергией LTP и отношением LFP/LTP по массе.

Если привести связь между удельной ёмкостью всего макета и массовым отношением LFP к LTP, видно, что с ростом избытка LFP увеличивается ёмкость макета (рисунок 6).

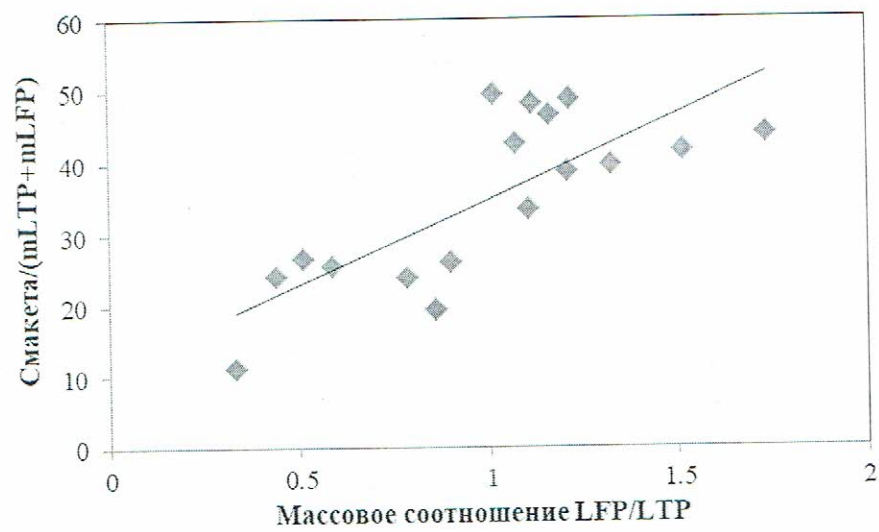


Рисунок 6. Связь между общей ёмкостью активных веществ в системе и отношением LFP/LTP по массе.

Заключение

1. Реализована электрохимическая система на основе LiFePO_4 и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и водного электролита в виде макетов. Предложена конструкция лабораторного макета, где корпусом макета является пленка для ламинирования, а в качестве сепаратора используется фильтровальная бумага. Простая и быстрая в реализации конструкция обеспечивает герметичность электрохимической системы.

2. Выявлены корреляции между различными задаваемыми факторами и реализованными характеристиками системы $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \mid \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{aq.}) \mid \text{LiFePO}_4$. С увеличением отношения массы LFP к массе LTP возрастают начальная удельная ёмкость и удельная энергия LTP, удельная ёмкость и удельная энергия всего макета, отдача по ёмкости и по энергии, улучшается стабильность при циклировании.

3. Лучшие разрядные характеристики демонстрирует макет с отношением массы LiFePO_4 к массе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, равным 1,7. Это соответствует мольному отношению реагентов $\text{LiFePO}_4 : \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 = 4,3$ и превышению в 2 раза относительно стехиометрии токообразующей реакции. Разрядная ёмкость в данном макете на 1 цикле для LTP составила 116 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, а для LFP – 71 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, потеря ёмкости после 10 циклов — 19%.

4. Показано, что применение алюминиевой фольги в качестве материала токоотвода и Na-КМЦ в качестве связующего не целесообразно для данной системы.

20.06.2018

Кис -