

Министерство образования и науки Российской Федерации

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

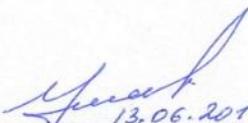
Кафедра физической химии

**Разработка функционального материала на основе ванадата  
кобальта(II)-лития для перезаряжаемых литий-аккумуляторных систем**

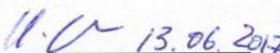
**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студент IV курса 413 группы  
направления 04.04.01 «Химия»  
Институт химии  
Рыбакова Кирилла Сергеевича

Научный руководитель  
ассистент кафедры физической химии  
к.х.н.

  
13.06.2017 А.В. Ушаков

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

  
13.06.2017 И.А. Казаринов

Саратов 2017 г.

## Введение

**Актуальность и цель работы.** Литий-ионные аккумуляторы на сегодняшний день являются одними из самых популярных типов перезаряжаемых источников тока, которые используются в разных портативных устройствах, таких как ноутбуки, мобильные телефоны, планшеты, фотоаппараты и др.

Литий-ионные аккумуляторы превосходят по величинам удельной энергии и рабочего напряжения все другие вторичные химические источники тока, но по некоторым параметрам и уступают им. Например, никель-кадмиевые аккумуляторы более работоспособны при отрицательных температурах, а никель-металлогидридные аккумуляторы допускают более быстрый разряд и заряд. Однако возможности по улучшению характеристик традиционных вторичных химических источников тока уже практически исчерпаны, в то время как литий-ионные аккумуляторы интенсивно развиваются.

Одними из главных составляющих литий-ионного аккумулятора являются электродные материалы. В качестве традиционного катодного материала широко используется кобальтат(III) лития  $\text{LiCoO}_2$  с теоретической удельной ёмкостью 274 мА·ч/г и практически реализуемой более 150 мА·ч/г, а в качестве анодного материала — графит с теоретической удельной ёмкостью 372 мА·ч/г, при этом практически достижимой порядка 200 мА·ч/г.

Необходимо, чтобы электродные материалы удовлетворяли следующим требованиям: хорошей обратимостью электродных процессов, высокой электропроводностью, высокой скорости диффузии лития и циклируемостью.

За последние два десятилетия были предложены различные активные материалы для положительных электродов, а именно, оксид кобальта(III)-лития  $\text{LiCoO}_2$  (150 мА·ч/г, 3,9 В), литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (120 мА·ч/г, 4 В), фосфат железа(II)-лития  $\text{LiFePO}_4$  (170 мА·ч/г, 3,5 В), ванадат кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  (148 мА·ч/г, 4,3 В).

В связи с этим **актуальной проблемой** является разработка эффективных подходов синтеза материалов положительного электрода, а также изучение важнейших электрохимических характеристик, таких как, удельная энергия, мощность, срок службы и безопасность при эксплуатации.

Поэтому **целью данной работы** является разработка способа получения ванадата кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  для положительного электрода литий-ионного аккумулятора со структурой инвертированной шпинели.

При этом решались следующие **задачи**:

- разработка способа получения  $\text{LiCoVO}_4$ , основанного на технологии твердофазного синтеза с предварительной механической активацией смеси исходных компонентов в среде органического растворителя;
- оптимизация условий синтеза для получения высоких электрохимических характеристик электродного материала литий-ионного аккумулятора.

**Материалы исследования** представляли собой образцы электродных материалов для литий-аккумулирующих систем. Исследованию подвергались синтез, фазовый состав и электрохимическое поведение с традиционным для первичных систем электролитом.

**Структура работы.** Бакалаврская 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 список литературы (36 источников). Работа изложена на 44 страницах машинописного текста, иллюстрирована 28 рисунками и содержит 4 таблицы.

**Новизна исследования** заключается в применении технологии твердофазного синтеза с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в среде органического растворителя для получения ванадата(V) кобальта(II)-лития, а также выяснение его важнейших электрохимических характеристик.

