

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

*На правах рукописи*

**Рыбаков Кирилл Сергеевич**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ПОЛИАНИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
МЕТАЛЛ-АККУМУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМ**

Специальность 1.4.4 — Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, доцент

Ушаков Арсений Владимирович

Саратов – 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....   | 5  |
| Актуальность темы исследования.....  | 5  |
| Степень разработанности темы исследования .....  | 8  |
| Цель и задачи.....   | 10 |
| Научная новизна.....   | 11 |
| Практическая значимость работы .....   | 12 |
| Положения, выносимые на защиту .....   | 12 |
| Степень достоверности и апробация результатов.....   | 13 |
| Структура и объём диссертации.....   | 15 |
| Финансирование исследований.....   | 15 |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....   | 16 |
| 1.1 Введение.....  | 16 |
| 1.2 Методы компьютерного моделирования функционального поведения<br>электродных материалов для МИА.....                | 16 |
| 1.2.1 Кристаллохимические методы анализа .....   | 17 |
| 1.2.2 Методы квантовой химии.....  | 24 |
| 1.2.3 Машинное обучение.....   | 31 |
| 1.3 Последние достижения в области разработки электродного материала<br>на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития ..... | 40 |
| 1.3.1 Структура ванадата(V) кобальта(II)-лития.....  | 40 |
| 1.3.2 Основные методы получения $\text{LiCoVO}_4$ .....  | 42 |
| 1.3.3 Электрохимическое поведение $\text{LiCoVO}_4$ .....  | 46 |
| 1.4 Заключение .....   | 53 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....   | 54 |

|  |  |    |
|--|--|----|
| 2.1                                    | Введение.....  | 54 |
| 2.2                                    | Исходные вещества .....  | 54 |
| 2.3                                    | Синтез $\text{LiCoVO}_4$ .....   | 54 |
| 2.4                                    | Исследование материалов физико-химическими методами .....                                      | 55 |
| 2.4.1                                  | Рентгенофазовый анализ .....   | 55 |
| 2.4.2                                  | Рентгенофлуоресцентный анализ .....  | 56 |
| 2.4.3                                  | Сканирующая электронная микроскопия.....   | 56 |
| 2.4.4                                  | Лазерная дифрактометрия.....   | 56 |
| 2.4.5                                  | Трехмерная лазерная сканирующая микроскопия.....   | 57 |
| 2.4.6                                  | Электрохимическая ячейка и изготовление рабочего электрода на основе $\text{LiCoVO}_4$ .....   | 57 |
| 2.4.7                                  | Гальваностатическое циклирование .....   | 60 |
| 2.4.8                                  | Циклическая вольтамперометрия .....  | 60 |
| 2.4.9                                  | Гальваностатические и потенциостатические импульсы.....  | 62 |
| 2.4.10                                 | Рентгенодифракционный анализ <i>operando</i> .....   | 64 |
| 2.5                                    | Вычислительные методы.....   | 68 |
| 2.5.1                                  | Теория функционала плотности (ТФП) .....   | 68 |
| 2.5.2                                  | Метод сумм валентных усилий связи.....   | 71 |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ..... |  | 72 |
| 3.1.                                   | Экспериментальные исследования .....   | 72 |
| 3.1.1.                                 | Синтез и физико-химические свойства $\text{LiCoVO}_4$ .....                                    | 72 |
| 3.1.2.                                 | Электрохимические свойства $\text{LiCoVO}_4$ .....   | 77 |
| 3.1.3.                                 | Фазовые трансформации электродного материала $\text{LiCoVO}_4$ в процессе заряда-разряда ..... | 87 |
| 3.1.4.                                 | Заключение.....  | 91 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.2. Теоретическое моделирование.....  | 93  |
| 3.2.1. Выбор атомистической схемы заполнения структуры $\text{LiCoVO}_4$ .....                           | 93  |
| 3.2.2. Электродный потенциал и изменение объёма в процессе заряда/разряда<br>электродного материала..... | 94  |
| 3.2.3. Критерии высокой ионной проводимости .....  | 99  |
| 3.2.4. Моделирование ионной проводимости методом сумм ВУС .....  | 103 |
| 3.2.5. Моделирование ионной проводимости методом ТФП.....  | 105 |
| 3.2.6. Методы МО для прогнозирования функционального поведения<br>электродных материалов.....            | 112 |
| 3.2.7. Применение методов моделирования к исследованию других<br>полианионных материалов .....           | 117 |
| 3.2.8. Заключение.....   | 124 |
| ВЫВОДЫ.....  | 126 |
| ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....  | 128 |
| БЛАГОДАРНОСТЬ.....   | 129 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....   | 130 |

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Задачи по развитию концепции устойчивой энергетики прописаны в первых строках национальных стратегий большинства прогрессивных стран. В энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года [1] указано о необходимости ускоренного перехода к эффективной, гибкой и устойчивой энергетике, включая одобренной Организацией Объединенных Наций [2]. Данная концепция предполагает активное внедрение и использование «зеленой» энергетики.

Задачи по поиску новых, безопасных и эффективных технологий накопления и преобразования солнечной энергии, энергии ветра и геотермального тепла в электричество привлекают внимание все большего количества исследовательских групп [3]. Основным недостатком альтернативных способов получения электрической энергии является отсутствие возможности генерировать её на постоянном уровне и непрерывно, поэтому в период активной выработки энергии перед ее подачей потребителю мощность необходимо стабилизировать под текущее потребление, а избыток электрической энергии запасать в специальных стационарных хранилищах, которые смогут обеспечить потребителя в период спада выработки или вовсе простоя. В связи с этим системы хранения электрической энергии играют важную роль в спросе на бесперебойную и экологически чистую энергию.

Фундаментом для таких систем могут послужить мощные и энергоёмкие перезаряжаемые химические источники тока на основе литий-ионных систем, которые способны удовлетворить быстро растущие запросы в совершенно разных отраслях, от накопления большого количества электрической энергии, получаемой возобновляемыми источниками [4], расположенными в совершенно разных климатических и ландшафтных условиях, и хранения энергии для гибридных или полностью электрических автомобилей с большим запасом хода [5] до обеспечения энергией высокотехнологичных портативных устройств, требующих источники

питания как можно меньшего размера без ущерба для автономности работы устройства [6], [7].

Повышенное внимание к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА), прежде всего связано с тем, что они являются одними из самых энергоёмких и энергоэффективных по сравнению с другими типами коммерчески реализованных систем [8]. Нобелевская премия по химии 2019 года была присуждена совместно Джону Гуденафу, Стэнли Уиттингему и Акире Йошино за их значительный вклад в развитие литий-ионных аккумуляторов [9]. В качестве альтернативы ЛИА интенсивно разрабатываются натрий-ионные (НИА), калий-ионные (КИА) и другие металл-ионные аккумуляторы (МИА) [10], в том числе для сдерживания роста потребления лития и кобальта [11]. Следует подчеркнуть, что НИА и КИА имеют схожие химические свойства, а также подобные принципы работы с ЛИА [12], поэтому подходы разработанные при проектировании и дизайне компонентов ЛИА могут быть спроецированы на другие МИА, тем самым упростив разработку подобных систем.

Основными функциональными составляющими перезаряжаемых химических источников тока являются материалы катода и анода, электролит, сепаратор. В литий-ионных аккумуляторах, в основном, материал катода определяет ёмкостные и энергетические характеристики всего устройства [13], а также составляет значительную часть его стоимости, массы и объема [14]. На сегодняшний день энергоёмкость ЛИА на уровне полной ячейки достигла  $260 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  [15], что приближается к теоретическому пределу, связанному с термодинамическими и кинетическими ограничениями, присущими реакции интеркаляции [16]. Поэтому сегодня добиться существенных достижений в повышении энергоёмкости весьма трудно и разработки по улучшению характеристик ЛИА переходят в другую плоскость, связанную с повышением безопасности, повышением срока службы, снижением стоимости батарей и разработкой новых МИА. Однако это не отменяет того, что новые решения по-прежнему необходимы.

Разработка новых и совершенствование существующих электродных материалов является весьма важной и актуальной задачей, решение которой невозможно без использования комбинации различных теоретических методов для предсказания свойств материалов и экспериментальных для их подтверждения. Для моделирования функционального поведения электродных материалов используются методы, которые можно разделить на три основные группы. Первая группа представляет собой кристаллохимические методы [17], [18], вторая – методы, основанные на принципах квантовой химии [19], [20], [21], [22], а третья группа – методы машинного обучения [23], [24], [25], [26], [27].

При дизайне материалов важно знать, насколько результаты теоретического моделирования сопоставимы с результатами эксперимента, чтобы понимать на качественном и количественном уровне границы применимости и объективности информации, полученной при помощи того или иного метода. В мировой научной литературе теоретико-экспериментальные работы встречаются крайне редко и в основном представляют собой отдельно либо скрининг большого количества потенциальных электродных материалов без экспериментального подтверждения их электрохимической активности, либо «предсказание» электрохимической активности уже успешно используемых материалов, либо эксперимент, к которому в большинстве случаев пришли методом проб и ошибок.

Тема настоящей диссертационной работы заключается в моделировании функционального поведения электродных материалов для МИА с последующей совместной интерпретацией экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования.

В качестве основного объекта исследования предлагается электродный материал на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$ .  $\text{LiCoVO}_4$  является привлекательным катодным материалом, поскольку теоретическое значение удельной ёмкости для него составляет вполне приемлемые  $148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , а рабочий потенциал заряда/разряда составляет 4.2 В относительно металлического лития. Использование данного материала при полностью реализованных теоретических возможностях в качестве катода литий-ионного аккумулятора позволит обеспечить

плотность энергии, эквивалентную  $622 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Это значение соизмеримо или больше, чем у коммерчески доступных на сегодняшний день катодных материалов, таких как:  $\text{LiCoO}_2$  ( $518 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $400 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ),  $\text{LiFePO}_4$  ( $495 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ),  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $576 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) и  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( $610 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) [28], [29]. Ванадат(V) кобальта(II)-лития может стать достойной альтернативой, взамен используемых на сегодняшний день электродных материалов, а также позволит обеспечить разнообразие в выборе материалов для конкретных приложений и условий, даже если на данный момент области применения не являются очевидными.

### **Степень разработанности темы исследования**

Тематика, которая разрабатывается в рамках данного диссертационного исследования, состоит из двух основных частей: это теоретическое моделирование функциональных свойств электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития и экспериментальная работа, направленная на получение и установление электрохимической активности данного материала.

Подходы к моделированию, представленные в рамках первой части диссертационной работы, широко представлены в мировой научной литературе в виде многочисленных статей и обзоров, посвященных им. В России разработаны и реализованы группой исследователей международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) геометрико-топологические методы для анализа путей миграции в металл-ионных проводниках [17]. Исследователями из Австралийского центра рассеяния нейтронов (ACNS) был предложен метод исследования ионной проводимости, основанный на анализе валентных усилий связи [18]. В рамках приближений квантовой химии материалы могут быть изучены более детально, но если говорить об изучении ионной проводимости, в основном используется метод упругой эластичной ленты (Nudge elastic band – NEB) [30] и его различные модификации [31], предложенные сотрудниками Техасского университета в Остине. Машинное обучение (МО) появилось достаточно давно, однако в материаловедении это считается новой



технологией. Основным ограничивающим фактором применения МО в материаловедении до некоторого времени было представление кристаллических структур в виде числовых «отпечатков пальцев», которые часто называются «дескрипторами». Однако после появления различных дескрипторов, например, таких как гладкое перекрытие атомных позиций (Smooth Overlap of Atomic Positions – SOAP) [32] или дескриптор, представляющий структуру в виде кристаллического графа (Crystal Graph – CG) [33], [34], а также после появления баз данных материалов, таких как, Materials Project (MP) [35], Open Quantum Materials Database (OQMD) [36] и Automatic FLOW (AFLOW) [37], МО стало активно использоваться в материаловедении. В то же время интерес к данной теме с каждым годом не угасает, а только усиливается, так как постоянно появляются более точные и быстрые подходы, а также новые объекты исследования.

Объектом исследования в данной диссертационной работе является электродный материал на основе  $\text{LiCoVO}_4$ . В настоящее время в мировой научной литературе не показана принципиальная возможность его использования в составе ЛИА с приемлемым уровнем электрохимической активности, а также не установлены причины, ограничивающие эту активность. Имеется ряд публикаций, в которых представлен синтез данного материала [38], [39], [40], электрохимические исследования [41], [42] и попытки модифицирования путем замещения кобальта [43], [44], [45] или создания функциональных покрытий [46], [47]. Во всех работах не удалось добиться приемлемых электрохимических характеристик, а также установить причины, ограничивающие их. В последние годы  $\text{LiCoVO}_4$  пытаются активно использовать в качестве катализатора в реакции восстановления кислорода [48], [49], [50].

В то же время, комплексное исследование электродных материалов с применением как теоретических, так и экспериментальных методов и их совместный анализ в рамках одной работы встречается в мировой научной литературе крайне редко, а конкретно, с ванадатом(V) кобальта(II)-лития отсутствуют полностью, что повышает степень актуальности и новизны диссертационного исследования.

## Цель и задачи

Целью диссертационного исследования является разработка модели функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов и её экспериментальное обоснование.

Основными задачами при выполнении работы были следующие:

1. Провести литературный обзор, посвященный современным методам моделирования функциональных свойств электродных материалов для метал-ионных систем, включая методы кристаллохимии, квантовой химии и методы машинного обучения.
2. Анализ научной литературы в области последних достижений при разработке электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития, натрия и калия.
3. Синтез электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития твердофазным методом с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в среде органического растворителя. Подбор оптимальных условий синтеза для получения фазово чистого и однородного продукта. Комплексная оценка качества полученного продукта.
4. Изготовление электродов и сборка электрохимических ячеек на основе полученных материалов для экспериментального определения их электрохимических характеристик, таких как: напряжение и удельная ёмкость заряда/разряда, циклируемость, кулоновская и энергетическая эффективность, коэффициенты диффузии ионов лития при различных температурах и связанная с ними энергия активации.
5. Разработка и изготовление электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *operando*. Определение фазового состава, размеров элементарной ячейки в зависимости от степени литирования электродного материала и установление механизма протекания реакции де/интеркаляции.

6. Теоретическое рассмотрение ванадата(V) кобальта(II)-лития (натрия, калия) с использованием различных подходов кристаллохимии, квантовой химии и машинного обучения. Изучение ионпроводящих свойств, определение коэффициентов диффузии и энергий миграции подвижных ионов, рабочего потенциала, изменения объёма элементарной ячейки в процессе де/интеркаляции и ширины запрещенной зоны. Изучение функциональных свойств в зависимости от степени интеркаляции материала.
7. Совместная интерпретация результатов теоретического и экспериментального исследования, обобщение особенностей, выявляющихся в ходе исследования, формулировка подходов и приемов к разработке многих функциональных материалов. Применение сформулированных подходов для определения функциональных характеристик других полианионных материалов.
8. Создание программного обеспечения для обработки результатов электрохимических измерений и автоматизации проведения квантовохимических расчётов, а также для сбора и анализа полученных результатов.

### **Научная новизна**

Разработан способ получения катодного материала ванадата кобальта(II)-лития  $\text{LiCoVO}_4$  для литий-ионного аккумулятора. Способ основан на твердофазном методе с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в среде органического растворителя.

Определены параметры массопереноса ионов лития в  $\text{LiCoVO}_4$  при температурах от  $10^\circ\text{C}$  до  $40^\circ\text{C}$  и определена энергия активации диффузии ионов лития.

Получены результаты по структурному поведению  $\text{LiCoVO}_4$  во время заряда-разряда.

На основе полученных для  $\text{LiCoVO}_4$  данных экспериментального и теоретического исследования выдвинута гипотеза о причине ограничения

практически реализуемой ёмкости материала. Предполагаем, эта причина позволит улучшать поведение электродного материала  $\text{LiCoVO}_4$  за счёт управления его структурными параметрами.

Предложен новый катодный материал на основе  $\text{NaCoVO}_4$ , демонстрирующий возможность диффузии ионов натрия в 3D пространственном разрешении.

### **Практическая значимость работы**

Подход совместной интерпретации данных экспериментального и теоретического исследования может представлять интерес для специалистов, работающих в области разработки и проектирования электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Он позволяет получить более полное и глубокое понимание поведения электродных материалов и содействует разработке новых электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов.

Предложен вариант электрохимической ячейки для проведения электрохимических и рентгенодифракционных исследований электродного материала *in situ* или *operando*. Разработанная электрохимическая ячейка представляет собой интерес для исследователей, занимающихся дизайном электродных материалов.

Разработанное программное обеспечение для обработки результатов электрохимических измерений на потенциостатах-гальваностатах Elins (Россия) размещено в общедоступном репозитории GitHub. Разработана веб-платформа, которая позволяет проводить различные типы квантовохимических расчетов на кластере ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского» с использованием программного пакета VASP и может быть легко расширена на другие вычислительные пакеты.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты моделирования функциональных характеристик методами кристаллохимии, квантовой химии и машинного обучения электродных

материалов на основе  $\text{LiCoVO}_4$ ,  $\text{NaCoVO}_4$  и  $\text{KCoVO}_4$ , а также силикатов ( $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и сульфатов ( $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) переходных металлов лития.

2. Методика получения ванадата лития-кобальта твердофазным методом с предварительной механической активацией в смеси органического растворителя. Физико-химические характеристики катодного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития, в том числе параметры массопереноса и энергия активации диффузии ионов лития в нём. Результаты определения фазовой стабильности материала во время заряда-разряда и механизма протекания реакции де/интеркаляции.
3. Совместная интерпретация теоретически и экспериментально определенных функциональных характеристик электродных материалов для метал-ионных аккумуляторов (на примере ванадата кобальта-лития).
4. Конструкция электрохимической ячейки для выполнения структурных и электрохимических исследований многих электродных материалов в режиме *operando* или *in situ*.
5. Программное обеспечение для обработки и графического представления результатов электрохимических испытаний электродов и макетов аккумуляторов методами гальваностатического заряда-разряда, циклической вольтамперометрии, прерывистого гальвано- и потенциостатического титрования. Веб-платформа для проведения квантовохимических расчетов.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается отсутствием противоречий между данными, полученными в рамках текущего исследования теоретическими и экспериментальными методами. Кроме того, использованные в данной диссертационной работе методы как в рамках моделирования, так и в рамках эксперимента неоднократно успешно использовались для исследования хорошо зарекомендовавших себя электродных материалов. Для обеспечения

высокой степени надежности и достоверности результатов определения функциональных характеристик материалов, эксперименты в настоящем исследовании повторялись неоднократно, а результаты подвергались обработке с использованием методов математической статистики для устранения систематических и учёта случайных погрешностей. Это позволило осуществить тщательную проверку и подтвердить воспроизводимость полученных данных.

По материалам диссертационной работы опубликовано в соавторстве с научным руководителем к.х.н., доцентом Ушаковым А.В. и совместно с коллегами к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ, г. Самара) Кабановым А.А., д.х.н. Иванищевым А.В. — 15 научных работ, в их числе: 2 статьи в высокорейтинговых международных изданиях, индексируемых в Web of Science, Scopus и РИНЦ; 2 статьи в рецензируемом российском издании, индексируемом в РИНЦ; статьи, материалы и тезисы докладов в сборниках трудов международных и российских конференций.

Также результаты были представлены в форме устных и стендовых докладов и обсуждались на конференциях при очном участии соискателя: 2<sup>nd</sup> International Conference of Young Scientists on «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science» (с. Воздвиженское, Московская область, 2017 г.); 12-тая и 14-тая Всероссийская конференция молодых учёных с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Саратов, 2017 и 2020 гг.); 14-тое Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (г. Черноголовка, Московская область, 2018 г.); 14-тая Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Черноголовка, Московская область, 2018 г.); II Всероссийская конференция с международным участием «Химия биологически активных веществ» (г. Саратов, 2019 г.); IX научная конференция молодых ученых «Presenting Academic Achievements to the World» (г. Саратов, 2020 г.); XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Уфа, 2021 г.);

## **Структура и объём диссертации**

Диссертация включает введение; три главы, в том числе обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение; выводы; перечень условных обозначений и сокращений; список литературы, благодарности. Работа изложена на 148 листах (основной текст — кегль 14 пт, полуторный межстрочный интервал; дополнительный — кегль 12 пт, одинарный межстрочный интервал) с 50 иллюстрациями и 21 таблицами. Список литературы содержит 172 источник и изложен на 19 листах.

## **Финансирование исследований**

Диссертационное исследование проводилось в том числе в рамках проектов, поддержанных Российским научным фондом (РНФ) и Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ). Автор являлся или является исполнителем проектов РНФ № 21-73-10091 «Моделирование электрохимических систем на основе углеродных наноструктур, декорированных литий-аккумулирующими материалами», РФФИ № 20-03-00381 «Гибридные электродные материалы для литиевой электрохимической энергетики», РФФИ № 18-53-45004 «Получение и исследование свойств электрохимически активных композитных материалов на основе интеркалируемых литием силикатов железа, марганца, кобальта и имеющих высокую электронную проводимость карбосилицидов переходных металлов».

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Введение

В данной главе представлен анализ литературы, в которой рассматриваются применения современных вычислительных методов, используемых при моделировании функционального поведения электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Также представлены и проанализированы данные о последних достижениях в области разработки электродных материалов на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития (натрия, калия).

### 1.2 Методы компьютерного моделирования функционального поведения электродных материалов для МИА

Обычно разработка электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов ведется по схеме синтез-структура-свойство, а выводы делаются на основе прямых экспериментальных наблюдений и анализа. Этот метод проб и ошибок во многом зависит от опыта и интуиции исследователей и обычно занимает много времени. Однако, благодаря новым достижениям в области вычислительных технологий и современным теоретическим методам, были предложены более эффективные способы прогнозирования функционального поведения электродных материалов.

Вычислительные методы позволяют оценить разнообразные параметры электродных материалов, включая, но не ограничиваясь, следующие: энергия образования, параметры кристаллической решетки, стабильность делитированных и литированных фаз, электронная структура, включая ширину запрещенной зоны, зонную структуру, плотность состояний и распределение заряда, образование дефектов в кристаллической структуре, влияние легирования, напряжение интеркаляции лития и ионную проводимость.

Ионная проводимость является одним из наиболее важных свойств электродных материалов, используемых в металл-ионных аккумуляторах. От нее зависят важнейшие эксплуатационные характеристики, такие как ёмкость,



скорость заряда-разряда, а также ресурс циклов в разном температурном диапазоне.

Применение компьютерного моделирования стало неотъемлемой составляющей при изучении и понимании на фундаментальном уровне ионной проводимости в интеркаляционных материалах. Оно также играет ключевую роль в проведении скрининга и улучшении материалов.

Методы компьютерного моделирования можно разделить на три основные группы. Первая группа представляет собой методы, основанные на эмпирической оценке ионной проводимости методами кристаллохимии. К этим методам относится «геометрический подход», основанный на анализе кристаллического пространства, представленного в виде полиэдров Вороного-Дирихле и метод, основанный на анализе сумм валентных усилий связи. Вторая группа использует квантовохимические методы, в основном, основанные на теории функционала плотности (ТФП) в сочетании с методом упругой эластичной ленты. Третья группа включает в себя различные методы машинного обучения для прогнозирования свойств материалов. Далее будет представлено описание методов каждой группы.

### 1.2.1 Кристаллохимические методы анализа

#### *Геометрический подход*

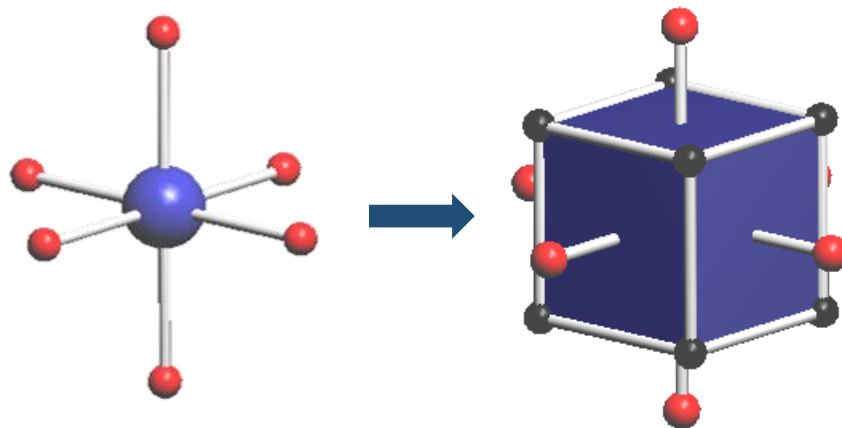
В работе [51] показано, что при разбиении кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле (ПВД) многие геометрические параметры данных многогранников имеют определенный физический смысл (**Таблица 1**). Например, центр полиэдра соответствует положению атома, а его вершина центру пустоты, которую при определенных условиях может занять данный атом. В результате на основе анализа параметров полиэдров Вороного-Дирихле можно изучать ионпроводящие свойства электродных материалов. Данный метод получил название «геометрический подход» или метод полиэдров Вороного-Дирихле [52].

Подробное объяснение основ и алгоритма выполнения «геометрического подхода» представлено в работе [53]. В данной работе кратко изложены ключевые положения этого подхода.

**Таблица 1** – Параметры полиэдров Вороного-Дирихле и соответствующие им элементы структуры [51], [53].

| Параметр ПВД      | Структурный элемент       |
|-------------------|---------------------------|
| Центральная точка | Атом                      |
| Грань             | Середина химической связи |
| Ребро             | Центр канала              |
| Вершина           | Центр пустоты             |

Полиэдр Вороного-Дирихле атома представляет собой область в кристаллическом пространстве, ограниченную плоскостями, проведенными через середины отрезков, соединяющих центральный атом с атомами ближайшего окружения (**Рисунок 1**).



**Рисунок 1** – Пример построения полиэдра Вороного-Дирихле для одного атома с координационным числом 6.

В рамках «геометрического подхода» используются следующие основные понятия: элементарный канал, элементарная пустота, форма и радиус элементарной пустоты, значимая элементарная пустота и значимый элементарный канал [53].

Элементарным каналом называется канал, который соединяет две элементарные пустоты; каналом является ребро полиэдра Вороного-Дирихле любого из атомов, который образует две пустоты, соединяемые этим каналом.

Элементарной пустотой называется область пространства в структуре кристалла, центром которой является одна из вершин ПВД одного из атомов.

ПВД определяет форму элементарной пустоты. В качестве количественной характеристики формы пустоты используют осевой момент инерции ПВД ( $G_3$ ).

Полагается, что пустота существенно искажена и является недоступной для мигрирующего иона, если  $G_3 > 0.1$  [53].

В качестве радиуса элементарной пустоты ( $R_{sd}$ ) используют радиус сферы, объём которой равен объёму ПВД элементарной пустоты. Радиус элементарной пустоты определяет радиус иона, который может пройти через рассматриваемую пустоту.

Значимая элементарная пустота и значимый элементарный канал – пустота и канал, доступные для исследуемого иона. В работе [53] в качестве значимых рассматриваются те элементарные пустоты и каналы, которые являются доступными для размещения и прохождения через них ионов.

«Геометрический подход» изучения ионпроводящих свойств материалов реализован в комплексе программ ToposPro и состоит из следующих основных этапов:

1. На первом этапе производится разбиение исследуемой элементарной ячейки на полиэдры Вороного-Дирихле (построение ПВД осуществляется только для тех атомов, которые участвуют в ионном транспорте). После разбиения имеется система элементарных пустот и каналов.
2. Далее из всех возможных элементарных пустот и каналов отбираются только те, которые являются доступными для миграции ионов.

В работе [53] были разработаны критерии, которые позволяют из всей совокупности элементарных пустот и каналов отобрать только те, которые с точки зрения геометрических и физических параметров являются доступными для миграции ионов:

- формирование значимой элементарной пустоты (1) происходит только анионами, (2) радиус подвижного катиона должен быть меньше радиуса пустоты, (3) в ближайшем окружении пустоты не должно находиться других катионов, (4) пустота должна иметь форму максимально приближенную к сферической (осевой момент инерции  $G_3 < 0.1$ )

- формирование значимого элементарного канала (1) происходит только анионами, (2) радиус канала должен быть больше, чем расстояние между подвижным катионом и анионом с учетом коэффициента деформации ионов  $\gamma$  [54]:

$$R_{ad} > \gamma R_{ca}$$

где  $R_{ad}$  – радиус элементарного канала, Å;  $R_{ca}$  – расстояние между катионом и анионом, Å;  $\gamma$  – коэффициент деформации, который зависит от природы катионов и анионов в исследуемой системе и обычно составляет  $\gamma = 0.9 - 0.85$ .

3. На последнем этапе происходит построение карты миграции подвижных ионов, которая состоит только из значимых элементарных пустот и каналов.

### *Метод валентных усилий связи (ВУС)*

Метод валентных усилий связи представляет собой развитие модели силы связи Полинга [55] и в его основе лежит правило, согласно которому в стабильной структуре должен соблюдаться локальный баланс валентностей, то есть сумма валентных усилий всех ближайших соседей для данного атома должна быть равна или приблизительно равна его собственной валентности. Допускается отклонение на 10-20%. Данный метод использует эмпирическую формулу с двумя константами на пару атомов. Эти константы позволяют учесть влияние длины связи и природы атома при определении валентности иона. Уравнение (1) показывает формулу, наиболее часто используемую для описания метода сумм ВУС [56]:

$$V_i = \sum_j S_{ij} \quad (1)$$

где  $V_i$  – валентность  $i$ -го иона,  $S_{ij}$  – валентное усилие связи или сила связи Полинга.

При этом валентное усилие связи  $S_{ij}$  выражается как:

$$S_{ij} = m_j \exp\left(\frac{(R_0 - R_j)}{b}\right) \quad (2)$$

где  $S_{ij}$  – валентное усилие или сила связи Полинга;  $R_j$  – длина связи, Å;  $R_0$  – номинальная длина, Å;  $b$  – константа мягкости связи, Å;  $m_j$  – коэффициент заполнения, позволяющий рассчитывать материалы с частично занятыми

позициями.  $R_0$  и  $b$  табличные параметры, которые определяются на основе подгонки к экспериментальным данным.

При оценке ионной проводимости методом сумм валентных усилий связи, элементарная ячейка исследуемого материала разбивается на трехмерную сетку с заданным разрешением, обычно составляющим 0.1 Å. В процессе разбиения добавляются «блокирующие сферы». Блокирующие сферы обладают фиксированным радиусом и призваны исключить области, в которых уже присутствуют атомы каркаса со степенями окисления одного знака с мигрирующим ионом. Это позволяет избегать нефизических путей миграции. Далее во всех точках сетки вычисляется сумма валентных усилий связи (1, 2) для мигрирующего иона, которая затем сравнивается с его валентностью (формальной степенью окисления, взятой по модулю). Если отклонение не превышает 10–20%, вероятность обнаружения иона в данной конкретной области пространства или его перемещения через нее остается высокой. В результате точки с низким отклонением сумм ВУС генерируют трёхмерное скалярное поле, которое помогает идентифицировать возможные пути ионной проводимости. Такое поле называется картой сумм валентностей связи (Bond Valence Sum Map – BVSM) [18]. Ожидается, что эти регионы будут наиболее вероятными позициями, через которые способны проходить подвижные ионы.

Метод энергетического ландшафта валентностей связи (Bond Valence Energy Landscape – BVEL) – это адаптация метода ВУС, где для преобразования валентных единиц (ВЕ) в энергетические единицы (эВ) используется потенциал типа Морзе [18]. В этом методе к сумме валентных усилий связи добавляется энергетическая составляющая, учитываются взаимодействия как одноименных (3), так и разноименных зарядов (4), что позволяет исключить нефизические пути движения подвижных ионов, не прибегая к блокирующим сферам. Потенциал этого метода описывается следующими уравнениями:

$$BVEL_{+/-} = \sum_{j=1}^N \left[ m_j \cdot D_0 \cdot \left( \exp \left( \alpha (R_{min} - d_j) \right) - 1 \right)^2 - 1 \right] \quad (3)$$

$$BVEL_{+/,+,-/-} = \sum_{j=1}^N \left[ ConvEV \cdot \frac{m_j}{d_j} \cdot \frac{|V_{TI}| |V_j|}{\sqrt{n_{qNTI} \cdot n_{qnj}}} \cdot \left( \operatorname{erfc} \left( \frac{d_j}{\rho} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{d_{cutoff}}{\rho} \right) \right) \right] \quad (4)$$

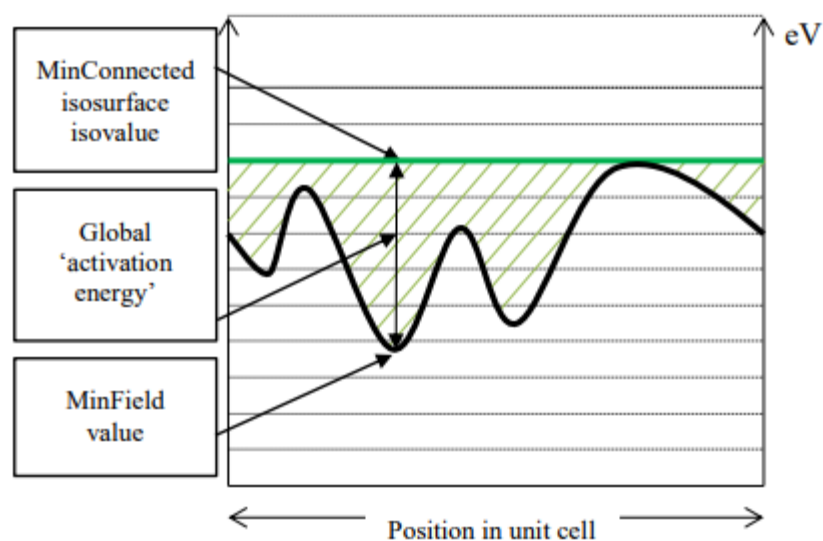
$$\rho = \rho_f \cdot (r_{TI} + r_j) \quad (5)$$

где  $j$  – номер иона;  $d_j$  – длина связи, Å;  $m_j$  – коэффициент заполнения;  $N$  – количество противоионов;  $D_0$ ,  $R_{min}$  и  $\alpha$  – табличные константы;  $ConvEV$  – коэффициент пересчета обратной длины в энергию в эВ;  $V_{TI}/V_j$ ,  $n_{qNTI}/n_{qnj}$  – степени окисления и квантовые числа тестового иона и  $j$ -го соседа;  $\operatorname{erfc}$  – дополнительная функция ошибок;  $d_{cutoff}$  – длина отсечки  $\operatorname{erfc}$ ;  $\rho_f$  – постоянная, равная 0.74;  $r_{TI}$  и  $r_j$  – ковалентные радиусы, Å.

