

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

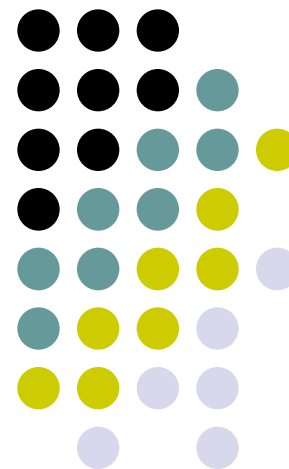
Кафедра физической химии

Студент 4 курса

Махов Семён Викторович

Научный руководитель

ассистент Ушаков А.В.

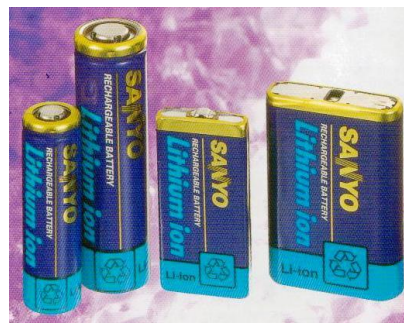


Саратов 2015

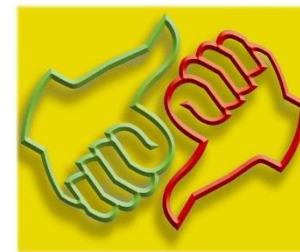
Применение литий ионный аккумуляторов



