



ФГБОУ ВПО «САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

**Совместимость электродных материалов в новой
электрохимической системе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с
традиционным электролитом для литий-ионных
аккумуляторов**

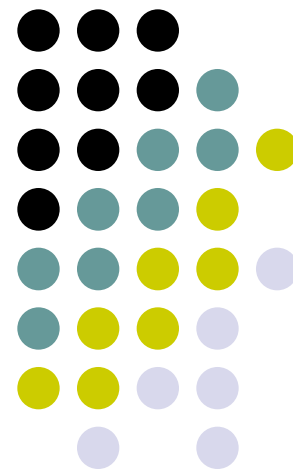
Кафедра физической химии

Студент 4 курса

Махов Семён Викторович

Научный руководитель

ассистент Ушаков А.В.

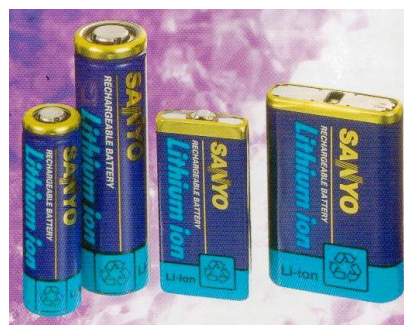


Саратов 2015

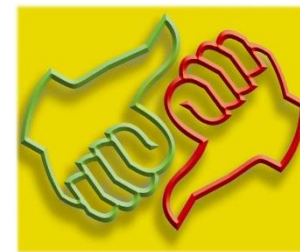
Применение литий ионный аккумуляторов



Литий ионные аккумуляторы распространены на сегодняшний день и уверенно завоёвывают позиции во всех автономных источниках тока.

