

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра физической химии

**Получение и электрохимические свойства катодного материала
литий-ионного аккумулятора на основе $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки4 курса 413 группы

направления 04.03.01 — Химия

Института химии

Черниковой Дарьи Николаевны

Научный руководитель:

Доцент кафедры физической химии

к. х. н.

А. В. Ушаков

Заведующий кафедрой физической химии

д. х. н., профессор

И. А. Казаринов

Саратов 2020

Введение

Литий-ионный аккумулятор (ЛИА) — это тип электроаккумулирующего устройства, используемого в большинстве современных приборах в качестве источника или накопителя энергии. Прогрессивное развитие техники повлекло за собой широкое распространение и литий-ионных аккумуляторов, которые уже применяются в привычных для нас мобильных устройствах, в цифровой фото- и видео - технике, в компактных портативных компьютерах и уже внедряющихся в нашу жизнь электромобилях.

ЛИА обладают рядом неоспоримых достоинств: повышенный срок службы при небольших размерах, малом весе и более высокой по сравнению с батареями других типов энергетической плотностью, саморазряд литий-ионных аккумуляторов достаточно невысок (аккумуляторы теряют 10-20% запасённой ёмкости в год). Однако при этом нельзя допускать перегрева этого материала: чем выше ток, тем сильнее нагрев, что делает его пожароопасным. Технология производства ЛИА постоянно совершенствуется, ведётся поиск новых электронных материалов, и совершенствуются уже существующие.

Первое время ЛИА использовались только для питания небольших портативных устройств, поскольку имели высокую пожароопасность и высокую стоимость электродных материалов. Поэтому внедрение таких аккумуляторов в более крупную технику требовало разработки совершенно новых анодных и катодных материалов. Улучшение качества материалов, повышение удельных энергетических и мощностных характеристик при увеличении безопасного использования ЛИА – вот цель, к которой стремилось дальнейшее развитие в области изучения ЛИА. Одним из перспективных материалов в этом плане является силикат кобальта-лития $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ и композиты на его основе.

Среди силикатов $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ имеет преимущество перед аналогами Fe и Mn из-за высокого рабочего напряжения. Но из-за плохой проводимости и

структурной нестабильности при зарядке-разряде силикатов достигается практически меньшая ёмкость и срок службы. Эти факторы также приводят к низким показателям скорости заряда/разряда и высокой необратимой ёмкости, из-за чего силикаты не могут использоваться на практике.

Именно поэтому, целью квалификационной являлся разработка синтеза катодного материала $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$.

В рамках данной работы были поставлены следующие задачи, которые нам необходимо было выполнить для достижения нашей цели:

1. Проанализировать литературные данные о катодном материале $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$.
2. Провести синтез материала, рассмотреть влияние управляемых факторов на свойства материала.
3. Выработать рекомендации для дальнейшей разработки материала.

В выпускную квалификационную работу входят введение, две главы (обзор литературы и экспериментальная часть), заключение, выводы, список литературы. В первой главе были рассмотрены: литий-ионные аккумуляторы, обзор электрохимических характеристик выбранного нами материала, описание его строения и обзор возможных способов получения силиката кобальта(II)-лития. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования, и обсуждение результатов. Заключение представляет собой резюме полученных результатов с предложением по дальнейшей разработке. Список литературы включает 22 источника.

Основное содержание работы

Быстрое развитие промышленности и технологий является одной из причин постоянно растущего мирового спроса на энергию. Более того, последние десятилетия показали, что существует необходимость в прогрессе в области накопления энергии. Поэтому самые популярные литий-ионные аккумуляторы, которые в настоящее время чаще всего используются как источники энергии для бытовой электроники и электромобилей, требуют постоянного улучшения и доработок благодаря использованию новых, более эффективных материалов. Фосфаты и силикаты являются наиболее стабильными материалами для литий-ионных аккумуляторов. Силикаты имеют преимущество перед фосфатами из-за высокой емкости $\sim 330 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ и высокого рабочего напряжения $> 4,3 \text{ В}$, так что для силикатов может быть достигнута высокая плотность энергии ($1400 \text{ Вт} / \text{ч} / \text{кг}$).