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

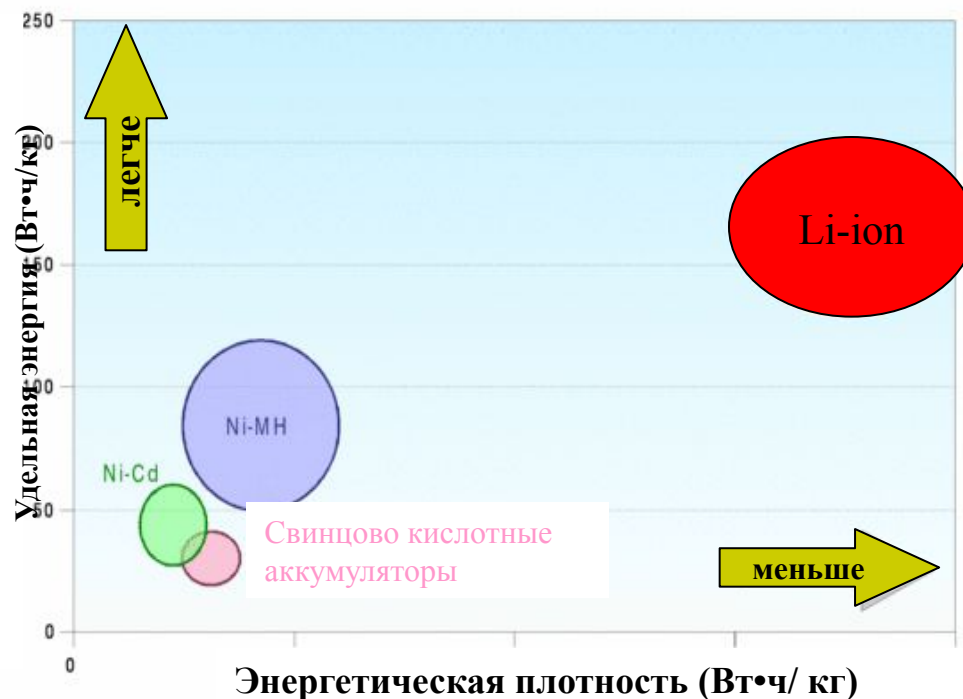


Место литий-ионных аккумуляторов среди других вторичных источников тока

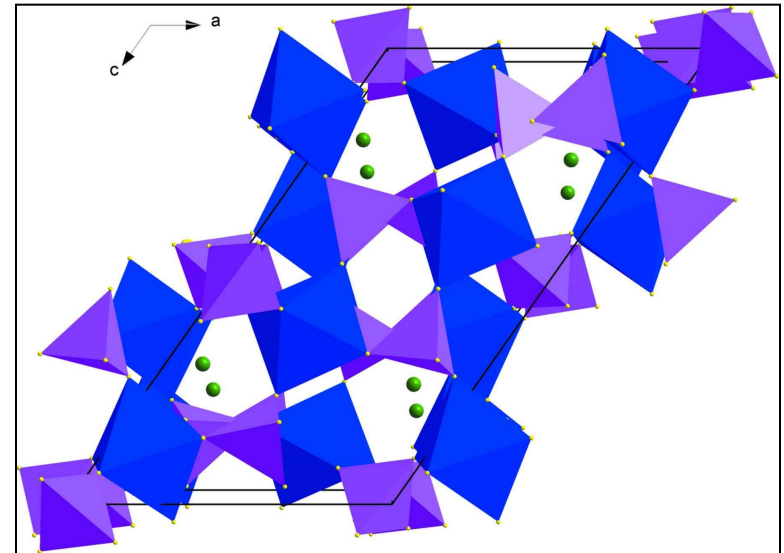
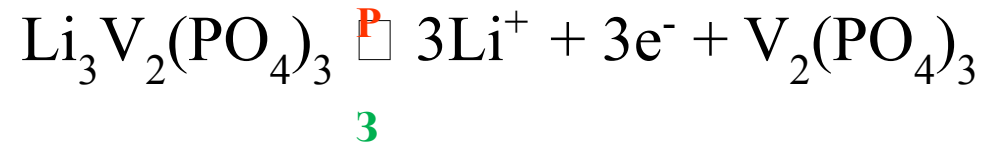
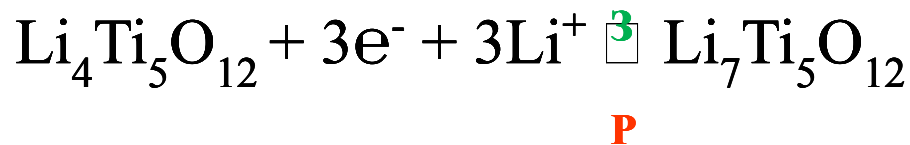
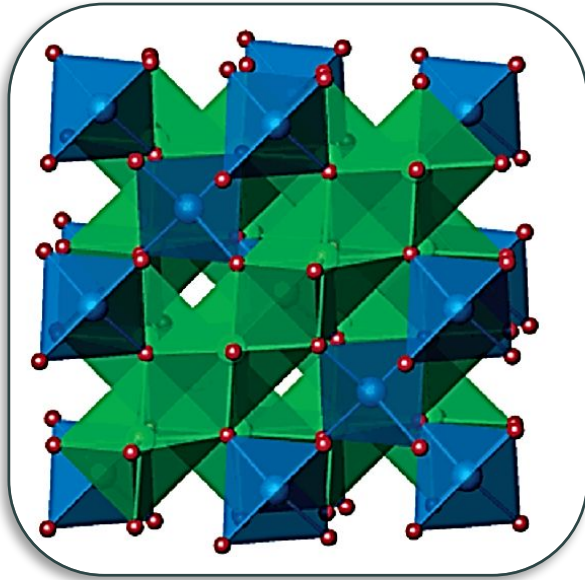