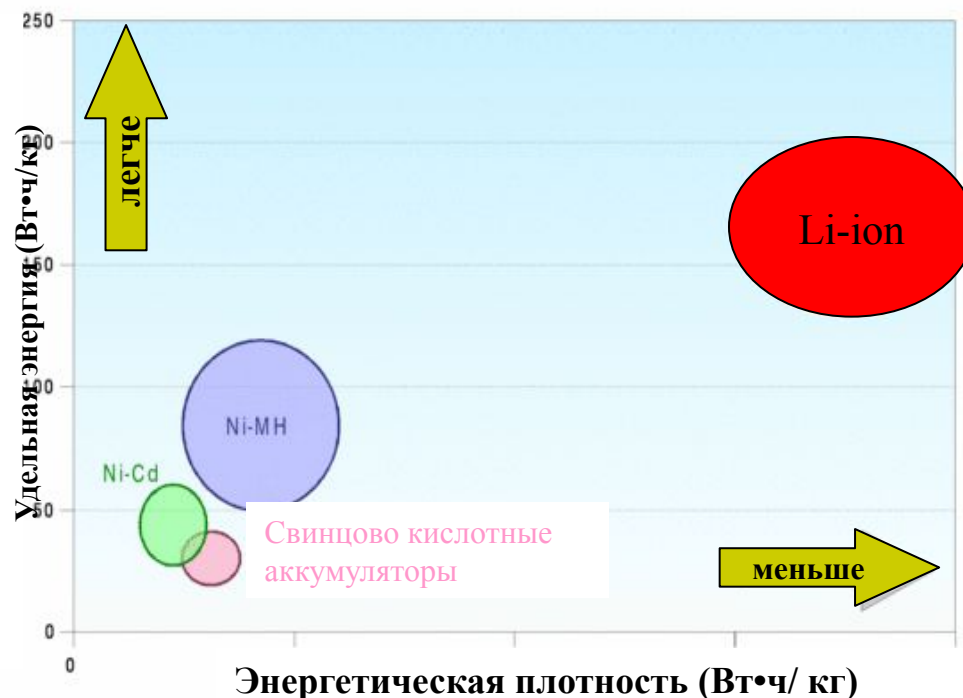


Место литий-ионных аккумуляторов среди других вторичных источников тока

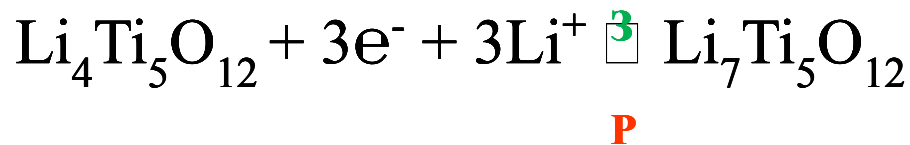
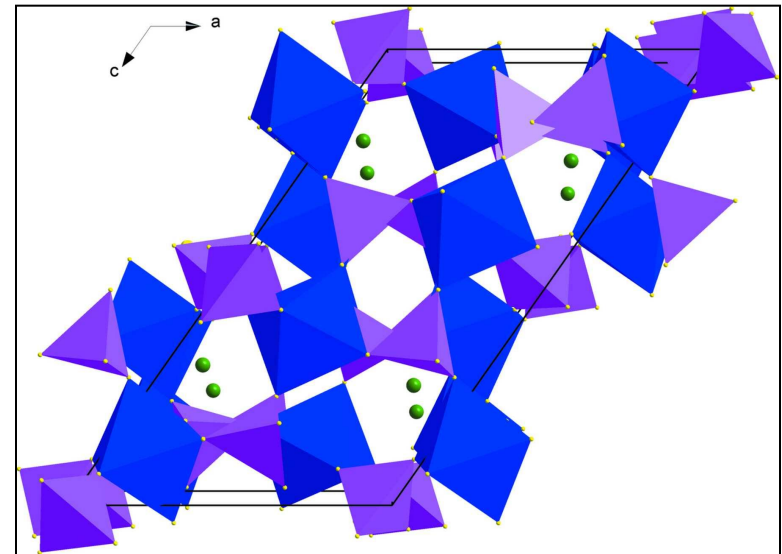
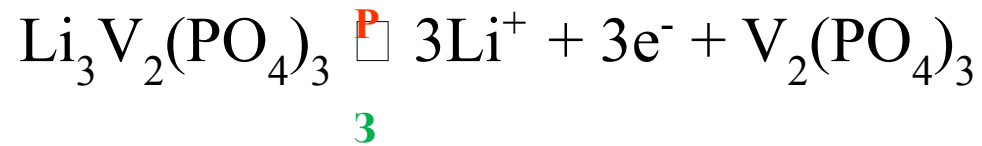
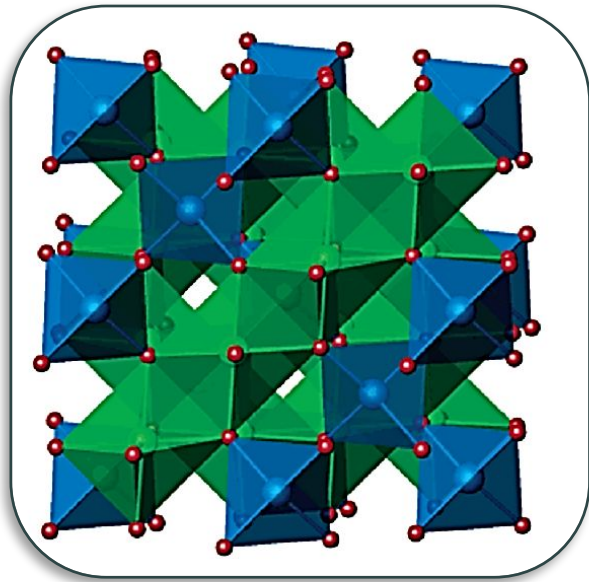


Достоинства и недостатки литий-ионных аккумуляторов

- ✓ Большое количество энергии на массу батареи (до 150 Вт·ч/кг)
- ✓ Небольшие размеры и малый вес аккумуляторов
- ✓ Быстрый процесс заряда батарей - до 90% емкости за 30-40 минут
- ✓ Хорошая циклируемость аккумуляторов (свыше 1000 циклов)
- **Небезопасность крупногабаритных аккумуляторов с большой мощностью**