Методы BVEL и BVSM позволяют вычислить общую минимальную энергию активации и общее минимальное отклонение сумм ВУС, необходимые для того, чтобы подвижный ион мог перемещаться в кристаллической структуре хотя бы в одном измерении. Для этого, после того как были получены распределения BVSE( $x, y, z$ ) или BVSM( $x, y, z$ ), происходит построение связных областей этих распределений при заданном энергетическом пороге или при заданном пороге отклонения сумм ВУС. Перебирая различные пороги, можно найти минимальное значение энергии или отклонения сумм ВУС, при котором некоторая сплошная область начинает перколировать через элементарную ячейку. Под перколяцией подразумевается, что эта область бесконечно транслируется в соответствии с симметрией кристалла. На **рисунке 2** эта область обозначена как MinConnected. Затем для BVEL определяется наименьшее значение энергии в этой области MinField (**Рисунок 2**). Для BVSM значение MinField отклонения сумм ВУС равно нулю по определению. Разница между минимальной энергией в этой области и порогом перколяции представляет собой энергию активации (энергия перколяции, энергия миграции, барьер миграции, энергия активации миграции) [57].

Полученные значения энергии активации (BVEL) или значения отклонения сумм ВУС могут использоваться для сравнения материалов путем их ранжирования в зависимости от того, какое отклонение сумм ВУС (BVSM) или какая энергия (BVEL) требуется подвижному иону для преодоления самого

высокого барьера внутри области перколяции. В случае BVEL метода полученная энергия активации имеет аналогичный физический смысл, что и энергия активации процесса диффузии ионов. Однако минимальное отклонение сумм ВУС в методе BVSM не так полезно для сравнения материалов, потому что перколяционная область формируется при отклонениях равных нулю для многих материалов, поэтому для дальнейшего ранжирования этих материалов необходимо использовать другой метод [18].



**Рисунок 2** – Иллюстрация определения глобальной энергии активации по данным метода BVEL [56].

В программе 3DBVSMAPPER [18] полноценно реализованы эти два метода с возможностью автоматически генерировать и анализировать трехмерные поля BVSM и BVEL. Данная программа функционирует в среде Materials Studio. Стоит отметить, что код 3DBVSMAPPER доступен бесплатно, в то время как пакет программ Materials Studio является коммерческим.

Также существуют более современные и свободно распространяемые программы, такие как: softBV [58], PyAbstantia [59] и BVlain [57]. В дополнение к описанным выше возможностям, эти программы способны определять энергию активации для индивидуальных ионных переходов. Кроме того, BVlain обеспечивает возможность создания файлов для проведения расчетов методом ТФП-NEB в программе VASP. В результате в качестве начального приближения

используется не линейная интерполяция пути, а используется интерполированный путь в приближении BVEL. Этот путь более приближен к пути с минимальной энергией, поэтому это способствует сокращению времени, требуемого для проведения релаксации ТФП. В softBV также дополнительно реализовано кинетическое Монте-Карло моделирование ионной проводимости при разных температурах.

### 1.2.2 Методы квантовой химии

Решение уравнения Шредингера для многоэлектронных систем — весьма сложная и вычислительно затратная задача. В работе [60] сообщается, что традиционные методы многочастичных волновых функций, применяемые к системам из многих частиц, сталкиваются с так называемой «экспоненциальной стеной». Это означает, что с увеличением числа атомов в системе количество базисных состояний волновой функции, которые требуется учесть, растет экспоненциально. Это приводит к существенному увеличению вычислительных ресурсов и времени, необходимого для проведения точных расчетов. Для преодоления этих проблем используют приближённые методы. Теория функционала плотности (ТФП) является одним из самых популярных приближений, который обладает более низкой вычислительной сложностью и может давать адекватные результаты для больших систем.

Теория функционала плотности стала наиболее распространенным инструментом в вычислительном материаловедении и физике твердого тела для моделирования свойств материалов [61], [62]. ТФП относится к семейству методов расчёта *ab initio* (с лат. — «от начала») из первых принципов, названных так потому, что они могут предсказывать свойства материалов для неизвестных систем без каких-либо экспериментальных данных.

Основная идея метода ТФП, отличающая его, например от метода Хартри — Фока, состоит в том, чтобы переформулировать энергию атомной системы как функционал электронной плотности основного состояния вместо волновой функции электрона. Использовать такую модель предложили Л. Томас и



Э. Ферми [63], а затем П. Хоэнберг и В. Кон развили эту модель, теоретически обосновали и сформулировали в виде двух теорем [64]. Теоремы, данные Хоэнбергом — Коном, точны, однако не очень полезны в реальных расчетах из-за необходимости использования больших вычислительных ресурсов и временных затрат. Уравнения, предложенные Коном и Шэмом, позволили превратить ТФП в прикладной инструмент. Они свели сложную задачу об описании взаимодействующих вместе электронов во внешнем статическом поле к более простой о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном потенциале. Данный эффективный потенциал позволяет учесть потенциал атомных ядер, кулоновские эффекты, а также обменное взаимодействие и электронную корреляцию. Уравнение ТФП в формализме Кона — Шэма имеет следующий вид [65]:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \psi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(r), \quad (6)$$

$$v_{eff}(r) = V_{en}(r) + \underbrace{\int \frac{\rho_0(r')}{|r-r'|} dr'}_{V_{cc}(r)} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho_0(r)]}{\delta \rho(r)}}_{V_{xc}(r)}, \quad (7)$$

где  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ,  $h$  – постоянная Планка,  $m_e$  – масса частицы,  $\nabla$  – оператор набла,  $v_{eff}$  – эффективный потенциал,  $\psi_i^{KS}(r)$  – волновая функция Кона-Шэма,  $\varepsilon_i^{KS}$  – энергия характеризующая энергетический уровень  $i$ -ого электрона,  $V_{en}(r)$  – потенциал электрон-ядерного взаимодействия,  $V_{cc}(r)$  – кулоновский потенциал,  $V_{xc}(r)$  – обменно-корреляционный потенциал,  $r$  и  $r'$  – координаты электронов и ядер,  $\rho_0(r)$  – начальное приближение функционала электронной плотности, соответствующее основному состоянию,  $\rho_0(r')$  – функционал электронной плотности, соответствующий любому другому состоянию системы многих тел,  $E_{xc}$  – обменно-корреляционная энергия.

Основная трудность ТФП в формализме Кона-Шэма заключается в том, что  $E_{xc}$  (энергия обменной корреляции) не может быть найдена точно, поэтому для оценки  $E_{xc}$  используются различные приближения. Точность расчета ТФП зависит от качества функционала обменной корреляции ( $V_{xc}$ ). В первом поколении функционалов, называемом приближением локальной плотности (LDA),

предложенный Коном и Шэмом [66], функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точки. Затем данный функционал развили до приближения локальной спиновой плотности (LSDA), в котором дополнительно учитывается спин электрона. LDA работает хорошо для предсказания констант решетки, но не является полезным вычислительным инструментом для химии, потому что LDA сильно занижает высоту активационного барьера для химических реакций и чрезмерно связывает химические связи [67].

Вторым поколением функционалов является обобщенное градиентное приближение (GGA) [68], [69]. Это семейство функционалов зависит не только от спиновой плотности, а также от её градиента. Было показано, что функционалы GGA гораздо более полезны, чем функционалы LDA для энергий химической связи, но они все еще недооценивают ширину запрещенной зоны, высоту барьера химической реакции и нековалентные взаимодействия [67]. Наиболее популярным функционалом из данного семейства является GGA с параметризацией PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [70].

Существует возможность улучшить методы LDA и GGA, приблизив их к функционалам следующего поколения. Для этого вводится дополнительный член, известный как поправка Хаббарда [71], [72]. Основная роль поправки Хаббарда заключается в том, чтобы учесть сильное кулоновское взаимодействие локализованных электронов. Поправка Хаббарда описывает сильно коррелированные электронные состояния (d- и f-орбитали), в то время как остальные валентные электроны обрабатываются обычными приближениями ТФП [73]. Поправка Хаббарда позволяет более точно учесть взаимодействия электронов в сильно коррелированных системах, например, таких как соединения с переходными металлами и допированные полупроводники. В этих материалах взаимодействие между электронами оказывается настолько сильным, что стандартные методы LDA или GGA могут давать неточные результаты.

Для практической реализации ТФП +U в вычислительной химии сила локальных взаимодействий описывается кулоновским параметром U и обменным

Л. Эти параметры  $U$  и  $J$  могут быть извлечены из расчетов *ab initio*, но обычно получаются полуэмпирически [73]. Важно отметить, что использование поправки Хаббарда требует аккуратности и внимания к выбору параметров, так как неправильное их определение может привести к недостоверным результатам.

В функционалах третьего поколения (мета-GGA) в отличие от стандартных GGA учитывают лапласиан электронной плотности, таким образом учитывается не только градиент, но и кривизна поверхности плотности. Основной целью мета-GGA приближений является учёт более сложных эффектов электронной плотности, таких как дисперсия и более точное предсказание энергий связи и структурных параметров. Примером мета-GGA приближения служат функционалы TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria) [74] или SCAN (Strongly Constrained and Appropriately Normed functional) [75].

Локальные и полумокальные функционалы плотности, такие как: LDA, LSDA и GGA, могут быть комбинированы с нелокальным обменом Хартри-Фока (ХФ), что позволяет создавать гибридные функционалы. Они часто более точны, чем локальные функционалы для предсказания ширины запрещенной зоны, но применение точного обмена ХФ в физике твердого тела менее распространено из-

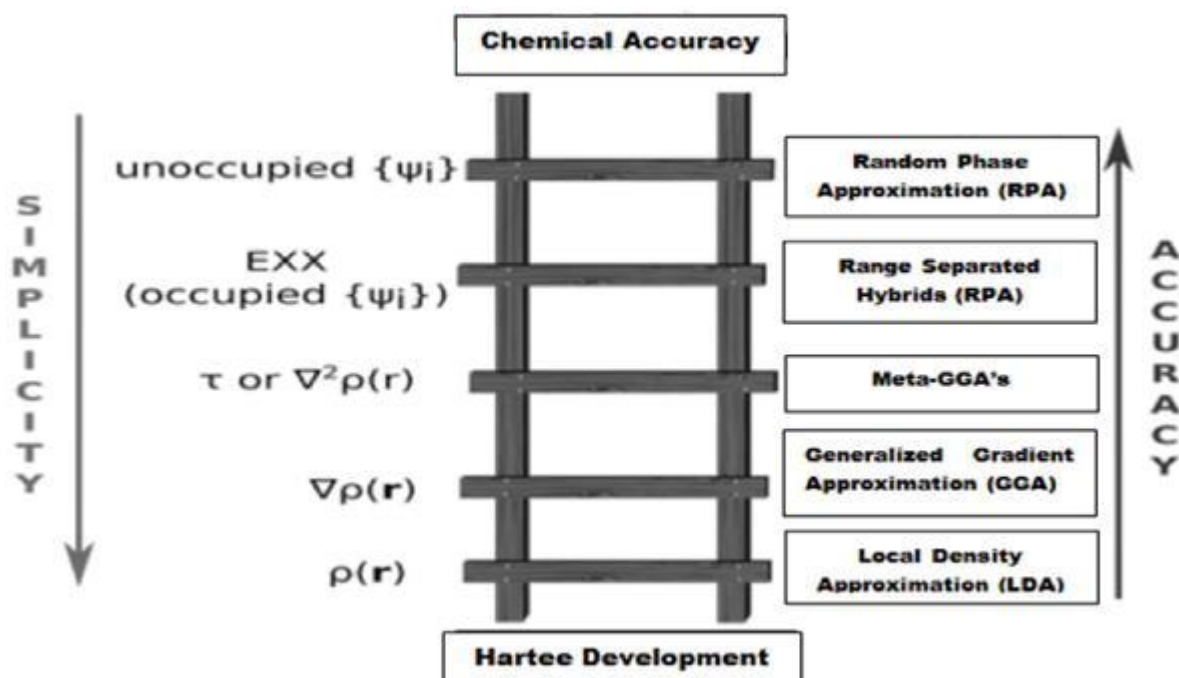
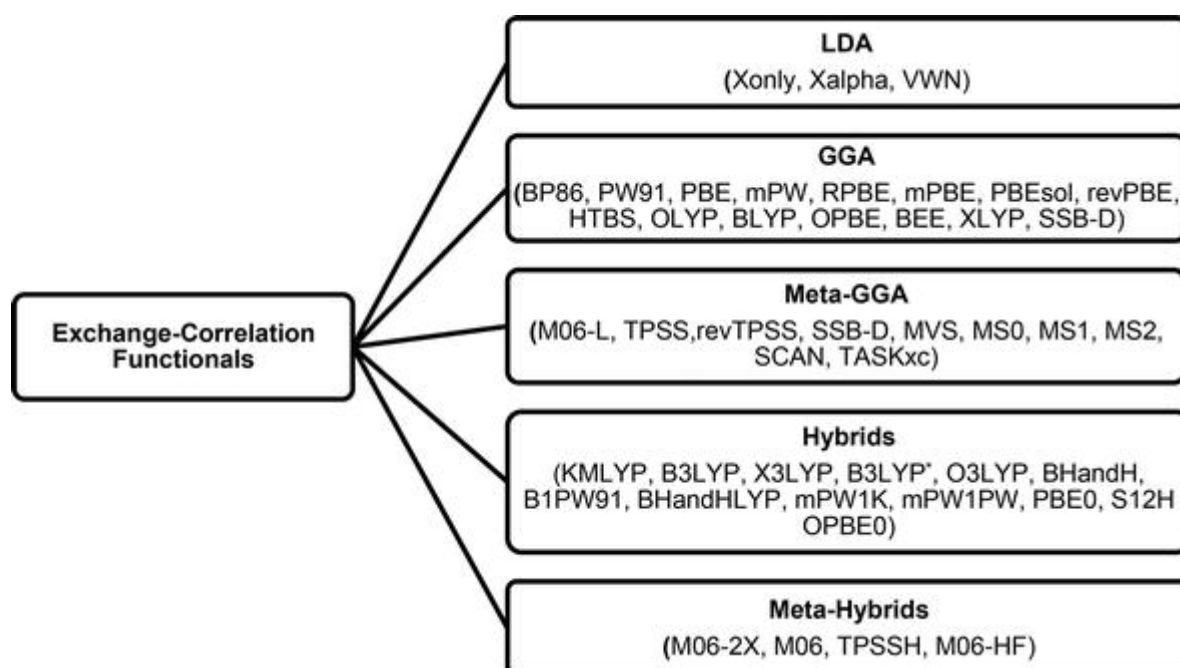


Рисунок 3 – Сравнение простоты и точности существующих приближений в ТФП [65].

за гораздо более высоких вычислительных затрат [65]. Наиболее часто используемым функционалом этого типа является B3LYP [76].

Процесс общего совершенствования функционалов, направленный на достижение более высокой точности, представлен на **рисунке 3** как лестница Иакова, предложенная Джоном Пердью.

Важными недавними достижениями являются те обменно-корреляционные функционалы, которые каким-либо образом включают нелокальный аспект обменного потенциала. На **рисунке 4** показана текущая иерархия  $V_{xc}$ .



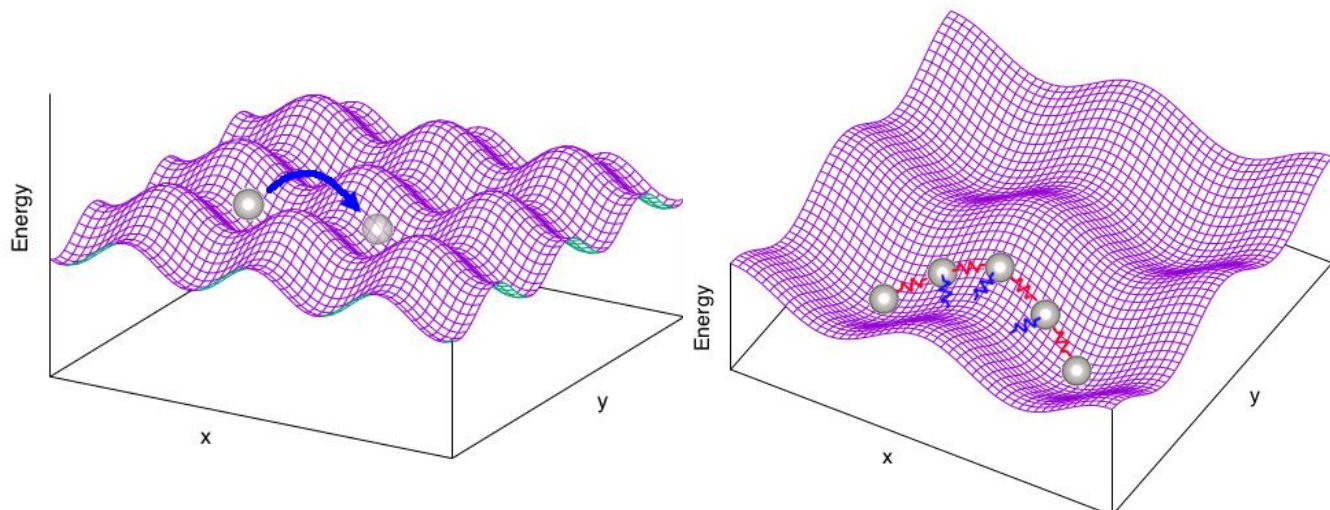
**Рисунок 4** – Обычно используемые функционалы  $V_x$  [65].

Самыми распространенными программными пакетами для проведения моделирования в рамках ТФП являются VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [77], abinit [78], SIESTA [79], Quantum ESPRESSO [80] и WIEN2k [81].

В последние десятилетия ТФП все чаще используется при моделировании электродных материалов для МИА. Особенно широко применяется функционал обобщенного градиентного приближения (GGA), с параметризацией Пердью-Берка-Эрнзерхофа (PBE).

В контексте изучения ионной проводимости метод ТФП используется в сочетании с методом упругой эластичной ленты (Nudge elastic band method – NEB) и может быть применен для детального изучения механизмов миграции ионов и

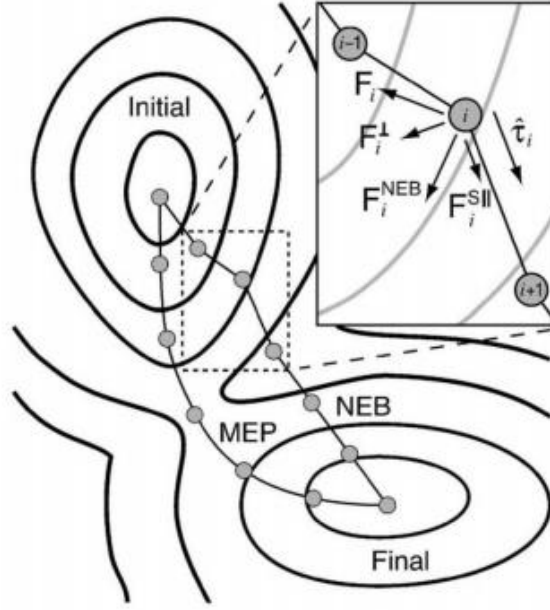
определения связанных с ними энергетических барьеров [22]. Суть метода заключается в поиске пути на поверхности потенциальной энергии (**Рисунок 5**), в любой точке которой величина сил, действующих на частицу в направлении, перпендикулярном пути, равна нулю. Этот путь проходит, по крайней мере, через одну седловую точку, которая соответствует переходному состоянию.



**Рисунок 5** – Поверхность потенциальной энергии и путь перехода атома из начальной конфигурации в конечную.

Вычисления методом NEB начинаются с задания некоторого первоначального пути, соединяющего начальное и конечное состояния. Как правило, в качестве такого пути выбирается путь, представляющий собой линейную интерполяцию атомных координат с заданной дискретностью между известными начальным и конечным состояниями. Эти конфигурации связаны силами сжатия, чтобы гарантировать равные расстояния между соседними конфигурациями вдоль пути. Далее алгоритм расчета строится так, чтобы одновременно минимизировать величины сил конфигураций, действующих в направлениях, перпендикулярных траектории прохождения реакции. Для этого силы, действующие на частицы, проецируются на направление касательной вдоль координаты реакции, которая определяется как единичный вектор к соседней конфигурации, более высокой по энергии (**Рисунок 6**).

Линейная интерполяция между векторами соседних конфигураций используется вблизи экстремума для того, чтобы направление не изменялось резко. Эта касательная позволяет улучшить стабильность метода NEB и избежать



**Рисунок 6** – Принципиальная схема реализации метода NEB.

развития искусственных петель на пути миграции [82]. В методе NEB силы  $i$ -ой конфигурации содержат две независимые компоненты:

$$F_{\downarrow i}^{\uparrow NEB} = F_{\downarrow i}^{\uparrow \perp} + F_{\downarrow i}^{\uparrow (S_{II})} \quad (8)$$

где  $F_{\downarrow i}^{\uparrow \perp}$  – компонента силы перпендикулярной к пути,

$$F_{\downarrow i}^{\uparrow \perp} = -\nabla(R_i) + \nabla(R_i) \cdot \tau_i \hat{\tau}_i \quad (9)$$

и  $F_{\downarrow i}^{\uparrow (S_{II})}$  – упругая сила вдоль касательной  $\hat{\tau}_i$ :

$$F_{\downarrow i}^{\uparrow (S_{II})} = k(|R_{\downarrow}(i+1) - R_{\downarrow}i| - |R_{\downarrow}i - R_{\downarrow}(i-1)|) \tau_{\downarrow i}^{\uparrow} \quad (10)$$

в этом выражении  $R_i$  – координаты атомов в  $i$ -ой конфигурации, и  $k$  – константа упругости (постоянная пружины), эВ·Å<sup>-2</sup>.

Итерационная оптимизация выполняется до тех пор, пока критерии силы и энергии не будут соответствовать заданным пользователем условиям.

Седловая точка наиболее важна для характеристики переходного состояния. Различие между энергиями седловой точки и начального состояния определяет экспоненциальный член в уравнении Аррениуса, и путь с минимальной энергией может быть получен с помощью минимизации из седловой точки:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (11)$$

где  $v$  – частота перескока ионов,  $v_0$  – частота перескока ионов при нулевой энергии активации,  $E_a$  – энергия активации,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Эффективный метод нахождения седловой точки между известными состояниями заключается в грубой оптимизации и последующей пошаговой оптимизации с целью определения более точного положения седловой точки [30], [83] как конфигурации с наивысшей энергией, в которой величины сил, действующих в направлении, перпендикулярном траектории реакции, равны нулю с заданной точностью. Конфигурация, соответствующая такой седловой точке, определяет переходное состояние.

Метод ТФП NEB в контексте разработки электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов предоставляет гораздо больше информации, чем кристаллохимические методы анализа. Этот метод позволяет выявить наиболее предпочтительные пути миграции ионов, определить энергетические барьеры для их передвижения, а также построить энергетические профили данных процессов. Метод NEB дает возможность изучать различные пути движения ионов, оценивать коэффициенты диффузии и выявлять характерные особенности в структуре материала, которые могут влиять на его электрохимические свойства. Эта информация имеет важное значение для разработки и оптимизации электродных материалов.

### 1.2.3 Машинное обучение

Машинное обучение (МО) представляет собой подраздел искусственного интеллекта (ИИ), который берет свое начало из области информатики, статистики и математики [84]. МО глобально подразделяется на обучение с учителем и обучение без учителя. Другими разновидностями МО являются обучение с подкреплением, а также гибриды, такие как полу-контролируемое обучение, трансферное обучение и т.д. [85].

В случае обучения с учителем (Supervised Learning) модель обучают на размеченных данных с явной структурой «известный ввод – известный вывод» и обучают функции, отображающие ввод в вывод. Этот тип обучения используется для задач классификации и регрессии. К примерам использования подобного типа

МО относится предсказание химических свойств, реакций и активности молекул на основе размеченных данных [86].

Обучение без учителя (Unsupervised Learning) – набор методов, которые исследуют «неразмеченные данные», то есть данные без явной связи ввода-вывода. Основная цель состоит в том, чтобы найти скрытую структуру в данных. Этот тип обучения применяется для задач кластеризации и снижения размерности данных. В химии это может использоваться, например, для обнаружения паттернов в молекулярных структурах и анализа данных о спектрах [87].

Обучение с подкреплением (Reinforcement Learning) – это разновидность машинного обучения, в которой алгоритм обучается на основе взаимодействия с окружающей средой. В этом подходе алгоритм совершает действия в среде и получает обратную связь в виде награды или штрафа в зависимости от результата его действий. Основная идея заключается в том, чтобы алгоритм мог научиться принимать оптимальные действия, максимизируя суммарную награду в долгосрочной перспективе. В химии методы обучения с подкреплением могут использоваться для оптимизации химических процессов, как например, поиск оптимальных молекулярных структур или реакционных путей [88].

Полуконтролируемое обучение (Semi-supervised learning) – это метод машинного обучения, который сочетает элементы обучения с учителем и обучения без учителя. В этом подходе алгоритм обучается на данных, часть которых имеет разметку (явно указанные метки), а часть не имеет. Это может применяться для предсказания химических свойств (классификации) на основе небольшого набора размеченных данных и большого количества неразмеченных данных [89].

Трансферное обучение (Transfer Learning) – это тип обучения позволяет использовать знания, полученные из одной задачи, для решения другой. В химии это может быть полезно, когда имеются данные из родственных химических систем [90].

Машинное обучение активно применяется в разных областях химии, однако в данной диссертационной работе оно рассматривается исключительно в контексте разработки электродных материалов.



В настоящее время некоторые модели машинного обучения успешно прогнозируют свойства электродных материалов. Существуют методы МО для создания электродных материалов как в прямом, так и в обратном направлении [91]. Прямое направление позволяет предсказывать характеристики существующих материалов, тогда как обратное направление может помочь создать материалы на основе желаемых свойств. Самые распространенные типы моделей МО, которые применяются при разработке электродных материалов, представлены в **таблице 2**. В таблице также представлено описание каждой модели и их гиперпараметры, настройка которых позволяет управлять качеством и скоростью процесса обучения.

Стоит отметить, что применение методов машинного обучения само по себе невозможно без наличия обширных наборов данных. Поэтому данные о структурах и свойствах материалов, полученные при помощи моделирования методами квантовой химии, кристаллохимии или в результате экспериментов, накапливаются и хранятся в специальных базах данных. К таким базам данных можно отнести: Materials Project (MP) [35], Open Quantum Materials Database (OQMD) [36], Automatic FLOW (AFLOW) [37], BatteryMaterials [92] и Electrochemical Energy Storage Materials Design Platform (проект Matgen) [93]. Доступ к ним осуществляется через веб-интерфейс или с использованием API (Application Programming Interface).

После того как данные собраны и подготовлены, следующим этапом для применения МО является представление рассматриваемых структур в понятном для компьютера виде. Это представление, называемое цифровой «дескриптор», должно содержать всю необходимую информацию о рассматриваемых системах. Существует огромное количество способов для представления структуры в виде числового массива данных, которые различаются качеством и полнотой описания структур при решении конкретных задач. Выбор конкретного дескриптора не имеет строго теоретического обоснования и зависит от индивидуальных предпочтений исследователя и изучаемого объекта. В **таблице 3** перечислены

основные и наиболее часто используемые дескрипторы, которые применяются для описания кристаллических структур.

Для контроля качества моделей машинного обучения используются разнообразные метрики, которые оценивают точность и эффективность моделей. Некоторые из наиболее распространенных метрик включают:

1. Среднеквадратичная ошибка (Mean Squared Error, MSE):

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \tilde{y}_i)^2 \quad (12)$$

2. Средняя абсолютная ошибка (Mean Absolute Error, MAE):

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \tilde{y}_i| \quad (13)$$

3. Коэффициент детерминации (Coefficient of Determination,  $R^2$ ):

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (14)$$

где  $y_i$  – фактическое значение,  $\tilde{y}_i$  – предсказанное значение,  $\bar{y}$  – среднее значение,  $n$  – количество данных.

В целом этапы машинного обучения можно представить как: (1) сбор и подготовка данных, (2) выбор дескрипторов, (3) выбор модели и обучение, (4) валидация модели, (5) применение модели для предсказания свойств новых материалов.

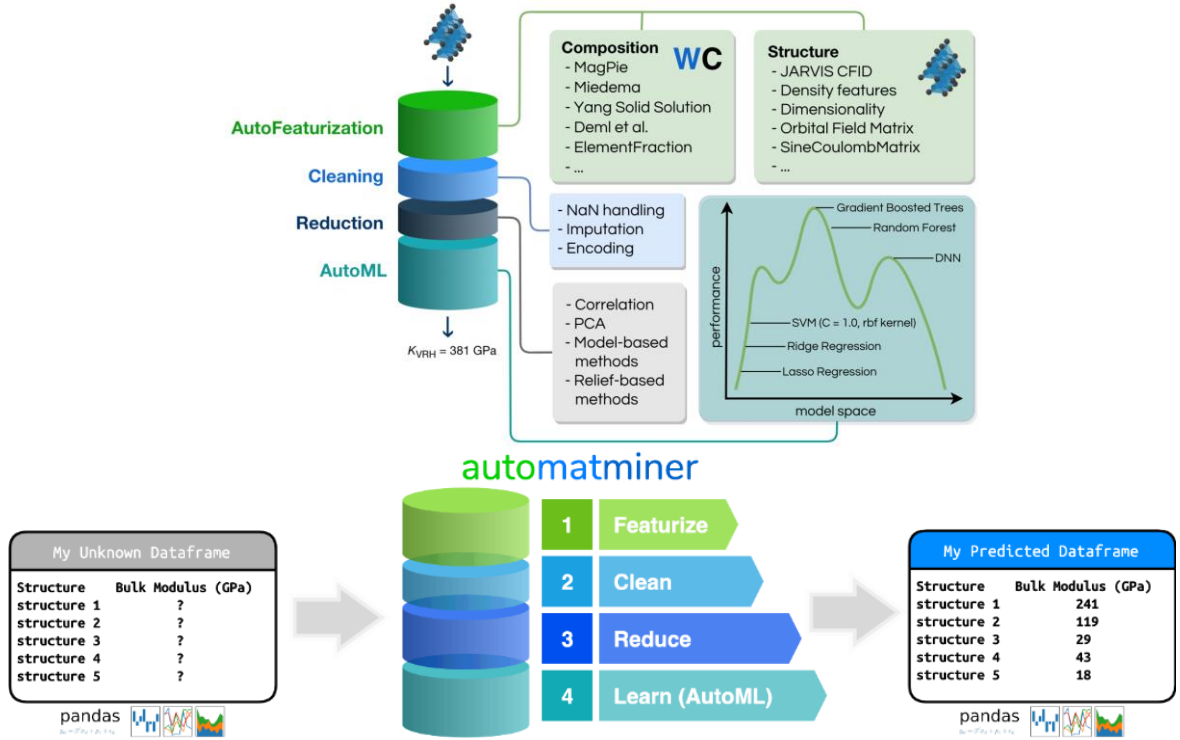
За последние два десятилетия машинное обучение находит все новые применения при разработке электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. В работе [94] глубокая нейронная сеть, метод опорных векторов и регрессия гребня ядра, обученные на наборах данных из Materials Project, использовались для прогнозирования среднего напряжения электродных материалов и сравнения его с расчетами, выполненными в рамках ТФП. Сверточная нейронная сеть на интерпретируемом кристаллическом графе использовалась при прогнозировании напряжения электродных материалов для многовалентных металл-ионных аккумуляторов [25]. Модели SVM и KRR использовались для получения возможных реакций и обоснования термической стабильности интерфейсов [95]. В работе [96] была применена байесовская нейронная сеть (Bayesian Neural Networks) для предсказания ионной проводимости

полимерного электролита. В качестве входных данных использовались сведения о химическом составе и температуре, а на выходе были получены значения ионной проводимости полимерных электролитов. Саркар и соавторы использовали многослойный перцептрон для прогнозирования среднего напряжения катодных материалов с учетом электроотрицательности центрального атома [91]. Секо и др. предсказали энергию образования бинарных и тройных соединений, а также теплопроводность бинарных неорганических соединений с использованием регрессии опорных векторов [97]. Сендек и его коллеги применили логистическую регрессию для разработки модели классификации кристаллических материалов, содержащих литий, по ионной проводимости [98]. Они отобрали 21 структуру из изначального набора 12831 структур, которые предсказываются как перспективные кандидаты в качестве электролитов. Несколько из этих структур были подвергнуты экспериментальному исследованию. Все рассмотренные модели демонстрируют перспективность методов машинного обучения при открытии новых электродных материалов, но они охватывают лишь небольшую часть свойств, которые можно использовать при разработке материалов.

Для реализации методов МО обычно используют язык программирования Python, который зарекомендовал себя как отличный инструмент для научных вычислений. Он предоставляет обширные библиотеки и инструменты для обработки данных, создания моделей и анализа результатов. В контексте разработки электродных материалов, существует несколько готовых программных решений, которые облегчают использование методов машинного обучения. К ним можно отнести:

1. Matminer [99] это библиотека Python для анализа данных о свойствах материалов. Она предоставляет доступ к 40 различным готовым наборам данных (ширина запрещенной зоны, энергия образования, теплопроводность и т.д.), позволяет создавать собственные наборы, например, на основе данных из Materials Project, а также возможность представлять структуры материалов в виде 70 различных дескрипторов. Однако данная библиотека сама по себе не содержит процедур машинного обучения.

2. Automatminer [100] этот инструмент является дальнейшим развитием библиотеки Matminer и ориентирован на автоматизацию процесса выбора дескрипторов, типов моделей МО, оптимизации гиперпараметров, анализ метрик и т.д. В целом, алгоритм работы automatminer представлен на **рисунке 7**.
3. DeepChem [34] это библиотека, специально нацеленная на задачи химического моделирования и глубокого машинного обучения. Она включает в себя готовые наборы данных, различные методы для работы с химическими данными, имеет возможность представлять химические структуры в виде дескрипторов, а также включает в себя готовые модели нейронных сетей.
4. DScribe [32] это библиотека, предназначенная для создания дескрипторов химических структур. Она предоставляет множество методов для преобразования химических данных в числовые дескрипторы, включая те, которые представлены в **таблице 3**. DScribe не содержит процедур машинного обучения.
5. MatGL [101] представляет собой библиотеку глубокого обучения графов, специально разработанную для решения задач в области материаловедения. Основным преимуществом этой библиотеки является не только её способность прогнозировать свойства материалов, но и способность проводить структурные релаксации, моделировать молекулярную динамику и выполнять одноточечные расчеты. При обучении модели на большом количестве квантовохимических данных DFT-NEB, библиотека может быть использована для изучения ионной проводимости материалов. Такой подход позволит с высокой скоростью и для любых материалов получать информацию, аналогичную той, которую можно извлечь из DFT-NEB.



