

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии


Квантовохимическая оценка и экспериментальное определение  
электрохимических свойств легированного ванадата кобальта(II)-лития  
 $\text{LiCoVO}_4$

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 413 группы  
направления 04.03.01 «Химия»  
Института химии

Бондарева Дмитрия Андреевича


Научный руководитель:  
доцент кафедры физической химии  
к. х. н.



21.06.2021

А. В. Ушаков

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



21.06.2021

И. А. Казаринов

Саратов 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы обладают непревзойденным сочетанием высокой энергии и удельной мощности, что делает их предпочтительной технологией для портативной электроники, электроинструментов и гибридных или полностью электрических транспортных средств. Если электромобили заменят большинство транспортных средств, работающих на бензине, тогда литий-ионные аккумуляторы значительно уменьшат загрязнение окружающей среды.

Высокая энергоэффективность литий-ионных аккумуляторов может также позволить их использовать в различных электросетях, в том числе для распределения энергии, получаемой от: ветра, солнечных, геотермальных и других возобновляемых источников, что способствует их более широкому использованию и созданию энергосберегающей экономики. Поэтому литий-ионные аккумуляторы вызывают большой интерес как со стороны промышленных, так и государственных финансирующих учреждений, и в последние годы было проведено множество исследований в этой области. Однако, смотря в будущее, многие сомневаются в том, что литий-ионные аккумуляторы смогут обеспечить мировые потребности в портативном аккумуляторе энергии в долгосрочной перспективе.

Для некоторых применений литий-ионные батареи в настоящее время являются дорогостоящими, и нехватка лития и некоторых переходных металлов, используемых в настоящее время в литий-ионных батареях, может однажды стать проблемой. В то же время, литий-ионные батареи имеют определенные фундаментальные преимущества перед другими химическими веществами. Li является третьим самым легким элементом и имеет один из самых маленьких ионных (кристаллографических) радиусов среди всех заряженных ионов. Эти факторы позволяют литий-ионным батареям иметь высокую гравиметрическую и объемную емкость и удельную мощность. Хотя многовалентные катионы допускают более высокую зарядную емкость на ион,

дополнительный заряд значительно снижает их подвижность. Учитывая, что ионная диффузия в твердых электродах часто является фактором, ограничивающим скорость работы батареи, это создает огромные препятствия для развития таких альтернативных источников. С точки зрения абсолютных величин, количество Li, доступного в земной коре, достаточно для питания глобального парка автомобилей. Однако рост цен может быть проблематичным для литий-ионных аккумуляторов, поскольку стоимость является основным фактором, сдерживающим его распространение в области использования возобновляемых источников энергии. Тем не менее, Li не является основным фактором стоимости литий-ионных батарей в настоящее время.

Li используется в катоде и электролите и редко в аноде ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), которые составляют лишь небольшую часть общей стоимости. До настоящего времени большой объем исследований в области литий-ионных батарей проводился в области электродных материалов. Электроды с наилучшими характеристиками, более высокой зарядной емкостью и (для катодов) достаточно высоким напряжением могут улучшить энергию и плотность мощности литиевых батарей и сделать их меньше и дешевле. Однако это верно только в том случае, если сам материал не слишком дорогой или редкий.

## Основное содержание работы

### 1 Объект исследования

Ванадат кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  чистой фазы и легированный марганцем.

#### Актуальность работы.

Некоторые параметры ионной проводимости твёрдых материалов, которые определяют электрохимическое поведение, могут оцениваться методами квантовой химии.

Расчётный подход использовать при разработке электродных материалов для выбора направления их оптимизации, синтезировать и производить электрохимические измерения с избранными материалами.

**Цель работы** — оценить влияние замещения кобальта в структуре ванадата(V) кобальта(II)-лития на электрохимические свойства катодного материала литий-ионного аккумулятора.

Для реализации поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- Оценить ионную проводимость чистой фазы  $\text{LiCoVO}_4$  методом полиэдров Вороного-Дирихле;
- Создать структуры с частичным замещением атомов кобальта на атомы марганца:  $\text{LiCo}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}\text{VO}_4$ , произвести релаксацию структур методами квантовой химии для оценки влияния замещения на геометрию структуры и сравнить ионную проводимость легированных структур с чистой фазой вещества;
- Произвести электрохимические измерения.

**Структура работы.** Работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 41 странице, содержит 1 таблицу, 23 рисунков, списка литературы из 12 наименований.