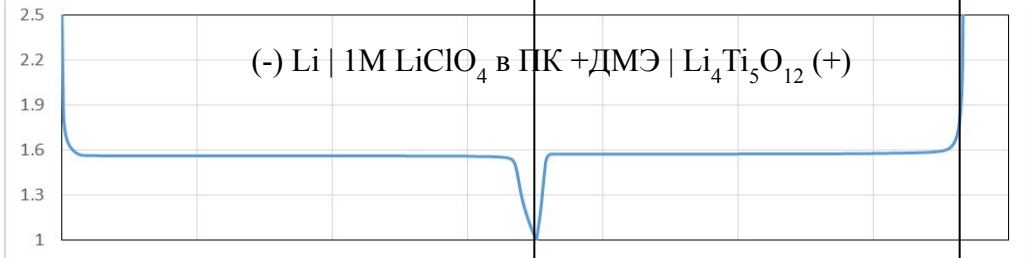
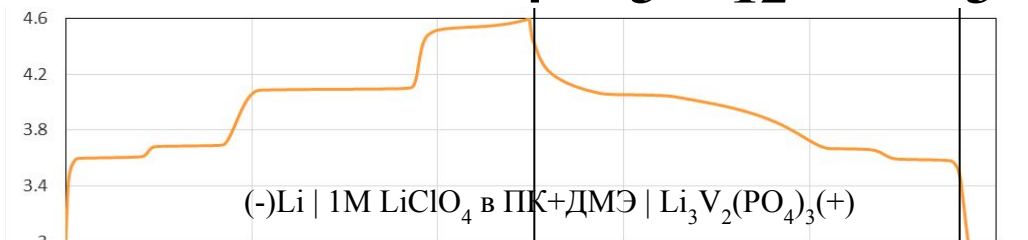
Создание больших аккумуляторов возможно с помощью электрохимической системы



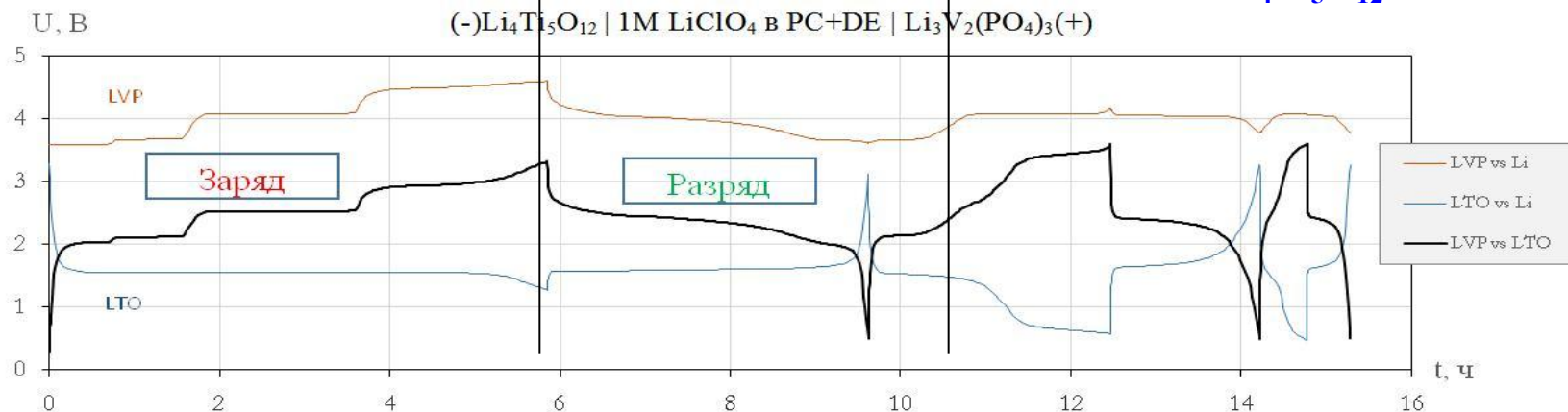
Традиционный электролит: 1M LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана (7:3).

Совместное тестирование

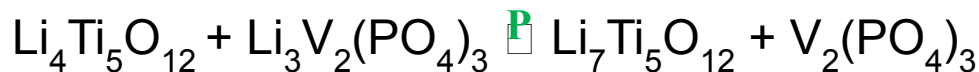
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

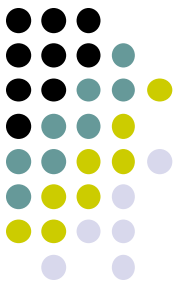


Заметна деградация
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$



Реакция электрохимической системы:





По какой возможной причине происходит деградация $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$?

