

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

Кафедра физической химии


**Легирование ортосиликата лития-марганца(II)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ :  
квантовохимическая оценка и экспериментальное определение  
электрохимических свойств**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

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

Родионова Дениса Владимировича


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

Химический источник тока (ХИТ) – источник тока, основанный на преобразовании химических реакций, происходящих внутри источника, в электрическую энергию.

Данный тип гальванического элемента наиболее распространён в современной жизни, в большинстве своём из-за повсеместного использования в электронике.

С одной стороны, ХИТ должен иметь высокое значение электродвижущей силы (ЭДС) и рабочего напряжения. Поэтому окислитель подбирают с более положительным значением электродного потенциала, а восстановитель – с более отрицательным. С другой стороны, ЭДС гальванического элемента не должна превышать напряжение разложения электролита.

Одними из самых перспективных в наше время ХИТ являются Li-ионные аккумуляторы. Li-ионные аккумуляторы обладают преимуществами перед другими батареями:

- высокий уровень энергоемкости;
- нет нужды дополнительно обслуживать АКБ;
- корректно выполняет свои функции в большом диапазоне температур;
- уровень саморазряда очень низок.

Существуют такие типы литиевых аккумуляторов, как: литий-марганцевые, литий-кобальтовые и литий-железо-фосфатные. В наше время большая часть исследований сосредоточена на поиске новых катодных материалов, поскольку именно емкость катода обычно ограничивает емкость всей батареи, и до 40% стоимости батареи приходится на стоимость сырья для получения катодного материала.

Поиск новых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с целью повышения их энергетических характеристик на сегодняшний день является достаточно важной задачей. Среди таких материалов особый интерес

вызывает силикат марганца(II)-лития  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  из-за своего структурного разнообразия, низкой стоимости и экологически чистых компонентов, а также высокой теоретической удельной емкости  $333 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ .

В данной работе рассматривается электродный материал на основе силиката марганца(II)-лития  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  для одной из серий химических источников тока — литий-ионных аккумуляторов.

## Основное содержание работы

### Объект исследования

Ортосиликат литий-марганца(II)  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  чистой фазы и легированный кобальтом.

### Актуальность работы

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

Расчётный подход можно использовать при разработке электродных материалов для улучшения ионопроводящих и электрохимических параметров свойств литий-ионных аккумуляторов.

**Цель работы:** оценить влияние замещения марганца в структуре силиката литий-марганца(II) на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора.

Поставленные перед выполнением работы задачи:

1. оценить ионную проводимость чистой фазы  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  методом полиэдров Вороного-Дирихле;
2. создать структуры с частичным замещением атомов марганца на атомы кобальта:  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{SiO}_4$ ;
3. произвести релаксацию структур методами квантовой химии для оценки влияния замещения на геометрию структуры (объём ячейки, позиции атомов, объёмы пустот и каналов);
4. оценить ионную проводимость легированных структур и сравнить полученные характеристики с характеристиками чистой фазы  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ;
5. сравнить теорию с экспериментом.

## Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, двух глав, включая литературный обзор, заключения и выводов, а также списка цитируемой литературы (22 наименования). Работу изложили на 45 страницах, иллюстрировали 19 рисунками и 3 таблицами.

## Основное содержание работы

В обзоре литературы (глава 1) рассматривали структуру чистой фазы  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . Далее рассматривали различные способы синтеза, а также полученные электрохимические данные.

В главе 2 были поставлены задачи:

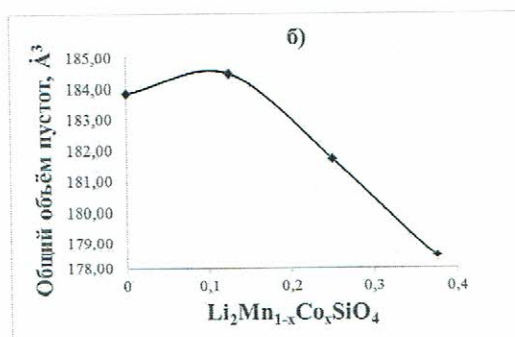
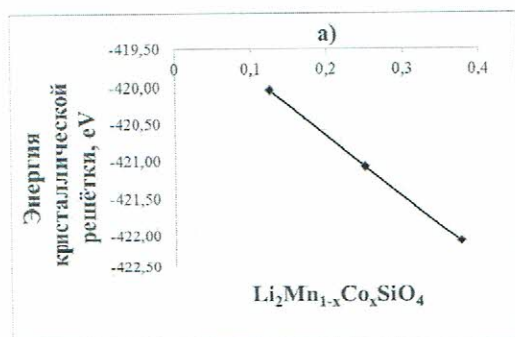
- 1) выбрать наиболее вероятную конфигурацию структуры  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  для оценки электрохимических свойств;
- 2) оценить ионную проводимость чистой фазы  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  методом полиэдров Вороного-Дирихле;
- 3) создать структуры с частичным замещением атомов марганца на атомы кобальта:  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{SiO}_4$ ;
- 4) произвести релаксацию структур методами квантовой химии;
- 5) оценить параметры ионной проводимости легированных структур и сравнить полученные характеристики с характеристиками чистой фазы  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ;
- 6) выбрать структуру с лучшими ионопроводящими свойствами, синтезировать смеси с замещением марганца на кобальт и выяснить, находится ли эксперимент в согласии с квантовохимическими расчётами.