Достоинства и недостатки литий-ионных аккумуляторов

- ✓ 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**

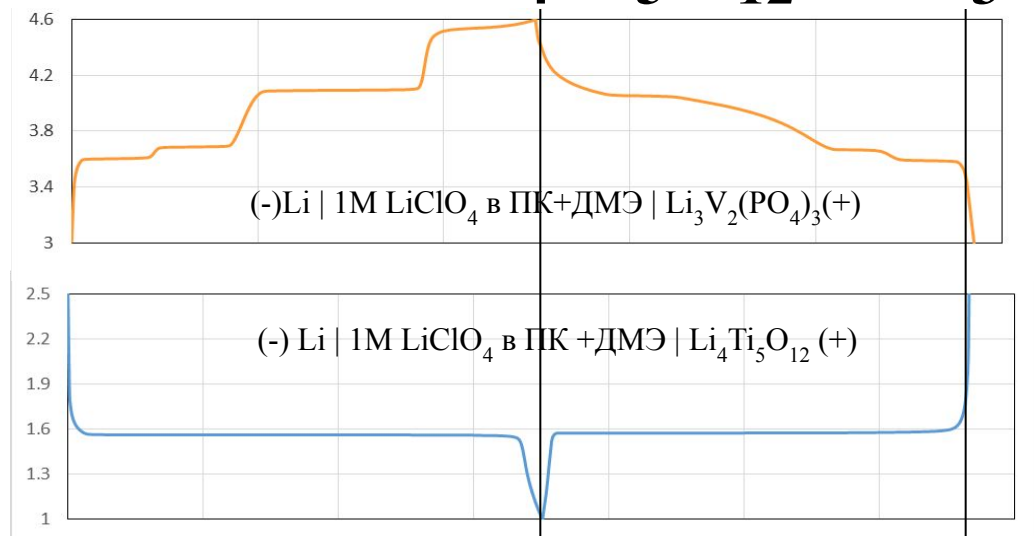


Создание больших аккумуляторов возможно с помощью электрохимической системы

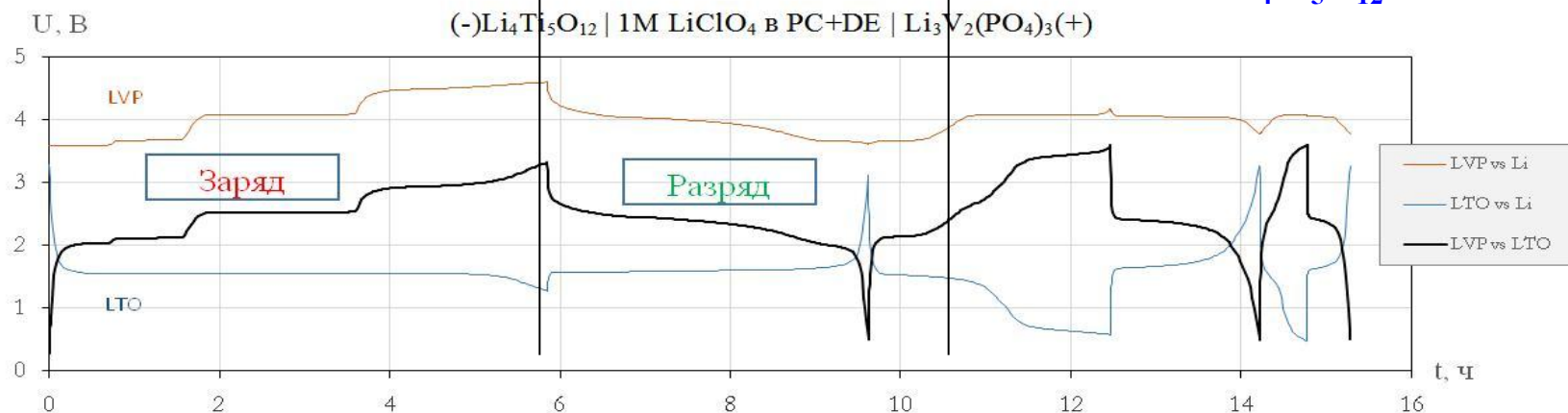


Традиционный электролит: 1M LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана (7:3).