- Недозаряд анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на первом цикле
- Изменение состава электролита:
 1. Переход ванадия в электролит
 2. Образование продуктов окисления электролита



Цель работы:

Установить причину плохой работоспособности электрохимической системы:



Методика



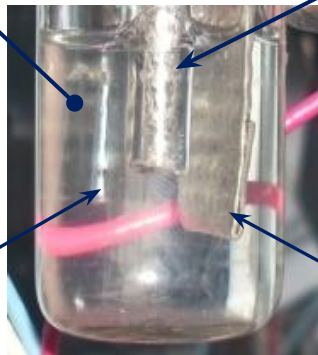
- Электрохимические измерения проводились гальваностатическим методом в трёхэлектродных ячейках

Электрохимическая ячейка

1M раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7:3 по объёму)

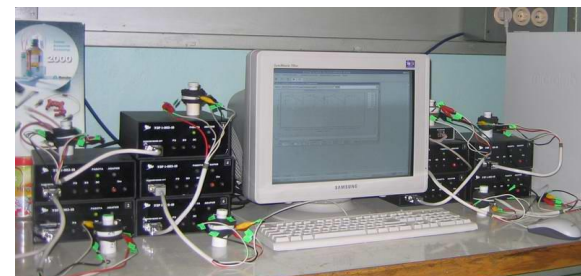


Рабочий электрод



Электрод сравнения (Li)

Вспомогательный электрод (Li)



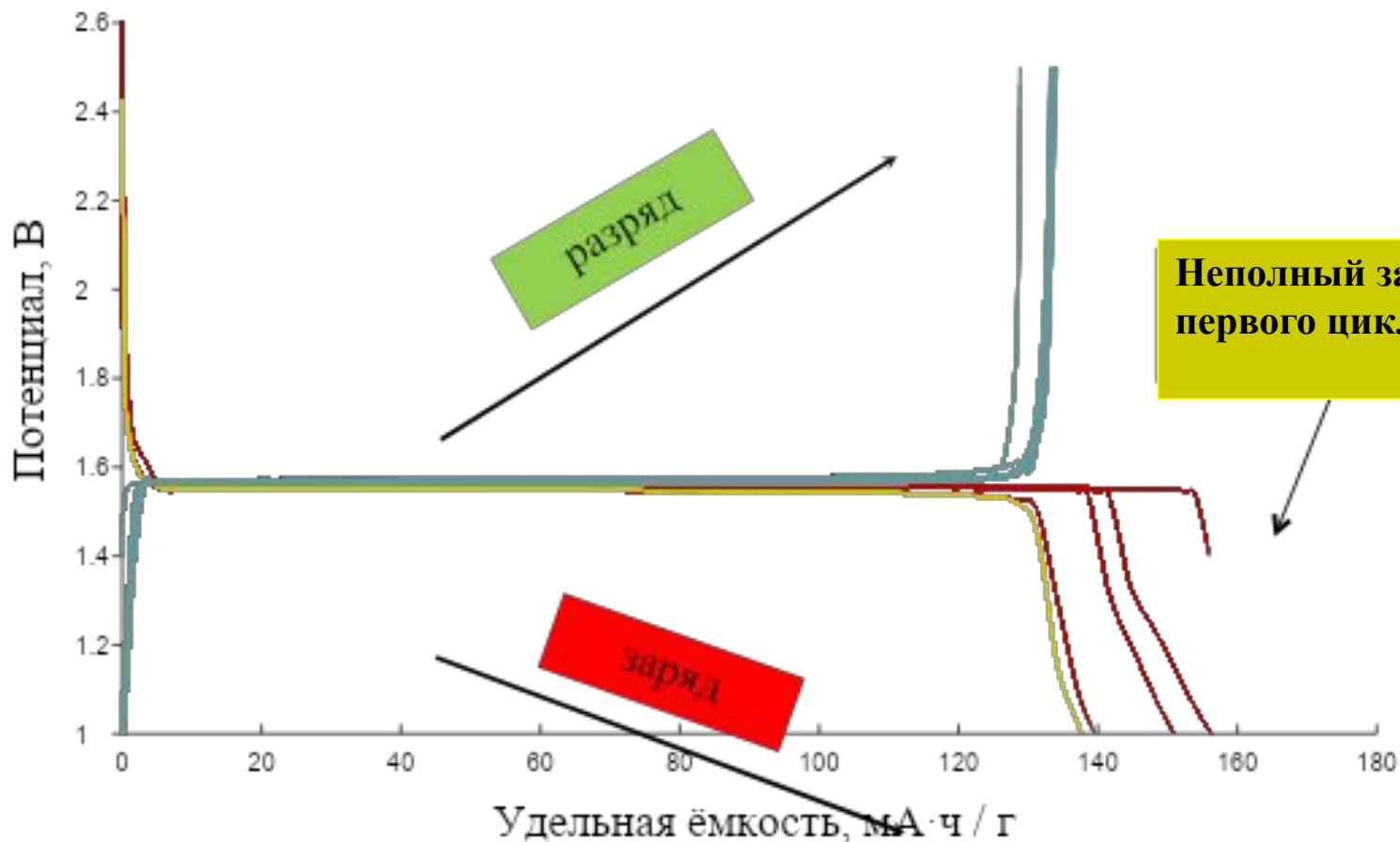
Модуль гальваностатического заряда/разряда