**Практическая значимость** состоит в том, что существующие на сегодняшний день катодные материалы имеют недостатки, такие как, токсичность, саморазряд, низкая внутренняя электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии  $\text{Li}^+$ , плохая циклируемость. Данная работа призвана разработать методику получения нового катодного материала и наметить решение выше перечисленных проблем.

### **Основное содержание работы**

Первый раздел – литературный обзор, включает в себя пять подразделов:

1.1. *Традиционные катодные материалы литий-ионного аккумулятора.* В этом разделе рассматриваются катодные материалы, наиболее часто используемые в литий-ионных аккумуляторах.

В настоящее время оксид кобальта(II)-лития  $\text{LiCoO}_2$  является наиболее широко используемым катодным материалом в коммерческих литий-ионных батареях, благодаря высокой плотности энергии и хорошей циклируемости.

Однако в области потенциалов от 4,1 до 4,2 В происходит фазовое превращение и структура изменяется от гексагональной до моноклинной, что вызывает неоднородное изменение объема. Это изменение в конечном счёте вызывает деформацию, удлинение дефектов и микротрещин между и внутри частиц, что приводит к потере электрического контакта частиц с токопроводящей подложкой.  $\text{LiCoO}_2$ .

Литий-никелевый(II) оксид,  $\text{LiNiO}_2$ , является изоструктурным соединением  $\text{LiCoO}_2$  и не используется в чистом виде в качестве катода литий-ионной батареи. Хотя никель более доступен, чем кобальт, данный материал не стал популярным катодом по ряду причин.

Шпинелевый катод  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  был интересен в качестве катода литий-ионного аккумулятора. Анионная решётка содержит кубические плотноупакованные ионы кислорода и его структура близка по структуре к  $\text{R-NaFeO}_2$ , отличия только в распределении катионов среди доступных октаэдрических и тетраэдрических пустот. Разряд проходит в два этапа, первый этап при потенциале около 4 В, а второй при потенциале около 3 В.

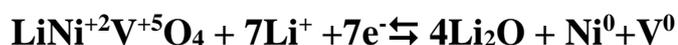
Обычно используется только плато при напряжении 4 В, поэтому ячейка собирается в разряженном состоянии и заряжается перед использованием так же, как и  $\text{LiCoO}_2$ .

В настоящее время эта шпинель привлекает к себе большой интерес и её планируют применять в качестве катода для мощной литиевой батареи, которую будут использовать в гибридных электромобилях.

$\text{LiFePO}_4$  является очень перспективным катодным материалом для питания электрических, гибридных транспортных средств и электроинструментов, поскольку он недорогой, нетоксичный, экологически чистый и обладает хорошей обратимостью электрохимических процессов внедрения/экстракции лития при потенциале  $\sim 3,5$  В (относительно  $\text{Li/Li}^+$ ) с теоретической емкостью 170 мА·ч/г. Кроме того,  $\text{LiFePO}_4$  также обладает хорошей циклируемостью и отличной термостойкостью. Благодаря этим преимуществам,  $\text{LiFePO}_4$  является хорошим катодным материалом для литий-ионных батарей.

1.2 Катодные и анодные материалы на основе смешанных ванадатов лития и d-металлов с общей формулой  $\text{LiMVO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ).

Примечательным можно считать поведение ванадатов с общей формулой  $\text{LiMVO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) со структурой инвертированной шпинели или ( $M = \text{Mn}$ ) со структурой типа  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , поскольку для них возможно вовлечение в электрохимический процесс как ионов металлов M, так и ионов ванадия V, например:



Для материала  $\text{LiCoVO}_4$  предлагают механизм, согласно которому возможно ступенчатое обратимое восстановление ионов ванадия  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ , затем  $\text{V}^{4+}/\text{V}^0$  и совместное с последним восстановление  $\text{Co}^{2+}$  до металлического кобальта, что в сумме должно обеспечить удельную ёмкость материала 1038 мА·ч/г. Для материала  $\text{LiNiVO}_4$  предполагаются процессы, в сумме обеспечивающие обмен семью электронами и удельную ёмкость