**Основное содержание работы.** В обзоре литературы (глава 1) рассматривали структуру чистой фазы  $\text{LiCoVO}_4$ . Кристаллохимическая формула шпинели ванадата(V) кобальта(II)-лития, может быть записана как  $(V_{0.7}^{5+}Co_{0.3}^{2+})_{8a}(Li_{1.0}^{1+}+V_{0.3}^{5+}+Co_{0.7}^{2+})_{16d}O_4^{2-}$ . Далее были рассмотрены различные способы синтеза, а также полученные электрохимические данные. Первый из способов указанный в работе был синтез золь-гель методом далее был описан сольвотермальный синтез  $\text{LiCoVO}_4$ , синтез  $\text{LiCoVO}_4$  методом на основе раствора. Далее были рассмотрены способы синтеза  $\text{LiCoVO}_4$ , легированного разными металлами, а также его электрохимические свойства. Первым легировали железом, до образования  $\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{VO}_4$ , синтез  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$  с покрытием  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , синтез  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{VO}_4$ , а именно  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$  и  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{VO}_4$ , далее рассматривались влияние примесей на электронные свойства  $\text{LiCo}_{0.94}\text{M}_{0.06}\text{VO}_4$ , где  $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cr}, \text{Fe}$ . Последним в списке синтеза  $\text{LiCoVO}_4$ , легированного разными металлами было вещество  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ , где  $x$  составлял 0,1, 0,08, 0,06, 0,04, 0,02. Также в обзоре литературы был рассмотрен квантовохимический способ оценки ионной проводимости методом полиэдров Вороного-Дирихле.

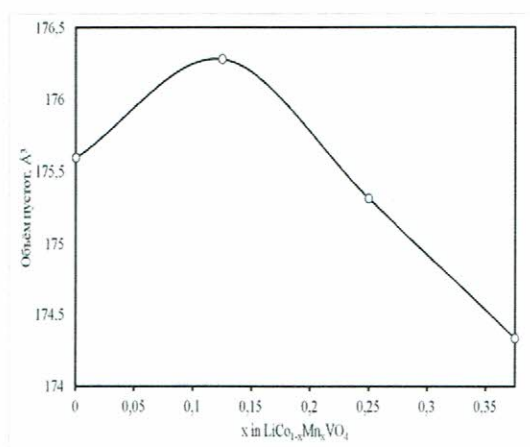
В главе 2 были поставлены и решены задачи:

- 1) Выбрать наиболее вероятную конфигурацию структуры  $\text{LiCoVO}_4$  из  $\approx 50000$  структур для оценки электрохимических свойств;
- 2) Оценить ионную проводимость чистой фазы  $\text{LiCoVO}_4$  методом полиэдров Вороного-Дирихле;
- 3) Создать структуры с частичным замещением атомов кобальта на атомы марганца:  $\text{LiCo}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}\text{VO}_4$ ;
- 4) Произвести релаксацию структур методами квантовой химии для оценки влияния замещения на геометрию структуры (объём ячейки, позиции атомов, объёмы пустот и каналов);

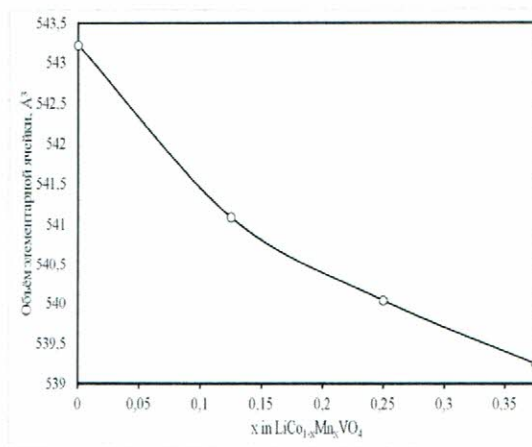
- 5) Оценить ионную проводимость легированных структур и сравнить, полученные характеристики с характеристиками чистой фазы  $\text{LiCoVO}_4$ ;
- 6) Выбрать структуру с лучшими ионопроводящими параметрами, произвести её синтез и выполнить электрохимические измерения.

Далее производили выбор модификации  $\text{LiCoVO}_4$ , и на первом этапе анализа путей перехода иона лития рассматривали 3 структуры, и в результате выбрали одну структуру, которую использовали в дальнейших расчётах. На втором этапе квантовохимического анализа рассматривали легированные структуры, а именно:  $\text{LiCo}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}\text{VO}_4$ . На рисунке 1 представлены полученные графики анализа.