- Качественный химический состав материалов и электролита определялся рентгенофлуоресцентным методом.

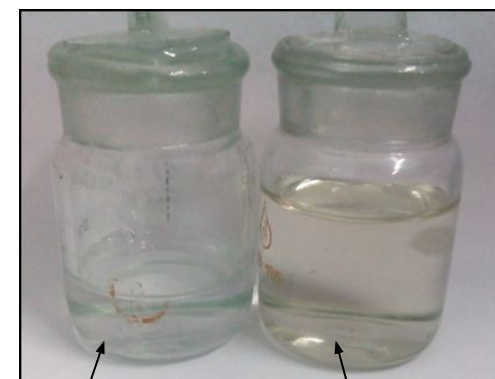
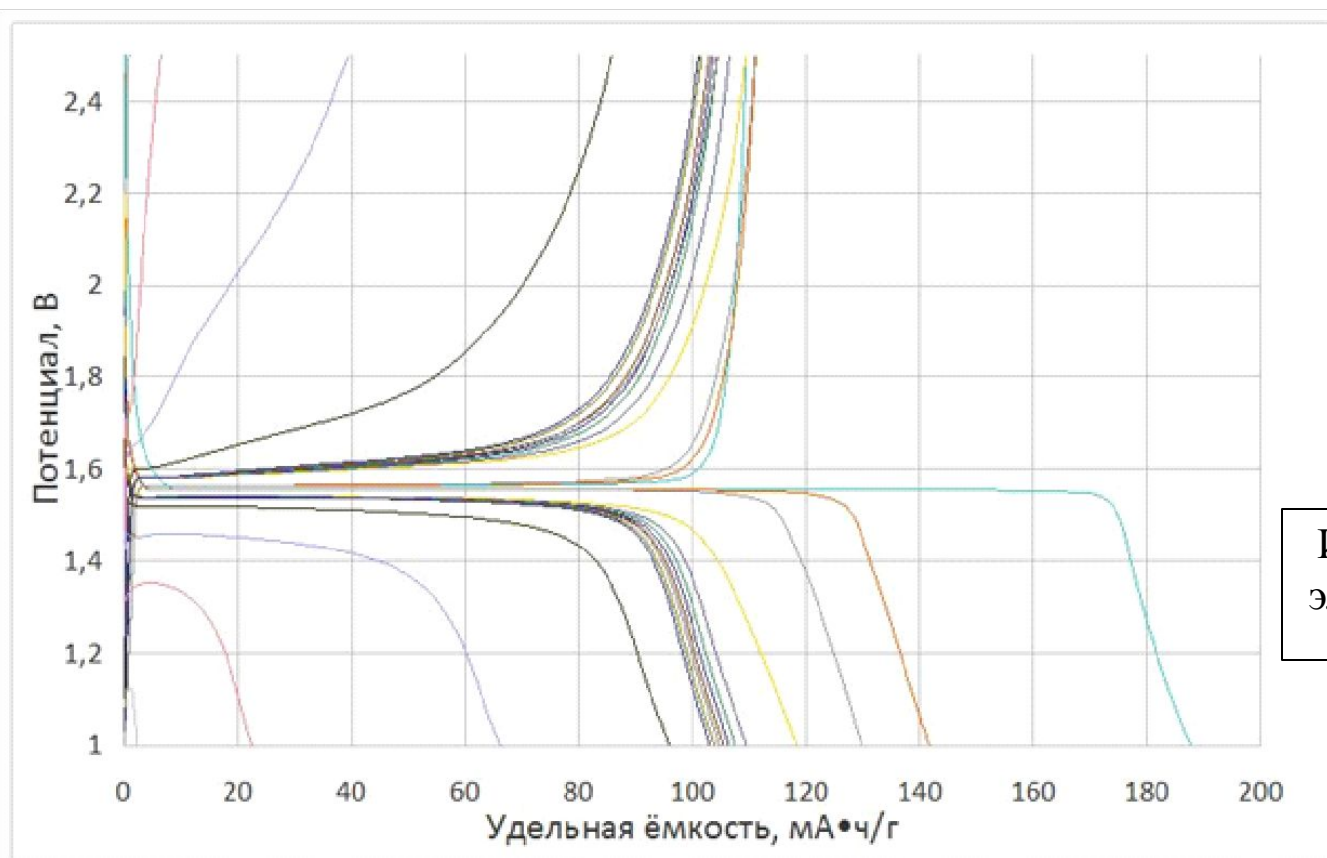
Неполный заряд анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на первом цикле