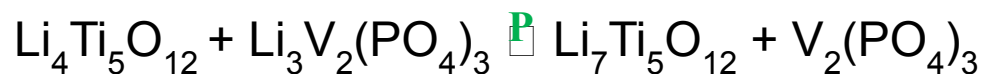
Совместное тестирование $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

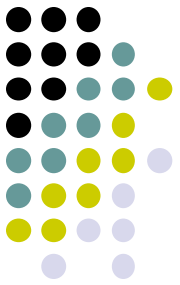


Заметна деградация
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$



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:**

$(-)\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \mid 1\text{M LiClO}_4 \text{ в ПК+ДМЭ} \mid \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(+)$

Методика



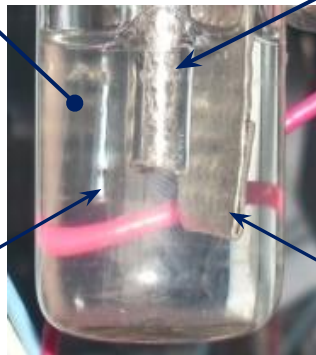
- Электрохимические измерения проводились гальваностатическим методом в трёхэлектродных ячейках

Электрохимическая ячейка

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

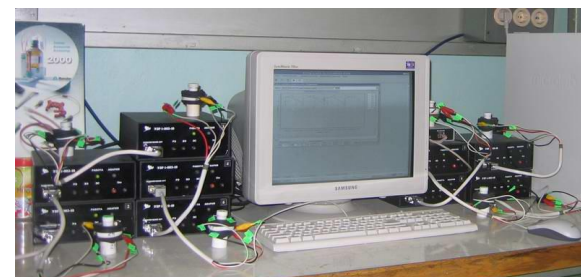


Рабочий электрод



Электрод сравнения (Li)

Вспомогательный электрод (Li)



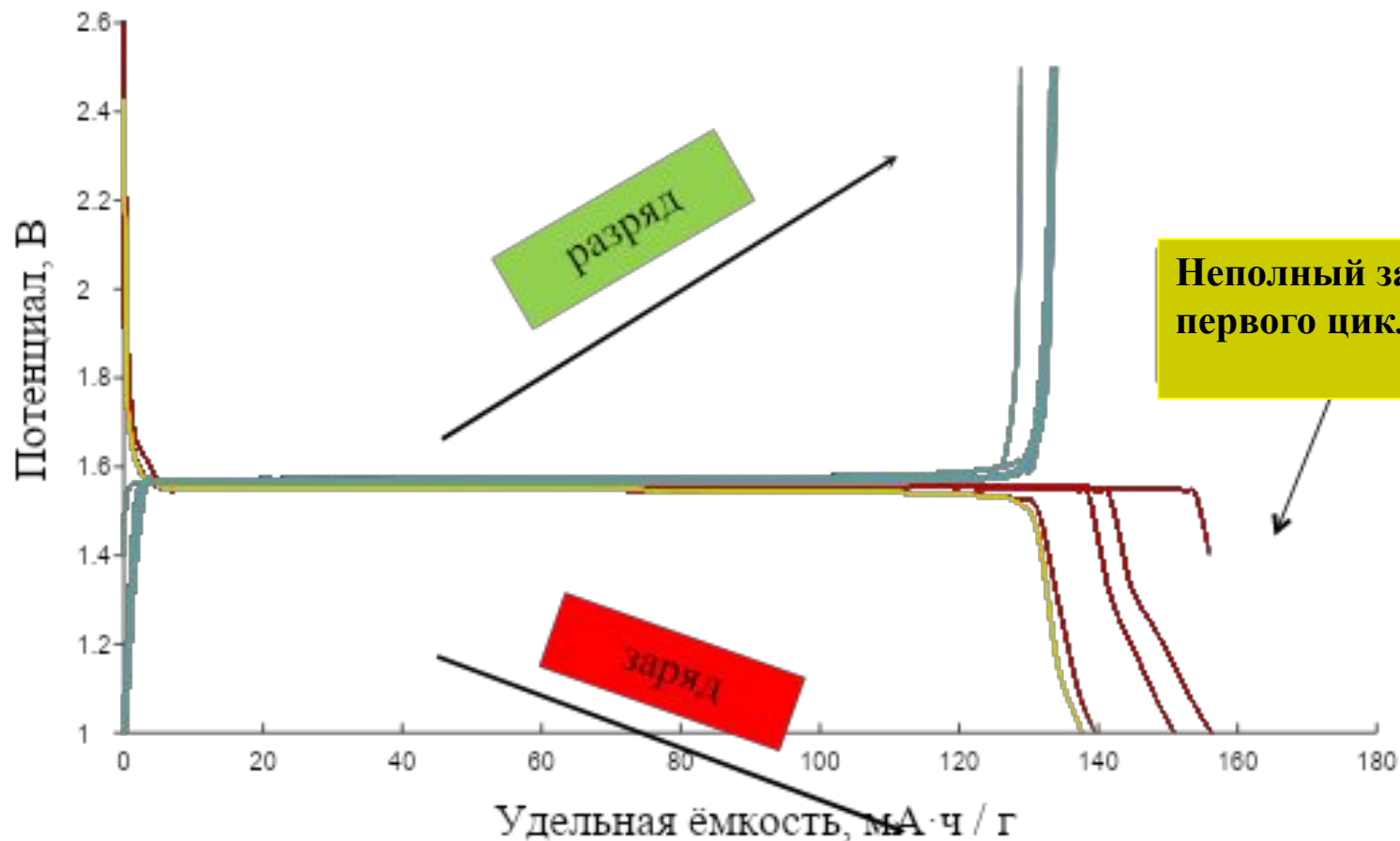
Модуль гальваностатического заряда/разряда