материала 1040 мА·ч/г. Высокая удельная ёмкость для указанных материалов, вполне достижимая на практике в области потенциалов от 0,01 до 3В, вызывает интерес к данной группе материалов

1.3 *Ванадат(V) кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  как катодный материал.* В этом подразделе рассматриваются структура и свойства ванадата кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$ .  $\text{LiCoVO}_4$  имеет кубическую структуру шпинели (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) с параметром элементарной ячейки 8,2785(3) Å. Он имеет хорошее рабочее напряжение 4.3 В vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  и высокую теоретическую ёмкость: 148 мА·ч/г.

$\text{LiCoVO}_4$  обладает высокой механической прочностью. Шпинеливидные соединения с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями широко применяются в микроволновой связи, в дискретных и многослойных конденсаторах, а также в микроволновых интегральных схемах.

Характерные физические свойства (диэлектрическая проницаемость, электрическая проводимость и собственные магнитные свойства) возникают в шпинелях из-за их способности распределять катионы металлов среди доступных тетраэдрических и октаэдрических пустот. Диэлектрические свойства поликристаллической шпинели являются одними из наиболее важных характеристик, которые зависят от химического состава, условия приготовления, температуры спекания, времени спекания и легирования проводящими добавками. На основании магнитных измерений сделан вывод, что ионы лития занимают половину октаэдрических позиций (16d), а ионы кобальта и ванадия расположены как в октаэдрических (16d), так и в тетраэдрических (8a) позициях, что соответствует структуре обратной шпинели. Кристаллохимическая формула шпинели может быть записана как  $\text{V}_{0.7}^{5+}\text{Co}_{0.3}^{2+}[\text{Li}^+\text{V}_{0.3}^{5+}\text{Co}_{0.7}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$ .

1.4. *Способы получения ванадата кобальта(II)-лития.* В данном подразделе были рассмотрены методы синтеза  $\text{LiCoVO}_4$ . В большинстве своём они представлены твердофазным методом. В качестве альтернативы

твердофазному синтезу были разработаны золь-гель методика, методика пиролиза аэрозоля, методика сжигания смеси прекурсоров, сверхкритический гидротермальный синтез, механохимический синтез, а также микроволновой синтез, которые позволяют снизить температуру и длительность термообработки, и, как следствие, получить более узкое распределение частиц по размерам, а также меньший средний размер частиц.

Основные недостатки твердофазного синтеза — это то, что твёрдые частицы не могут полностью прореагировать друг с другом, в результате возникают примеси, и то, что температура спекания должна быть очень высокой. Однако этих проблем можно избежать, используя низкотемпературный золь-гель метод или использовать перед керамическим синтезом предварительную механическую активацию смеси исходных реагентов в среде органического растворителя, для того чтобы улучшить протекание реакции, снизить длительность и температуру термообработки.

*1.4. Электрохимические свойства  $LiCoVO_4$ .* В этом подразделе был осуществлён анализ его важнейшей электрохимической характеристики как материала положительного электрода для литий-ионного аккумулятора — удельной ёмкости. Это было сделано с целью оптимизации процесса разработки методики получения ванадата кобальта(II)-лития, прогнозирования возможных проблем и нахождения путей их решения.

Анализ литературы показал, что независимо от способа получения ванадата кобальта(II)-лития не удаётся получить значение удельной ёмкости, близкое к теоретическому. Так же во всех источниках сообщается, что происходит её сильная деградация в процессе циклирования. Поэтому можно сделать вывод, что недостижимость теоретической ёмкости связана с ограничениями, которые накладывает структура инвертированной шпинели, а именно, ограничения литиевой проводимости.