(-) Li | 1M LiClO_4 в ПК+ДМЭ | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (+)



Гальваностатическое циклирование $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в традиционном электролите, предварительно выдержанном при постоянном потенциале 4,6 В с $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$



Исходный электролит

Электролит после работы с $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

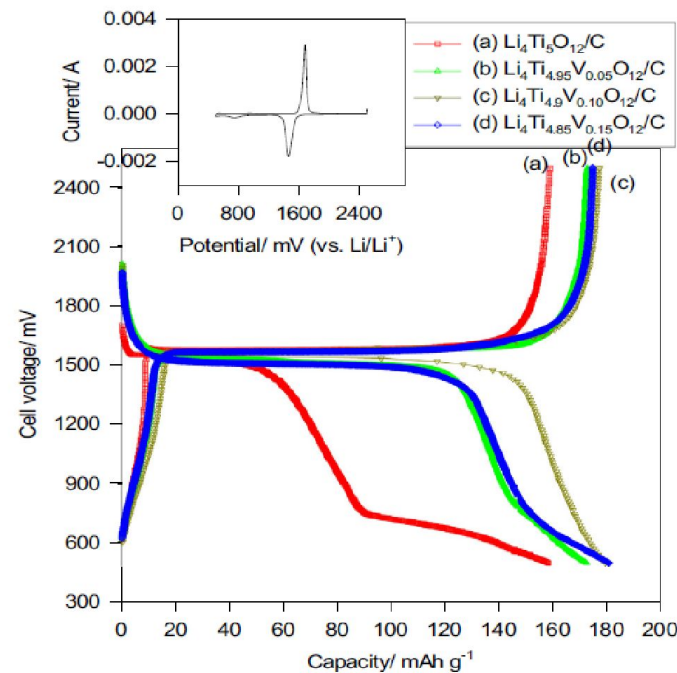
Наблюдается потеря в ёмкости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при этом **деградация данного материала не происходит**. Отсюда следует, что происходит изменение состава электролита.

Переход ванадия в электролит



Результаты рентгенофлуоресцентного метода анализа

Элетролит до циклирования		Порция электролита отработанного в системе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}$	
Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Cl	$98,3 \pm 1,0$	Cl	$98,4 \pm 1,0$
S	$0,8 \pm 0,2$	S	$0,7 \pm 0,2$
Cu	$0,6 \pm 0,2$	Cu	$0,6 \pm 0,2$
Br	$0,3 \pm 0,1$	Br	$0,3 \pm 0,1$



Из литературных данных следует, что допирование ванадием только улучшает электрохимические характеристики.

(Yang C.C., Hu H.C., Lin S.J., Chien W.C. Electrochemical performance of V-doped spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite anode in Li-half and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ -full cell // Journal of Power Sources. 2014. Vol. 258. pp. 424-433.)

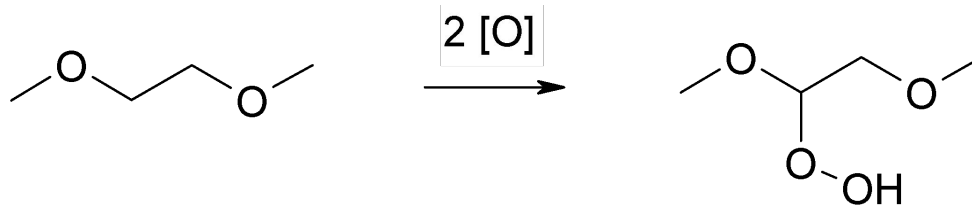
Окисление компонентов электролита



Традиционный элетролит: 1М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат и диметоксиэтан (7:3).