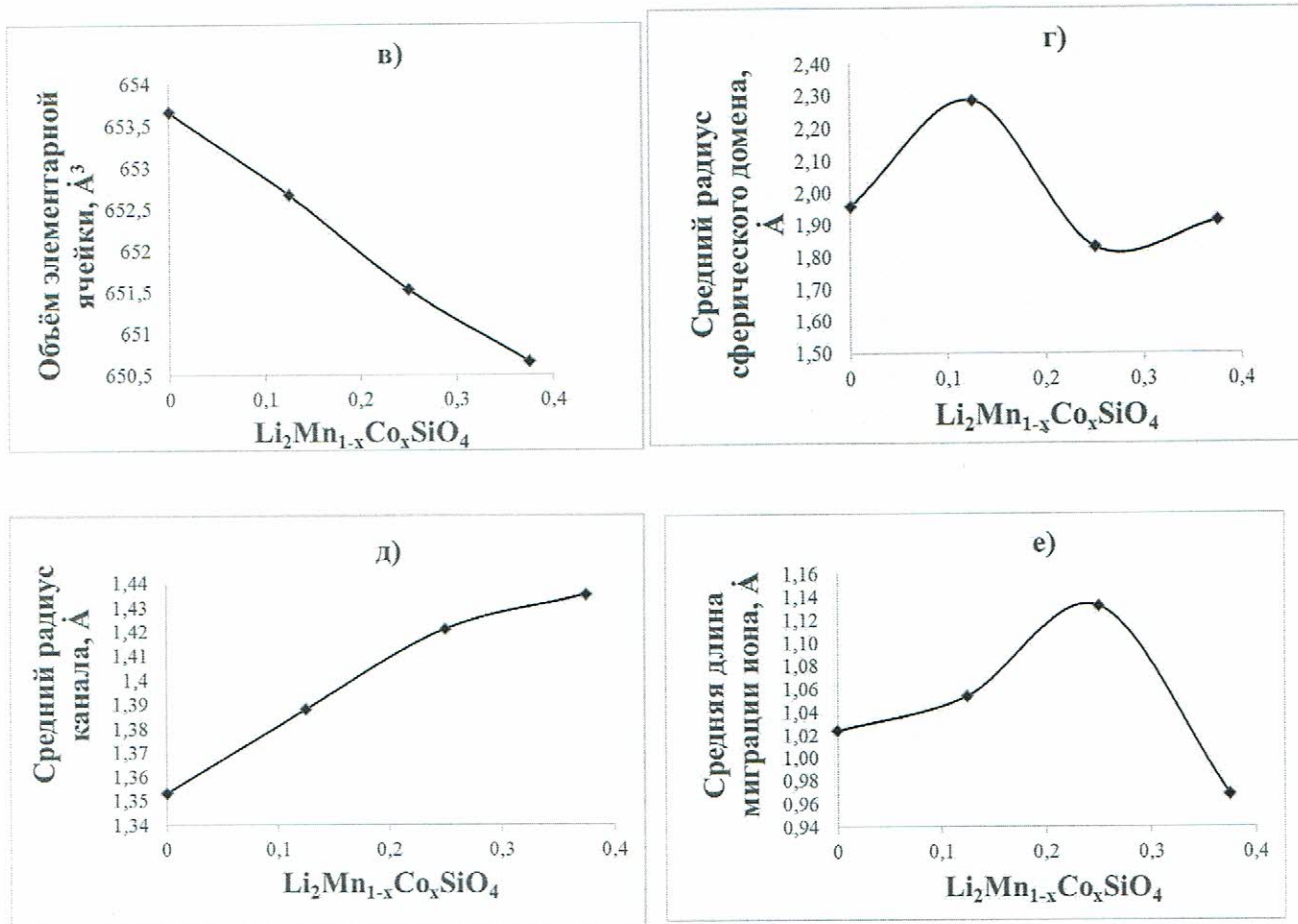
Далее производили выбор модификации  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , и на первом этапе анализа путей перехода иона лития были подробнее рассмотрены 256 структур (таб.1), и в результате была выбрана одна, которую использовали в дальнейших расчётах. На втором этапе квантовохимического анализа рассматривали легированные структуры, а именно:  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{SiO}_4$ ,

$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{SiO}_4$ . На рисунке 1 представлены полученные графики анализа.