Поэтому был осуществлён поиск информации касательно допирования данного соединения металлами с близкими значениями атомного радиуса для возможного улучшения электрохимических свойств. Оказалось, что

легированный  $\text{LiCoVO}_4$  обладает более привлекательными значениями удельной ёмкости. В литературе в качестве легирующих добавок зарекомендовали себя такие металлы, как Mn, Cr, Fe, Cu, Ni.

**Второй раздел – Экспериментальная часть** включает в себя подразделы, описывающие, методику получения образцов, описание методики изготовления рабочего электрода, сборки стеклянной трехэлектродной ячейки, проведения электрохимических испытаний. Также в данном разделе представлены результаты экспериментов и их обсуждение, описанные в пяти подразделах.

Смесь для синтеза образцов готовилась посредством смешивания порошков прекурсоров в среде ацетона, которые в дальнейшем были подвергнуты механической активации в планетарной мельнице-активаторе в течение 20 минут. Затем смеси сушились при комнатной температуре на воздухе до воздушно-сухого состояния и подвергались отжигу согласно выбранному режиму. 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 электроды подвергались гальваностатическому циклическому заряду и разряду.

Каждый из синтезированных образцов материала  $\text{LiCoVO}_4$  демонстрирует низкие, в сравнении с теоретическими, электрохимические характеристики на первых циклах. Электроды показывают небольшую удельную разрядную ёмкость в диапазоне потенциалов от 3,00 В до 4,50 В при плотности тока 0,1С.

Максимальное значение удельной ёмкости было получено в условиях 700°C, 12 часов и составило 44 мА·ч/г. На втором цикле происходит уменьшение удельной разрядной ёмкости больше, чем в два раза. На всех

последующих циклах наблюдаем продолжающееся, но уже замедленное, снижение скорости изменения удельной разрядной ёмкости.

Для установления причины деградации электрода в процессе циклирования был использован один из наиболее простых и доступных методов диагностики, а именно построение гальваностатических зарядных и разрядных кривых в нормированном виде и выявление изменения формы нормированных кривых от цикла к циклу.

Показано, что анализ гальваностатических зарядно-разрядных кривых в нормированных координатах позволяет сделать предварительные выводы о механизме деградации электродов при циклировании. Если деградация обусловлена потерей активного вещества, все нормированные кривые совпадают. В случае, когда деградация связана с образованием изолирующих поверхностных плёнок, нормированные кривые смещаются по оси потенциалов. При структурных изменениях происходит качественное изменение формы гальваностатических кривых

Анализ нормированных кривых показал, что сохранение формы кривых свидетельствует о неизменности механизма внедрения лития в ванадат(V) кобальта(II)-лития, а уменьшение ёмкости связано с возрастанием омического сопротивления в результате образования пассивных плёнок на поверхности шпинели.

Поэтому было принято решение продопировать ванадат кобальта(II)-лития марганцем для повышения электропроводности. Ожидалось управление поведением за счёт легирования фазы марганцем. Однако данная модификация при сохранении режима термообработки привела к ухудшению поведения продукта, проявляемому в снижении его уровня и в некотором изменении формы гальваностатических кривых. Это может быть вызвано меньшим выходом целевого материала.

Для определения изменений, происходящих в результате электродного процесса, был использован такой электрохимический инструмент как циклическая вольтамперометрия. Циклическая вольтамперограмма

показывает при первом сканировании один широкий пик окисления при 4,4 В, который соответствует окислению кобальта  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$  и, соответственно, переходу кобальта из октаэдрической пустоты в тетраэдрическую и один широкий пик восстановления при 3,7 В, соответствующий  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$ . Высоты пика окисления и пика восстановления, а также расстояние между пиками противоположных процессов по шкале потенциалов уменьшаются с увеличением номера цикла, которому также соответствует уменьшение скорости развёртки потенциала. Это говорит нам о том, что для исследуемого электродного процесса однозначно выделить лимитирующую стадию затруднительно: стадия диффузии ионов лития и стадия разряда-ионизации в сопоставимой друг с другом степени влияют на скорость всего процесса.