Соединение $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ принадлежит к большой семье материалов, известных как тетраэдрические структуры. Эти структуры состоят из тетрагонально упакованных оксидных ионов, между половинами которых располагаются катионы. Катионы можно расположить в тетраэдрической структуре по-разному, из-за чего возможны различные структурные искажения, что в свою очередь приводит к богатому и сложному полиморфизму соединения. Силикат кобальта(II)-лития имеет несколько модификаций тетраэдрических структур, характеризующихся своим особенным строением и условиями получения: как β_I , β_{II} , γ_0 , γ_{II} и γ_S . Конечно же, каждая из структур в той или иной степени может повлиять на электрохимические характеристики катодного материала.

Полианионные катодные материалы обладают повышенной термостойкостью в отличие от используемых слоистых оксидов переходных металлов из-за сильных ковалентно связанных атомов кислорода, которые делают их больше подходящими для крупных литий-ионных аккумуляторов, в силу их лучших защитных свойств. Как новый класс катодных материалов

для литий-ионных аккумуляторов полианионные соединения вызывают в настоящее время большой интерес у учёных.

Для улучшения электрохимических характеристик и уменьшения стоимости катодных материалов полианионного типа были разработаны несколько подходов синтеза материалов: с помощью твердофазной реакции, золь-гель метод, гидротермальная или сольвотермальная обработка при повышенном давлении, полиольный метод (с использованием многоатомных спиртов) при обычном давлении и др.

Нами был выбран высокотемпературный синтез с предварительной обработкой золь-гель и гидротермальным методами. Данные способы получения включали в себя две стадии термической обработки материала: сначала шёл процесс растворения компонентов при относительно невысоких температурах, а потом высокотемпературный отжиг в трубчатой печи с варьированием атмосферы отжига.

Для синтеза ортосиликата кобальта в качестве исходных компонентов в случае использования золь-гель обработки применялись следующие вещества: карбонат лития Li_2CO_3 (хч, «Завод редких металлов»), моногидрат лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (хч, ООО «Цитробел»), оксид кремния(IV) SiO_2 (хч), оксид кремния(IV) SiO_2 в составе силикагеля (хч), тетрагидрат ацетата кобальта(II) $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (хч), этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (хч), а при гидротермальной обработке: моногидрат гидроксида лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч, «МХТ»), оксид кремния(IV) SiO_2 в составе силикагеля (хч), тетрагидрат ацетата кобальта(II) $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (хч).

При золь-гель обработке мы выясняли влияние добавки этиленгликоля на получение материала, а также варьировали атмосферу отжига на втором этапе синтеза, используя атмосферу аргона или воздушную атмосферу при 750°C 12 часов.

Для $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ отмечается значимая роль содержания кислорода в атмосфере при отжиге: применение воздушной атмосферы способствует переводу всего кобальта в соединение LiCoO_2 (вместе с ним и половины лития, другая часть лития рентгеноаморфна), применение аргона высокой чистоты в присутствии пиролизуемой органической составляющей — металлизации кобальта, что показал нам рентгеноструктурный анализ.