**Рисунок 7** – Иллюстрация работы алгоритма библиотеки automatminer на примере определения объёмного модуля упругости [100].

Все упомянутые библиотеки представляют собой инструментарий, который можно комбинировать и настраивать в сочетании друг с другом, создавая удобный рабочий процесс для упрощения применения методов машинного обучения к новым предметным областям, а также для создания и тестирования новых моделей.

**Таблица 2** – Наиболее часто используемые типы моделей машинного обучения при разработке электродных материалов.

| №   | Тип модели  | Гиперпараметры   | Описание   | Ссылка |
|-----|---|--|--|--------|
| 1.  | Множественная линейная регрессия (MLR – Multiple Linear Regression) | Отсутствуют  | Простейшая многомерная модель, линейная регрессия для многомерных данных.  | [102]  |
| 2.  | Метод главных компонент (PCA – Principal Component Analysis)        | Количество компонент   | Проецирует переменные X в скрытое пространство на основе корреляции и ортогональности. Эффективен для уменьшения размерности данных.   | [103]  |
| 3.  | Частичные наименьшие квадраты (PLS – Partial Least Squares)         | Количество скрытых переменных  | Подобно PCA, но также проецирует независимые переменные Y.   | [104]  |
| 4.  | Случайный лес (RF – Random Forest)                                  | Количество деревьев, максимальное количество признаков в деревьях, критерии разделения и т.д.                          | Метод ансамбля, использующий в своей основе деревья решений.   | [105]  |
| 5.  | Метод опорных векторов (SVM – Support Vector Machine)               | Ядро, гамма  | Надежный не вероятностный метод, который также можно использовать в линейной и нелинейной формах.  | [106]  |
| 6.  | Регрессия гребня ядра (KRR – Kernel Ridge Regression)               | Ядро, альфа, гамма   | Подобно SVM с другой функцией потерь, которая может повысить скорость обучения.  | [107]  |
| 7.  | Регрессия гауссовского процесса (GPR – Gaussian Process Regression) | Ядро, альфа  | Байесовский, вероятностный алгоритм, который хорошо работает с небольшими наборами данных.   | [108]  |
| 8.  | Нейронные сети (NN – Neural networks)                               | Тип нейрона, количество слоев, структура слоев и т.д.  | Компьютерные модели, вдохновленные работой человеческого мозга. Обеспечивают любой уровень произвольной точности, требуют осторожности, чтобы избежать переобучения.                                       | [109]  |
| 9.  | Сверточные нейронные сети (CNN – Convolutional Neural Networks)     | Количество сверточных слоев, количество фильтров, размеры фильтров, регуляризация и т. д.                              | Это особый тип нейронных сетей, который эффективно используется для обработки данных с пространственной структурой, например, для обработки структурных данных о молекулах или кристаллических структурах. | [110]  |
| 10. | Квантовые нейронные сети (QNN – Quantum Neural Networks)            | Количество и типы квантовых гейтов, глубина квантовой нейронной сети, число кубитов в квантовой нейронной сети и т. д. | Это класс искусственных нейронных сетей, которые используются для решения задач в области квантовых вычислений и квантовой химии.  | [111]  |

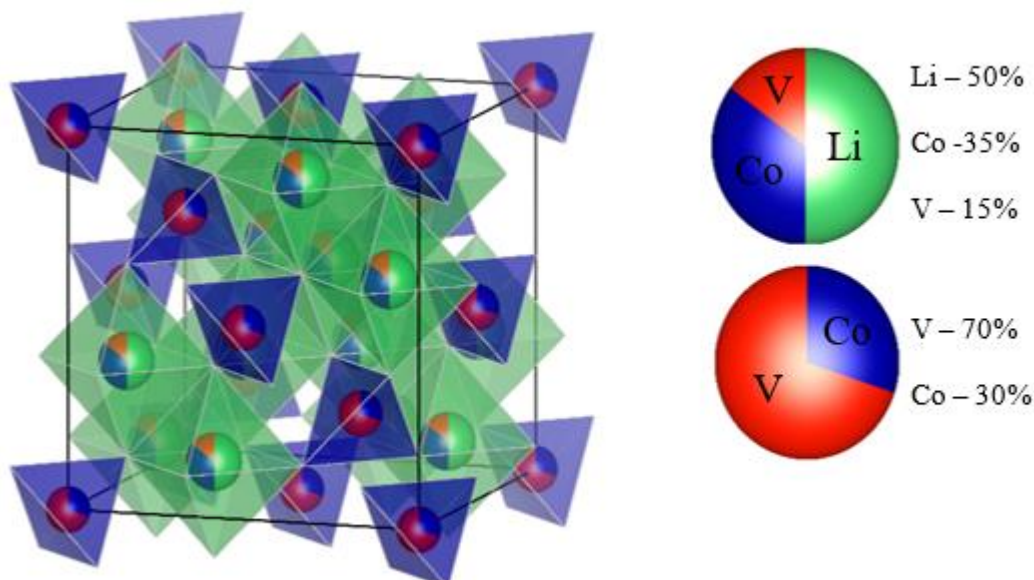
**Таблица 3** – Примеры дескрипторов, используемых при разработки электродных материалов.

| №  | Тип дескриптора  | Описание  | Ссылка |
|----|--|---|--------|
| 1. | Кулоновская матрица<br>(Coulomb Matrix)  | Дескриптор, который имитирует электростатическое взаимодействие между ядрами. Диагональные элементы $M$ можно рассматривать как взаимодействие атома с самим собой, недиагональные – отталкивание между ядрами.   | [112]  |
| 2. | Синусоидальная матрица<br>(Sine matrix)  | Адаптация дескриптора кулоновская матрица, позволяющая отражать характеристики взаимодействующих атомов в периодической системе, при этом является не требовательным к вычислительным ресурсам.                   | [113]  |
| 3. | Функции симметрии с центром в атоме<br>(ACSFs – Atom-centered Symmetry Functions)  | Дескриптор используется для представления локальной среды вблизи атома с помощью выходных данных нескольких функций с 3 параметрами, которые можно настроить для обнаружения конкретных структурных особенностей. | [114]  |
| 4. | Матрица суммы Эвальда<br>(Ewald sum matrix)  | Дескриптор моделирует взаимодействие между атомами в периодическом кристалле посредством электростатического взаимодействия.  | [113]  |
| 5. | Гладкое перекрытие атомных позиций<br>(SOAP – Smooth Overlap of Atomic Positions)  | Дескриптор, который кодирует области атомной геометрии, используя локальное разложение гауссовой размытой атомной плотности с ортонормированными функциями.   | [115]  |
| 6. | Многочастичное тензорное представление<br>(MBTR – Many-body Tensor Representation) | Кодирует структуру, используя распределение различных структурных мотивов. Его можно использовать непосредственно как для конечных, так и для периодических систем.   | [116]  |
| 7. | Кристаллический граф<br>(CG– Crystal Graph)  | Кристаллическая структура представлена как направленный граф, где атомы представляют узлы, а связи между атомами – рёбра.   | [33]   |

### 1.3 Последние достижения в области разработки электродного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития

#### 1.3.1 Структура ванадата(V) кобальта(II)-лития

$\text{LiCoVO}_4$  обладает структурой инвертированной шпинели с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ . Параметр элементарной ячейки находится в диапазоне от 8.276 Å до 8.278 Å [41], [117], [118]. На основании магнитных измерений [119] было установлено, что ионы лития статистически занимают половину октаэдрических позиций (16d), а ионы кобальта и ванадия статистически делят и занимают как октаэдрические (16d), так и тетраэдрические (8a) позиции, что соответствует структуре обращенной шпинели. Ионы кислорода формируют характерную для шпинели плотнейшую упаковку в позициях  $32e$ . Кристаллохимическая формула ванадата(V) кобальта(II)-лития, согласно [119], может быть записана как  $(\text{V}_{0.7}^{5+} \text{Co}_{0.3}^{2+})_{8a} (\text{Li}_{0.5}^{1+} \text{V}_{0.15}^{5+} \text{Co}_{0.35}^{2+})_{16d} (\text{O}_4^{2-})_{32e}$  (Рисунок 8). Статистическая заселенность предполагает наличие множества различных атомистических схем заполнения структуры.



**Рисунок 8** – Представление кристаллической структуры  $\text{LiCoVO}_4$  в форме полиэдров по данным монокристаллической рентгенографии [119]. Атомы кислорода располагаются в вершинах полиэдрах.

Структуру  $\text{LiCoVO}_4$  можно представить как трансляцию совокупности линейных диагональных цепочек, расположенных зеркально во взаимно



перпендикулярных плоскостях. Цепочки построены из случайным образом чередующихся октаэдров  $\text{LiO}_6$ ,  $\text{CoO}_6$  и  $\text{VO}_6$ . Цепочки из октаэдров соединяются друг с другом диагональными цепочками из случайным образом чередующихся тетраэдров  $\text{CoO}_4$  и  $\text{VO}_4$ . Октаэдры соединяются друг с другом за счет общих ребер, а с тетраэдрами за счет общих вершин. Тетраэдры соединяются с октаэдрами за счет общих вершин и при этом являются обособленными друг от друга.

В исследовании, проведенном с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [41], было обнаружено, что часть атомов кобальта имеет степень окисления  $2+$ , в то время как другая часть имеет степень окисления  $3+$ . Это может свидетельствовать о присутствии двух различных окислительных состояний кобальта в рассматриваемой фазе. Однако это также может быть объяснено тем, что рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволяет определить состав и степени окисления элементов в поверхностных слоях материала, где за счет высоких температур и окислительной атмосферы в процессе синтеза возможно частичное окисление кобальта  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$ . В работе [49] для определения валентных состояний ионов кобальта и ионов ванадия использовался метод рентгеновской спектроскопии поглощения вблизи края (XANES – X-ray absorption near edge structure). Было установлено, что ионы кобальта и ванадия имеют степени окисления  $2+$  и  $5+$  соответственно. Валентное состояние ионов ванадия  $5+$  дополнительно подтверждалось данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В настоящем диссертационном исследовании в качестве основной структурной модели для  $\text{LiCoVO}_4$  при моделировании и при интерпретации рентгенограмм методом Ритвельда используются структурные данные, представленные в работе [119] (**Таблица 4**).

Гипотетически возможно существование структур ванадата(V) кобальта(II)-натрия и ванадата(V) кобальта(II)-калия, которые также могли бы быть рассмотрены в качестве электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Однако на данный момент в литературе нет информации о структурах и проведенном синтезе подобных соединений.

**Таблица 4** – Структурные параметры, координаты атомов и факторы заселённости позиций для  $\text{LiCoVO}_4$  [119].

| Идентификатор в базе данных Crystallography Open Database: 1001155 |         |                   |                     |       |       |       |
|--|---------|-------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| Пространственная группа: $Fd\bar{3}m$ (227)                        |         |                   |                     |       |       |       |
| Параметры элементарной ячейки:                                     |         |                   |                     |       |       |       |
| $a=b=c=8.276 \text{ \AA}$  |         |                   |                     |       |       |       |
| $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                                     |         |                   |                     |       |       |       |
| $V = 566.8 \text{ \AA}^3$  |         |                   |                     |       |       |       |
| Атом   | Позиция | Степень окисления | Фактор заселенности | $x/a$ | $y/b$ | $z/c$ |
| Li   | 16d     | 1+                | 0.5                 | 0.625 | 0.625 | 0.625 |
| Co   | 16d     | 2+                | 0.35                | 0.625 | 0.625 | 0.625 |
| Co   | 8a      | 2+                | 0.3                 | 0     | 0     | 0     |
| V  | 8d      | 5+                | 0.15                | 0.625 | 0.625 | 0.625 |
| V  | 16a     | 5+                | 0.7                 | 0     | 0     | 0     |
| O  | 32e     | 2-                | 1                   | 0.375 | 0.375 | 0.375 |

### 1.3.2 Основные методы получения $\text{LiCoVO}_4$

В **таблице 5** представлены некоторые типичные способы получения  $\text{LiCoVO}_4$ , включая перечень используемых реагентов, условия реакции и некоторые характеристики получаемого материала.

В качестве наиболее распространённого способа получения  $\text{LiCoVO}_4$  как правило, используется классический высокотемпературный твердофазный метод. Проведение синтеза при высоких температурах позволяет преодолеть низкую реакционную способность исходных веществ. Тем не менее, создание подобных условий не гарантирует того, что исходные твёрдые фазы полностью прореагируют друг с другом или не произойдет нежелательных взаимодействий между исходными веществами с образованием вторичных конкурирующих фаз. При высоких температурах очень трудно контролировать и управлять отдельными стадиями твердофазного процесса, поэтому зачастую возникает ситуация, при которой стадия роста кристаллитов начинает преобладать над стадией их образования. Это в свою очередь, может привести к укрупнению кристаллов и

негативно сказаться на электрохимических свойствах будущего электродного материала.

Для исключения подобных проблем, снижения времени и температуры термообработки наиболее часто используют золь-гель метод. В золь-гель методе классические для твердофазного синтеза стадии перемешивания, измельчения и прессования порошков, которые не позволяют добиться нужной степени распределения и поверхностного контакта веществ между собой, заменяются на другие.

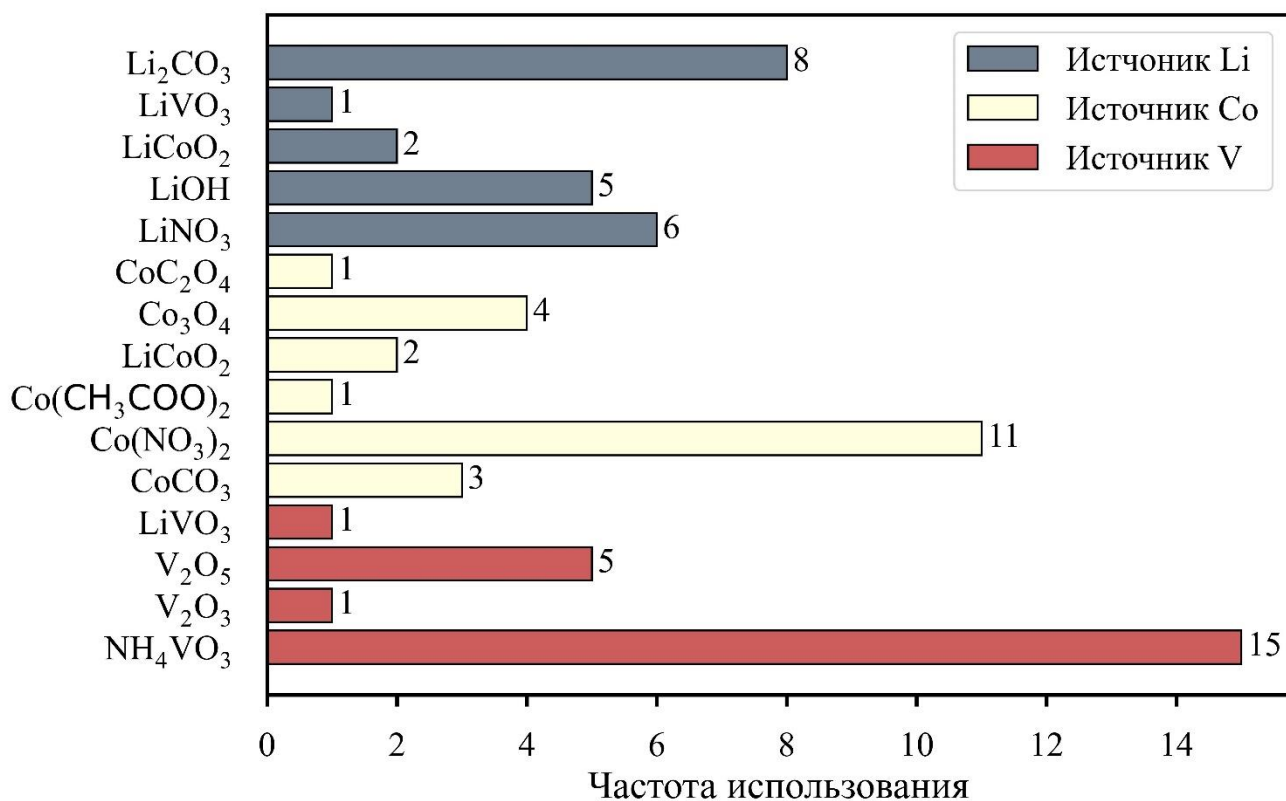
На первой стадии в золь-гель методе происходит формирование золя, который представляет собой коллоидный раствор исходных веществ. В связи с этим необходимо, чтобы исходные вещества имели хорошую растворимость. Затем добавляется хелатирующий агент для образования комплексов с ионами металлов, благодаря чему происходит снижение сегрегации отдельных ионов металлов. В качестве хелатирующего агента наиболее часто используют лимонную кислоту. На второй стадии инициируют гелеобразование, когда золь претерпевает реакцию полимеризации в гель. Для этого этиленгликоль смешивают с полученным раствором комплекса металла и лимонной кислоты, и происходит реакция этерификации. На этой стадии происходит полимеризация с выделением тепла и формированием сшитого полимерного геля с трехмерной сетчатой структурой с равномерным распределением катионов металлов. Этот метод полимеризации, включающий образование полимерного геля с использованием лимонной кислоты в качестве комплексообразователя и этиленгликоля в качестве мономеров, известен как метод Печини [120]. После происходит сушка геля и его термическая обработка.

По сравнению с классическим керамическим процессом использование золь-гель подхода позволяет снизить температуру синтеза  $\text{LiCoVO}_4$  с 700–800°C до 500–550°C и время с 12 до 4 часов (**Таблица 5**). Такой подход улучшает условия гетерогенной реакции за счет увеличения эффективной площади контакта между реагирующими фазами и повышения однородности распределения ионов металлов в органической матрице. Это позволяет более контролируемо провести синтез

материалов, включая их морфологию, размеры частиц, кристаллическую структуру и фазовый состав. Это особенно важно для создания электродных материалов с необходимыми электрохимическими свойствами.

Также для синтеза электродных материалов, в том числе со структурой шпинели, используют и другие методы, такие как: гидротермальный, соосаждение, сольвотермальный синтез [121], [122] или предварительную механическую активацию применительно к смеси исходных веществ [123].

В качестве источника лития при синтезе ванадата(V) кобальта(II)-лития наиболее часто используется карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , в качестве источника кобальта, используют нитрат кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а в качестве источника ванадия - метаванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (**Рисунок 9**). Преимущественный выбор данных реагентов обусловлен прежде всего их хорошей растворимостью, что является важным фактом при проведении золь-гель процесса, а также доступностью, стоимостью, реакционной способностью и контролируемой стехиометрией.



**Рисунок 9** – Частота использования реагентов при синтезе  $\text{LiCoVO}_4$  (Таблица 5).

**Таблица 5** – Методы синтеза, условия протекания процесса и некоторые параметры продукта  $\text{LiCoVO}_4$ .

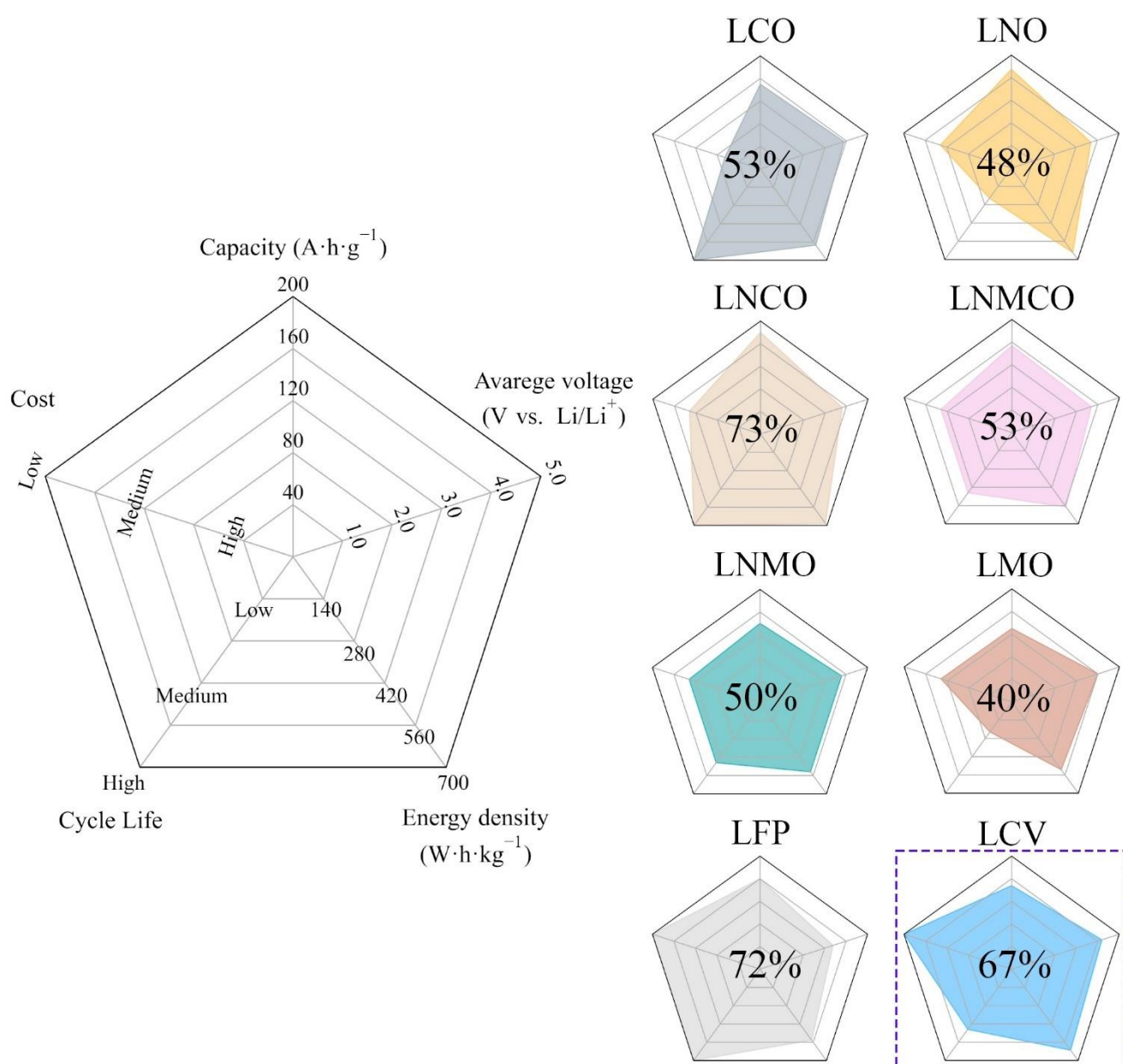
| №               | Реакция, исходные вещества   | Условия реакции   | Параметры продукта                                      | Ссылка                |
|-----------------|--|---|---|-----------------------|
| 1 <sup>a</sup>  | $\text{LiVO}_3 + \text{CoC}_2\text{O}_4$   | Отжиг в печи 500°C, 7 дней  | –   | [124]                 |
| 2 <sup>a</sup>  | $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{V}_2\text{O}_5$   | Отжиг в печи 650°C, 18 часов<br>Отжиг в печи 800°C, 12 часов                                | $d = 100\text{--}200$ мкм<br>$a = 8.278$ Å              | [42], [125],<br>[126] |
| 3 <sup>a</sup>  | $2\text{LiCoO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$   | Отжиг в печи 700°C, 2 часа  | $a = 8.282$ Å   | [127]                 |
| 4 <sup>b</sup>  | $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$   | 400°C, 192 часа или 500°C, 48 часа  | –   | [125]                 |
| 5 <sup>a</sup>  | $2\text{LiCoO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ или $\text{V}_2\text{O}_5$  | Отжиг в печи 700°C, 1 час   | –   | [128]                 |
| 6 <sup>a</sup>  | $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{NH}_4\text{VO}_3$   | Отжиг в печи 450°C, 4 ч   | $d < 1$ мкм   | [40]                  |
| 7 <sup>b</sup>  | $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$<br>Растворяли в 99.7% изопропанолe или в воде   | Отжиг в печи 150°C 10–360 ч<br>Отжиг в печи 300–500°C 6–48 ч                                | $d = 25\text{--}59$ нм                                  | [38], [126]           |
| 8 <sup>b</sup>  | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$<br>Лимонная кислота в качестве комплексообразователя с последующим добавлением мочевины.   | Гель сушили при 90°C, 6 ч<br>Отжиг в печи 500°C, 5 ч  | $d = 20$ нм   | [47]                  |
| 9 <sup>b</sup>  | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$<br>Лимонная кислота в качестве комплексообразователя.  | Отжиг в печи 520°C, 6 ч   | $d = 0.2\text{--}1$ мкм<br>$a = 8.278$ Å                | [41], [129]           |
| 10 <sup>b</sup> | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$<br>Растворяли в воде с последующим добавлением триэаноламина. Осадок растворяли в азотной и щавелевой кислотах.  | Выпаривали раствор при 200°C,<br>Отжиг в печи 550°C, 3 ч                                    | $a = 8.284$ Å   | [39]                  |
| 11 <sup>a</sup> | $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$<br>$\text{LiCo}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$<br>$\text{La}_2\text{O}_3$ растворяли в азотной кислоте.  | Отжиг в печи 700°C, 2 ч   | –   | [44]                  |
| 12 <sup>b</sup> | $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CoCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CuCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_7$<br>$\text{LiCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_4$ (Me = Cu, Fe, Cr)<br>Лимонная кислота в качестве комплексообразователя. | Гель сушили при 100°C, 1 ч<br>Гель сушили при 120°C, 3 ч, вакуум<br>Отжиг в печи 500°C, 2 ч | $d = 200\text{--}500$ нм<br>$a = 8.272\text{--}8.286$ Å | [43], [45],<br>[46]   |
| 13 <sup>a</sup> | $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{V}_2\text{O}_5$<br>Промежуточные продукты подвергались гомогенизации.   | Отжиг в печи 500–930°C,<br>продолжительность не указана                                     | $a = 8.278$ Å   | [118]                 |
| 14 <sup>a</sup> | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$<br>Предварительная механическая активация исходных веществ в течении 6 часов.  | Отжиг в печи в 2 этапа 1 - 600°C, 6 ч 2 - 800°C, 8 ч<br>Гидротермальная реакция 200°C, 12 ч | $d = 45\text{--}60$ нм                                  | [130], [49]           |
| 15 <sup>b</sup> | $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VO}_4$<br>Растворяли в этаноле.  | Суспензию сушили при 120°C<br>Отжиг в печи 300°C, 2 ч<br>Отжиг в печи 700°C, 2 ч            | $a = 8.28\text{--}8.40$ Å                               | [131]                 |

<sup>a</sup> – высокотемпературный твердофазный синтез.

<sup>b</sup> – низкотемпературный золь-гель подход в сочетании с последующей термообработкой.

1.3.3 Электрохимическое поведение  $\text{LiCoVO}_4$ 

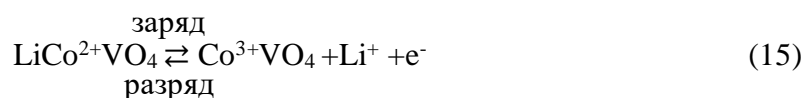
На рисунке 10 в форме лепестковых диаграмм показано сравнение важнейших эксплуатационных характеристик коммерциализированных электродных материалов, используемых в литий-ионных аккумуляторах, с характеристиками ванадата(V) кобальта(II)-лития. Наблюдается зависимость между стоимостью и энергоёмкостью электродных материалов. Соединения, имеющие никель и кобальт в своем составе, являются более энергоёмкими и одновременно более дорогими. На диаграмме представлена гипотетическая



**Рисунок 10** – Сравнение важных эксплуатационных параметров коммерциализированных электродных материалов, используемых в литий-ионных аккумуляторах, с параметрами  $\text{LiCoVO}_4$ .

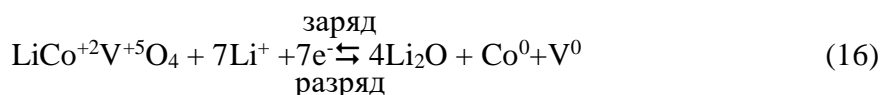
область, соответствующая уровню параметров  $\text{LiCoVO}_4$ , возможная при полной реализации его функциональной активности. Как видно из диаграммы, при полной реализации характеристик  $\text{LiCoVO}_4$  превзойдёт по эксплуатационным параметрам большинство электродных материалов, обладает самым высоким электродным потенциалом и одним из самых высоких значений энергоёмкости.  $\text{LiCoVO}_4$  включает в себя дорогой кобальт, однако в пересчете на 1 кг его содержится в два раза меньше, чем, например, в  $\text{LiCoO}_2$ . Применение ванадата(V) кобальта(II)-лития может являться своего рода компромиссом между стоимостью и энергоёмкостью.

$\text{LiCoVO}_4$  может проявлять электрохимическую активность как в качестве катодного, так и в качестве анодного материалов. При использовании  $\text{LiCoVO}_4$  в качестве катодного материала в электрохимический процесс вовлечена окислительно-восстановительная пара  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , что теоретически при обратимой деинтеркаляции одного иона лития, приходящегося на формульную единицу, должно соответствовать значению удельной зарядной-разрядной ёмкости  $148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ :



Электродный процесс происходит в диапазоне потенциалов от 3.0 В до 4.5 В при одном плато со средним значением потенциала 4.2 В относительно металлического лития  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  [42].

В случае использования данного материала в качестве анода возможно ступенчатое обратимое восстановление ионов ванадия  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ , затем  $\text{V}^{4+}/\text{V}^0$  и совместное с последним восстановление  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ , что в сумме обеспечивает обмен семью электронами и удельную зарядно-разрядно ёмкость материала  $741 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ :



Это значение больше, чем удельная ёмкость традиционного анодного материала на основе графита, которая составляет  $372 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . В работах [132], [133] было показано что электродный процесс происходит с двумя участками замедленного изменения потенциала при 0.5 В и 0.2 В. Первый участок обусловлен восстановлением ванадия  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ , координационное окружение ванадия также

трансформируется из тетраэдрической симметрии в октаэдрическую. На втором плато и ион ванадия, и ион кобальта восстанавливают свою степень окисления до  $V^{4+}/V^{2+}$  и  $Co^{2+}/Co^0$ . Методами дифракции рентгеновских лучей и рентгеновской абсорбционной спектроскопии было установлено, что во время первого цикла заряда-разряда восстановление иона ванадия хорошо обратимо как по степени окисления, так и по локальному окружению, в то время как степень окисления кобальта не обращается из-за кинетических затруднений. В работе [133] удалось достичь обратимой удельной ёмкости  $685 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , что составляет 92% от теоретического значения.

Таким образом, имеется перспектива создания «симметричного» аккумулятора, в котором оба электрода будут состоять из одного и того же материала  $LiCoVO_4$ , что может привести к упрощению производственных процессов и улучшению эффективности использования ресурсов. В данной работе ванадат(V) кобальта(II)-лития рассматривается как катодный материал.

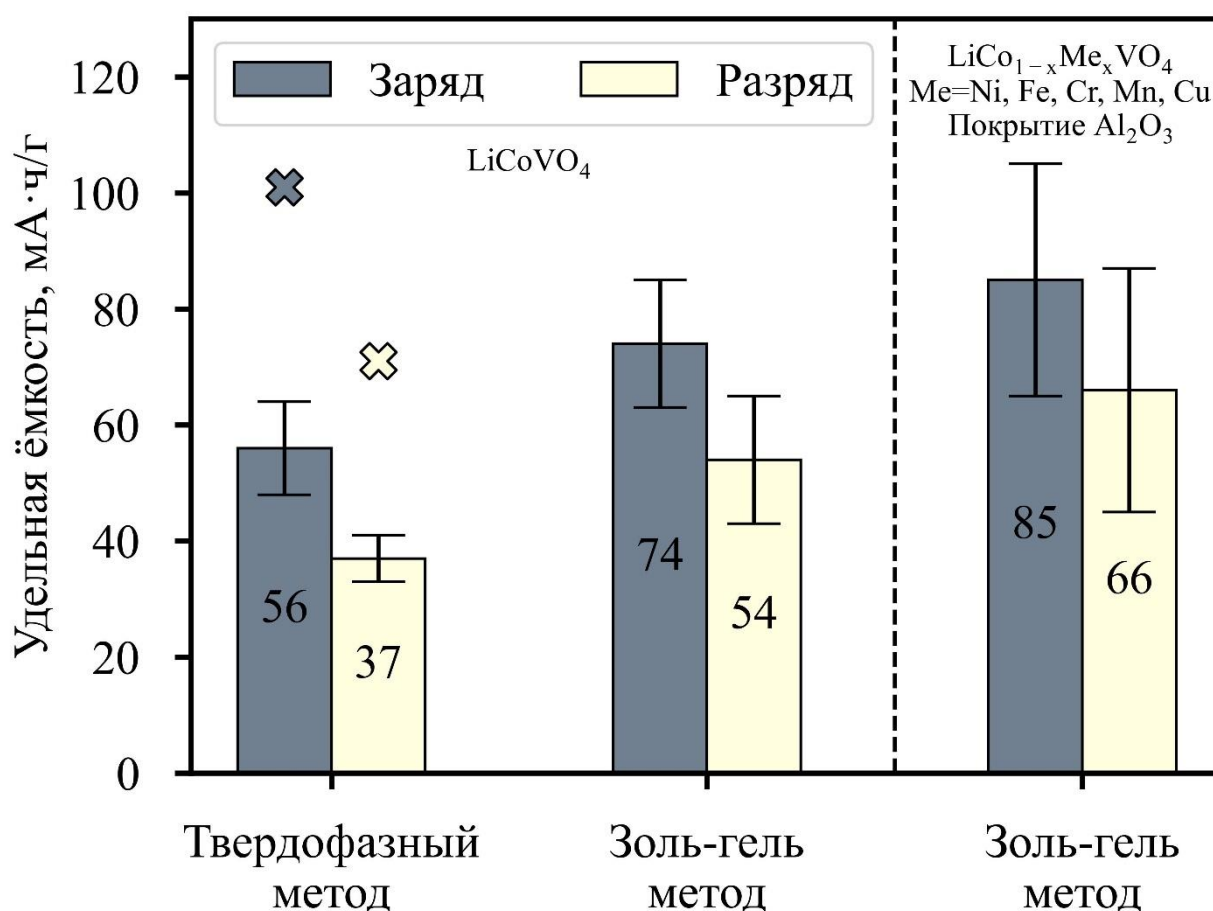
В **таблице 6** представлены данные, отражающие зависимость функционального поведения от способа получения и модификации фазы  $LiCoVO_4$ . В таблице представлены: нижние и верхние границы потенциалов при циклировании, токи заряда/разряда, величины удельной зарядной/разрядной ёмкости на первом цикле, состав электродной массы и используемый электролит.