Как параметр, характеризующий одну из стадий рассматриваемого процесса, коэффициент диффузии деполяризатора для обратимых электродных реакций с образованием растворимых продуктов рассчитывается по уравнению Рэндлса-Шевчика:

$$i_p = 0.4463 v^{1/2} \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} c_0 D^{1/2}$$

где  $i_p$  – плотность тока катодного пика ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ),  $c_0$  – начальная концентрация электроактивных частиц ( $\text{моль}/\text{cm}^3$ ),  $D$  – коэффициент диффузии ( $\text{cm}^2/\text{с}$ ),  $v$  – скорость поляризации ( $\text{В}/\text{с}$ ),  $n$  – число электронов, участвующих в процессе,  $F$  – число Фарадея ( $96485 \text{ Кл}/\text{моль}$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ). Коэффициенты диффузии катодной и анодной реакции, составили  $D_{\text{кат}} = 3.7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{\text{ан}} = 2.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ , которые можно отнести, соответственно, к восстановленной и окисленной формам материала. Коэффициенты диффузии принимают достаточно большие значения для твёрдых сред.

Для определения фазового состава синтезируемых образцов был применен метод рентгеновской дифракции. Данный метод показал, что основной фазой является  $\text{LiCoVO}_4$  (PDF #38-1396), также достоверно были определены следующие примеси:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF #42-1476) и  $\text{LiCoO}_2$  (PDF #44-

0145). С увеличением температуры не происходит изменение качественного фазового состава. Однако с увеличением длительности термообработки происходит изменение интенсивностей рефлексов  $\text{LiCoVO}_4$ , это говорит нам о том, что в зависимости от продолжительности синтеза соотношения между количествами целевой и примесных фаз изменяется в пользу фазы ванадата кобальта(II)-лития.

Сравнение дифрактограмм легированных образцов с чистым ванадатом кобальта(II)-лития показало, что новых фаз, относящихся к соединениям марганца, не появилось. Отсюда можно сделать вывод, что произошло легирование, и марганец занял одну из доступных пустот.

Доля в материале вещества, проявляющего электрохимическую активность, является важным параметром, характеризующим этот материал. Рентгенофазовый анализ порошка позволяет определить наличие кристаллических фаз и оценить их соотношение. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси. Наиболее интенсивными являются рефлексы  $\text{LiCoVO}_4$  у образцов, синтезированных при  $700^\circ\text{C}$ , 10 и 12 часах, которые показали лучшие значения удельной ёмкости.

## Заключение

### Результаты работы

1. Разработан способ получения катодного материала на основе ванадата кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  для литий-ионного аккумулятора. Получение целевого продукта осуществляется твердофазным подходом с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в режимах, отличающихся температурой ( $700\text{--}800^\circ\text{C}$ ) и длительностью (8–12 ч) термообработки.
2. Определены оптимальные температура и длительность термообработки. Наибольшую удельную катодную ёмкость на первом цикле продемонстрировал образец, полученный термообработкой при  $700^\circ\text{C}$  в течение 12 часов —  $44 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ .
3. Определена причина деградации ёмкости катодного материала на основе  $\text{LiCoVO}_4$ , которая связана с повышением омического сопротивления в результате образования пассивных пленок на поверхности шпинели, в соответствии с этим осуществляется дальнейшая разработка катодного материала  $\text{LiCoVO}_4$ , легированного марганцем и другими d-металлами.
4. Определены параметры массопереноса ионов лития в материале на основе  $\text{LiCoVO}_4$  при осуществлении электродного процесса в анодном и катодном направлениях. Коэффициенты диффузии ионов лития в восстановленной и окисленной формах материала составляют, соответственно,  $3.7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $2.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ .

13.06.2017

*Сид*