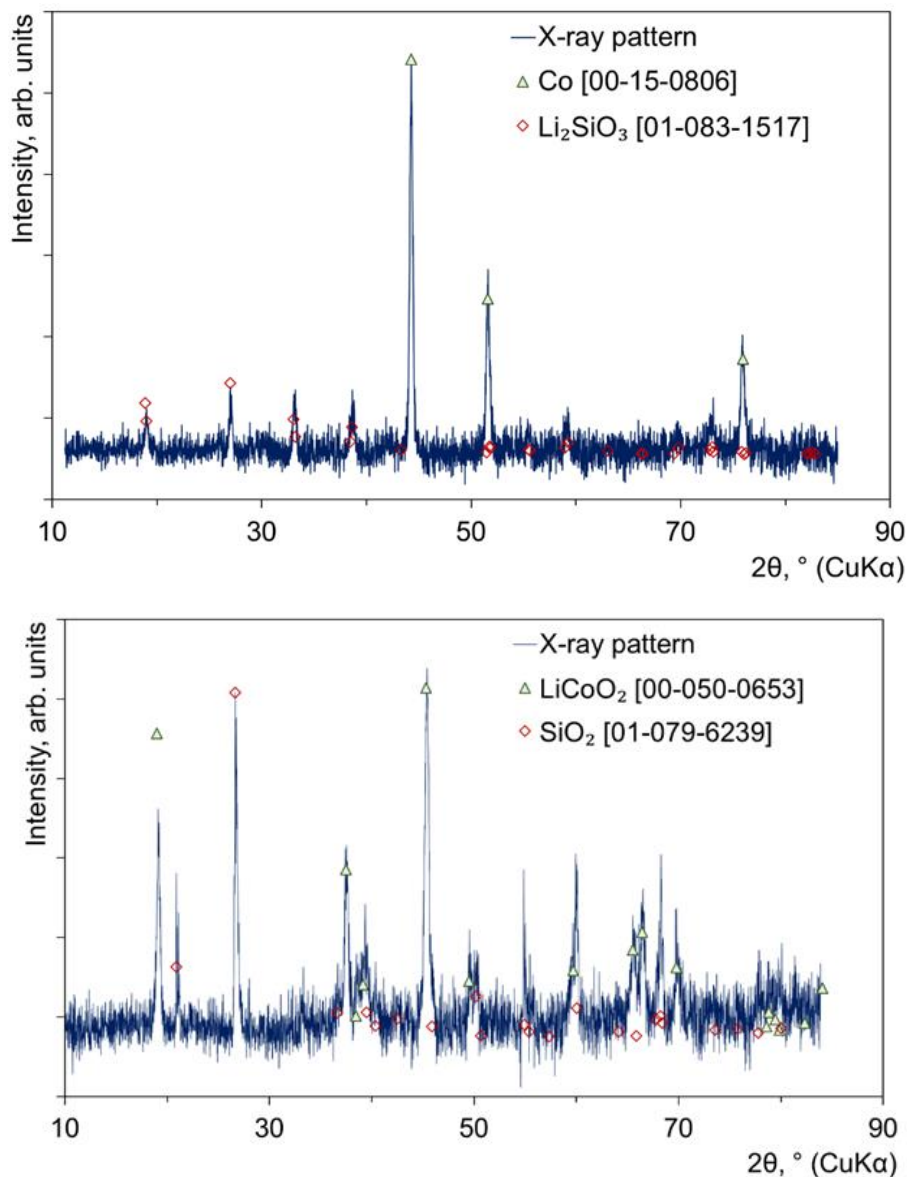


Рисунок 1. Дифрактограммы продуктов отжига смеси литиевого, кобальтового и кремниевого прекурсоров со стехиометрией для получения $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$.

Вверху — отжиг осуществлён в атмосфере аргона высокой чистоты;

внизу — в воздушной атмосфере.