Согласно **таблице 6** при тестировании ячеек с катодом на основе  $LiCoVO_4$  наиболее часто циклирование производили при плотности тока  $0.1C$  в диапазоне потенциалов от 3.0 до 4.5 В. При этом в качестве электролита в основном использовался  $1M LiPF_6$  ПК:ЭК 1:1, а в качестве электрода композиция с массовым соотношением составляющих ЭМ:ПВДФ:ЭД 80:10:10.

На **рисунке 11** показано, что наибольшую среднюю удельную ёмкость как при заряде, так и при разряде для чистой фазы ванадата(V) кобальта(II)-лития удалось получить, используя золь-гель процесс в качестве стадии, предшествующей термообработке. По всей видимости, основными причинами более высоких электрохимических характеристик является фазовая чистота, субмикронный размер и более однородное распределение частиц (**Таблица 6**),



получаемого порошка. Низкое значение стандартного отклонения в случае твердофазного метода может указывать на то, что экспериментальные условия хорошо контролируются, и факторы, которые могли бы повлиять на результаты определения удельной ёмкости материала, минимизированы, что позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты. Точки на **рисунке 11**, обозначенные крестиками, представлены в работе [125], но при расчете среднего значения и построении доверительного интервала не учитывались, так как были квалифицированы при помощи Q-критерия как промахи. Это сделано, поскольку эти данные сильно отличаются от остальных и могут исказить общее представление о возможностях твердофазного метода синтеза  $\text{LiCoVO}_4$ . Однако вне зависимости от используемого подхода к синтезу, ёмкости, полученных материалов после первого цикла уменьшаются в 1.5–2 раза с тенденцией к дальнейшему её снижению.



**Рисунок 11** – Удельная ёмкость  $\text{LiCoVO}_4$  в зависимости от способа получения и модификации. Представлены средние значения ёмкостей и доверительные интервалы к ним. Иллюстрация построена на основе данных **таблицы 6**.

В работах [41], [42], [44], [45], [125], [134], показано, что одним из недостатков  $\text{LiCoVO}_4$  являются низкая ионная и электронная проводимости. В работе [41] авторы методом спектроскопии электродного импеданса получили проводимость  $10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при температуре  $50^\circ\text{C}$  и частоте переменного тока 1 кГц. В таких же условиях авторы работы [42] получили проводимость  $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Для преодоления этих недостатков авторы [45], [46], [129], [130] провели модификацию данного материала путём легирования фазы чистого ванадата(V) кобальта(II)-лития металлами с близкими значениями атомного радиуса к кобальту для возможного улучшения электрохимических свойств. В качестве легирующих добавок использовали такие металлы, как Mn, Cr, Fe, Cu, Ni. Оказалось, что модифицированный  $\text{LiCoVO}_4$  обладает более высокими значениями удельной ёмкости и лучшей циклируемостью (**Таблица 6, Рисунок 11**). При модифицировании наблюдается большой разброс значений удельной зарядно-разрядной ёмкости относительно среднего значения. Это говорит о том, что процесс синтеза модифицированных фаз ванадата(V) кобальта(II)-лития в отличие от синтеза чистых фаз может быть более чувствителен к различным условиям и параметрам, таким как: время, температура, используемые реагенты и т.д. Небольшие изменения в этих параметрах могут привести к значительным изменениям в свойствах получаемых материалов.

Наилучших электрохимических характеристик удалось добиться в работе [46], где провели частичное замещение кобальта на железо, получив фазу  $\text{LiCo}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{VO}_4$ , и создав на поверхности частиц покрытие из аморфного оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Авторам исследования удалось достичь разрядной ёмкости  $98 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при плотности тока  $0.1 \text{ С}$ , что составляет 66% от теоретического значения. Кроме того, следует отметить, что после 80 циклов произошло снижение разрядной ёмкости только до  $76 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что также представляет собой значимый результат, превосходящий результаты других рассмотренных исследований. Улучшение электрохимического поведения связывают с увеличением электронной и ионной проводимости в результате частичного замещения кобальта железом. Также авторы сообщают, что покрытие из оксида алюминия может снижать ионную и

электронную проводимость, однако, когда толщина пленки составляет менее 13 нм наблюдается туннелирование электронов Фаулера-Нордгейма [135]. Повышение емкости и улучшение циклируемости также обуславливают способностью слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нейтрализовать  $\text{HF}$  в электролите, которая образуется в результате реакции  $\text{LiPF}_6$  с остаточной водой в электролите или электроде ( $\text{LiPF}_6 \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{PF}_5$ ;  $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HF} + \text{POF}_3$ ). Плавиковая кислота в процессе циклирования способна растворять кобальт, что приводит к снижению ёмкости.

В работе [42] методом импедансной спектроскопии изучалась ионная проводимость  $\text{LiCoVO}_4$  в диапазоне температур от 25 до 300°C. Было установлено, что значение энергии активации процессов электропроводности в зернах (объемная проводимость) составляет 0.29 эВ, а значение энергии активации процессов, проходящих на границе зерен, составляет 0.2 эВ.

Авторы работы [49] провели моделирование электронной структуры  $\text{LiCoVO}_4$  в рамках теории функционала плотности (ТФП). Результаты моделирования показали малую магнитную восприимчивость  $\text{LiCoVO}_4$ , это указывает на то, что он является антиферромагнитным.  $\text{LiCoVO}_4$  демонстрирует симметричную парциальную плотность состояний и ширину запрещенной зоны 1.36 эВ.

**Таблица 6** – Электрохимическая активность электродного материала  $\text{LiCoVO}_4$ .

| №               | Режим циклирования | $Q_3$ ,<br>мА·ч/г | $Q_p$ ,<br>мА·ч/г | Состав электрода    | Электролит                          | Ожидаемая фаза   | Ссылка |
|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------------|--|--------|
| 1 <sup>b</sup>  | 3.0–4.5В, 0.1С     | 65                | 33                | ЭМ:СКЭП:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiClO}_4$ ЭК:ПК:ДМК 1:1:2 | $\text{LiCoVO}_4$  | [125]  |
| 2 <sup>a</sup>  | 3.0–4.5В, 0.1С     | 101               | 71                | ЭМ:СКЭП:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiClO}_4$ ЭК:ПК 1:1       | $\text{LiCoVO}_4$  | [125]  |
| 3 <sup>b</sup>  | 3.0–4.5В, 0.1С     | 99                | 64                | ЭМ:СКЭП:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiClO}_4$ ЭК:ПК 1:1       | $\text{LiCoVO}_4$  | [125]  |
| 4 <sup>a</sup>  | 3.0–4.5В, 0.1С     | 62                | 37                | ЭМ:СКЭП:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiClO}_4$ ЭК:ПК 1:1       | $\text{LiCoVO}_4$  | [125]  |
| 5 <sup>a</sup>  | 3.0–4.5В, 0.1С     | 50                | 29                | ЭМ:СКЭП:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiPF}_6$ ЭК:ПК:ДМК 1:1:2  | $\text{LiCoVO}_4$  | [125]  |
| 6 <sup>a</sup>  | 3.0–4.5В, 0.1С     | 63                | 40                | ЭМ:СКЭП:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiBF}_4$ ДМК:ПК:ЭК 4:1:1  | $\text{LiCoVO}_4$  | [128]  |
| 7 <sup>b</sup>  | 3.0–4.5В, 0.1С     | 69                | 47                | ЭМ:СКЭП:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiBF}_4$ ДМК:ПК:ЭК 4:1:1  | $\text{LiCoVO}_4$  | [125]  |
| 8 <sup>b</sup>  | 2.8–4.5В, 0.1С     | 67                | 59                | ЭМ:ПВДФ:ЭД 85:5:10  | 1М $\text{LiPF}_6$ ДМК:ДЭК:ЭК 2:1:2 | $\text{LiCoVO}_4$  | [41]   |
| 9 <sup>b</sup>  | 3.0–4.5В, 0.1С     | 98                | 76                | –                   | 1М $\text{LiPF}_6$ ДЭК:ЭК 1:1       | $\text{LiCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_4$<br>Me = Fe, Cr, Cu                                   | [45]   |
| 10 <sup>b</sup> | 2.0–4.6В, 0.1С     | 77<br>96          | 64<br>97          | ЭМ:ПВДФ:ЭД 70:5:25  | 1М $\text{LiPF}_6$ ДМК:ЭК 1:1       | $\text{LiCoVO}_4$<br>$\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VO}_4$                                 | [131]  |
| 11 <sup>b</sup> | 3.0–4.5В, 0.1С     | 110               | 98                | ЭМ:ПВДФ:ЭД 85:9:6   | 1М $\text{LiPF}_6$ ДМК:ЭК 2:1       | $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$<br>и покрытие $\text{Al}_2\text{O}_3$                | [46]   |
| 12 <sup>a</sup> | 3.0–4.5В, 0.05С    | 43                | 40                | ЭМ:ПВДФ:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiBF}_4$ ДМК:ПК:ЭК 4:1:1  | $\text{LiCoVO}_4$  | [127]  |
| 13 <sup>b</sup> | 3.0–4.5В, 0.1С     | 71<br>108<br>96   | 61<br>84<br>51    | –                   | 1М $\text{LiPF}_6$ ПК:ЭК 1:1        | $\text{LiCoVO}_4$<br>$\text{LiCoVO}_4$ и покрытие $\text{Al}_2\text{O}_3$                      | [47]   |
| 14 <sup>b</sup> | 3.0–4.5В, 0.1С     | 52<br>48          | 48                | ЭМ:ПВДФ:ЭД 80:10:10 | 1М $\text{LiPF}_6$ ПК:ЭК 1:1        | $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{VO}_4$<br>$\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{VO}_4$ | [129]  |
| 15 <sup>a</sup> | 3.0–4.5В, 0.1С     | 63<br>50          | 40<br>34          | -                   | 1М $\text{LiBF}_4$ ДМК:ПК:ЭК 4:1:1  | $\text{LiCoVO}_4$<br>$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$                             | [126]  |
| 16 <sup>b</sup> | 3.0–4.5В, 0.1С     | 69<br>67          | 47<br>44          | -                   | 1М $\text{LiBF}_4$ ДМК:ПК:ЭК 4:1:1  | $\text{LiCoVO}_4$<br>$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{VO}_4$                             | [126]  |

<sup>a</sup> – высокотемпературный твердофазный синтез.

<sup>b</sup> – низкотемпературный золь-гель подход в сочетании с последующей термообработкой.

$Q_3$  и  $Q_p$  – ёмкости заряда и разряда на первом цикле.

Состав электрода: ЭМ – электродный материал, СКЭП (синтетический каучук этилен-пропиленовый) и ПВДФ (поливинилиденфторид) – связующее, ЭД – электропроводная добавка (ацетиленовая сажа).

Электролит: ДМК – диметилкарбонат, ДЭК – диэтилкарбонат, ЭК – этиленкарбонат, ПК – пропиленкарбонат.

## 1.4 Заключение

На основании представленных в **таблице 6** и на **рисунке 11** данных можно сделать вывод, что ни один из применяемых подходов к синтезу  $\text{LiCoVO}_4$  и способов модификации не позволяет получить электродный материал с разрядной ёмкостью, превышающей 66% от теоретического значения. При этом также отмечается слабая корреляция между используемыми реагентами, режимами их подготовки к высокотемпературной стадии получения, условиями их взаимодействия и электрохимическими параметрами.

Причина недостижимости теоретического уровня удельной ёмкости может быть связана с ограничениями, которые накладывает сама структура  $\text{LiCoVO}_4$ . Эти ограничения могут быть связаны со структурной недоступностью определенной части ионов лития вследствие отсутствия в кристаллической структуре необходимой системы пустот и каналов, которая смогла бы обеспечить полное извлечение ионов лития и как итог полную реализацию теоретической удельной ёмкости.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Введение

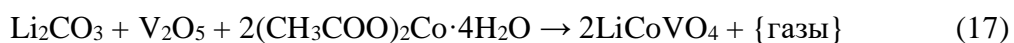
В данной главе представлено подробное описание использованных в исследовании реактивов, оборудования, приборов и устройств, а также подробно описаны экспериментальные и вычислительные методы, примененные при проведении исследования. Также представлены возможности ПО, разработанного в рамках диссертационного исследования с соответствующими ссылками на репозитории в GitHub.

### 2.2 Исходные вещества

В данной работе использовали следующие реактивы: карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (х.ч., ЗАО «Завод редких металлов», Россия), оксид ванадия(V)  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ч.д.а, ООО «Химреактивснаб», Россия), ацетат кобальта  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч., ООО «Химреактивснаб», Россия), ацетиленовая сажа (Super C65), поливинилиденфторид (Solef 5130/1001), N-метилпирролидон (х.ч., ГК «РусХим»), литий Li (фольга), 0.67М раствор хлората(VII) лития  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (с объемным соотношением 7:3) (ЛИТГ 560130.001 ТУ, АО «Литий-элемент»), аргон высокой чистоты Ar, (99.99%, ООО «ПРАКСАЙР ВОЛГОГРАД»), ацетон (хч, АО «ЭКОС-1»), гидроксид натрия NaOH (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), соляная кислота HCl (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»).

### 2.3 Синтез $\text{LiCoVO}_4$

Ванадат(V) кобальта(II)-лития получали высокотемпературным твердофазным синтезом с применением предварительной механической активации смеси исходных веществ в среде органического растворителя. Взвешивание исходных веществ  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на аналитических весах AND GF 600 (A&D Compa, Япония) с точностью  $\pm 1$  мг проводилось с учетом стехиометрии:



После взвешивания смесь исходных веществ помещалась в стальной размольный стакан планетарной мельницы-активатора АГО-2 (ЗАО «Новиц», Россия), куда также помещались мелющие тела, представляющие собой стальные шарики диаметром 6 мм. Соотношение массы смеси исходных веществ и мелющих тел составляло 1:10. В качестве дисперсионной среды использовалось 30 мл ацетона. Механическая обработка проводилась при частоте вращения водила мельницы-активатора 560 об/мин в течение 20 минут при охлаждении проточной водой температурой  $(15 \pm 5)^\circ\text{C}$  с расходом 100 л/час.

После механической обработки смесь сушилась на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 1 часа. Затем подготовленная смесь помещалась в керамическую лодочку, предназначенную для процесса сжигания и вносилась в трубчатую печь. Температура внутри печи поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Нагрев реакционной смеси осуществлялся со скоростью  $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$  до достижения основной температуры, которая для разных опытов варьировалась от  $600^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$ , с 5–12 часовой выдержкой при соответствующей температуре. После завершения этапа нагрева охлаждение происходило естественным образом до комнатной температуры. В качестве реакционной атмосферы использовался воздух. Контроль выхода целевого продукта осуществлялся посредством определения массы реакционной системы до и после термообработки взвешиванием на аналитических весах HTR-80CE (ViBRA, Япония) с неопределённостью  $\pm 0.1$  мг. После завершения синтеза получается около 2 г порошка  $\text{LiCoVO}_4$ .

## **2.4 Исследование материалов физико-химическими методами**

### **2.4.1 Рентгенофазовый анализ**

Фазовый состав готового продукта определяли рентгенофазовым анализом. Регистрация дифрактограмм осуществлялась со скоростью  $2^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$ , шагом  $0.01^\circ$  с применением  $\text{CuK}\alpha$  излучения на дифрактометре Empyrean (PaNalytical). Обработка дифрактограмм осуществлялась при помощи инструментов программы WinPLOTR пакета FullProf. Учёт возможной систематической ошибки в

определении межплоскостного расстояния из-за юстировки образца осуществлялся экстраполяцией параметра решётки к нулевому значению функции Нельсона-Райли [136]. При качественном определении фазового состава применялась база данных PDF-2.

Для уточнения структуры полученного материала был использован метод Ритвельда. В качестве модели структуры для уточнения использовались данные из **таблицы 4**. Для описания фона использовали полиномиальные функции. Для аппроксимации профилей пиков применялась асимметричная функция псевдо-Войта. На первом этапе проводилось уточнение параметров профиля и параметров решетки для однофазного образца. Затем осуществлялось уточнение координат атомов.

#### 2.4.2 Рентгенофлуоресцентный анализ

Для определения содержания основных элементов и выявления наличия возможных примесей в образцах, которые могут появиться в результате истирания мелющих тел при механической обработке порошков, использовался метод рентгеновского флуоресцентного анализа.

Качественный и количественный элементный анализ исследуемых образцов от ( $^{11}\text{Na}$ ) до ( $^{92}\text{U}$ ) проводился на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония). Анализ образцов проводили методом фундаментальных параметров в воздушной атмосфере.

#### 2.4.3 Сканирующая электронная микроскопия

Для задачи изучения морфологии синтезируемых порошков применяли сканирующую электронную микроскопию (Автоэмиссионный сканирующий (растровый) электронный микроскоп TESCAN MIRA 2 LMU (TESCAN, Чехия), оснащённый EDX-элементным анализатором. Применялись увеличения от  $\times 500$  до  $\times 100000$ .

#### 2.4.4 Лазерная дифрактометрия



Для определения размеров частиц в порошках, был использован лазерный дифракционный анализатор размеров частиц SALD-2201 (SHIMADZU, Япония). Результатом гранулометрического анализа являлись дифференциальная и интегральная кривые количественного распределения частиц по размерам.

#### 2.4.5 Трёхмерная лазерная сканирующая микроскопия

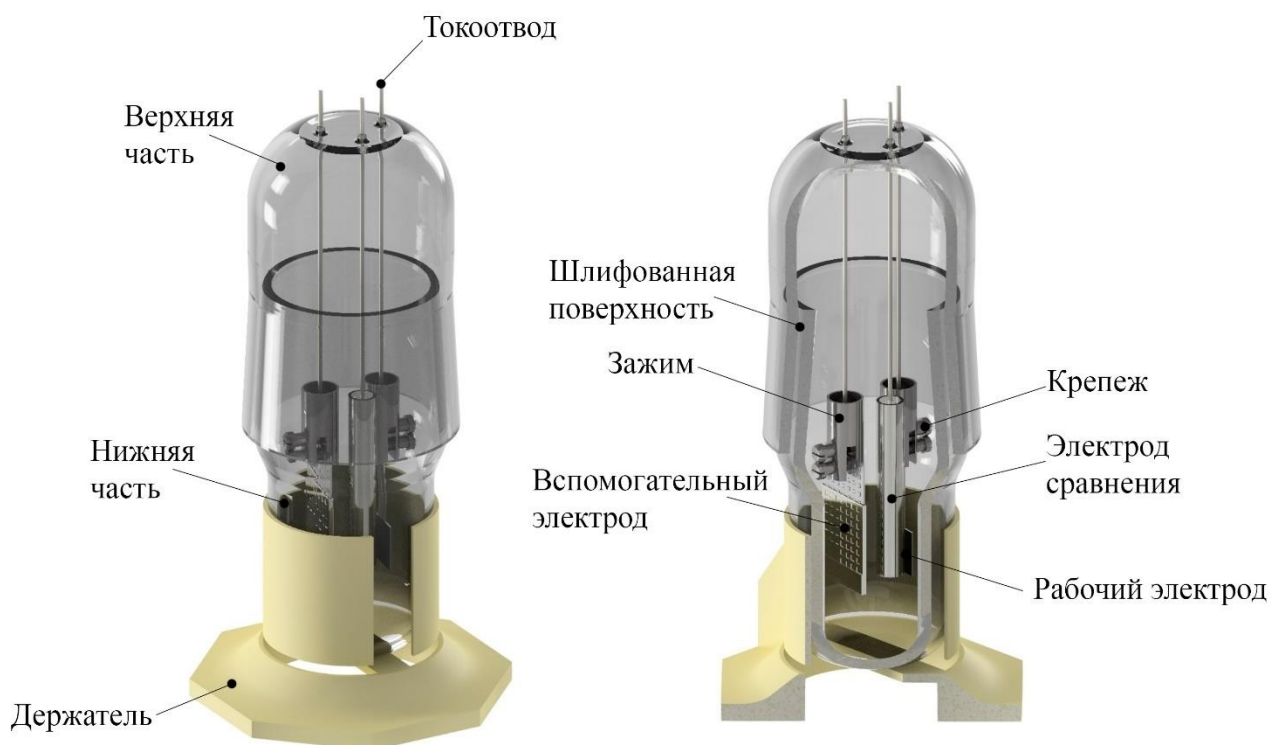
Анализ профиля и морфологии поверхности электродного композита на алюминиевой подложке с высокой разрешающей способностью проводился на 3D лазерном сканирующем микроскопе с конфокальной оптической системой Keyence Series VK-X200 (Keyence, Япония). Кратность увеличения изменялась от X10 до X150.

Полученные изображения были проанализированы с помощью фирменного программного обеспечения VK Viewer. Удалось установить такие морфологические параметры поверхности электродного композита как: шероховатость, глубина рельефов, размеры частиц и другие. Цифровое оптическое увеличение использовалось для оценки распределения компонентов композита друг в друге.

#### 2.4.6 Электрохимическая ячейка и изготовление рабочего электрода на основе $\text{LiCoVO}_4$

Электрохимические исследования полученных образцов проводились в герметичных стеклянных трёхэлектродных ячейках (**Рисунок 12**), в которых рабочим электродом являлся композит, содержащий исследуемый материал, нанесённый на алюминиевую пластину, а в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовался металлический литий.

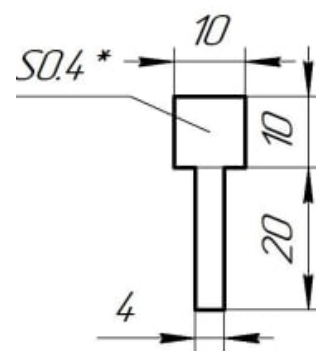
В качестве электролита использовался 0.67М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана с объёмным соотношением 7:3, изготовленный согласно ТУ ЛИТГ 560130.001 в АО «Литий-Элемент».



**Рисунок 12** – Визуализация стеклянной трехэлектродной ячейки для проведения электрохимических измерений.

Рабочий электрод представлял собой композит с массовым соотношением компонентов  $\text{LiCoVO}_4$ :сажа:ПВДФ — 80:10:10. Для его изготовления электродный материал  $\text{LiCoVO}_4$  тщательно смешивался с электропроводной добавкой Super C65, и связующим, представляющим собой поливинилиденфторид (ПВДФ), растворенный в N-метилпирролидоне (НМП) с массовой концентрацией 3.00%, для образования суспензии.

Гомогенизацию суспензии проводили в ультразвуковой ванне CD-4810 (CODYSON, Китай) при частоте 28 кГц в течение 30 минут. Полученную массу наносили на алюминиевые пластины толщиной 0.40 мм. Алюминиевые пластины (**Рисунок 13**) вырезались на высокоточной лазерной установке LaserCube с оптоволоконным источником IPG. Площадь нанесения композита составляла 1  $\text{cm}^2$ .

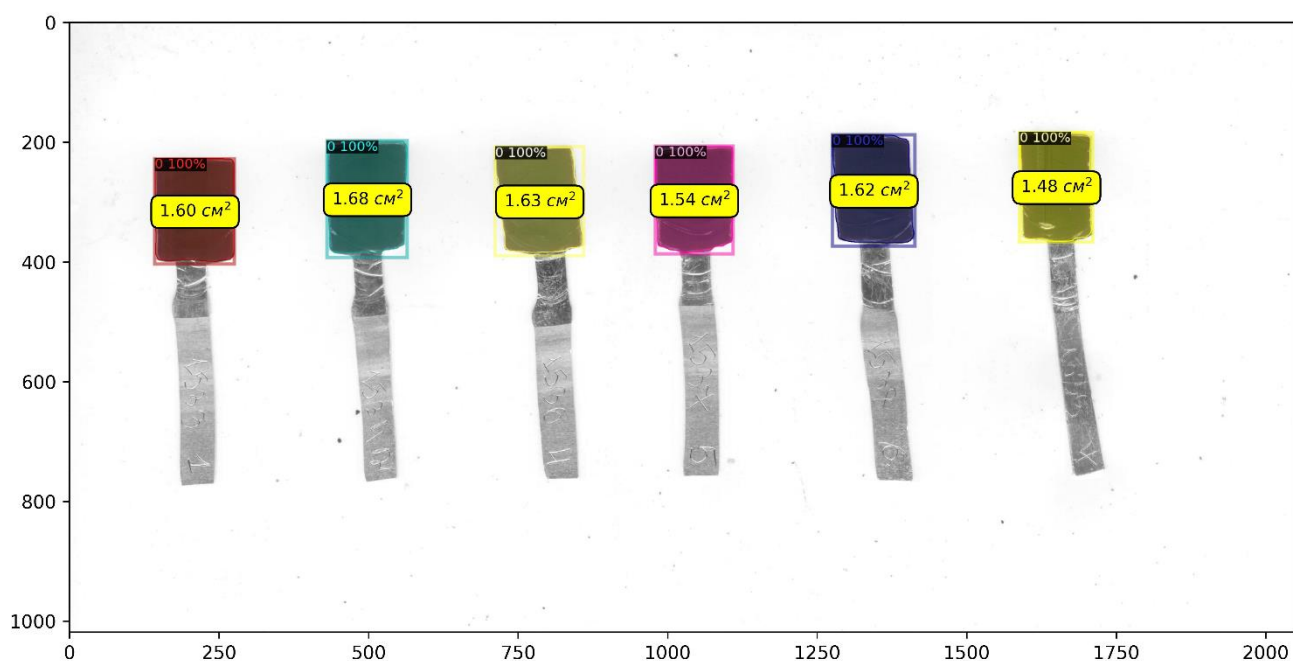


Предварительно алюминиевые пластины были протравлены водным раствором щёлочи с концентрацией 3М, многократно промыты

**Рисунок 13** – Алюминиевая подложка для рабочего электрода.

дистиллированной водой, после выдержаны в водном растворе HCl (разбавление 1:19) и еще раз многократно промыты дистиллированной водой. После намазки данные заготовки сушились в вакуумном термощкафу (АКТАН ВТШ-К52-250, Россия) в течение 12 часов при температуре 110°C.

После сушки осуществляли прокатку заготовок электродов на вальцах ВП-6 (Юмо, Россия). Прокатка выполнялась в двух ориентациях: перпендикулярно и параллельно оси электрода, с установленным зазором между вальцами 0.3 мм для перпендикулярного проката и 0.25 мм для параллельного проката. В результате проката происходило увеличение площади электрода. Для измерения эффективной площади электроды сканировалась с разрешением 600 точек на дюйм. Затем полученные изображения обрабатывались с использованием модели глубокого машинного обучения Mask R-CNN X101-FPN (**Рисунок 14**), обученной на ранее размеченном наборе изображений при помощи VGG Image Annotator. Для увеличения набора данных проводилась аугментация изображений с



**Рисунок 14** – Пример определения площади моделью глубокого МО Mask R-CNN.

использованием поворота, размытия, обрезки и других графических приёмов обработки изображений. В процессе обработки происходил поиск активной массы (прямоугольный контур), сегментирование изображения (заштрихованная цветом

область, которая соответствует активной массе), определение количества пикселей, соответствующих электродной массе и расчёт занимаемой площади. Плотность нанесения активного материала составляла 3–4 мг·см<sup>2</sup>.

Вспомогательный электрод представлял собой литиевую ленту, намотанную в два слоя на просечной титановый лист, размеры которого составляли 10x30x0.5 мм. Электрод сравнения представлял собой литиевую ленту, уплотнённую в стеклянную трубку размером 40x4 мм. Токоотводами служили отрезки вольфрамовой проволоки, впаянные в стеклянную крышку ячейки (**Рисунок 12**).

Сборка ячеек проводилась в сухом перчаточном боксе, заполненном аргоном высокой чистоты и дополнительно осушённого пентаоксидом фосфора. Уровень влажности в боксе контролировался при помощи измерителя влажности газов ИВГ-1 К-П (АО «Экологические Сенсоры и Системы», Россия) на уровне <1 ppm.

#### 2.4.7 Гальваностатическое циклирование

Гальваностатическое циклирование выполнялось на многоканальном потенциостате Elins P-20X8 (ООО «Элинс», Россия). Ток заряда определялся в соответствии с нормированной величиной 0.1С и задавался с дискретностью 1 мкА. Измерения проводились в диапазоне потенциалов от 3 до 4.5 В.

Для термостатирования ячеек во время электрохимических измерений использовался суховоздушный термостат ТС-1/80 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  при постоянной температуре 30°C.

Полученные данные были обработаны и визуализированы с использованием скрипта, написанного на Python [137].

#### 2.4.8 Циклическая вольтамперометрия

Измерения методом циклической вольтамперометрии выполняли на многоканальном потенциостате Elins P-20X8 (ООО «Элинс», Россия), скорость развертки потенциала от цикла к циклу увеличивалась от 0.05 до 1 мВ·с<sup>-1</sup>. Измерения проводились в диапазоне потенциалов от 3 до 4.5 В.

Термостатирование электрохимической ячейки осуществлялось с помощью жидкостного программируемого охлаждающего термостата PolyScience “AlexRedCTD” (США) с точностью  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ . Измерения проводились при температурах  $10^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ .

Оценка коэффициента диффузии лития для катодного и анодного процессов из тангенса угла наклона прямой в координатах ток пика — квадратный корень из скорости развёртки потенциала осуществлялась с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика [138]:

$$i_p = 0.4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} c_0, \quad (18)$$

где  $i_p$  — плотность тока пика,  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $v$  — скорость поляризации,  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $n$  — число электронов, участвующих в процессе;  $F = 96485.34$  — постоянная Фарадея,  $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $R = 8.314$  — универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $T$  — абсолютная температура,  $\text{K}$ ;  $c_0$  — начальная концентрация электроактивных частиц,  $\text{моль}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

Электроактивными частицами в рассматриваемой модели при интерпретации анодных пиков следует полагать ионы лития, доступные для извлечения из фазы шпинели, при интерпретации катодных пиков — вакансии для ионов лития, доступные для внедрения в них лития. Начальную концентрацию электроактивных частиц в рассматриваемой фазе можно оценить по формуле:

$$c_0 = n(\text{Li}) \cdot \frac{\rho}{M}, \quad (19)$$

где  $n(\text{Li}) = 1$  — число атомов лития, приходящихся на формульную единицу  $\text{LiCoVO}_4$ ;  $\rho = 4.234$  — плотность фазы  $\text{LiCoVO}_4$ ,  $\text{г}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $M = 180.81$  — молярная масса  $\text{LiCoVO}_4$ ,  $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Энергии активации ( $E_a$ ) для коэффициентов диффузии ( $D_{\text{ан}}$  и  $D_{\text{кат}}$ ) были определены из наклонов графиков в линеаризованных координатах в соответствии с моделью С. Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (20)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $D_0$  – предельное значение коэффициента диффузии, экстраполяция на  $T \rightarrow \infty$ ,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $E_a$  – энергия активации диффузии,  $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $T$  – температура, К.

В работе [139] убедительно доказывается необходимость учета реальной зависимости потенциал-концентрация ионов лития в твердотельном электроде и использования соответствующим образом модифицированного уравнения Рэндлса-Шевчика. Применение в данной диссертационной работе канонического уравнения Рэндлса-Шевчика для промежуточной оценки коэффициента диффузии на пути к расчёту целевой энергии активации, обусловлено тем, что учёт неидеальности системы (т.е. отличия коэффициента активности от единицы) существенно бы не отразился на значении энергии активации, но существенно усложнил бы эксперимент. Значения энергий активации, определенные без учёта неидеальности системы и с учётом, будут соответствовать друг другу, если принять, что коэффициент активности не зависит от температуры. Энергия активации определяется из наклона зависимости  $\ln(D) - \frac{1}{T}$ . При учёте неидеальности системы, постоянный коэффициент активности отразится на отсечке, а не на наклоне зависимости, что не повлияет на значение энергии активации.

#### 2.4.9 Гальваностатические и потенциостатические импульсы

Исследования импульсными методами осуществлялись на одноканальном потенциостате Elins P-45X (ООО «Элинс», Россия). В гальваностатическом режиме величина импульсного тока, прикладываемого к электроду, составляла 500 мкА, а его продолжительность составляла 40 мс. В потенциостатическом режиме величина импульса потенциала составляла 40 мВ относительно равновесного значения, а продолжительность импульса 200 мс. Перед предстоящим измерением система релаксировала при нужной температуре не менее 5 часов. Важной особенностью являлось то, что короткие импульсы не приводят к значительному изменению стехиометрии электродного материала.

Термостатирование электрохимических ячеек осуществлялось с помощью жидкостного программируемого охлаждающего термостата PolyScience “AlexRedCTD” (США) с точностью  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ . Измерения проводились при температурах  $5^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ .

В течение импульса длительностью 40 мс, предполагается, что диффундирующие частицы ионов лития не могут достигнуть второй границы частицы. Поэтому использовалось решение уравнения второго закона Фика для полубесконечной диффузии в хронопотенциометрических условиях [140], которое имеет следующий вид:

$$\Delta E = \Delta E_s - \frac{2 i_s}{nF} \left( \frac{dE}{dc} \right)_{c_0} \cdot \sqrt{\frac{t}{\pi D}}, \quad (21)$$

где  $\Delta E = E - E_0$  — разница текущего потенциала  $E$  и начального равновесного значения  $E_0$ , В;  $\left( \frac{dE}{dc} \right)_{c_0}$  — производная потенциала электрода по концентрации лития в точке равновесия ( $c = c_0$ );  $\Delta E_s = i_s R_F$  — условно-мгновенный скачок потенциала, В;  $i_s$  — плотность тока на поверхности,  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $R_F$  — пограничное сопротивление,  $\text{Om} \cdot \text{m}^2$ ;  $D$  — коэффициент диффузии ионов лития,  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $t$  — время, с;  $n$  — количество электронов, участвующих в процессе;  $F = 96485$  — постоянная Фарадея,  $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

В условиях смешанной кинетики (значительно не преобладает ни диффузионный, ни кинетический контроль) важным является характеристический параметр ( $h = \frac{\left( \frac{dE}{dc} \right)_{c_0}}{nFDR_F}$ ,  $\text{m}^{-1}$ ). При этом характеристикой такого электродного процесса мы вправе считать не только отдельно  $h$  или  $D$ , но и параметр ( $h^2 D$ ), имеющий размерность обратного времени. Этот совокупный параметр с размерностью, обратной размерности времени, можно полагать пропорциональным частоте элементарных актов сложного электродного процесса на конкретном электроде. Он объединяет в себе влияние торможения в объёме за счёт замедленной диффузии и влияние пограничного сопротивления.

В импульсном потенциостатическом методе также применяем модель полубесконечной диффузии [140]. Протекающий при этом ток описывали уравнением:

$$i_s = \frac{\Delta E}{R_F} \exp(h^2 D t) \operatorname{erfc}(h\sqrt{D}t), \quad (22)$$

(расшифровка обозначений — см. уравнение 21).