- Качественный химический состав материалов и электролита определялся рентгенофлуоресцентным методом.

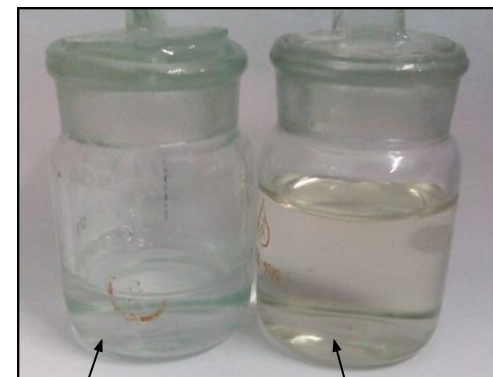
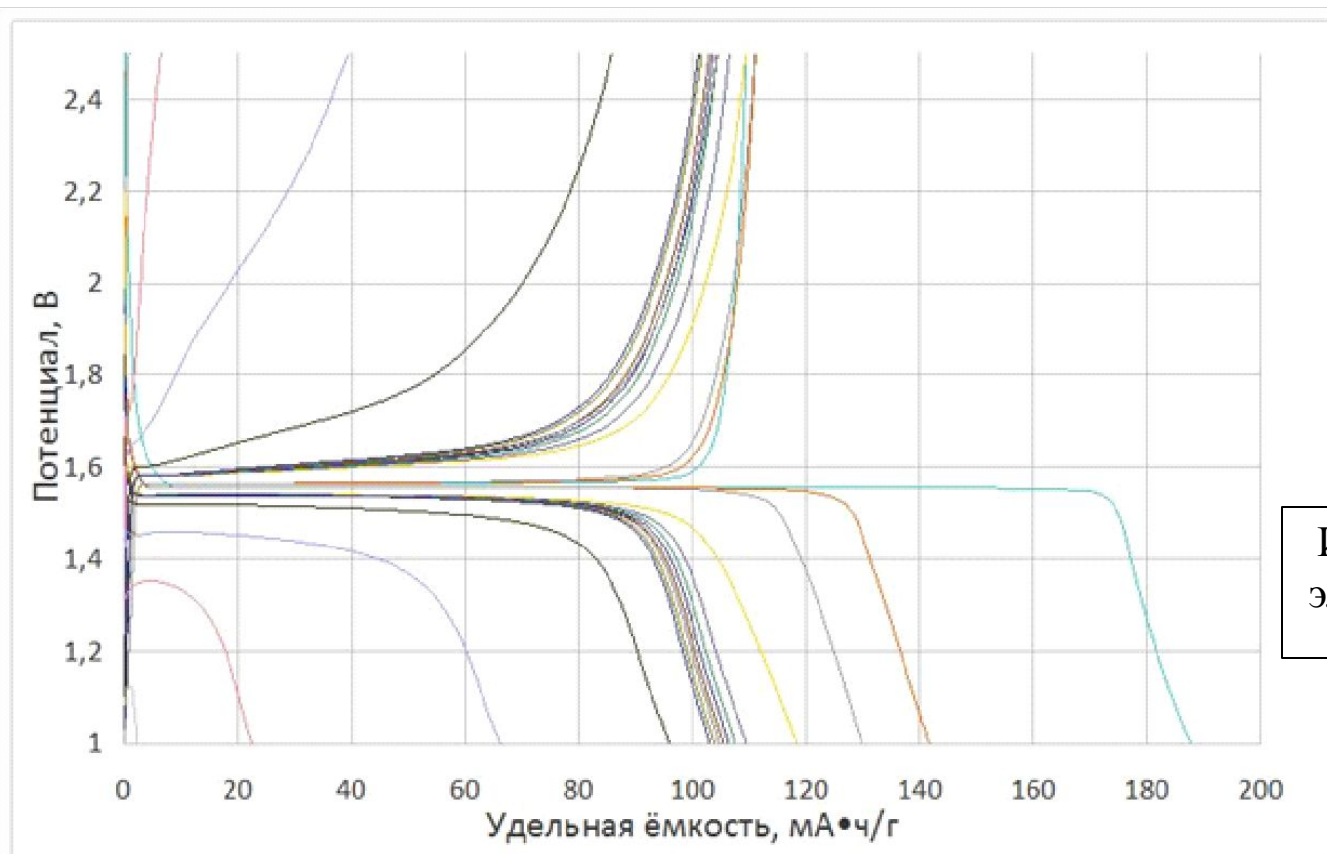
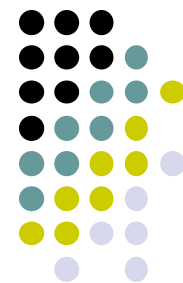
Неполный заряд анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на первом цикле