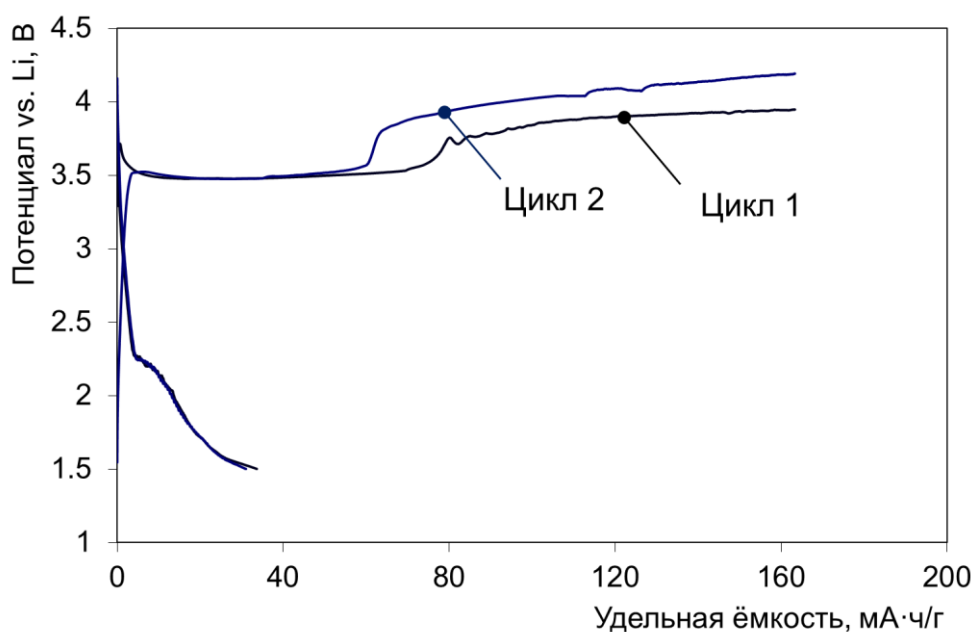


Рисунок 2. Кривые гальваностатического заряда и разряда продуктов отжига смеси литиевого, кобальтового и кремниевого прекурсоров со стехиометрией для получения $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ в атмосфере аргона высокой частоты. Удельный ток 3.3 mA/г (нормированный на удельную ёмкость $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ — 0.02 C).

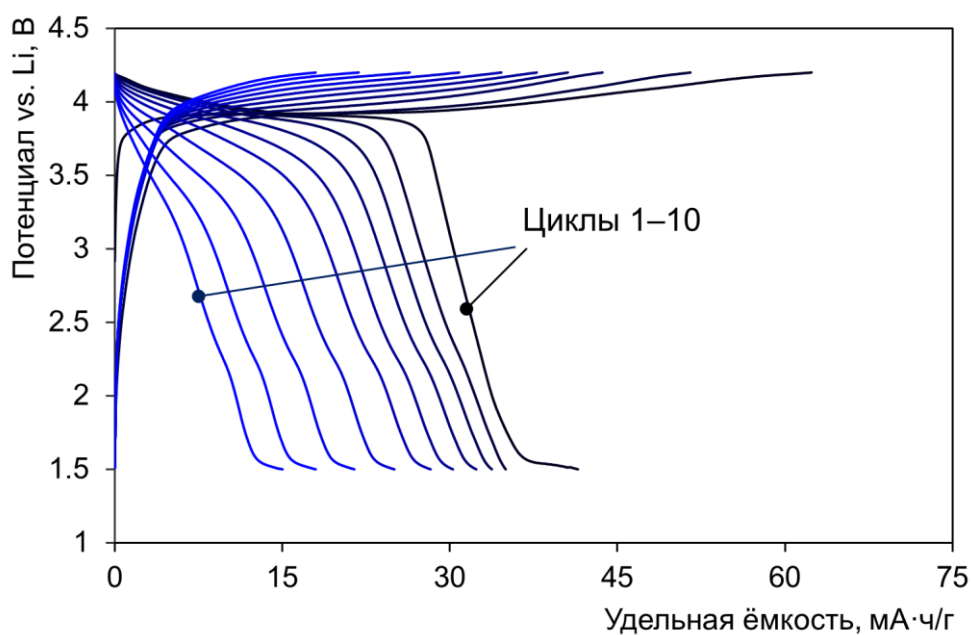


Рисунок 3. Кривые гальваностатического заряда и разряда продуктов отжига смеси литиевого, кобальтового и кремниевого (в составе силикагеля)

прекурсоров со стехиометрией для получения $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ в воздушной атмосфере. Удельный ток 3.3 мА/г (нормированный на удельную ёмкость $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ — 0.02 С).