При анализе гальваностатических и потенциостатических импульсов не разделялись вклады  $h$  и  $D$ , как это описано в работе [141]. В данной диссертационной работе использовался совокупный параметр  $h^2 D$  как характеристика электродного процесса, определение которого не требует отдельного нахождения  $\left(\frac{dE}{dc}\right)_{c_0}$  и  $R_F$ , а также величины удельной площади поверхности электродного материала, что позволяет существенно сократить эксперимент.

Энергии активации ( $E_a$ ) для совокупного кинетического параметра ( $h^2 D$ ) как результата импульсных измерений были определены из наклонов графиков в линеаризованных координатах в соответствии с уравнением, подобным модели С. Аррениуса для температурной зависимости кинетического параметра:

$$h^2 D = (h^2 D)_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (23)$$

где  $(h^2 D)_0$  – предельное значение совокупного параметра, экстраполяция на  $T \rightarrow \infty$ ,  $\text{с}^{-1}$ ;  $E_a$  – энергия активации диффузии, Дж·моль $^{-1}$ ;  $T$  – температура, К.

#### 2.4.10 Рентгенодифракционный анализ *operando*

Одновременные электрохимические и дифракционные исследования полученных образцов проводились в ячейке собственной конструкции, вдохновленной ячейкой EQ-STC-BEW (MTI Corporation, США) [142]. Ячейка была изготовлена на производственных мощностях ОАО «НИТИ-Тесар». Конструкция и схема сборки показаны на **рисунке 15**.

Сборка осуществляется последовательным соединением или установлением элементов сверху вниз согласно **рисунку 15**. Нижняя и верхняя часть ячейки, прижимная шайба, прижимной болт и токоотвод для катода изготовлены из титана марки ВТ1-0. Держатель, все изоляторы и все уплотнительные кольца изготовлены из фторопласта марки Ф-4. Токоотвод для анода и прижимная пружина изготовлены из меди марки М1 и латуни соответственно. Токовыводы от нижней и

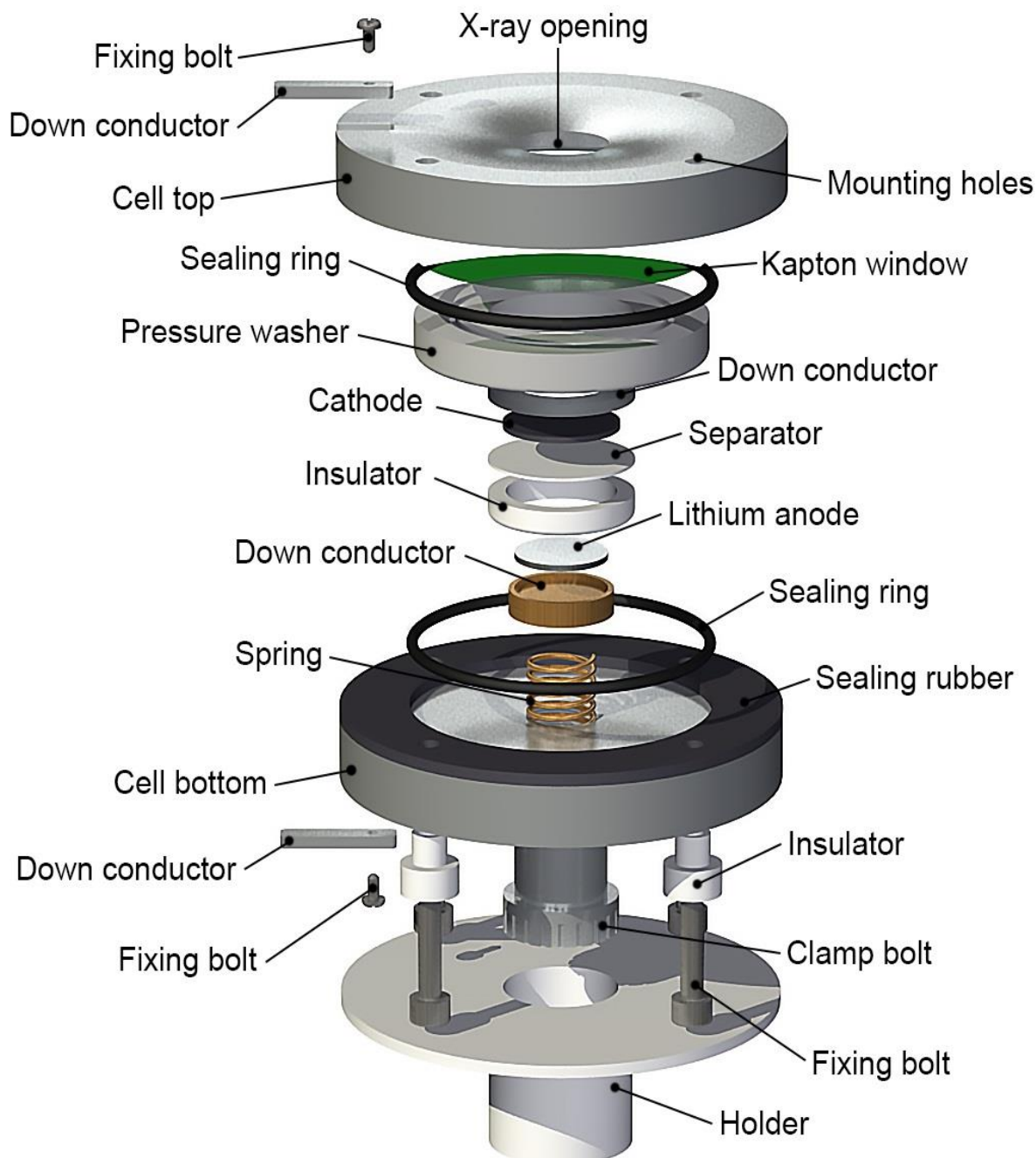


верхней частей ячейки изготовлены из стали марки Ст3. В качестве рентгенопрозрачного материала может быть использован любой материал толщиной не менее 0.1 мм и не более 5 мм: бериллиевое стекло, каптон, полиэтилен или непосредственно сам электродный материал, нанесенный на алюминиевую подложку. Регистрация дифрактограмм возможна в диапазоне углов  $2\theta$  от  $25^\circ$ .

Наиболее значимыми отличиями применённой ячейки от аналогов являются:

- 1) титан вместо нержавеющей стали в качестве конструкционного материала — фрагменты конструкции можно применять в качестве токовыводов, контактирующих и с электродом, и с электролитом, не опасаясь электрохимического растворения металла при потенциалах вплоть до 5 В vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ;
- 2) вокруг «окна» для дифракционных измерений с наружной стороны верхней части ячейки имеется фаска с малым углом скоса ( $12^\circ 5'$ ), которая позволяет проводить дифракционные измерения с заготовками электродов меньшего диаметра;
- 3) точная шлифовка и подгонка друг к другу деталей позволяет при необходимости отказаться от применения каптонового или иного слоя при герметизации ячейки — ячейка хорошо герметизируется уплотнением контакта алюминиевой фольги с конструкционным титаном, благодаря чему снижаются требования к мощности рентгеновского излучения и увеличивается интенсивность дифракционных максимумов исследуемого материала.

Катодный электрод представлял собой композит, в основе которого электрохимически активный материал  $\text{LiCoVO}_4$ , а анодный электрод – металлический литий. Между катодом и анодом помещался сепаратор, который был пропитан 0.1 мл электролита, представляющим собой 1М раствор



**Рисунок 15** – Взрыв-схема электрохимической ячейки для проведения дифракционных исследований *in situ* или *operando*. Габаритные размеры ячейки 76x48. Диаметр отверстия для рентгеновского излучения 10 мм. Диаметр катода 20 мм, диаметр анода 16 мм, диаметр сепаратора 25 мм.

гексафторфосфата лития  $\text{LiPF}_6$  в смеси диметилкарбоната и этиленкарбоната (с объемным соотношением 1:1). Финальный этап сборки ячейки, связанный с пропиткой сепаратора электролитом и установкой литиевого анода, проводили в перчаточном боксе с сухой инертной атмосферой (Ar).

Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием УЗР 0.03-10 (Бустер, Россия). Ток задавался на основании результатов предварительных испытаний, чтобы время заряда и разряда составляло 10 часов. Ток заряда составлял 40 мкА, а ток разряда 20 мкА (0.05С и 0.025С соответственно). Измерения проводились при комнатной температуре ( $20 \pm 2$ )°С в диапазоне потенциалов от 3 до 4.5 В.

Рентгенодифракционный анализ выполнялся на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Россия). Съёмка дифрактограмм осуществлялась с применением  $\text{CuK}\alpha$  излучения, параболического зеркала (AXO Dresden GmbH, Германия) и системы быстрой регистрации Mythen 2R1D с 640 каналами с дискретностью  $0.0144^\circ$  (Dectris, Швейцария) и запускалась одновременно ( $\pm 10$  с) с началом гальваностатического циклирования. Сканирование по углу  $2\theta$  осуществлялось в диапазоне углов от  $25$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.5\text{--}1^\circ$  и временем экспозиции от 10 до 30 с; диапазон углов, шаг и время экспозиции варьировались для оптимального компромисса между скоростью регистрации и качеством сведений, получаемых обработкой дифрактограммы. Обработка дифрактограмм осуществлялась аналогично процедуре, описанной ранее. Качественный фазовый состав сверялся с базой данных PDF-2 версии 2021 года (ICDD, США).

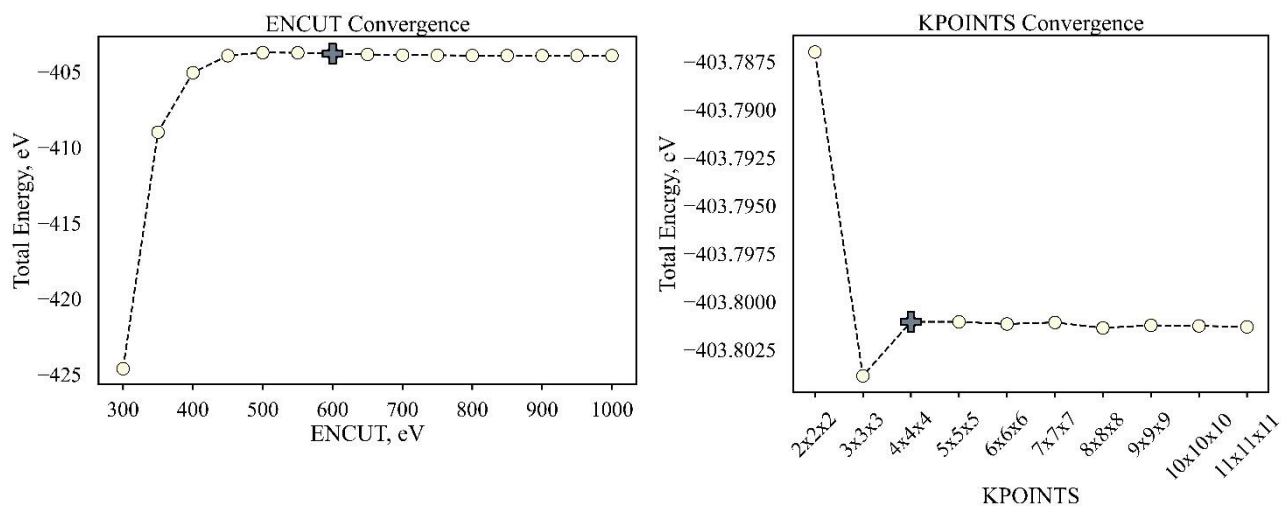
Визуализация полученных результатов в форме контурных диаграмм проводилась с использованием библиотеки Matplotlib на языке программирования Python. Используемый набор сценариев размещён в репозитории GitHub [143]

## 2.5 Вычислительные методы

### 2.5.1 Теория функционала плотности (ТФП)

В качестве исходных структурных данных были использованы экспериментальные данные монокристаллической рентгенографии для ванадата(V) кобальта(II)-лития ( $a = 8.2760 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.2760 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.2760 \text{ \AA}$ ,  $V = 566.84 \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) представленные в **таблице 4**. Структура данного материала является неупорядоченной, и для учета стохастического расположения атомов осуществлялась генерация всех возможных атомистических схем с использованием программы Supercell [144]. В качестве входной структуры для Supercell использовалась кубическая ячейка, содержащая 8 формульных единиц. Всего было сгенерировано 52364 неэквивалентных конфигураций, соответствующих стехиометрии  $\text{Li}_8\text{Co}_8\text{V}_8\text{O}_{32}$ .

Расчёты проводились в рамках теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) с использованием метода обобщённого градиентного приближения GGA (Generalized Gradient Approximation) с обменно-корреляционным функционалом PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof), реализованным в VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Все расчеты выполнялись для ячеек из 56 атомов. После предварительных тестов на сходимость (**Рисунок 16**) зона Бриллюэна была представлена с помощью набора  $4 \times 4 \times 4$  k-точек в рамках схемы Monkhorst-Pack [145], а энергия отсечки во всех расчетах была установлена на



**Рисунок 16** – Тесты сходимости энергии относительно уровня отсечения и набора k-точек.

600 эВ. При структурной оптимизации были использованы пороги сходимости  $10^{-6}$  эВ и  $10^{-5}$  эВ/Å для значений полной (свободной) энергии и межатомных сил соответственно. Данные параметры позволили адекватно оптимизировать структуры с разумными вычислительными и временными затратами, а дальнейшее повышение точности расчетов приводило лишь к незначительным изменениям.

Энергию активации миграции ионов лития в структуре ванадата(V) кобальта(II)-лития оценивали методом упругой эластичной ленты NEB (Nudged Elastic Bands). В расчетах NEB постоянная пружины была установлена на  $-5.0$  эВ/Å<sup>2</sup>, а порог сходимости для значений полной энергии и сил на ионах составлял  $10^{-3}$  эВ и  $10^{-2}$  эВ/Å соответственно. Поиск возможных путей диффузии осуществлялся при помощи кода PATHFINDER [92]. Интерполяция 8 промежуточных изображений между известными начальным и конечным состояниями осуществлялась при помощи сценариев VTST [30]. В предположении, что локальное движение ионов лития не нарушает форму общей структуры материала, расчеты NEB проводились для ячейки с фиксированным объёмом и с параметрами, соответствующими оптимизированным значениям. Визуализация полученных результатов выполнялась в программах VESTA [146] и Jsmol [147].

Средний электродный потенциал был определен с использованием следующей формулы:

$$V = \frac{E(Li_{x_1}CoVO_4) - E(Li_{x_2}CoVO_4)}{x_1 - x_2} - E_{Li}, \quad (24)$$

где  $V$  – средний электродный потенциал,  $E(Li_{x_1}CoVO_4)$  – энергия элементарной ячейки состава  $Li_{x_1}CoVO_4$ , приходящаяся на формульную единицу, эВ;  $E(Li_{x_2}CoVO_4)$  – энергия элементарной ячейки состава  $Li_{x_2}CoVO_4$ , приходящаяся на формульную единицу, эВ;  $E_{Li}$  – энергия элементарной ячейки кристаллического лития, приходящаяся на один атом (1.91), эВ;  $x_1$  и  $x_2$  – концентрация лития, приходящаяся на формульную единицу в  $LiCoVO_4$ . Расчеты проводили для от  $x=0$  до  $x=1$  с шагом 0.125 в рамках обобщенного градиентного приближения с поправкой Хаббарда (GGA+U) для описания сильно коррелированного эффекта электронов в состояниях Co-3d и V-3d. Значение параметра  $U$  для Co и V были

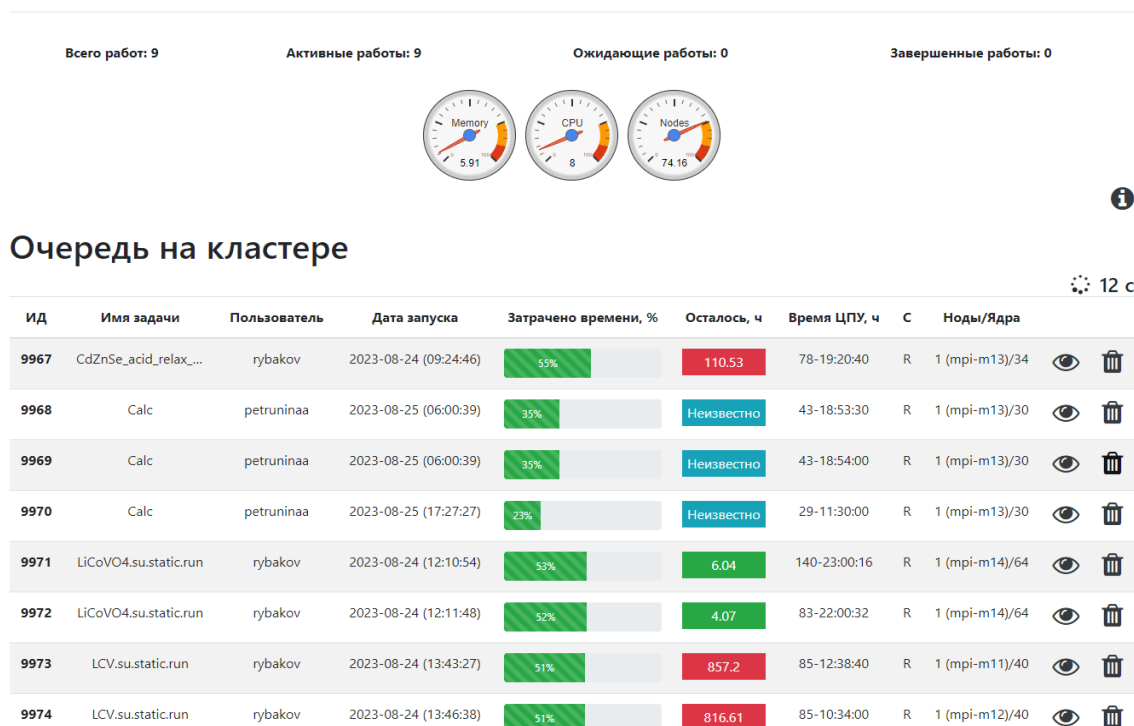
установлены на уровне 5.7 эВ и 3.1 эВ соответственно [148]. Равновесная геометрия элементарной ячейки определялась при помощи одного из подходов описанного в [149] и [150]. При подгонке параметров элементарной ячейки использовалось уравнение состояния Мурнагана [151]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1}, \quad (25)$$

где  $E(V)$  – энергия элементарной ячейки при объеме  $V$ , эВ;  $E_0$  – энергия элементарной ячейки при равновесном объеме, эВ;  $V$  – объем элементарной ячейки,  $\text{Å}^3$ ;  $V_0$  – равновесный объем элементарной ячейки,  $\text{Å}^3$ ;  $B_0$  и  $B'_0$  – объемный модуль упругости и его производная по давлению при равновесном объеме, ГПа. Диапазон объемов изменялся от -15% до +15% от исходного значения.

Также с использованием метода GGA+U были проведены расчеты плотности состояний (Density of States, DOS), ключевого понятия квантовой механики, которое описывает количество доступных электронных состояний на определенном энергетическом уровне [152]. DOS играет важную роль в характеристике свойств макроскопических систем и часто используется для

## Загрузка главного узла



**Рисунок 17** – Главная страница веб-платформы для проведения квантовохимических расчетов с использованием вычислительного пакета VASP.

определения электронной структуры вещества. Из полученных данных была извлечена информация о ширине запрещенной зоны и парамагнитной восприимчивости.

Расчеты выполнялись на вычислительном кластере ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского» с использованием специально разработанной веб-платформы (**Рисунок 17**), которая обеспечивает возможность запуска расчетов, проверки правильности установленных параметров, анализа полученных результатов и сохранения их для последующего анализа.

### 2.5.2 Метод сумм валентных усилий связи

Для оценки энергии миграции ионов применялась адаптированная версия метода суммы валентных усилий связи – метод энергетического ландшафта валентностей связи (BVEL). Для реализации метода BVEL была использована программа softBV с графическим интерфейсом. Пространственное разрешение было установлено на 0.1 Å, а в качестве параметров для максимального радиуса взаимодействия подвижного иона с окружающими ионами и максимального количества ионов были выбраны значения: 10 Å и 100 соответственно. Входными данными были структуры, оптимизированные в рамках ТФП. В качестве результата были сгенерированы карты миграции ионов лития и получены энергии активации диффузии в одномерном (1D), двумерном (2D) и трехмерном (3D) пространствах.

Визуализация полученных результатов осуществлялась с помощью программы VESTA.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## 3.1. Экспериментальные исследования

3.1.1. Синтез и физико-химические свойства  $\text{LiCoVO}_4$ 

При синтезе таких фаз, как  $\text{LiCoVO}_4$ , исходными веществами обычно являются оксиды или термически разлагаемые до оксидов соединения, такие как карбонаты, гидроксиды, ацетаты, оксалаты, нитраты, сульфаты, в том числе соответствующие кристаллогидраты солей металлов, входящих в интересующий продукт [123]. Использование соединений с органической составляющей большой молярной массы должно благоприятствовать получению более дисперсного продукта, так как при термоллизе этих соединений происходит сильное уменьшение молярного объёма конденсированной фазы с удалением продуктов термоллиза в

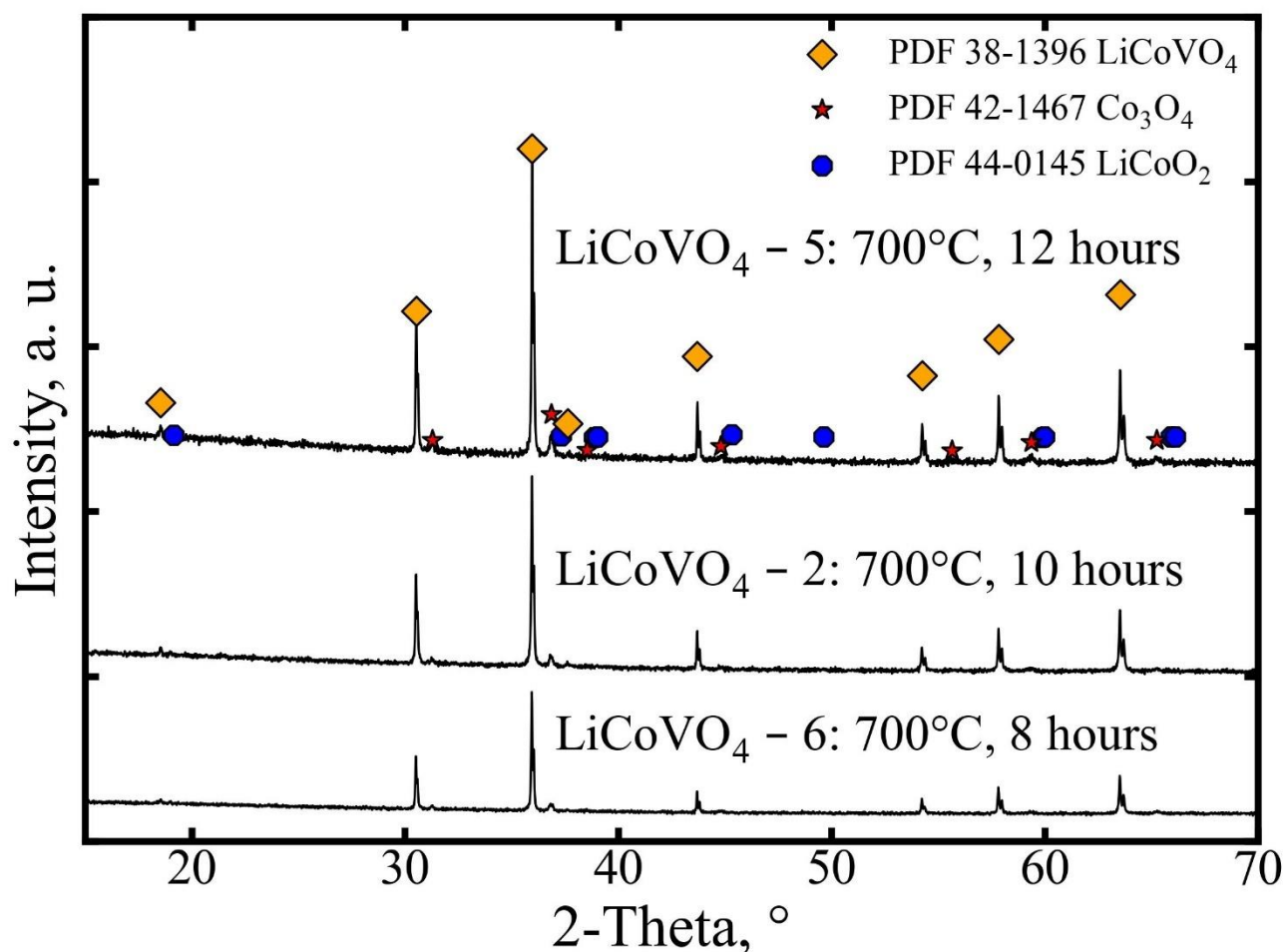


Рисунок 18 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, отличающихся между собой условиями синтеза.



форме газов. Опираясь на приведенные выше доводы, были выбраны следующие реагенты для синтеза:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Фазовый состав, элементный состав и морфология частиц электродного материала являются характеристиками, от которых зависит функциональное поведение этого материала. По меркам элементного анализа, применённая механическая обработка в шаровой планетарной мельнице-активаторе не приводит к загрязнению реакционной смеси материалом мелющих тел. Первичными характеристиками активной фазы в составе функционального материала являются параметры элементарной ячейки. В **таблице 7** приведены результаты определения параметра ячейки по данным РФА для кубической шпинели, рассматриваемой в качестве активной фазы в составе материалов, полученных при разных режимах термообработки.

**Таблица 7** – Параметры кристаллической решетки, определенные методом РФА для различных образцов.

| Идентификатор образца | Температура, °С | Длительность, ч | Атмосфера | Параметр решетки*, Å |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------|----------------------|
| $\text{LiCoVO}_4 - 1$ | 700             | 6               | Аргон     | $8.381 \pm 0.010$    |
| $\text{LiCoVO}_4 - 2$ | 700             | 10              |           | $8.2779 \pm 0.0013$  |
| $\text{LiCoVO}_4 - 3$ | 750             | 10              |           | $8.287 \pm 0.006$    |
| $\text{LiCoVO}_4 - 4$ | 800             | 10              | Воздух    | $8.273 \pm 0.008$    |
| $\text{LiCoVO}_4 - 5$ | 700             | 12              |           | $8.2774 \pm 0.0004$  |
| $\text{LiCoVO}_4 - 6$ | 700             | 8               |           | $8.2771 \pm 0.0008$  |

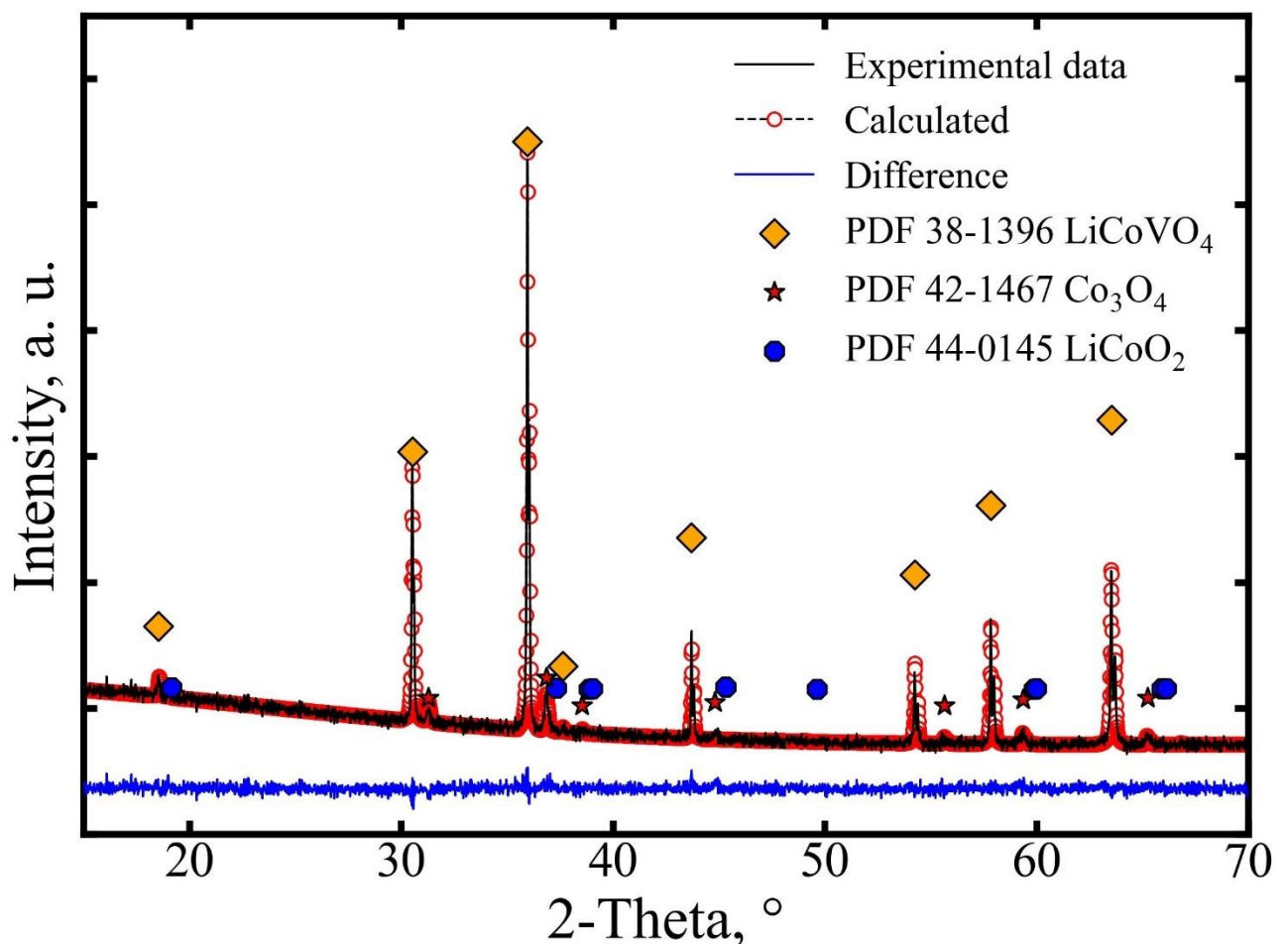
\*Примечание. Для параметра решётки как случайной величины приводится среднее значение с доверительным интервалом при уровне значимости  $\alpha = 0.05$  для него.

На **рисунке 18** представлены дифрактограммы образцов, полученных при разных условиях термообработки в воздушной атмосфере. Рентгенофазовым анализом установлено, что во всех образцах основной фазой является  $\text{LiCoVO}_4$  (PDF № 38-1396), а в качестве примесных выступают  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF № 42-1476) и  $\text{LiCoO}_2$  (PDF № 44-0145). Полученные в среде аргона образцы характеризуются большим содержанием и других примесных фаз, а именно оксидов ванадия(III) и (IV). Это обусловлено тем, что при малом парциальном давлении кислорода происходит частичное восстановление ванадия(V) продуктами пиролиза ацетата кобальта или со смещением равновесия в сторону продуктов термического разложения  $\text{V}_2\text{O}_5$ :



Качественный фазовый состав продукта с увеличением температуры и времени термообработки в воздушной атмосфере качественно не изменяется. Однако увеличение длительности отжига соответствует увеличению интенсивности дифракционных пиков  $\text{LiCoVO}_4$  относительно пиков других фаз, и это указывает на благоприятное изменение соотношения между количествами целевой и примесными фазами. Узкие и высокие дифракционные пики, соответствующие  $\text{LiCoVO}_4$ , свидетельствуют о том, что данная фаза хорошо окристаллизована и однородна по параметрам решетки.

Параметр решетки образца, полученного в атмосфере аргона, существенно больше, чем для образцов, полученных в воздушной атмосфере, и его распределение как случайной величины характеризуется наибольшим разбросом (наибольшей дисперсией). Для образцов, полученных в атмосфере воздуха в



**Рисунок 19** – Порошковая рентгенограмма образца  $\text{LiCoVO}_4$  и иллюстрация результата анализа по методу Ритвельда.

интервале температур (700–800)°С и длительности термообработки (8–12) ч, средние значения параметров решетки статистически неразличимы, при этом дисперсия параметра значимо возрастает при увеличении температуры синтеза рассматриваемого образца. (Установление неравенства дисперсий осуществлялось с применением статистического F-критерия. Заключение о различии дисперсий можно принять с вероятностью ошибки 0.013%, для образцов, полученных при температурах 700 и 750°С, или 15% для образцов, полученных при 750 и 800°С).

Для образца  $\text{LiCoVO}_4$  – 5 были проведены уточнения структуры методом Ритвельда. Дифрактограмма представлена на **рисунке 19**. Параметры ячейки, координаты атомов и параметры теплового смещения представлены в **таблице 8**.