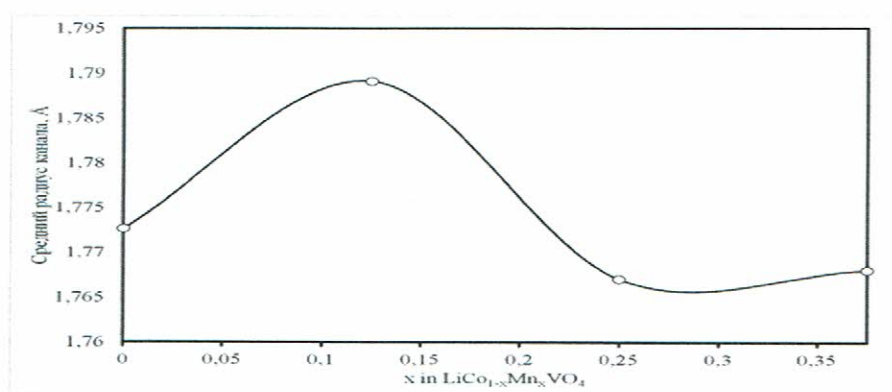
а)

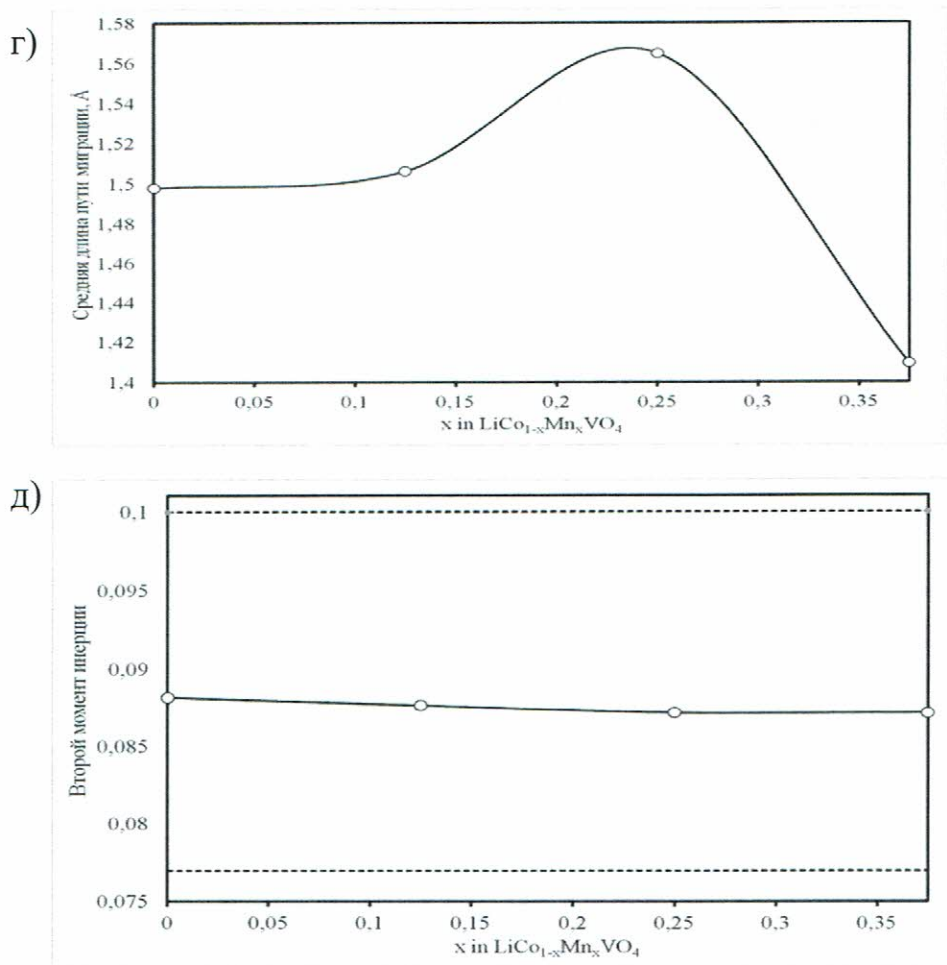


б)



в)