(-) 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

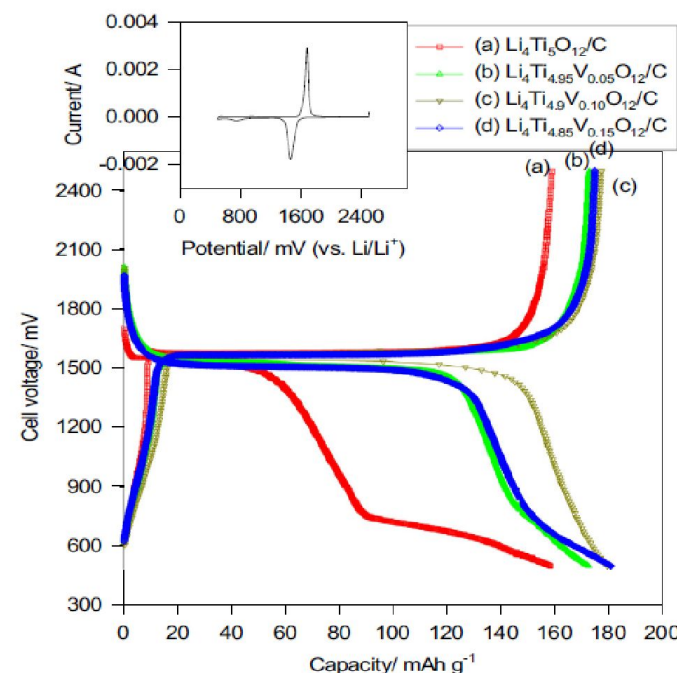
Наблюдается потеря в ёмкости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при этом **деградация данного материала не происходит**. Отсюда следует, что происходит изменение состава электролита.

Переход ванадия в электролит



Результаты рентгенофлуоресцентного метода анализа

Электродит 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.)