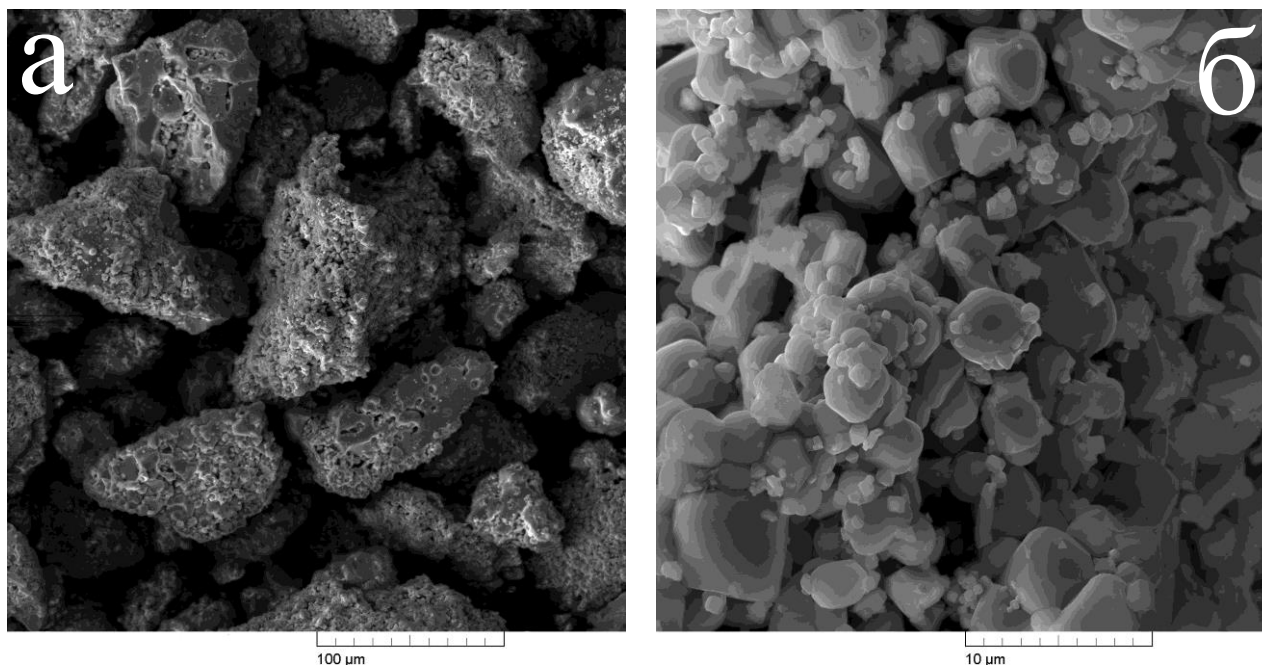
**Таблица 8** – Основные результаты рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда для  $\text{LiCoVO}_4$ .

| Параметры элементарной ячейки фазы $\text{LiCoVO}_4$ : $a=b=c= (8.2772 \pm 0.0001) \text{ \AA}$       |             |                     |                       |                         |
|---|-------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|
| Атом  | Позиция     | $x/a = y/b = z/c$   | Тепловое смещение (*) | Фактор заселенности (*) |
| Li  | 16 <i>d</i> | 0.500 (*)           | 0.5                   | 1                       |
| Co  | 16 <i>d</i> | 0.500 (*)           | 0.5                   | 0.7                     |
| Co  | 8 <i>a</i>  | 0.125 (*)           | 0.5                   | 0.3                     |
| V   | 8 <i>d</i>  | 0.500 (*)           | 0.5                   | 0.15                    |
| V   | 16 <i>a</i> | 0.125 (*)           | 0.5                   | 0.7                     |
| O   | 32 <i>e</i> | $0.2460 \pm 0.0005$ | 0.5                   | 4                       |
| Параметры элементарной ячейки фазы $\text{Co}_3\text{O}_4$ : $a=b=c= (8.0868 \pm 0.0005) \text{ \AA}$ |             |                     |                       |                         |
| Критерии надежности: $R_p = 1.22$ , $R_{wp} = 1.55$ , $R_{exp} = 1.64$ , $\chi^2 = 0.89$              |             |                     |                       |                         |
| Весовой состав:   |             |                     |                       |                         |
| $\text{LiCoVO}_4$ ( $87 \pm 1$ )%   |             |                     |                       |                         |
| $\text{Co}_3\text{O}_4$ ( $13 \pm 1$ )%   |             |                     |                       |                         |

\*Варьировались такие параметры, как коэффициенты полинома фона, смещение нуля гониометра, масштабный коэффициент и параметры элементарной ячейки для фаз  $\text{LiCoVO}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , параметры полуширины в соответствии с функцией Псевдо-Войта, координаты атомов кислорода основной фазы. Значения или параметры отмеченные (\*) оставались неизменными, но они указаны поскольку от них может зависеть результат.

На **рисунке 20** представлены микрофотографии порошка  $\text{LiCoVO}_4$ , полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Частицы ванадата(V) кобальта(II)-лития представляют собой частицы с формой, приближенной к форме октаэдров. При умеренном разрешении (**Рисунок 20, а**) видно, что образец представляет собой агрегаты, средний размер которых

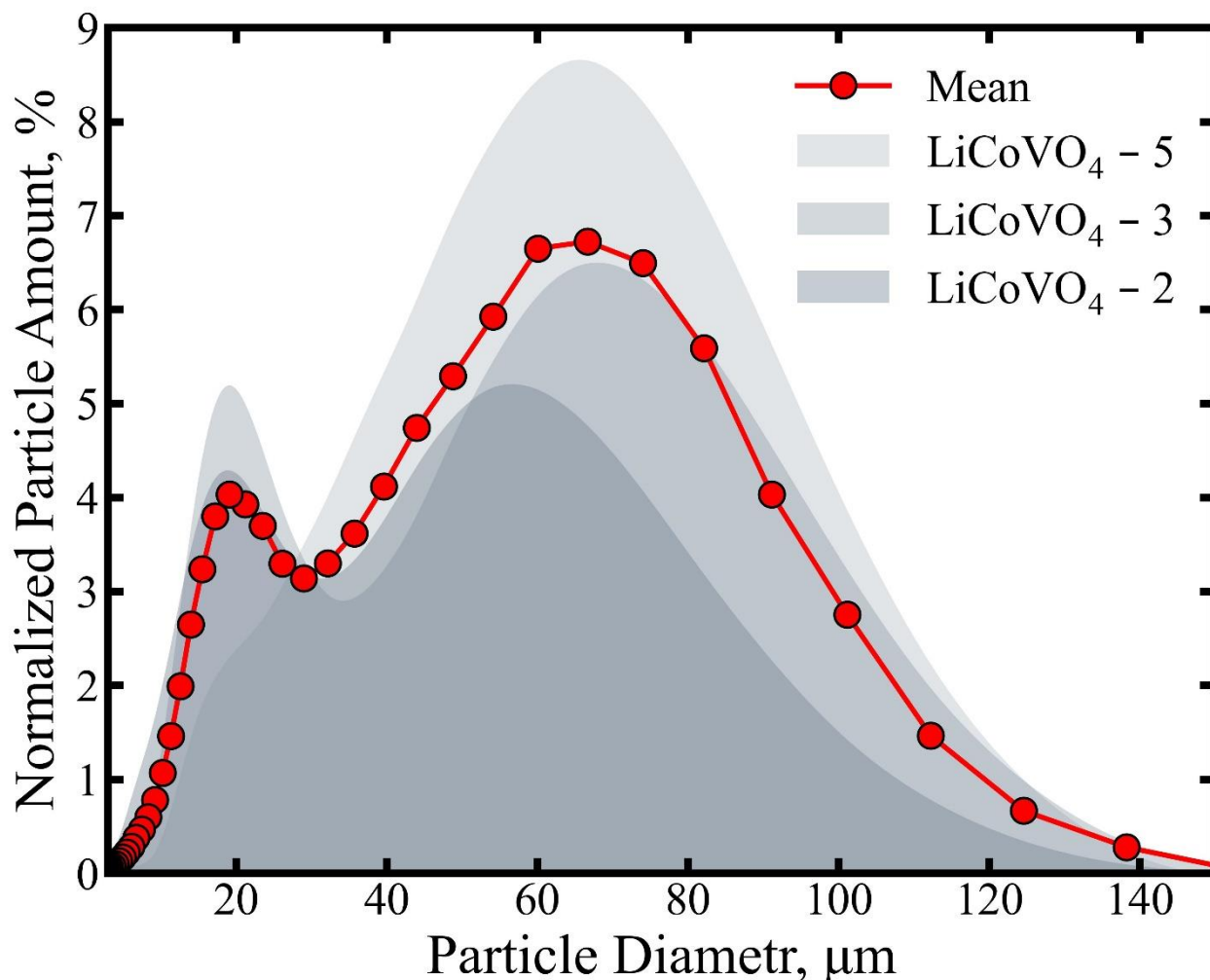
составляет 100 мкм. Увеличение разрешения (**Рисунок 20, б**) показывает, что агрегаты состоят из зерен, размер которых не превышает 10 мкм. После проведения детального попиксельного анализа изображений СЭМ, было определено среднее значение размера частиц, которое составило  $3.54 \pm 0.83$  мкм.



**Рисунок 20** – Микрофотографии СЭМ порошка  $\text{LiCoVO}_4$  ( $t=700^\circ\text{C}$ ,  $\tau=12$  ч) при разном разрешении.

На **рисунке 21** представлены кривые распределения частиц по размерам сухих порошков трех образцов ванадата(V) кобальта(II)-лития. Размер частиц находится в диапазоне от 3 мкм до 150 мкм. Для некоторых материалов распределение частиц по размерам имеют бимодальность. Бимодальность распределения частиц материала по размерам может быть вызвана наличием двух различных механизмов образования частиц или двух различных путей их роста в процессе синтеза. Каждый из этих механизмов может приводить к формированию частиц разных размеров и свойств. В результате, в распределении размеров частиц образуется два явно выраженных максимума, что и обуславливает бимодальность. Образец  $\text{LiCoVO}_4 - 5$  имеет одномодальное распределение, что свидетельствует о хорошей однородности размеров частиц в образце. Такое распределение может быть важным фактором при использовании материала в качестве электрода ЛИА,

так как однородность размеров частиц может влиять как на его электрохимические свойства, так и на насыпную плотность материала.



**Рисунок 21** – Распределение частиц по размеру трех образцов  $\text{LiCoVO}_4$  и усредненная кривая на основании результатов лазерной дифрактометрии.

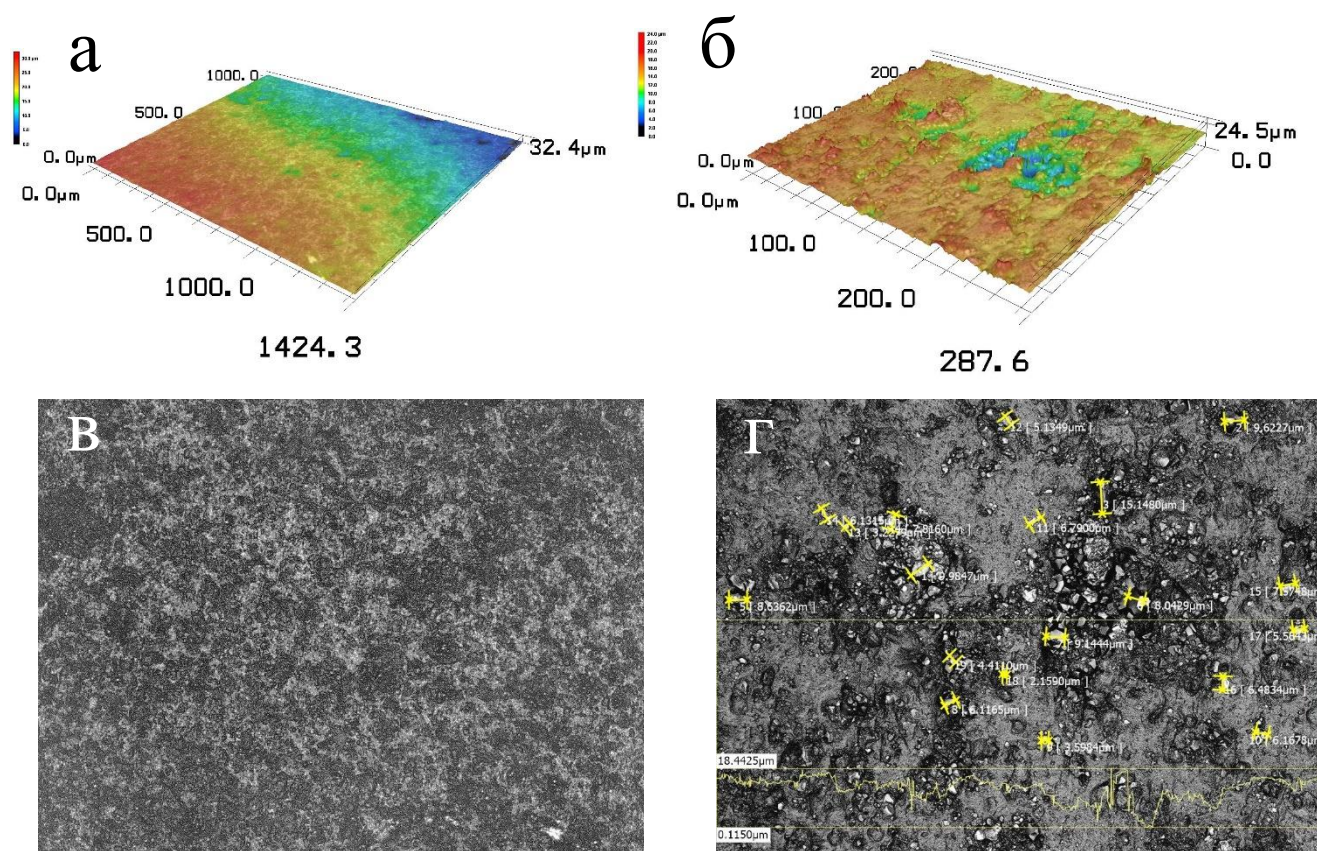
### 3.1.2. Электрохимические свойства $\text{LiCoVO}_4$

Поскольку основным направлением разработки является получение материала  $\text{LiCoVO}_4$  с необходимым уровнем электрохимических свойств, а не чистой фазы, основным критерием сравнения образцов являлось именно их электрохимическое поведение. Впоследствии для возможности воспроизведения функциональных характеристик материала при синтезе на другом оборудовании, электрохимическое поведение следует сопоставлять с фазовой и морфологической однородностью продукта.



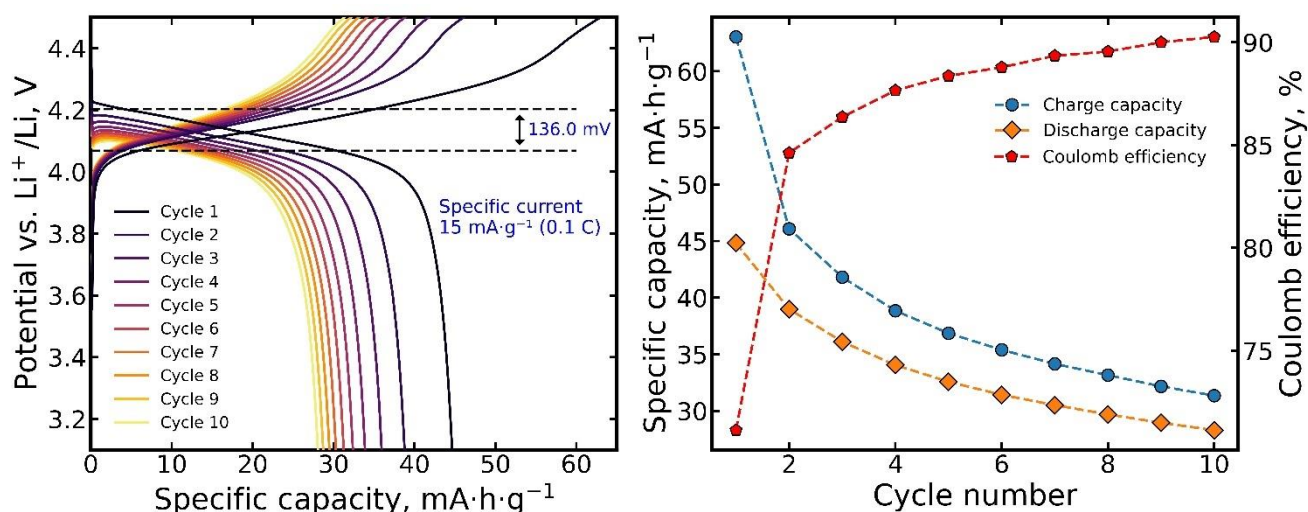
Для выяснения зависимости между условиями высокотемпературного твердофазного синтеза в механически активированной системе и электрохимическими характеристиками был осуществлен ряд синтезов различной длительности при различных температурах. После была изготовлена серия электродов на основе полученных образцов.

На **рисунке 22** представлено изображение, полученное с помощью лазерной сканирующей микроскопии (**а** и **б**) и цифрового оптического микроскопа (**в** и **г**). Данные изображения демонстрируют визуализацию шероховатости поверхности электрода после проката на вальцах. Это может быть важным аспектом при производстве электродных материалов, так как равномерное и предсказуемое покрытие на подложке имеет прямую взаимосвязь с эффективной и стабильной работой электродов.



**Рисунок 22** – Карта распределения толщины покрытия композита с электродным материалом на основе  $\text{LiCoVO}_4$  на поверхности алюминиевой подложки после проката на вальцах. **а, в** – изображения при увеличении 10 крат; **б, г** – изображение при увеличении 150 крат.

После проката толщина покрытия на подложке уменьшилась с 60 мкм до 20 мкм, что говорит об уплотнении активной массы и увеличении её сцепления с алюминиевой подложкой. На **рисунке 22 в, з** темные участки представляют собой кристаллы  $\text{LiCoVO}_4$ , а светлые участки соответствуют связующему и ацетиленовой саже. Ванадат(V) кобальта(II)-лития представлен на поверхности электрода в форме остроугольных кристаллов неправильной формы. Размеры этих кристаллов не превышают 10 мкм (з). На рисунке **в** видно, что активный материал равномерно распределен в компонентах композита, что способствует хорошему электрическому контакту отдельных частиц материала друг с другом. Это, в свою очередь, должно обеспечивать полное вовлечение в электрохимический процесс всей активной массы. На рисунках **б** и **з** видно, что наибольшая высота профиля составляет 20 мкм. Также наблюдается формирование чёткого градиента толщины вдоль направления перемещения заготовки во время проката. Этот градиент составляет до 20 мкм на каждые 1.5 мм вдоль заготовки (**а**). Снижение толщины электрода к краю, также должно благоприятно сказываться на электрохимических характеристиках, так как из-за сопротивления компонентов электродного композита и подложки в основном функционирует активный материал, расположенный наиболее близко к токоотводам.



**Рисунок 23** – Электрохимическое поведение электродного материала  $\text{LiCoVO}_4$  ( $t=700^\circ\text{C}$ ,  $\tau=12$  ч). Кривые гальваностатического циклирования слева, зависимость ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла заряда/разряда справа. Диапазон потенциалов от 3.0 до 4.5 В, скорость заряда/разряда соответствующий 0.1С.

Электрохимические свойства материалов, полученных при разных режимах термообработки, представлены в **таблице 9**. Максимальное значение удельной разрядной (катодной) ёмкости было зарегистрировано для образца, полученного отжигом при 700°C в течение 12 ч и составило 44  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (**Рисунок 23**).

**Таблица 9** – Электрохимические свойства материалов полученные при различных условиях.

| Идентификатор<br>образца | Условия<br>синтеза |            | Удельная катодная<br>ёмкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ |      | Кулоновская<br>эффективность, % |           | U <sub>ср.</sub> , В (з/р) |         |
|--------------------------|--------------------|------------|--|------|---------------------------------|-----------|----------------------------|---------|
|                          | T, °C              | $\tau$ , ч | 1-й  | 10-й | 1-й цикл                        | 10-й цикл | 1-й                        | 10-й    |
|                          |                    |            | цикл   | цикл |                                 |           | цикл                       | цикл    |
| LiCoVO <sub>4</sub> – 1  | 700                | 6          | 35   | 20   | 75                              | 93        | 4.2/4.0                    | 4.2/3.9 |
| LiCoVO <sub>4</sub> – 2  | 700                | 10         | 41   | 23   | 71                              | 87        | 4.2/4.0                    | 4.3/3.9 |
| LiCoVO <sub>4</sub> – 3  | 750                | 10         | 28   | 17   | 65                              | 92        | 4.2/4.0                    | 4.2/3.9 |
| LiCoVO <sub>4</sub> – 4  | 800                | 10         | 33   | 22   | 70                              | 92        | 4.2/4.0                    | 4.2/3.9 |
| LiCoVO <sub>4</sub> – 5  | 700                | 12         | 44   | 28   | 71                              | 90        | 4.2/4.0                    | 4.3/3.9 |
| LiCoVO <sub>4</sub> – 6  | 700                | 8          | 39   | 23   | 77                              | 93        | 4.2/4.0                    | 4.2/3.9 |

Форма кривых заряда и разряда является типичной для всех синтезированных образцов. На анодных и катодных кривых присутствует продолжительный участок замедленного изменения потенциала в области 4.0–4.3 В отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , определяющий величину накопленного или отданного заряда. Первый анодный полуцикл сопровождается необратимыми побочными процессами, проявляющимися в малой кулоновской эффективности около 70% на первом цикле. Возможно, это связано с окислением компонентов электролита и формированием на поверхности частиц  $\text{LiCoVO}_4$  пленки, представляющей собой нерастворимые продукты окисления, на последующих циклах препятствующей прямому контакту катода и электролита и тормозящей окисление электролита. На втором цикле происходит существенное уменьшение удельной разрядной ёмкости; на всех последующих циклах наблюдается продолжающееся, но уже замедленное снижение удельной разрядной ёмкости (**Рисунок 23**). Также при этом наблюдается соответствие ёмкости заряда и ёмкости разряда, о чем говорит повышение значений кулоновской эффективности более 90%. Омическое падение потенциала, ответственное за гистерезис хода анодной и катодной кривой, составляет 136 мВ, что говорит о неплохой энергоэффективности рассматриваемого материала. Омическая поляризация напрямую связана с электропроводностью материала, это может косвенно указывать на то, что низкий уровень удельной зарядно-разрядной



ёмкости не является прямым следствием низкой электронной проводимости  $\text{LiCoVO}_4$ .

Сопоставление данных электрохимических (**Таблица 9**) и дифракционных измерений (**Таблица 7**) с температурой и длительностью отжига позволяет заключить, что существенных корреляций между условиями синтеза и электрохимическими параметрами нет, однако некоторые тенденции, определяющие изменение электрохимического поведения в серии рассмотренных материалов на основе  $\text{LiCoVO}_4$ , все же присутствуют. Улучшению электрохимического поведения способствует, во-первых, увеличение фазовой чистоты продукта, во-вторых, уменьшение параметра решётки  $a$  основной фазы и, в-третьих, уменьшение дисперсии распределения этого параметра по данным для разных рефлексов.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВ) является полезным электрохимическим инструментом для определения характеристик электродной реакции [138]. На **рисунке 24** представлены характерные для  $\text{LiCoVO}_4$  циклические вольтамперные кривые, снятые при температуре  $10^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  и  $40^\circ\text{C}$ . При первом сканировании имеется один широкий пик окисления при 4.4 В, который соответствует окислению кобальта  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$  и один широкий пик восстановления при 3.7 В, соответствующий обратному переходу  $\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ . Небольшое относительное смещение потенциалов анодного и катодного пиков наблюдается на вольтамперограммах при других температурах, что можно наблюдать по изменению значения  $\Delta E$ . Также при любых температурах наблюдаем близость ёмкости анодного и катодного полуциклов при низких скоростях развертки потенциала, что указывает на хорошую обратимость деинтеркалирования ионов  $\text{Li}^+$  из  $\text{LiCoVO}_4$ .

Высоты пика окисления и пика восстановления, а также расстояние между пиками противоположных процессов по шкале потенциалов уменьшаются с уменьшением скорости развертки потенциала. Это говорит о том, что среди возможных диффузионного и кинетического торможения исследуемого электродного процесса, однозначно выделить лимитирующую стадию

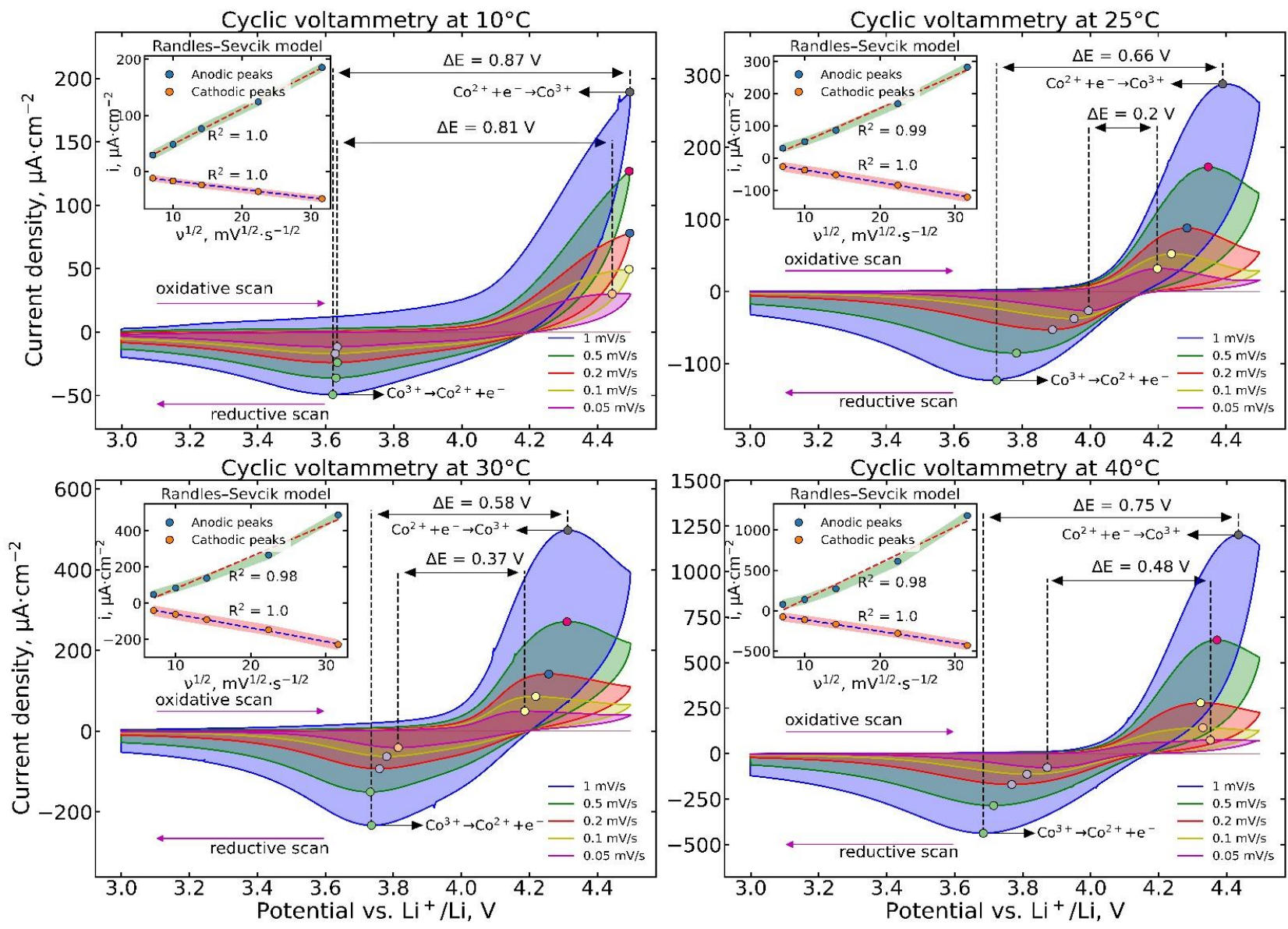
затруднительно: стадия диффузии ионов лития и стадия разряда-ионизации в сопоставимой друг с другом степени влияют на скорость всего процесса.

Для рассматриваемого материала наблюдается близкая к линейной зависимость величины плотности тока катодного и анодного пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала (вставки на **рисунке 24**), для интерпретации этой зависимости использовалась модель Рэндлса – Шевчика (уравнение **18**) [138], описание которое представлено в экспериментальной части настоящей работы.

Оценённые таким способом значения коэффициентов диффузии для катодного и анодного направлений сведены в **таблице 10**. Значения  $D_{\text{кат}}$  можно полагать характеризующими восстановленную форму электродного материала, а значения  $D_{\text{ан}}$  – окисленную. Коэффициенты диффузии принимают умеренные для твердых ионных проводников значения.

Зависимость коэффициентов диффузии от температуры в линеаризованных координатах представлена на **рисунке 25**. Полученные данные демонстрируют монотонное увеличение коэффициентов диффузии с повышением температуры. Таким образом, можно сделать вывод о положительном влиянии температуры на скорость реакции электрохимического литирования/делитирования.

Большие доверительные интервалы для энергий активации связаны с небольшим объемом данных, на котором была построена регрессионная модель, поэтому представленные оценки имеют большую дисперсию.



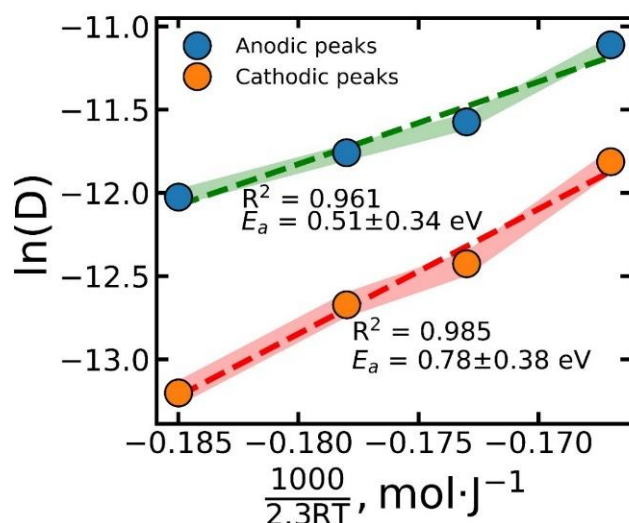
**Рисунок 24** – Циклические вольтамперограммы  $\text{LiCoVO}_4$ , снятые при температурах 10, 25, 30 и 40°C в диапазоне потенциалов от 3.0 до 4.5 В. Скорость поляризации увеличивалась от 0.05 до 1 мВ·с<sup>-1</sup>. Вставки – зависимость плотности тока пика от квадратного корня из скорости развёртки потенциала.

**Таблица 10** – Свод результатов циклической вольтамперометрии. Значения коэффициентов диффузии при разных температурах для анодного и катодного процессов и соответствующие им значения энергий активации.

| Температура, °С | $D_{\text{ан}}, \text{м}^2/\text{с}$ | $D_{\text{кат}}, \text{м}^2/\text{с}$ | $E_{\text{ан}}, \text{эВ}^*$ | $E_{\text{кат}}, \text{эВ}^*$ |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 10              | $9.43 \cdot 10^{-13}$                | $6.29 \cdot 10^{-14}$                 |                              |                               |
| 25              | $1.75 \cdot 10^{-12}$                | $2.13 \cdot 10^{-13}$                 | $0.51 \pm 0.34$              | $0.78 \pm 0.38$               |
| 30              | $2.67 \cdot 10^{-12}$                | $3.76 \cdot 10^{-13}$                 |                              |                               |
| 40              | $7.76 \cdot 10^{-12}$                | $1.54 \cdot 10^{-12}$                 |                              |                               |

\*Примечание. Перевод в эВ переведён для сопоставления с результатами теоретического исследования. Значение 1 эВ соответствует 96485 Дж/моль.

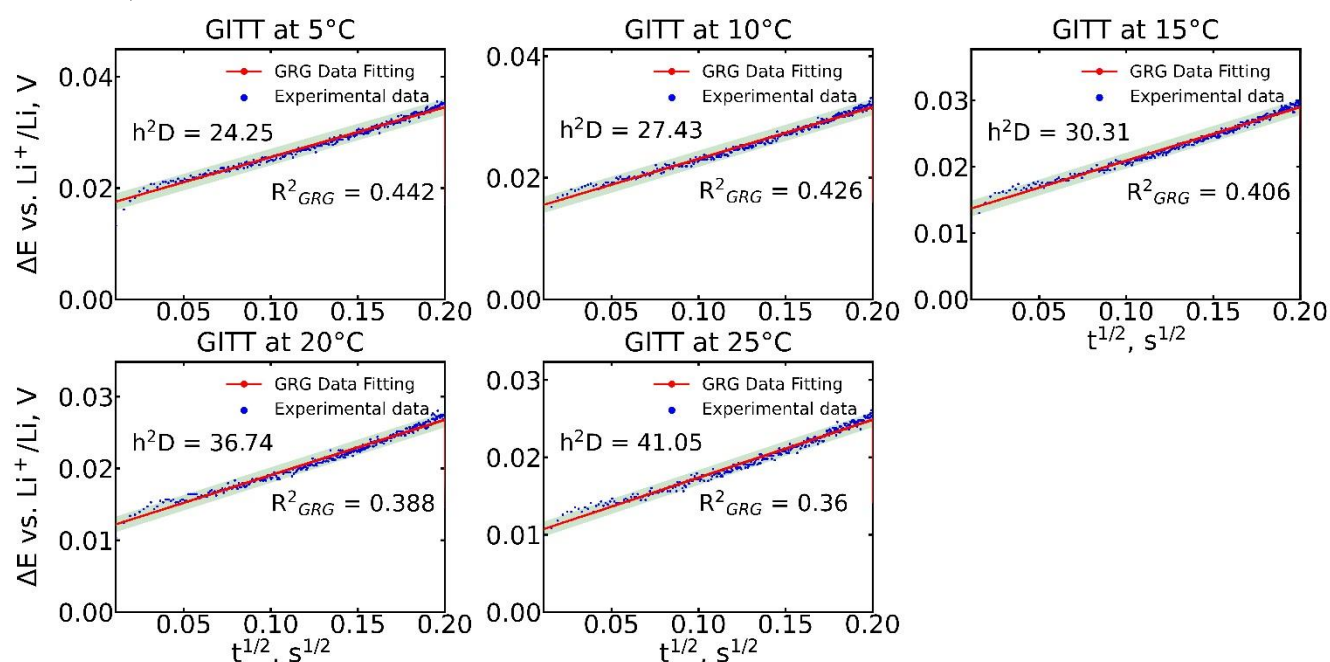
Гальваностатическое (ГИТ) и потенциостатическое прерывистое титрование (ПИТ) — это полезные электрохимические методы, которые предоставляют возможность получить как кинетическую, так и термодинамическую информацию об исследуемой электрохимической системе, в том числе с изменением состава [140]. В данном исследовании использовались единичные импульсы (без регистрации зависимости параметров электродной реакции от степени делитирования), поскольку задача состояла в определении энергии активации диффузии ионов лития.



**Рисунок 25** – Аррениусовская зависимость коэффициентов диффузии от температуры в линеаризованных координатах по результатам электрохимических измерений.

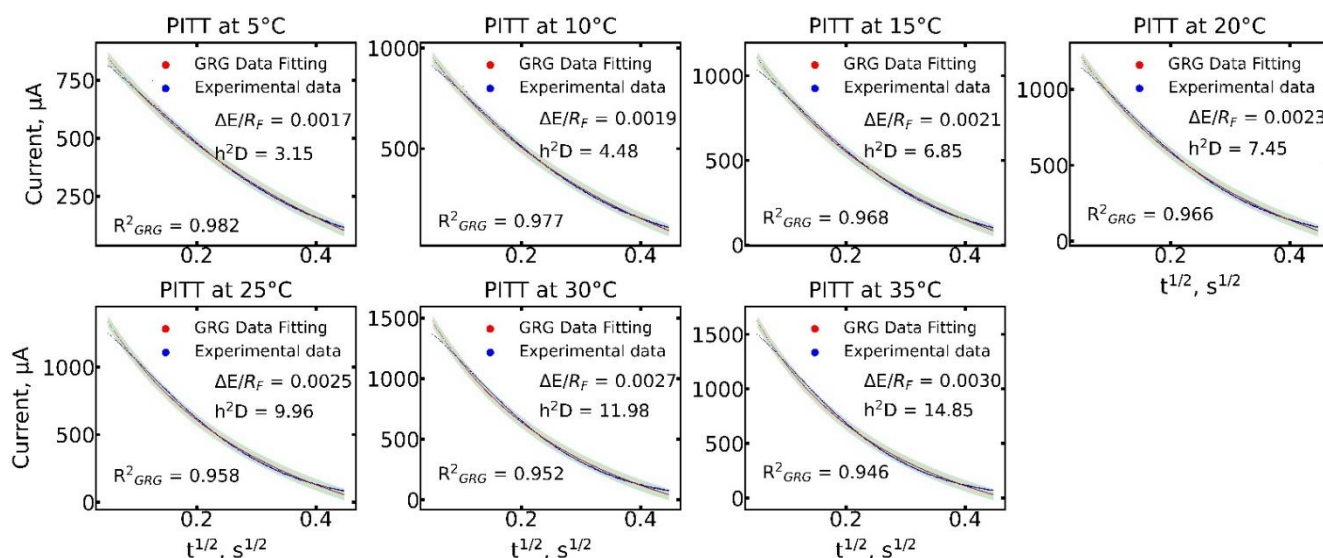
На **рисунке 26** представлены типичные хронопотенциограммы. За короткое время импульса, предполагается, что диффундирующие частицы ионов лития не могут достигнуть второй границы частицы. Поэтому использовалось решение уравнения второго закона Фика для полубесконечной диффузии в хронопотенциометрических условиях [140].