Таблица 1 — Выборка из 256 структур, сгенерированных вручную методом комбинаторики

№	Идентификатор структуры	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	E, eV
1	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№1	12,6833	10,5465	4,8670	653,8954	-421,0503
2	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№2	12,6965	10,6484	4,8355	653,6573	-421,0912
3	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№3	12,6369	10,6574	4,8450	653,6513	-421,0824
4	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№4	12,6435	10,6578	4,8007	653,6066	-421,0519
5	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№5	12,6965	10,6480	4,8350	653,6580	-424,0604
6	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№6	12,7965	10,6657	4,7382	652,5407	-423,0425
7	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№7	12,6935	10,6494	4,8450	651,4409	-422,0610
8	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№8	12,6833	10,6474	4,7698	651,8610	-422,0556
9	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№9	12,6935	10,9562	4,8359	650,4961	-423,0756
10	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№10	12,6958	10,8932	4,7365	653,6573	-421,0458
11	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№11	12,6978	10,6560	4,8550	653,6088	-424,0553
12	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№12	12,8000	10,6248	4,7340	651,6800	-422,0428
13	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№13	12,5369	10,4563	4,8450	652,7726	-423,0935
14	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№14	12,6969	10,7453	4,7340	653,6573	-421,8448
15	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№15	12,8809	10,6636	4,7344	653,8393	-424,0861
16	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№16	12,6369	10,6806	4,8050	651,6573	-422,0779
17	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№17	12,8369	10,5881	4,8450	653,5261	-421,0814
18	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№18	12,6969	10,6582	4,5640	652,5027	-423,0808
19	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№19	12,7000	10,6682	4,8450	653,6573	-421,0662
20	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№20	12,6009	10,6731	4,6340	653,6600	-424,0557
21	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№21	12,6982	10,6888	4,7850	650,7444	-422,0441
22	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№22	12,6970	10,6589	4,7340	652,6573	-423,0748
...	...	...	...	...	...	...
253	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№253	12,6967	10,7481	4,8458	650,6695	-423,0441
254	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№254	12,8940	10,6480	4,7300	652,6397	-423,5456
256	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ _№256	12,8965	10,7345	4,7330	650,6573	-423,7781





**Рисунок 1** — Графики зависимости: а) энергии кристаллической решётки, б) общего объёма пустот, в) объёма элементарной ячейки, г) среднего радиуса сферического домена, д) среднего радиуса канала, е) средней длины миграции иона — от степени замещения

По графикам можно сделать вывод, что добавление кобальта влияет на квантовохимические параметры смеси. Объём пустот лучше чистой фазы в веществе  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{SiO}_4$ , средний радиус канала улучшается в веществах  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{SiO}_4$ , длина канала лучше в веществе  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{SiO}_4$ . Можно сделать вывод, что вещество  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{SiO}_4$  должно проявить лучшие электрохимические характеристики.

Далее рассматривали методику твердофазного синтеза  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{SiO}_4$  с предварительной механической активацией, а также изготовление рабочего электрода и электрохимические измерения.

**Таблица 2** — Электрохимические параметры модификаций  $Li_2Mn_{1-x}Co_xSiO_4/C$ : смесь №2.3 – исходный исследуемый образец; смесь №3,1 и №3,4 ортосиликаты с 10% замещением, отожжённые при температурах 700°C и 600°C соответственно.

Смесь №	Удельные ёмкости, мА•ч/г		Плотности тока, ед. С	
	Анодная	Катодная	Заряда	Разряда
3.4	241	96	0,010	-0,010
3.1	525	204	0,021	-0,021
2.3	367	85,4	0,010	-0,010
	Конечное напряжение, В		Кулоновская эффективность, %	
	Заряда	Разряда		
3.4	4,50	1,50	40	
3.1	4,50	1,50	39	
2.3	4,26	1,50	23	

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 кобальтом материалы с электрохимическим поведением, превосходящим нелегированный материал, квантовохимическая оценка находится в согласии с экспериментом.

### **Заключение**

Используя метод Вороного-Дирихле можно облегчить и ускорить подбор оптимальных полиморфных модификаций кристаллических структур, а также оптимально подбирать допируемый элемент для улучшения электрохимических и ионопроводящих свойств, за счёт изучения таких параметров, как: длина каналов, объём пустот, радиус пустот, радиус каналов; в том числе используемый в этой работе метод может помочь сделать вывод о необходимости и оптимальности синтеза и изучения выбранного вещества.



## Выводы

1. Выбрана наиболее вероятная структура для  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  и оценена ионная проводимость чистой фазы для выбранной структуры методом полиэдров Вороного-Дирихле.

2. Созданы модели структур с частичным замещением  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{SiO}_4$ , проведена релаксация структур с помощью метода сопряженных градиентов и рассчитана энергия для каждой структуры, а также выбраны квантовохимические параметры, подходящие для сравнения чистой и легированной фазой вещества: объём пустот, объём элементарной ячейки, средний радиус сферы, средний радиус канала, средняя длина миграции иона, а также энергия кристаллической решётки.

По результатам квантовохимического исследования лучшей является структура  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{SiO}_4$ .

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  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , легированных кобальтом, в сравнении с нелегированным материалом.

*Родз*  
21.06.2021