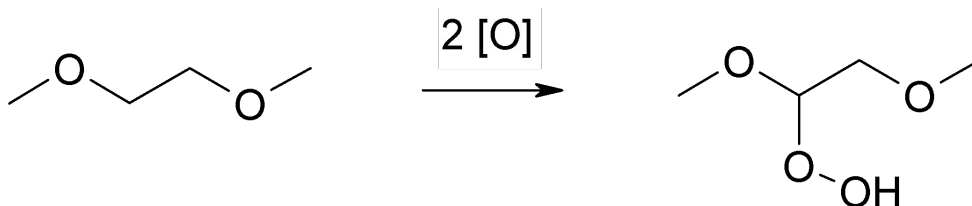
Окисление компонентов электролита



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



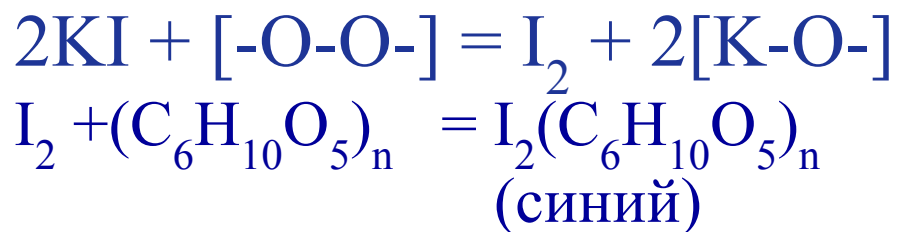
Один из вариантов окисление 1,2-диметоксиэтана до пероксида:



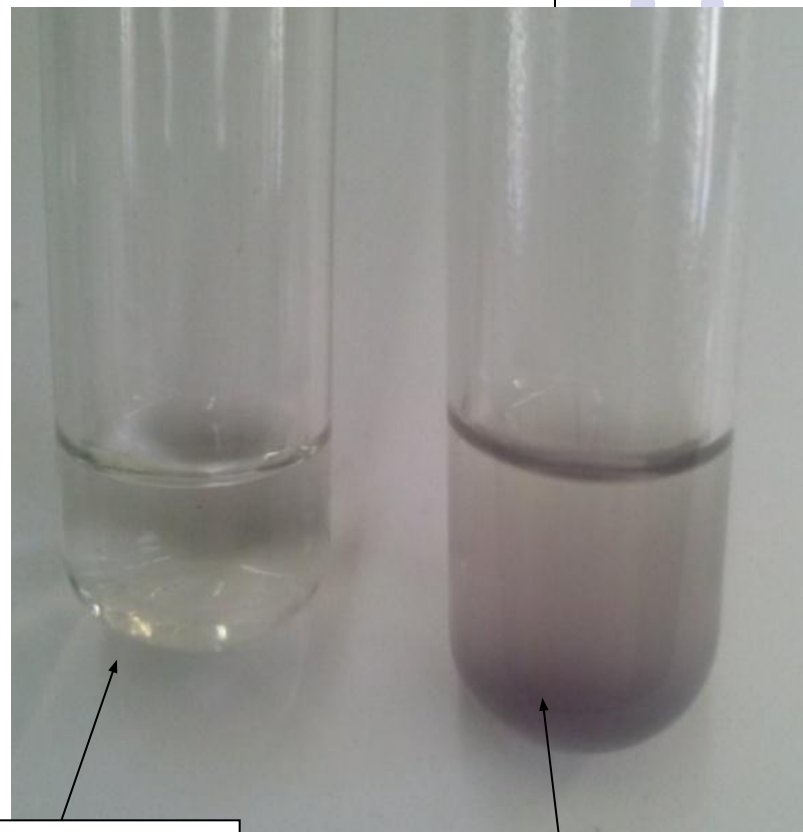
Диметоксиэтан не устойчив к окислению и мы думаем, что продукты электроокисления оказывают влияние на работоспособность $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и на всю электрохимическую систему $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.