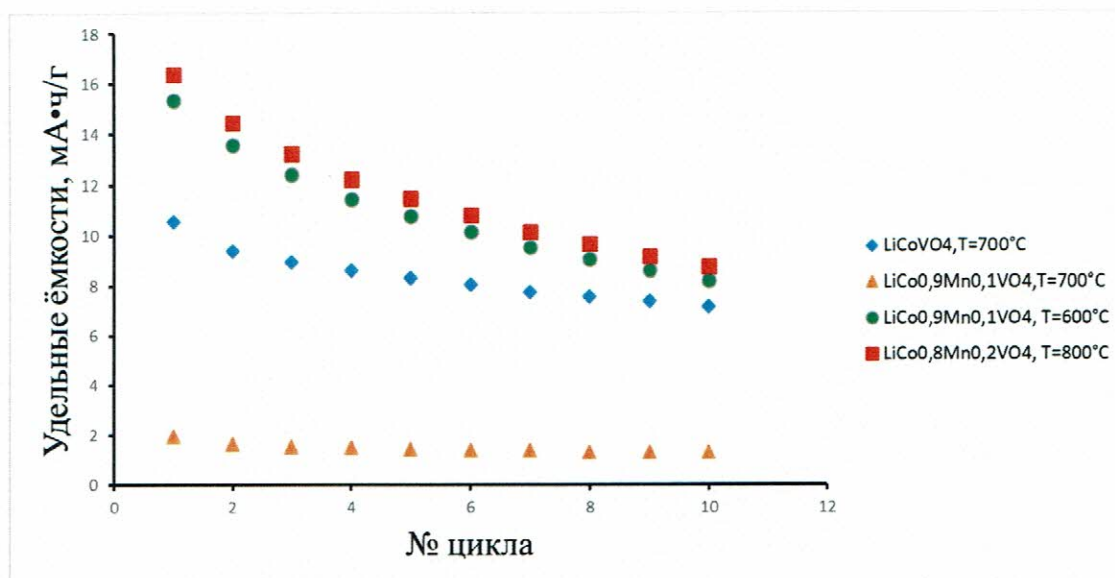


**Рис. 1** - Графики зависимости: а) объёма пустот, б) объёма элементарной ячейки, в) среднего радиуса канала, г) средней длины миграции иона, д) второго момента инерции — от степени замещения

По графикам можно сделать вывод, что добавление марганца влияет на квантовохимические параметры. Объём пустот лучше чистой фазы в веществе  $\text{LiCo}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{VO}_4$ , средний радиус канала улучшается в веществах  $\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{VO}_4$  и  $\text{LiCo}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}\text{VO}_4$ , длина канала лучше в веществе  $\text{LiCo}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}\text{VO}_4$ , замещение атомов Co на атом Mn почти не влияет на сферичность пустот. Можно сделать вывод, что вещество  $\text{LiCo}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}\text{VO}_4$  должно проявить лучшие электрохимические характеристики.

В третьей главе рассматривали методику твердофазного синтеза  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{VO}_4$  (с предварительной механической активацией), а также изготовление рабочего электрода и электрохимические измерения.

### Обсуждение результатов эксперимента



**Рис. 2** - Зависимость удельной ёмкости материалов, с разной степенью замещения и полученных при разных температурах в течение 12 ч, от номера цикла

Для нелегированного образца ранее был определён оптимум, соответствующий температуре  $700^\circ\text{C}$  и длительности 12 ч. С замещением кобальта марганцем на 10% оптимум смещается в низкотемпературную область, на 20% — в высокотемпературную.

Очевидно, для достоверного сравнения эксперимента и квантовохимической оценки свойств, необходимо сравнивать материалы, полученные каждый при своём оптимальном режиме отжига. На настоящий момент осуществляется поиск оптимума для материалов с разным уровнем замещения. Тем не менее, по имеющимся данным можно отметить: поскольку есть легированные марганцем материалы с электрохимическим поведением, превосходящим нелегированный материал, квантовохимическая оценка находится в согласии с экспериментом.



## ВЫВОДЫ

1. Сравнили квантовохимические параметры чистой фазы и  $\text{LiCo}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{VO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0.625}\text{Mn}_{0.375}\text{VO}_4$ , а также провели сравнение электрохимических характеристик данного материала для литий-ионного аккумулятора.
2. По параметрам: объём пустот и длина пути — легированная фаза лучше нелегированной, что соответствует ожиданию в улучшении электрохимических свойств при легировании  $\text{LiCoVO}_4$  марганцем.
3. Экспериментальных данных ещё недостаточно для достоверного их соотнесения с результатами расчёта. Наблюдается значительное влияние состава исходной смеси на оптимум условий при синтезе материала. Вместе с этим, заметно улучшение электрохимических свойств материалов на основе  $\text{LiCoVO}_4$ , легированных марганцем, в сравнении с нелегированным материалом.

  
21.06.2021