Пример использования уравнения (21) показан на рисунке 26. С использованием набора параметров проводилась аппроксимация экспериментальных данных теоретическими кривыми методом наименьших квадратов (МНК).  $\text{LiCoVO}_4$  имеет линейную зависимость  $\Delta E$  от  $t_{1/2}$  при больших значениях  $t_{1/2}$ . Параметры, определенные в результате регрессии, сведены в таблице 11.



**Рисунок 26** – Подгонка линейной регрессии транзientа потенциала к квадратному корню из времени в течение токового импульса; Синие маркеры – экспериментальные данные; красные маркеры – результаты моделирования на основе уравнения 21. Величина импульсного тока 500 мкА.

В импульсном потенциостатическом методе также применялась модель полубесконечной диффузии [140]. Совокупный параметр  $h^2D$  и отношение  $\Delta E/R_F$  находились методом наименьших квадратов (МНК) путем перебора различных комбинаций данных параметров (**Рисунок 27**). Функциональная зависимость тока в момент скачка потенциала от  $t_{1/2}$  хорошо описывается модельной кривой, что подтверждает статистический параметр R-квадрат. Параметры модельной кривой, полученные в результате аппроксимации экспериментальных точек, приведены в таблице 11.



**Рисунок 27** – Токовые транзиенты после наложения импульса. Синие маркеры – экспериментальные данные; красные маркеры – результаты моделирования на основе уравнения 22. Величина импульса потенциала 40 мВ. Продолжительность импульса 200 мс. Диапазон температур от 5 до 35°C с шагом 5 °C.

Результаты импульсных электрохимических измерений подтверждают, что более высокие температуры приводят к увеличению коэффициентов диффузии. Оцененные при помощи уравнения (23) энергии активации сведены в **таблице 11**.

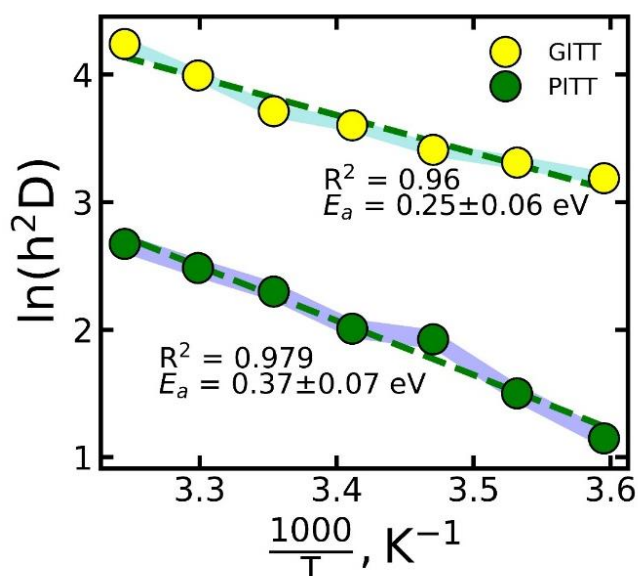
Значения энергии активации, полученные методом циклической вольтамперометрии (**Таблица 10**), более чем в два раза превышают значения, полученные импульсными методами. По всей видимости, это связано с тем, что энергия активации, полученная методом ЦВА, является усредненной по всему временному диапазону катодного или анодного электродных процессов и отражает энергию, соответствующую той части ионов лития, которая лимитировала скорость всего процесса. Большой доверительный интервал для энергии активации по данным ЦВА также этим может быть объяснён (для разных скоростей развёртки имеем разное время, отведённое на процесс). В случае импульсных методов энергия активации определялась для очень коротких промежутков времени и соответствовала той части ионов лития, которая успела за этот промежуток поучаствовать в электродном процессе.



**Таблица 11** – Свод результатов измерений импульсными методами при разных температурах.

| Температура, °C | GITТ           |                 | PITТ           |                           |                 |
|-----------------|----------------|-----------------|----------------|---------------------------|-----------------|
|                 | $h^2D, c^{-1}$ | $E_{акт.}, эВ$  | $h^2D, c^{-1}$ | $\Delta E \cdot R_F^{-1}$ | $E_{акт.}, эВ$  |
| 5               | 24.25          |                 | 3.15           | 0.0017                    |                 |
| 10              | 27.43          |                 | 4.48           | 0.0019                    |                 |
| 15              | 30.31          |                 | 6.85           | 0.0021                    |                 |
| 20              | 36.74          | $0.25 \pm 0.06$ | 7.45           | 0.0023                    | $0.37 \pm 0.07$ |
| 25              | 41.05          |                 | 9.96           | 0.0025                    |                 |
| 30              | 54.29          |                 | 11.98          | 0.0027                    |                 |
| 35              | 69.53          |                 | 14.85          | 0.0030                    |                 |

На соответствие только частичному извлечению лития также указывает различие энергий активации для гальваностатического и потенциостатического метода. В соответствии с законом М. Фарадея, количество извлечённого лития прямо пропорционально накопленному заряду. В соответствии с режимом



**Рисунок 28** – Аррениусовская зависимость совокупного параметра от температуры в линеаризованных координатах по результатам электрохимических измерений.

эксперимента заряд за гальваностатический импульс ( $500 \text{ мкА} \cdot 40 \text{ мс} = 20 \text{ мкКл}$ ) не менялся с изменением температуры. При этом заряд за потенциостатический импульс определяется как произведение среднего тока на длительность и меняется с изменением температуры от  $64 \text{ мкКл}$  при  $5^\circ\text{C}$  до  $80 \text{ мкКл}$  при  $35^\circ\text{C}$ . В любом случае, большему вовлечению материала в процесс соответствует большая энергия активации.

### 3.1.3. Фазовые трансформации электродного материала $\text{LiCoVO}_4$ в процессе заряда-разряда

Глубокое понимание структурных изменений, происходящих в электродных материалах при работе, имеет важное значение при разработке и проектировании источников тока с высокой плотностью энергии [153], [154]. Однако, несмотря на очевидную важность, точное определение структурных трансформаций в

работающем литий-ионном аккумуляторе представляет собой определенную трудность, так как изменения вызываются сложными и одновременно протекающими электрохимическими и физическими процессами, происходящими в закрытой ячейке. В результате физические методы исследования *in situ* (непосредственно в ячейке) или *operando* (одновременно с функционированием) являются весьма информативными из-за их способности собирать данные в неравновесных состояниях. Латинская фраза «*in situ*» означает «на месте», то есть в процессе электрохимических измерений фиксируется определённое состояние ячейки, затем измерения прекращаются и осуществляется, например, её рентгенодифракционный анализ, а термин «*operando*» означает «в работе», то есть измерения проводятся при реалистичных условиях, когда одновременно ячейка реально работает и осуществляется её непрерывный анализ. Использование метода *operando* в ряде случаев позволяет собрать более достоверные данные, так он не имеет потенциальных проблем методов измерения *ex situ* и *in situ*, таких как загрязнение образцов, структурные релаксации и несоответствия в результатах между различными ячейками [155]. Проведение подобных исследований требует использования специально разработанных электрохимических ячеек для обнаружения активных материалов без их разборки. Обширные обзоры конструкций, принципа работы и разновидностей подобных ячеек приведены в работах [155], [14], [156], [157].

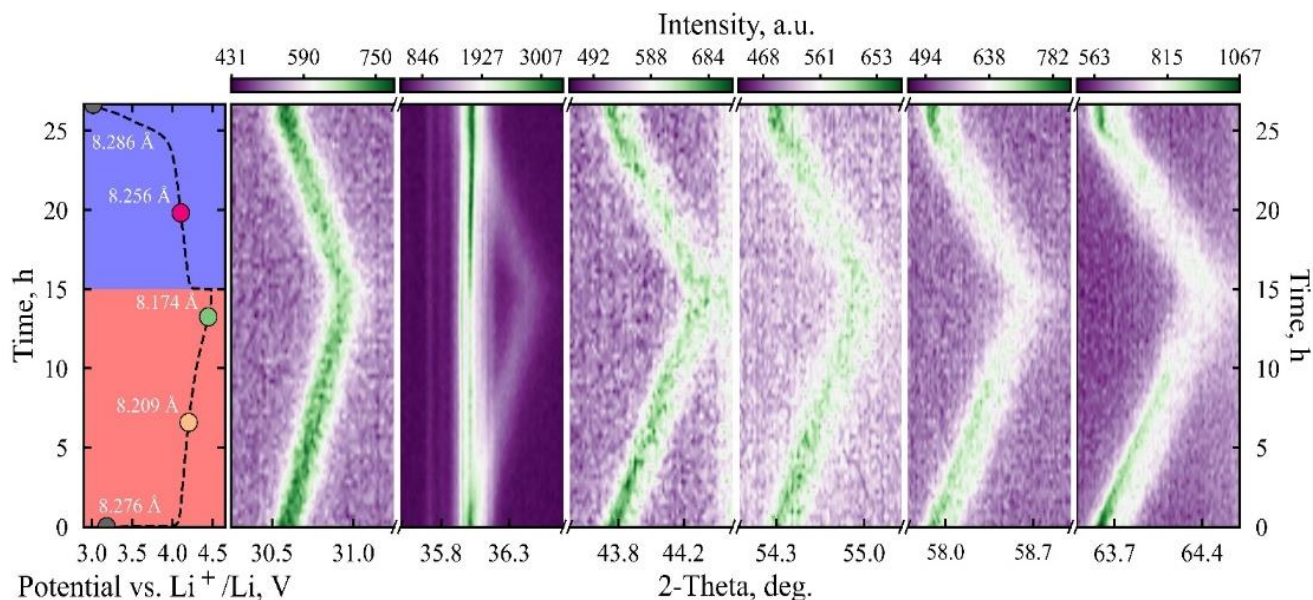
В данной диссертационной работе предложен вариант электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *in situ* или *operando* с целью одновременного исследования структурного и электрохимического поведения электродного материала. При проектировании ячейки особое внимание уделялось простоте сборки, герметичности, а также использованию материалов, обеспечивающих высокую химическую и электрохимическую стабильность при циклировании электродных материалов в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В (по сравнению с  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ).

В качестве подтверждения высокого качества рентгенодифракционных данных и надежности структурных параметров, которые могут быть извлечены из



них, перед циклированием был выполнен полнопрофильный анализ по методу Ритвельда дифрактограммы порошка материала, на основе которого изготавливался электрод. Параметр элементарной ячейки составил 8.2781 Å.

На **рисунке 29** представлен контурный график рентгенограммы *operando* для ванадата(V) кобальта(II)-лития, полученный во время первого цикла заряда/разряда с соответствующим профилем напряжения слева. На рисунке показаны только диапазоны углов  $2\theta$  с рефлексамми, относящимися к фазе  $\text{LiCoVO}_4$  (PDF #00-038-1396), и по которым осуществлялось определение параметра элементарной ячейки (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). Более 6 брэгговских пиков  $\text{LiCoVO}_4$  с фазовым сдвигом менее  $\sim 0.1$  Å в интервале  $d$  показывают хорошее отношение сигнал/шум и ограниченное перекрытие с пиками Ti (PDF # 00-044-1294) и Al (PDF # 00-004-0787), что достаточно для фазового анализа исследуемого материала. На полной дифрактограмме присутствуют пики конструктивных элементов ячейки, а именно титана, что по всей видимости, указывает на несовершенство юстировки ячейки вдоль направления рентгеновского луча. Примеси  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF # 00-042-1467) и  $\text{LiCoO}_2$  (PDF # 00-044-0145), обнаруженные при анализе порошка, в таком подходе не обнаруживаются, так как алюминий и



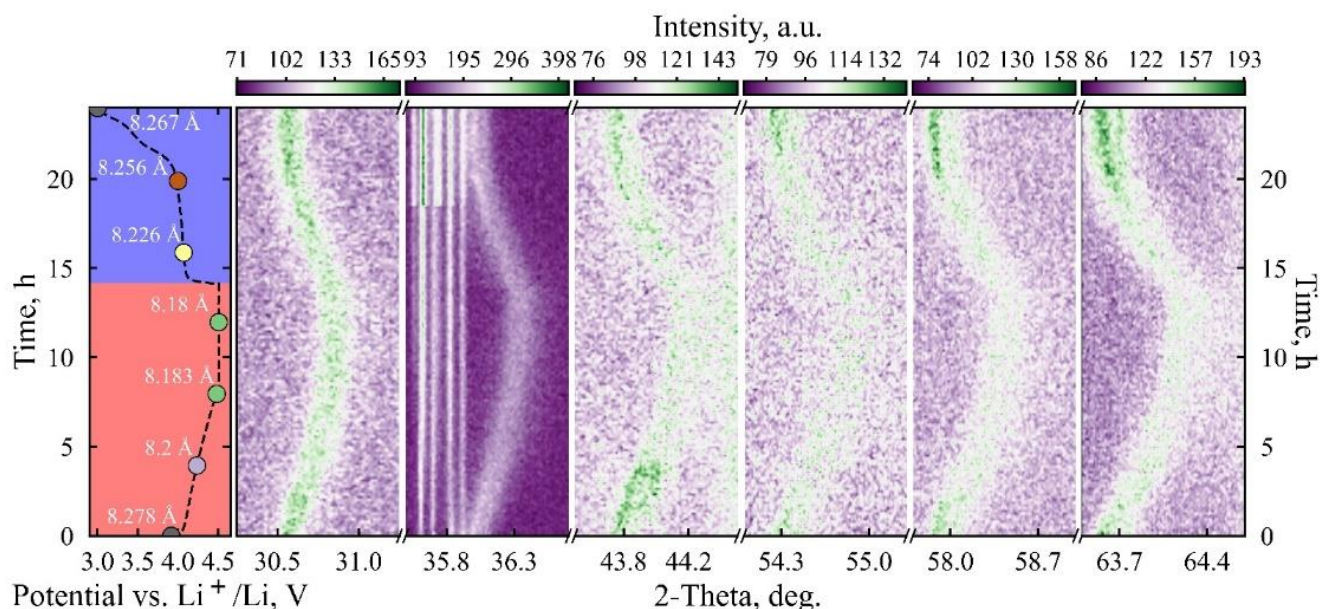
**Рисунок 29** – Контурный график первого цикла заряда-разряда рентгенограммы *operando* катодного материала  $\text{LiCoVO}_4$  вместе с соответствующим профилем напряжения и с данными по эволюции параметра элементарной ячейки слева (красная нижняя область соответствует заряду электрода, а синяя верхняя разряду).

титан приводят к поглощению рентгеновского излучения и как следствие снижению интенсивностей рефлексов, поэтому подобные пики становятся неразличимы с фоном. Кривая напряжения ячейки *operando* хорошо согласуется с измерениями, проведенными с использованием стеклянной трехэлектродной ячейки (Рисунок 23).

Как показали эксперименты с рентгеновской дифракцией *operando*, при делитровании все дифракционные пики смещаются к более высоким углам  $2\theta$  и происходит снижение их интенсивностей, поскольку ионы лития непрерывно извлекаются из структуры  $\text{LiCoVO}_4$ , что, по всей видимости, приводит к снижению степени кристалличности материала. Образование неактивной фазы шпинели или новых фаз не наблюдается, что указывает на протекание реакции деинтеркаляция/интеркаляция по однофазному механизму с образованием ряда твердых растворов с различным содержанием ионов лития. Отсутствие явного плато замедленного изменения потенциала на зарядно-разрядной кривой (подобного тому, как это наблюдается у  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  или  $\text{LiFePO}_4$ ) в соответствии с правилом фаз Гиббса также свидетельствует о наличии такого механизма [158].

На первой стадии заряда шпинель сразу проявляет активность, поскольку размер элементарной ячейки начинает резко изменяться в течение первых 5 часов заряда. Как только электрод был заряжен до  $\sim 4.2$  В, скорость уменьшения параметра решетки снизилась. Этот результат показывает, что может быть делитировано  $0.5\text{Li}$  из  $\text{LiCoVO}_4$ , что соответствует  $78 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . При этом элементарная ячейка претерпела объемные изменения, объём уменьшился примерно на 3.7%. В процессе разряда было возвращено  $0.23\text{Li}$ , что соответствует  $34 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , при этом объём восстановился практически до исходного состояния с небольшим расширением на 0.4% относительно исходного. Возможно, это явление можно связать с перераспределением катионов Li, Co и V между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, аналогично тому, как это происходит в шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [159]. Прямое сравнение дифракционных картин, полученных в исходном состоянии и в конце разряда, показывает, что положения интенсивности и ширина пиков фазы шпинели статистически неразличимы.

Для второго цикла (**Рисунок 30**) также характерно, что рефлексы смещаются к более высоким углам  $2\theta$  и происходит снижение их интенсивностей. Во время заряда объём элементарной ячейки уменьшился примерно на 3.5% и при этом было извлечено около  $0.28\text{Li}$ , что в два раза меньше, чем на первом цикле. При разряде было интеркалировано  $0.18\text{Li}$  и объём элементарной ячейки остался уменьшенным на 0.4% относительно исходного. По всей видимости, такая тенденция, приводящая к снижению размеров элементарной ячейки на каждом последующем цикле и, сопровождающее этот процесс перераспределение катионов, приводит к потере ёмкости. Это хорошо коррелирует с наблюдаемыми ранее процессами деградации при циклировании.



**Рисунок 30** – Контурный график второго цикла заряда-разряда рентгенограммы *operando* катодного материала  $\text{LiCoVO}_4$  вместе с соответствующим профилем напряжения и с данными по эволюции параметра элементарной ячейки слева (красная область соответствует заряду электрода, а синяя разряду).

#### 3.1.4. Заключение

Причины, вызывающие столь низкую удельную ёмкость, не являются очевидными, поскольку полученные образцы являются фазово-чистыми, имеют микрометровые размеры, однородное распределение частиц по размерам, относительно высокие коэффициенты диффузии и относительно небольшое изменение объёма в процессе де/интеркаляции ионов лития, а соединения,

имеющие аналогичную структуру, проявляют электрохимическую активность [160].

Теоретическая удельная ёмкость материала выражается в соответствии с законами Фарадея:

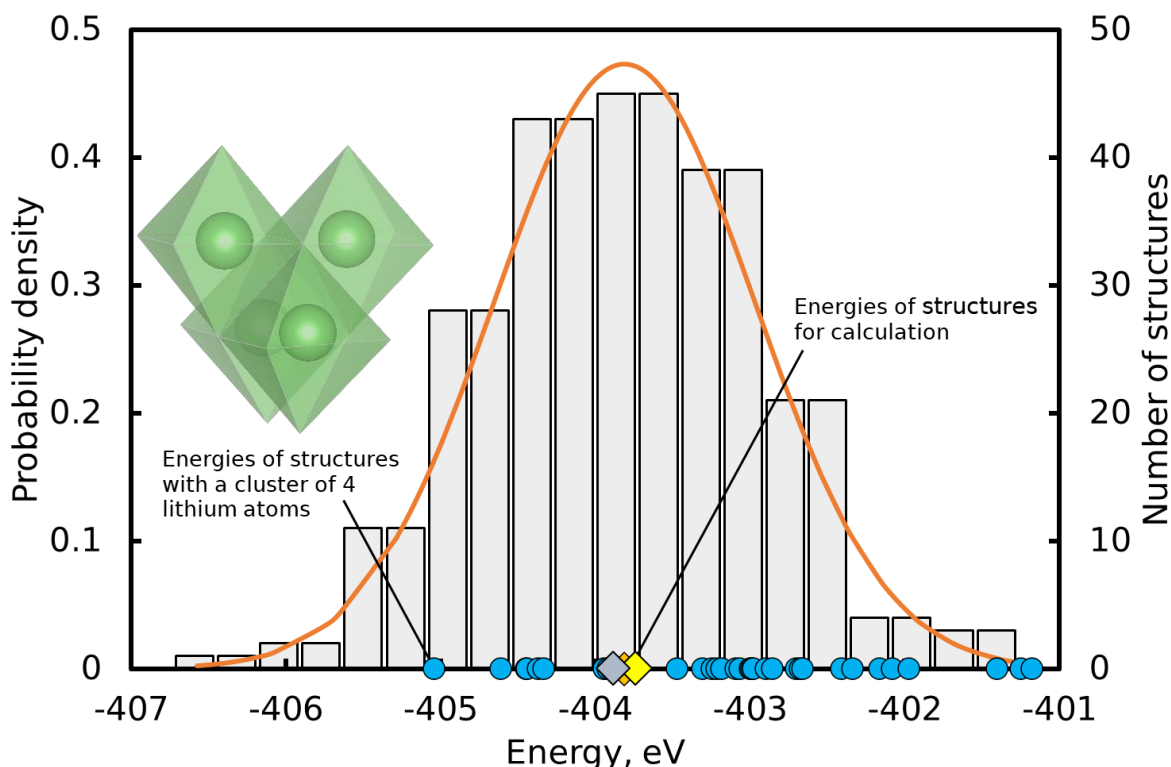
$$(Q/\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}) = (26800/\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot \frac{n}{(M/\text{г} \cdot \text{моль}^{-1})}, \quad (27)$$

где  $Q$  – удельная ёмкость; 26800 – постоянная Фарадея;  $n$  – число электронов, приходящихся на единицу вещества с молярной массой  $M$ . Число электронов  $n$  для случая внедрения или извлечения однозарядных ионов (например, ионов лития) также соответствует числу таких ионов, участвующих в электродной реакции с веществом. Для катодных материалов литий-ионных аккумуляторов первым процессом является заряд с извлечением ионов лития. Из этого следует, что неполное извлечение из структуры материала ионов лития, которые потенциально способны участвовать в интеркаляционном процессе, является единственным фактором, который ограничивает уровень удельной зарядно-разрядной ёмкости  $\text{LiCoVO}_4$ . Наличие у материала структурных разрешений для электродного процесса, высокого электрохимического потенциала и высокой теоретической ёмкости бесспорно является необходимым условием для проявления электрохимической активности. Но это условие далеко не является достаточным для возможной реализации активности с высокой плотностью энергии, поскольку на электрохимические свойства влияют фазовая чистота, морфология и гранулометрический состав, а также факторы, не относящиеся непосредственно к материалу, но также оказывающие воздействие на его функциональное поведение: состав электродного композита, способ изготовления и формирования электрода, электролитная система и другие. Поэтому в теоретической части диссертационной работы рассматривается исключительно катодный материал и моделируются исключительно его функциональные свойства с предположением о том, что другие факторы идеализированы.

## 3.2. Теоретическое моделирование

### 3.2.1. Выбор атомистической схемы заполнения структуры $\text{LiCoVO}_4$

Ванадат(V) кобальта(II)-лития имеет 52364 неэквивалентных структур. Оптимизация такого количества потребует больших вычислительных затрат, поэтому для разумного использования ресурсов случайным способом была отобрана выборка из 200 структур.






**Рисунок 31** – Гистограмма и кривая плотности вероятности нормального распределения абсолютной энергии по выборке из 200 случайно отобранных структур. Ромбиками отмечены структуры, выбранные для оценки величин энергетических барьеров миграции. Синими маркерами обозначены структуры, имеющие кластер из 4 атомов лития.

Значения энергий для выборки имеют распределение, близкое к нормальному (**Рисунок 31; среднее -403.813 эВ, стандартное отклонение 0.843 эВ**). Центр распределения, соответствующий максимуму плотности вероятности, является наиболее представительной оценкой средней энергии структуры  $\text{LiCoVO}_4$ . Поэтому при оценке энергетических барьеров миграции использовалась структура, наиболее близкая к центру этого распределения, а также ближайшие структуры справа и слева относительно центра для более подробного рассмотрения изменений активационных барьеров (**Таблица 12**) в различных конфигурациях. Также стоит



отметить, что структуры, имеющие в своем составе кластер из четырех атомов лития (вставка на **рисунке 31**), преимущественно располагаются правее центра нормального распределения и, соответственно, имеют более высокую энергию. По всей видимости, объединение в кластеры не является энергетически выгодным процессом.

**Таблица 12** – Параметры элементарных ячеек и энергии структур (рисунок 31), выбранных для оценки методом NEB величин энергетических барьеров возможных путей миграции ионов лития.

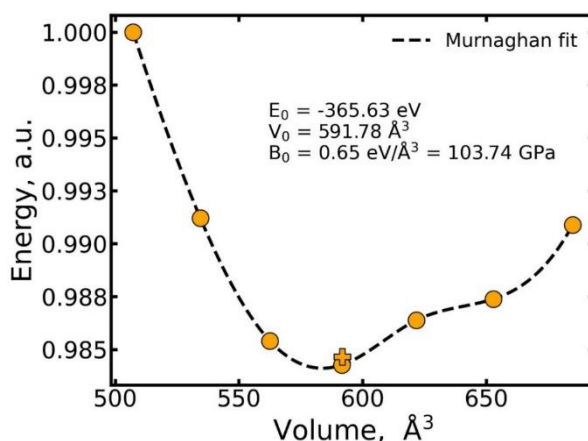
| № | ID  | a, Å   | b, Å   | c, Å   | $\alpha$ , ° | $\beta$ , ° | $\gamma$ , ° | V, Å <sup>3</sup> | E, эВ    |
|---|---|--------|--------|--------|--------------|-------------|--------------|-------------------|----------|
| 1 |  | 8.2161 | 8.1431 | 8.1202 | 89.974       | 89.131      | 89.920       | 543.218           | -403.737 |
| 2 |  | 8.1552 | 8.2049 | 8.1404 | 90.249       | 89.615      | 89.777       | 544.672           | -403.816 |
| 3 |  | 8.1088 | 8.1437 | 8.2027 | 90.584       | 90.154      | 89.652       | 541.626           | -403.881 |

### 3.2.2. Электродный потенциал и изменение объема в процессе заряда/разряда электродного материала

Для выявления структурных изменений в LiCoVO<sub>4</sub> и определения кривой напряжения в зависимости от степени интеркаляции лития, были проведены соответствующие вычисления с использованием ТФП.

В качестве основной структурной модели при вычислениях использовалась структура 2. На первом этапе определялась равновесная геометрия элементарной ячейки при помощи подхода, описанного в экспериментальной части работы. При подгонке параметров элементарной ячейки использовалось уравнение состояния Мурнагана (25). Объем элементарной ячейки изменялся в диапазоне от -15% до +15% от исходного значения. При расчетах использовались различные функционалы с целью выбора, наиболее точно описывающего экспериментальные данные.

Путем подгонки результатов расчетов уравнением состояния были



**Рисунок 32** – График зависимости энергии от объема, построенный в соответствии с уравнением состояния Мурнагана, для нахождения равновесной структуры. Построено для функционала GGA-PBE+U.

определены параметры решетки равновесной структуры  $\text{LiCoVO}_4$  (Рисунок 32). В таблице 13 сведены результаты расчетов с использованием разных функционалов.

Хорошо известно, что обобщенное градиентное приближение (GGA) имеет тенденцию переоценивать параметры решетки. Однако в случае  $\text{LiCoVO}_4$ , предсказанная GGA-PBE элементарной ячейки, лучше всего согласуется с результатами экспериментов. Для всех функционалов наблюдаемые ошибки определения объема элементарной ячейки составляют от 0.7 до 4.4 %, что свидетельствуют о хорошей точности результатов. Поскольку GGA-PBE без коррекции Хаббарда плохо описывает изменение объема и электродного потенциала в процессе де/литирования, поэтому в дальнейшем используется функционал GGA-PBE+U как наиболее точный и распространенный при решении подобных задач.

**Таблица 13** – Сводная таблица результатов расчетов, проведенных с использованием различных функционалов.

| №  | Функционал | $V_1, \text{Å}^3$ | $V_2, \text{Å}^3$ | $\Delta V, \%$ | Ошибка, % | Потенциал, В |
|----|------------|-------------------|-------------------|----------------|-----------|--------------|
| 1. | GGA-PBE    | 562.70            | 555.19            | 1.3            | 0.7       | 3.4          |
| 2. | GGA-PBE+U  | 591.78            | 563.06            | 4.9            | 4.4       | 4.4          |
| 3. | GGA-PW91+U | 589.05            | 570.33            | 3.2            | 3.9       | 3.5          |
| 4. | LDA+U      | 546.44            | 537.71            | 1.6            | 3.6       | 3.5          |

\* $V_1$  – объем элементарной ячейки, соответствующий литированной фазе,  $V_2$  – объем элементарной ячейки, соответствующий делитированной фазе, Ошибка – относительные ошибки по отношению к экспериментальному значению объема литированной фазы  $566.8 \text{ Å}^3$ . Все расчеты выполнены в базисе плоских волн.

Дополнительно в рамках теоретической части работы были рассмотрены соединения  $\text{NaCoVO}_4$  и  $\text{KCoVO}_4$ . Структуры данных соединений были реконструированы из структуры 2 вандата(V) кобальта(II)-лития путем замещения лития на Na или K. Затем была произведена оптимизация полученных элементарных ячеек. Результаты моделирования представлены в таблице 14.

**Таблица 14** – Объем элементарной ячейки и электродный потенциал для  $\text{LiCoVO}_4$ ,  $\text{NaCoVO}_4$  и  $\text{KCoVO}_4$ .

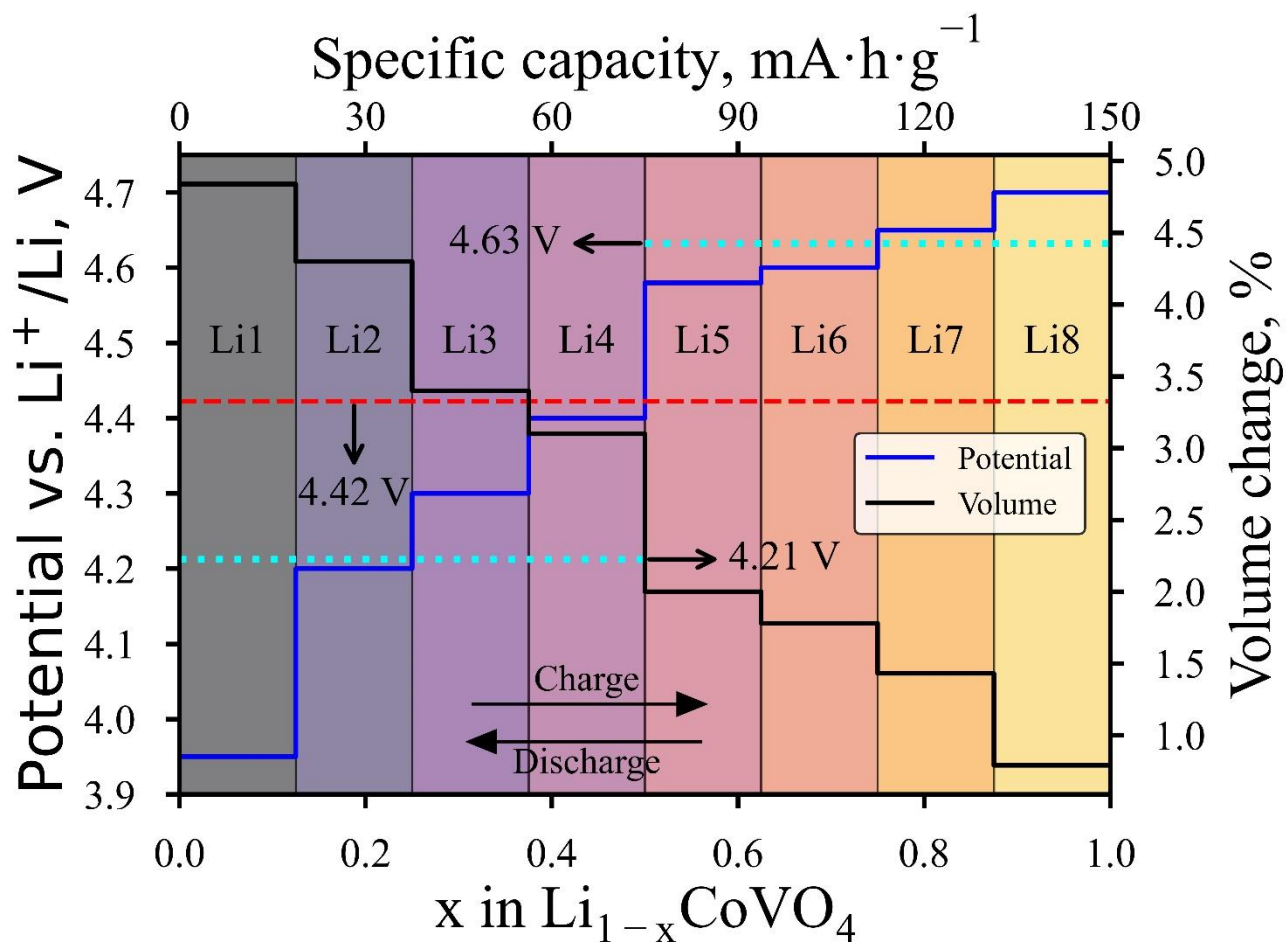
| Материал          | $V_1, \text{Å}^3$ | $V_2, \text{Å}^3$ | $\Delta V, \%$ | $E_g, \text{эВ}$ | Е отн. $\text{Me}^+/\text{Me}, \text{В}$ | $Q_T, \text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ | $W_T, \text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ |
|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|------------------|--|---|--|
| $\text{LiCoVO}_4$ | 591.78            | 563.06            | 4.9            | 1.4              | 4.4                                      | 148   | 651  |
| $\text{NaCoVO}_4$ | 666.89            | 621.41            | 6.8            | 1.9              | 3.7                                      | 136   | 503  |
| $\text{KCoVO}_4$  | 809.91            | 693.84            | 14.3           | 1.1              | 3.5                                      | 125   | 437  |

Поскольку кристаллографический радиус  $K^+$  и  $Na^+$  намного больше, чем у  $Li^+$  ( $K^+=1.33 \text{ \AA}$ ;  $Na^+=1.02 \text{ \AA}$ ;  $Li^+=0.68 \text{ \AA}$ ), структуры материалов претерпели существенные изменения в объёме элементарной ячейки. В случае  $KCoVO_4$  изменения в структуре привели к смене кристаллической симметрии с кубической на триклинную. Объём элементарной ячейки увеличивается в ряду  $Li < Na < K$ , а электродный потенциал и удельная ёмкость уменьшается  $Li > Na > K$ .  $NaCoVO_4$  и  $KCoVO_4$  претерпевают существенное изменение объёма в результате деинтеркаляции, что является характерным для материалов подобного типа.