Качественный анализ



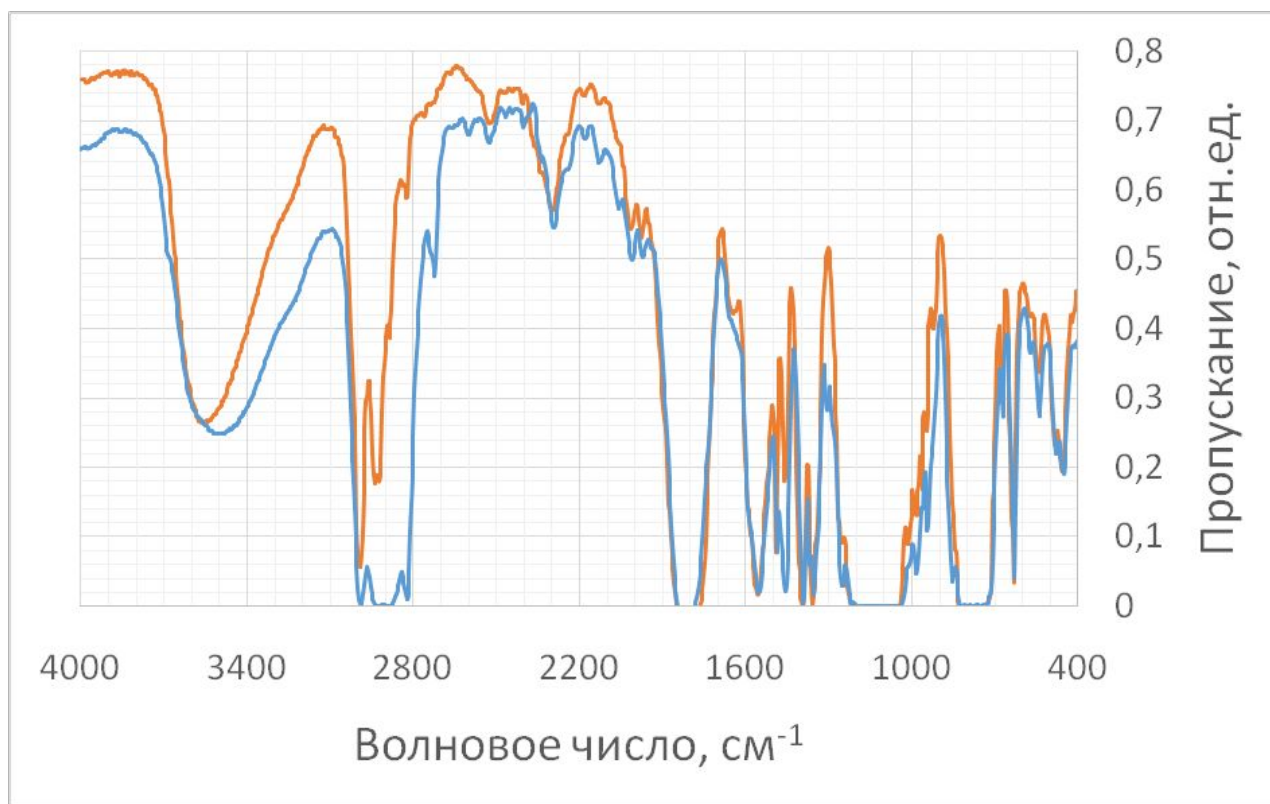
- Качественным анализом обнаружено присутствие пероксида после циклирования фосфата ванадия лития. Это подтверждает то, что происходит электроокисление органической части составляющей электролита.



Исходный
электролит

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

Анализ образцов электролита методом ИК спектроскопии



Колебания некоторых групп

-O-O- 830-890 см^{-1}

-C-O-C- 920-800 см^{-1}

-O-OH 3545-3562 см^{-1}

-OH 3550-3500 см^{-1}

-CH₃ 2800-3000 см^{-1}

-CH₂- 2940-2915 см^{-1}

(C=O) 1755-1645 см^{-1}

-C-O- 1260-1000 см^{-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!