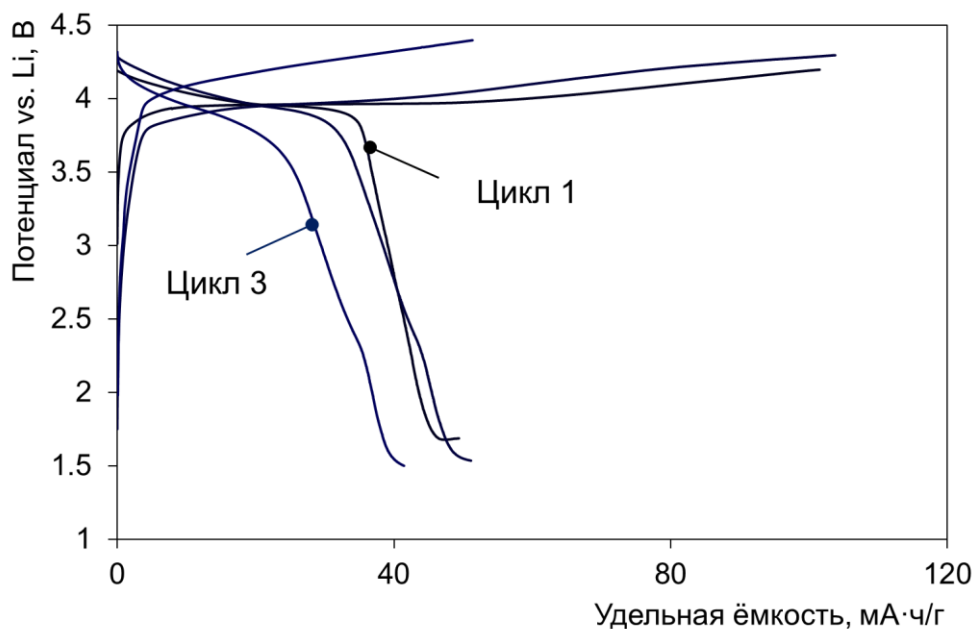


Рисунок 1. Кривые гальваностатического заряда и разряда продуктов отжига смеси литиевого, кобальтового и кремниевого (в составе силикагеля) прекурсоров со стехиометрией для получения $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ в воздушной атмосфере. Удельный ток 3.3 мА/г (нормированный на удельную ёмкость $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ — 0.02 С)

Исходя из данных рисунка 2 видно, что образец показывает высокую удельную ёмкость (более 400 мА·ч/г) при первом заряде в течение 50 ч, но характеризуется низкой отдачей по ёмкости (20%) и по энергии (10%) при разряде. Процесс заряда ступенчатый, для форм кривых заряда и разряда наблюдается существенный гистерезис.

Рисунок 4, отражающий характеристики образца, в который при синтезе был добавлен этиленгликоль, показывает удельную ёмкость в 4 раза меньше, чем на предыдущем образце на рисунке 3, хотя формы кривых

визуально похожи, при первом и втором заряде и характеризуется отдачей по ёмкости (48%) и по энергии (42%) при разряде.

Проведённые исследования показывают, что получение $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ высокотемпературным отжигом гомогенизированной смеси литиевого, кобальтового и кремниевого прекурсоров в присутствии значительного количества органической составляющей встречает трудности как в случае применения окислительной воздушной атмосферы (органическая часть окисляется до летучих веществ и удаляется, кобальт и часть лития связываются в LiCoO_2), так и в случае применения инертной атмосферы (органическая часть подвергается пиролизу до углерода и способствует металлизации кобальта).

Для предотвращения встретившихся нам проблем мы решили термообработке подвергать фазу $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, предварительно полученную при низкой температуре. Такое связывание лития, кобальта и кремния, предшествующее высокотемпературной термообработке, должно затруднять как переход Co(II) в Co(III) , так и его металлизацию. Низкотемпературную фазу $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ можно получать осаждением её из водного раствора при температуре выше нормальной температуры кипения воды в реакторе для гидротермального воздействия. Тем самым также возможно исключение из смеси органической составляющей. На данном этапе был произведен ряд синтезов, которые требуют доработок.

ВЫВОДЫ

- Выявлены преимущества ортосиликата кобальта(II)-лития перед существующими и широко используемыми литий-аккумулирующими материалами: теоретическая удельная ёмкость $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4 \sim 330 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, рабочий потенциал $> 4,3 \text{ В}$, так что для него может быть достигнута высокая плотность энергии (до $1400 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$). Катодные материалы на основе $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ приобретают значение благодаря высокой термической и химической стабильности (в результате сильной ковалентной связи Si-O в структуре силикатов лития), потенциально низкой стоимости исходных материалов.
- Использование золь-гель технологии с введением органических веществ (этиленгликоля или лимонной кислоты) при синтезе затрудняет получение катодного материала $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$: в окислительной воздушной атмосфере органические вещества окисляются, кобальт окисляется с образованием LiCoO_2 , в инертной атмосфере — органические вещества и продукты их пиролиза восстанавливают кобальт до металла.
- У образцов, полученных в воздушной атмосфере, электрохимические показатели гораздо лучше, чем у образцов, подвергающихся отжигу в инертной атмосфере.
- При предварительной обработке веществ гидротермальным способом предполагается предотвращение получения нежелательных продуктов посредством исключения органической составляющей и металлизации кобальта.