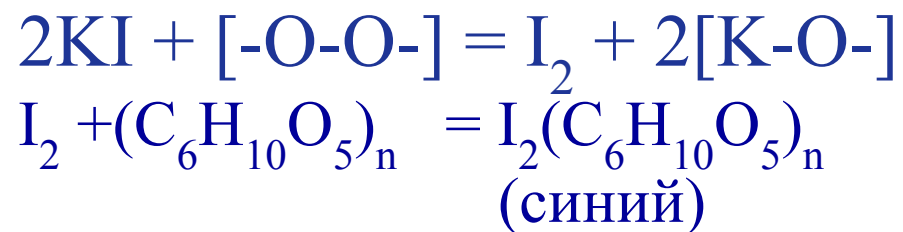
Один из вариантов окисление 1,2-диметоксиэтана до пероксида:



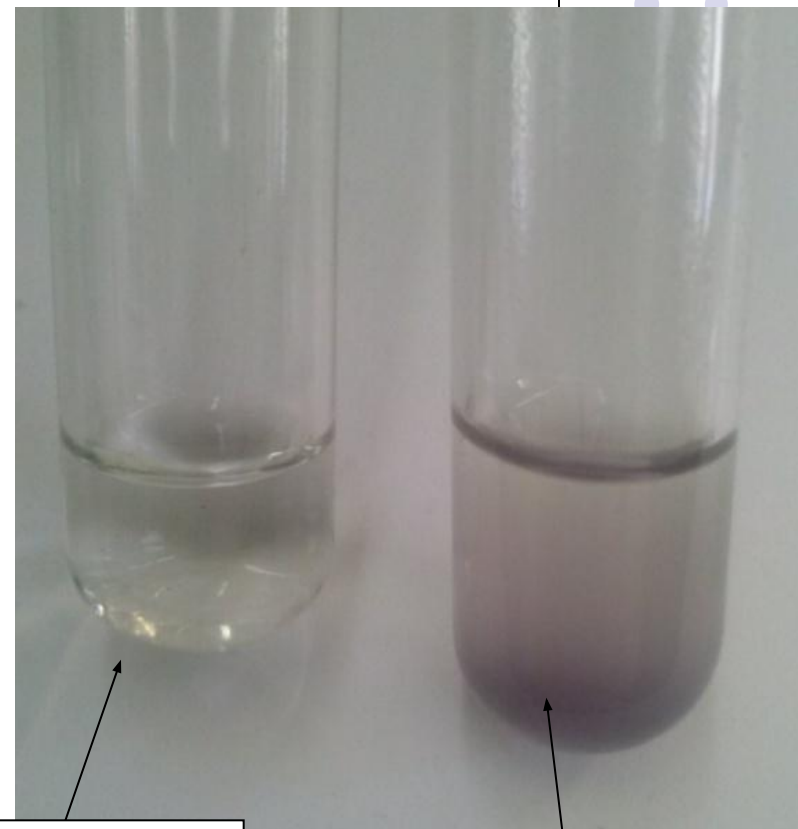
Диметоксиэтан не устойчив к окислению и мы думаем, что продукты электроокисления оказывают влияние на работоспособность $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и на всю электрохимическую систему $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.



Качественный анализ



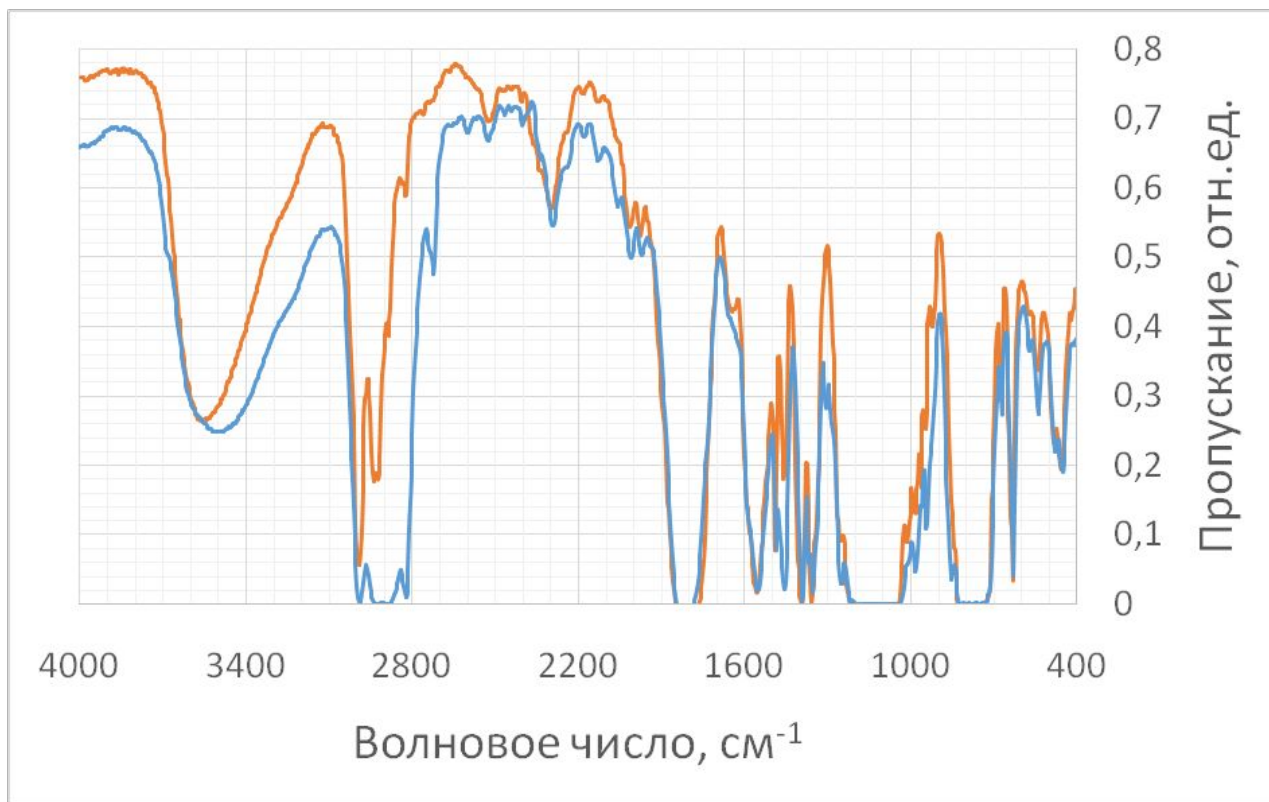
- Качественным анализом обнаружено присутствие пероксида после циклирования фосфата ванадия лития. Это подтверждает то, что происходит электроокисление органической части составляющей электролита.



Исходный электролит

Электролит после работы с $Li_3V_2(PO_4)_3$

Анализ образцов электролита методом ИК спектроскопии



Колебания некоторых групп

- O-O- 830-890 cm^{-1}
- C-O-C- 920-800 cm^{-1}
- O-OH 3545-3562 cm^{-1}
- OH 3550-3500 cm^{-1}
- CH₃ 2800-3000 cm^{-1}
- CH₂- 2940-2915 cm^{-1}
- (C=O) 1755-1645 cm^{-1}
- C-O- 1260-1000 cm^{-1}

Красная кривая – исходный электролит

Синяя кривая – электролит после работы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Выводы



1. Рассмотрены возможные причины проблемы совместной работы электродов в электрохимической системе :



2. Установлено, что недозаряд $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на первом цикле не влияет на последующую его работу в электрохимической системе.
3. Методом гальваностатического циклирования установлено, что продукты окисления органической части электролита снижают работоспособность $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
4. Рентгенофлуоресцентным методом анализа установлено, что ванадий в электролите отсутствует.
5. Качественной йод-крахмальной реакцией показано, что в отработанном с $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ электролите присутствует окислитель, вероятно, пероксидные органические соединения.
6. Методом ИК спектроскопии ввиду недостаточной чувствительности методики не были обнаружены пероксидные соединения в электролите после работы с $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.
7. Показано, что на совместимость данных электродов оказывает влияние продукт окисления диметоксиэтана.



Спасибо за внимание!