Так как для  $LiCoVO_4$  отсутствуют структурные данные для частично и полностью деинтеркалированных состояний и последовательность извлечения лития неизвестна, эти данные были подготовлены вручную. Для этого были сгенерированы все возможные комбинации способов извлечения лития для каждого рассматриваемого значения  $x$  ( $Li_{1-x}CoVO_4$ ). Затем случайным образом были отобраны 8 структур для каждого  $x$  и произведена их оптимизация. Оптимизация проводилась в два этапа: первый этап включал в себя оптимизацию объёма элементарной ячейки с сохранением формы ячейки и позиций атомов (ISIF=7), а второй этап включал в себя расслабление позиций атомов с фиксированной формой и фиксированным объёмом элементарной ячейки (ISIF=2). Электродный потенциал рассчитывался согласно формуле (24).

**Рисунок 33** демонстрирует расчетное изменение потенциала и объёма элементарной ячейки для  $Li_{1-x}CoVO_4$  в диапазоне  $0 \leq x \leq 1$ . При извлечении атомов  $Li$  элементарная ячейка не претерпевает значительного изменения своего объёма, что свидетельствует о стабильности структуры шпинели. Объём резко изменяется при  $x=0.125, 0.25$ , затем плавно уменьшается до  $x=0.5$ , после происходит резкий скачок с 3.1% до 2% и скачок потенциала с 4.4 В до 4.58 В. При  $x > 0.5$  объём и потенциал изменяются с меньшей скоростью. Согласно результатам моделирования извлечение следующей половины ионов лития начинается при потенциалах выше 4.5 В. При этом можно наблюдать сравнительно резкие изменения потенциала при  $x = 0.125$  и  $x = 0.5$ , а также участки с менее резким изменением потенциала от  $x = 0.125$  до  $x = 0.5$  и от  $x = 0.5$  до  $x = 1$ .





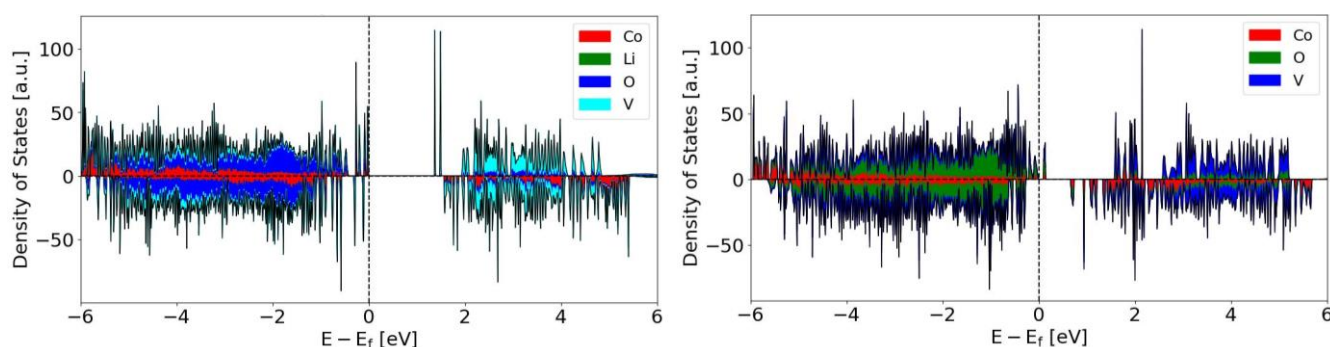
**Рисунок 33** – Расчетное изменение потенциала и объёма элементарной ячейки при де/интеркаляции ионов лития в  $\text{Li}_x\text{CoVO}_4$  в зависимости от  $x$ .

Первому участку на расчётной зависимости (**Рисунок 33**, область  $0.125 < x < 0.5$ ) соответствует диапазон потенциалов от 4.2 до 4.4 В, а при  $x = 0.5$  наблюдается резкое увеличение потенциала с 4.4 В до 4.6 В, что указывает на меньшую термодинамическую доступность второй части ионов лития. В реальных экспериментах анодный процесс сопровождается замедленным ростом потенциала в диапазоне от 4.05 В до 4.35 В, выше 4.35 В наблюдается более быстрое изменение потенциала (**Рисунок 23**). Мы считаем, что расчёт для степени делиитирования до  $x = 0.5$  и эксперимент, реализованный до 4.5 В, показывают хорошее согласие при том, что дискретизация расчётной и экспериментальной кривой разная. Приведение в соответствие дискретизации возможно только с увеличением размера моделируемой системы при расчёте, что существенно его усложнит в части вычислительных ресурсов.

Фактически верхняя граница потенциала при проведении заряда должна быть сдвинута к 4.9 В, однако, электрохимические измерения в данной области осложняются разложением компонентов электролита. Экстракции лития сопутствует протекание двух конкурирующих процессов. С одной стороны, происходит уменьшение объема из-за уменьшения ионного радиуса  $\text{Co}^{3+}$  (0.545 Å) по сравнению с  $\text{Co}^{2+}$  (0.745 Å). С другой стороны, происходит увеличение объема из-за кулоновского отталкивания ионов кислорода. В результате этих процессов объем элементарной ячейки полностью деинтеркалированной структуры  $\text{CoVO}_4$  оказывается всего лишь на 4.84% меньше объема исходной фазы  $\text{LiCoVO}_4$ . Для сравнения изменение объема  $\text{LiNiO}_2$  – 9% [161],  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  – 7.02% [161],  $\text{LiFePO}_4$  – 6.8% [162],  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  – 8.5% [163],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – 5.9% [164].

Прямое сравнение результатов расчетов об изменении объема элементарной ячейки (**Рисунок 33**) с результатами рентгеновской дифракции *operando* (**Рисунок 29**) показало, что при извлечении половины ионов лития объем элементарной ячейки по результатам моделирования уменьшился на 3.1% и на 3.7% согласно результатам эксперимента. Также наблюдается соответствие скорости изменения объема элементарной ячейки. Помимо этого, среднее значение потенциала 4.21 В при  $0 \leq x \leq 0.5$  полностью соответствует результатам эксперимента (**Таблица 9**). Это говорит о хорошем согласии результатов эксперимента и моделирования.

Анализ плотности состояний для  $\text{LiCoVO}_4$  (**Рисунок 34**) показывает, что форма кривой для электронных состояний со спином вверх/вниз симметрична относительно  $\text{DOS}=0$ , это указывают на отсутствие магнитных свойств у



**Рисунок 34** – График плотности состояний для  $\text{LiCoVO}_4$  (справа) и для  $\text{Li}_0\text{CoVO}_4$  (слева).

материала. В запрещенной зоне, которая представляет собой энергетическую щель между зоной проводимости и валентной зоной, DOS также равна 0. Для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости необходима энергия, равная 1.4 эВ, что хорошо согласуется с результатами работы [49]. В качестве примера ширина запрещенной зоны  $\text{LiFePO}_4$  составляет 3.8 эВ [165],  $\text{LiCoO}_2$  – 2.2 эВ [166] и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – 1.99 эВ [167]. Это означает, что электронная проводимость  $\text{LiCoVO}_4$  сопоставима с электронной проводимостью других материалов. Исходя из ширины запрещенной зоны и ранее сделанных утверждений, можно заключить, что электронная проводимость не играет определяющей роли в наблюдаемом электрохимическом поведении  $\text{LiCoVO}_4$ .

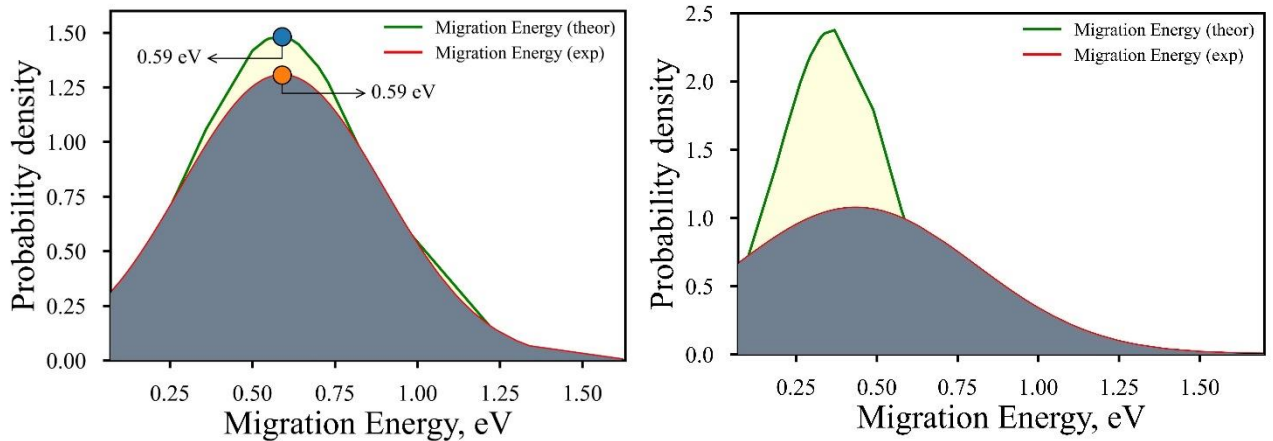
Обнаружено, что для делитированной фазы  $\text{LiCoVO}_4$  (**Рисунок 34**), внутри запрещенной зоны создается новый энергетический уровень  $\sim 0.1$  эВ, близкий к валентной зоне. Наличие уровня внутри запрещенной зоны может привести к более высокой электронной проводимости по сравнению с исходным состоянием без уровней, поскольку энергетическая разница между уровнем дефекта и валентной зоной (или зоной проводимости) меньше ширины запрещенной зоны. Также отмечается увеличение плотности состояний кобальта вблизи уровня Ферми, что может быть связано с окислением кобальта  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$ .

### 3.2.3. Критерии высокой ионной проводимости

Перед тем как рассматривать результаты моделирования ионной проводимости, важно определить критерии, на основе которых можно сделать вывод о том, является ли данный материал хорошим ионным проводником или нет. В качестве таких критериев обычно используют: подвижность ионов, коэффициенты диффузии и энергии миграции.

В рамках данного диссертационного исследования был проведен анализ нескольких баз данных, содержащих информацию как об известных, так и об предсказанных ионопроводящих материалах. Из базы данных BatteryMaterials [92] были извлечены данные, которые представляли собой значения энергии миграции для разных литий-, натрий- и калийсодержащих материалах. Эти данные были

получены как на основе экспериментальных измерений, так и при помощи расчетов методом ТФП. Энергия миграции ионов в материалах является ключевым параметром, определяющим их ионопроводящие свойства и, следовательно, их потенциальную применимость в энергоаккумулирующих устройствах.

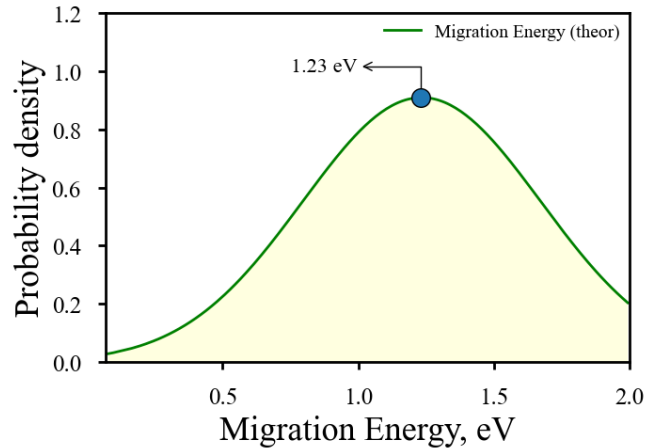


**Рисунок 35** – Распределение энергии миграции для ионов лития (слева) и для ионов натрия и калия (справа). Построено на основе экспериментальных и теоретических данных (BatteryMaterials).

Полученные данные имеют распределение, близкое к фрагменту нормального (**Рисунок 35**) (фрагмент для энергий  $>0$ ) Графики, построенные на основе экспериментальных и теоретических данных для литийсодержащих материалов, практически повторяют форму друг друга, однако, теоретически полученные значения имеют более узкое распределение. В случае натрия и калий содержащих соединений — это отличие в характере распределения данных, полученных экспериментально и теоретически более различимо. Важно отметить, что моды (максимумы) плотностей вероятности распределений обоих наборов данных для литий содержащих соединений совпадают и составляют 0.59 эВ. Для натрия и калий соединений моды смещены к более низким значениям энергии миграции 0.3–0.4 эВ.

В базе данных Electrochemical Energy Storage Materials Design Platform [93] представлены данные по энергиям миграции, полученные методом BVEL для большого количества соединений из базы ICSD, содержащих ионы лития, натрия, калия, кальция, магния, бария и алюминия. Другие металлы также представлены в базе данных, но они не рассматриваются в данной работе. Также стоит отметить,

что набор данных искусственно ограничен энергией активации до 2 эВ, а также не охватывает материалы, в которых атомы имеют статистическую заселенность позиций. Распределение энергий представлено на **рисунке 36**. Мода для данного распределения составила 1.23 эВ. Только для литий содержащих соединений мода составляет 1.15 эВ. Более высокие значения моды обусловлены большим количеством данных, которые представляют собой результат скрининга без сортировки материалов на потенциально хорошие или плохие ионные проводники.



**Рисунок 36** – Распределение энергии миграции для ионов лития, натрия, калия, кальция, магния, бария и алюминия. Построено в соответствии с данными представленными в Electrochemical Energy Storage Materials Design Platform [93].

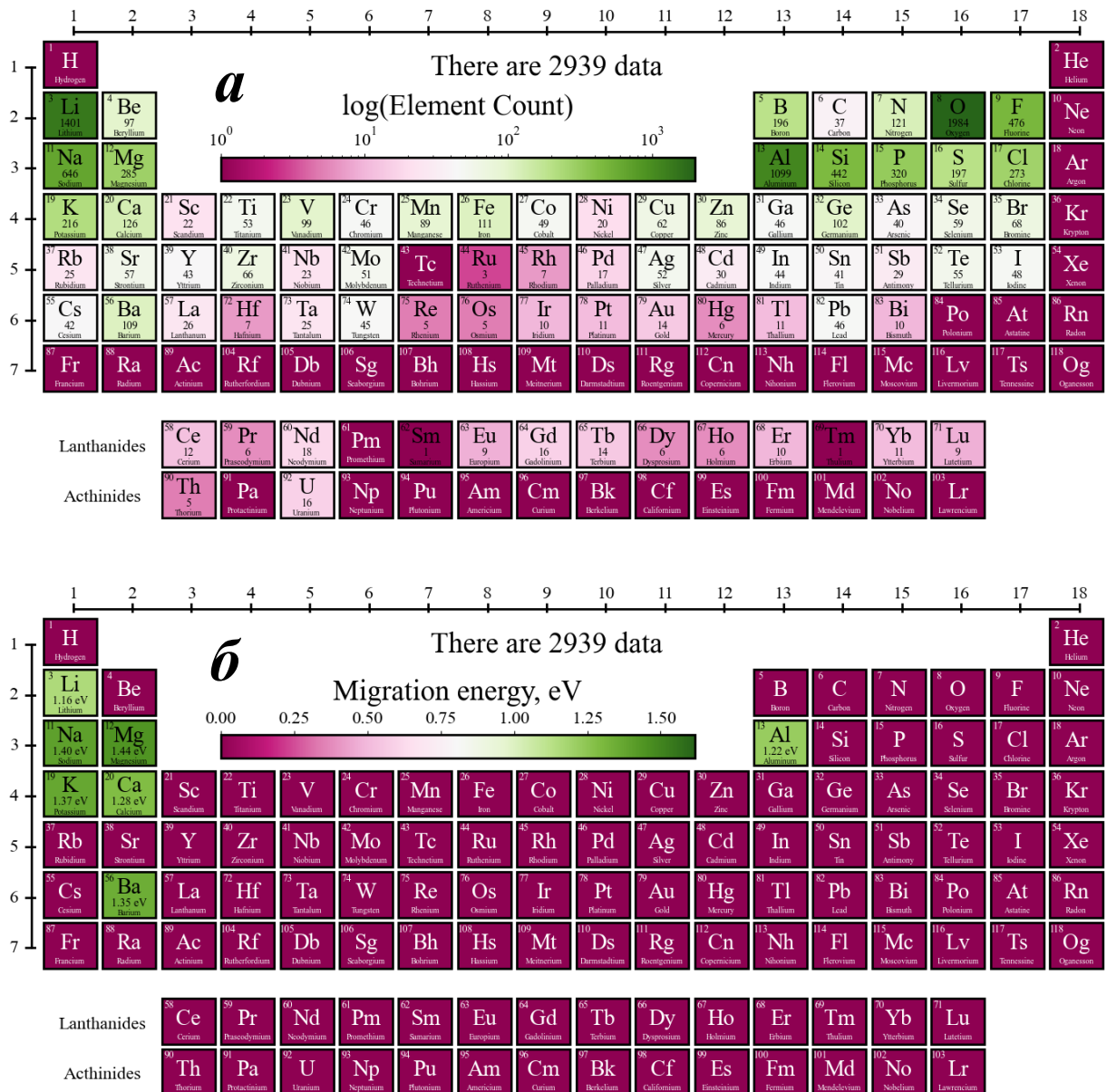
Детальный анализ показал (**Рисунок 37, а**), что в тройку наиболее часто встречающихся потенциальных ионных проводников входят литий, натрий и алюминий содержащие соединения. В состав анионных групп этих соединений чаще всего входят кислород, фтор и фосфор. В среди переходных металлов чаще всего встречаются железо, ванадий и марганец. Химические элементы, выделенные темно-розовым цветом, отсутствуют в рассматриваемых данных. Вероятно включение этих элементов в структуры материалов может представлять потенциальное направление для дальнейшего развития и совершенствования электродных материалов для МИА.

Наименьшие значения энергии активации (**Рисунок 37, б**) обнаружены в соединениях, содержащих литий, алюминий и кальций среди всех материалов, содержащих литий, натрий, калий, кальций, магний, барий и алюминий. Вероятно, это связано с особенностями структур данных этих материалов и размерами мигрирующего иона.

Также на основании данных по энергиям миграции для потенциальных и уже хорошо зарекомендовавших себя катодных материалов из работ [21], [168], [169],

[170] можно полагать, что если путь миграции имеет энергию более 0.8 эВ, то этот переход является маловероятным и данное направление не рассматривают как возможное.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что пути миграции с энергией, превышающей 0.6-0.8 эВ, вероятно, являются недоступными для извлечения через них ионов.

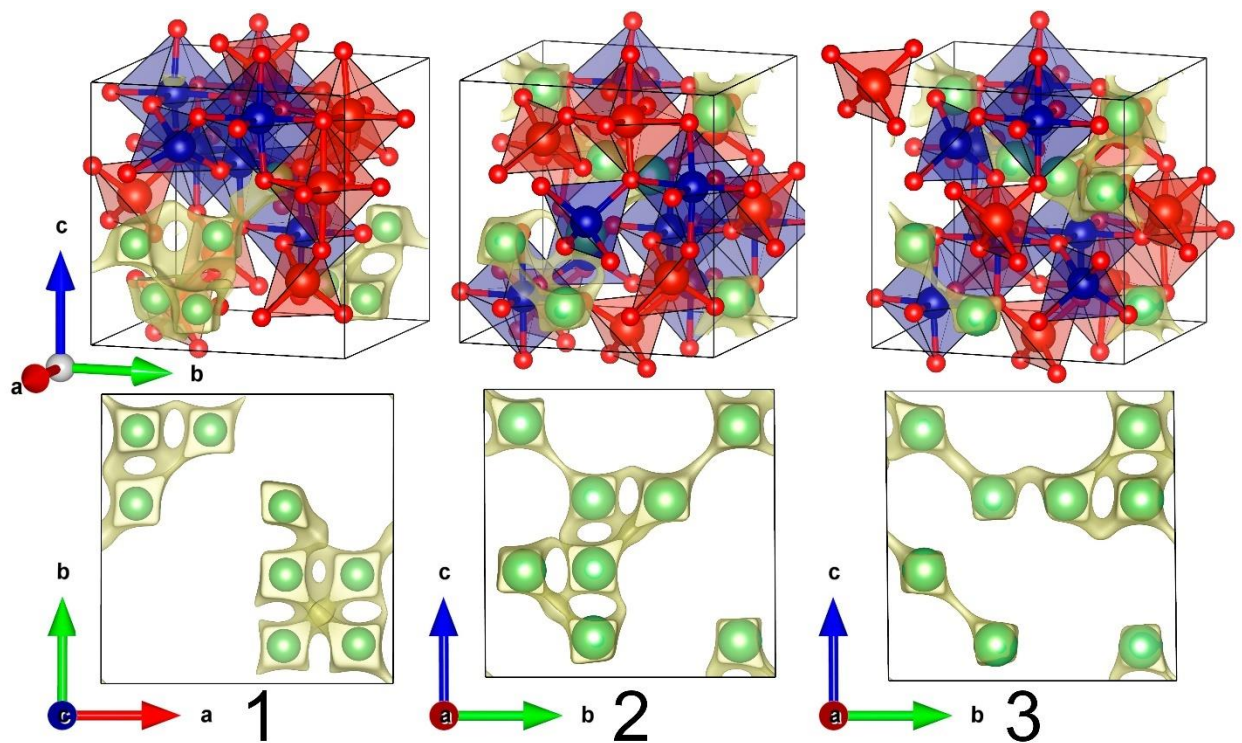


**Рисунок 37** – Ранжированные цветом таблицы Д.И. Менделеева в соответствии с частотой встречаемости элементов в соединениях (а) и в соответствии со средней энергией миграции ионов литий, натрий, калий, кальций, магний, барий и алюминий содержащих соединений (б).



## 3.2.4. Моделирование ионной проводимости методом сумм ВУС

При помощи метода сумм ВУС, реализованного в программе softBV, были получены трехмерные карты миграции ионов лития для рассматриваемых структур (Таблица 12) с пространственным разрешением  $0.1 \text{ \AA}$  (Рисунок 38). Данные карты представляют собой перколяционные поверхности, соответствующие уровню избыточной энергии  $0.8 \text{ эВ}$ , внутри которых осуществляется перемещение ионов лития и, которые позволяют визуализировать геометрию и физические границы путей ионной проводимости. При установленном ранее критерии высокой ионной проводимости, равном энергии миграции  $0.8 \text{ эВ}$ , основная часть каналов имеет размеры, который существенно меньше размеров необходимого для беспрепятственной миграции ионов лития.

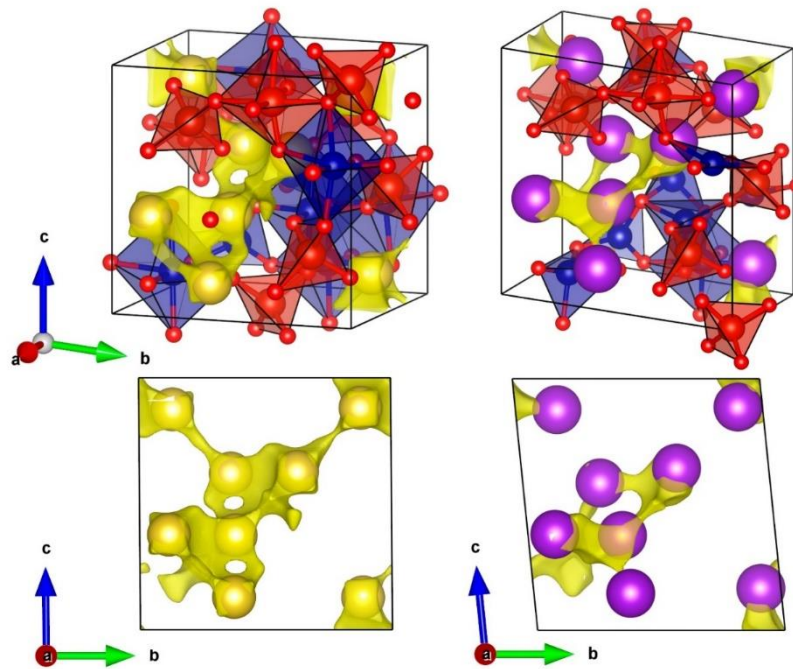


**Рисунок 38** – Карты миграции ионов Li, полученные в рамках метода сумм ВУС. Зеленые сферы – атомы лития, красные – ванадия, синие – кобальта. Зеленые поверхности визуализируют возможные пути миграции при перколяционном пороге установленном на  $0.8 \text{ эВ}$ .

При увеличении порога перколяции начинают увеличиваться размеры имеющихся каналов, и возникают новые доступные для перемещения по ним ионов лития. Порог активации для 1D перколяции составляет  $1.5 \text{ эВ}$ , что означает, что при

этой энергии ионы лития могут начать движение в одномерных каналах. При энергии 2.4 эВ становится возможной 2D диффузия, где ионы лития могут перемещаться в плоскости. При достижении энергии 3.1 эВ, перколяционная сеть становится трехмерной. Активационные барьеры для всех трех структур находятся на одном уровне ( $\pm 0.1$  эВ).

На **рисунке 39** представлены карты миграции при энергетическом пороге 0.8 эВ для  $\text{NaCoVO}_4$  и для  $\text{KCoVO}_4$ . Энергии миграции для всех структур сведены в **таблице 15**.



**Рисунок 39** – Карты миграции ионов Na и K для  $\text{NaCoVO}_4$  (слева) и  $\text{KCoVO}_4$  (справа).

**Таблица 15** – Параметры миграции ионов, оцененные методом сумм ВУС.

| Материал          | $E_{\text{миг.}}, \text{эВ}$ |     |     |
|-------------------|------------------------------|-----|-----|
|                   | 1D                           | 2D  | 3D  |
| $\text{LiCoVO}_4$ | 1.5                          | 2.4 | 3.1 |
| $\text{NaCoVO}_4$ | 0.9                          | 1   | 1.6 |
| $\text{KCoVO}_4$  | 2.1                          | -   | -   |

\*Символ «-» обозначает отсутствие возможности диффузии ионов в данном пространственном направлении.

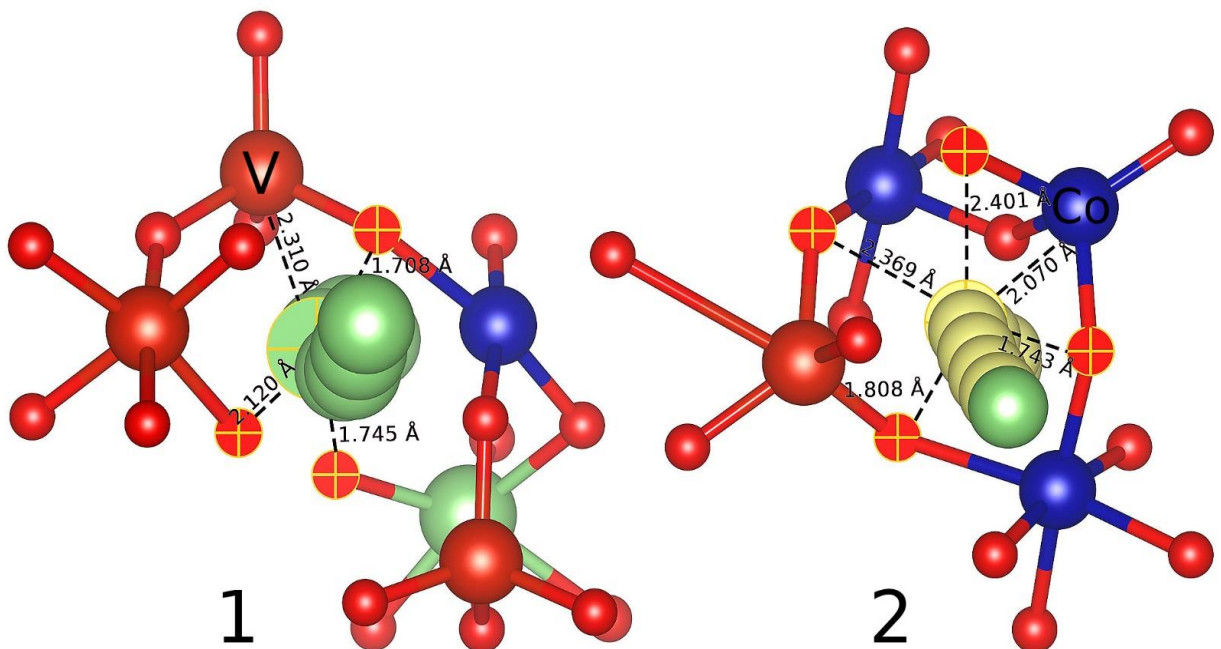
Поскольку размеры ионов натрия и калия существенно больше, чем размеры ионов лития, требуются каналы большего размера для миграции ионов и более устойчивые структуры. Однако в случае с  $\text{NaCoVO}_4$  произошло увеличение объема структуры, что оказало положительное воздействие на его ионопроводящие свойства, несмотря на больший радиус подвижного иона. Энергия миграции в различных пространственных направлениях (1D – 0.9 эВ, 2D – 1 эВ, 3D – 1.6 эВ)



вписывается в распределение для потенциальных натрий проводящих материалов. Это говорит о том, что гипотетически  $\text{NaCoVO}_4$  может рассматриваться как потенциальный кандидат на роль катода в натрий-ионном аккумуляторе. Структура  $\text{KCoVO}_4$  демонстрирует ограниченные возможности для диффузии ионов калия, вероятно, из-за плотнейшей упаковки из анионов кислорода, которая не допускает значительного расширения элементарной ячейки, что, в том числе, приводит к её искажению. Эти факторы вызывают сомнения относительно использования данного материала в качестве катода калий-ионного аккумулятора.

### 3.2.5. Моделирование ионной проводимости методом ТФП

Метод NEB использовался для оценки энергий миграции возможных путей диффузии ионов лития. Так как структура данного материала является



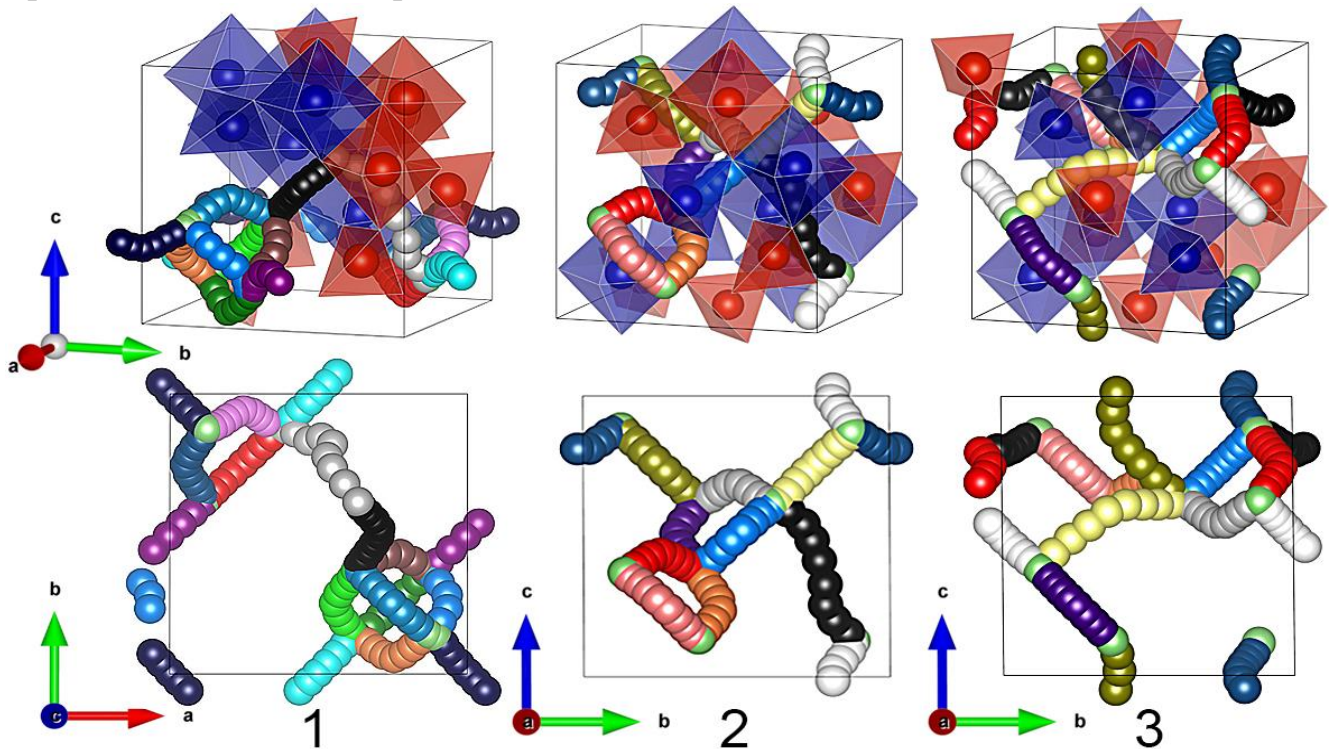
**Рисунок 40** – Путь миграции 11 структуры 1 и путь 7 структуры 3. Зеленые сферы – атомы лития, красные – ванадия, синие – кобальта. Черные пунктирные линии соединяют атом лития в седловой точке с ближайшими соседними атомами кислорода, образуя искаженную плоскость в форме треугольника или гексагона, перпендикулярную локальной траектории.

неупорядоченной, она содержит много неэквивалентных путей, поэтому для разумного использования вычислительных ресурсов рассматривались только те, длина которых не превышает 6 Å. Энергии миграции определялись как разность

энергий между локальным минимумом и седловой точкой, соответствующей наивысшему значению энергии на пути миграции иона лития (**Рисунок 40**).





































Все возможные пути, необходимые для миграции ионов лития вдоль основных кристаллографических осей, представлены на **рисунке 41**. Миграционные расстояния и барьеры для всех трех структур сведены в **таблице 16**.

Помимо длины и энергии активации в **таблице 16** приведена энергия образования вакансии, которая показывает, насколько больше энергии надо затратить для создания вакансий лития, чтобы данный путь смог реализоваться (если не будет вакансии, то и диффузия не пойдёт) по сравнению с самыми выгодными переходами. Чем выше эта энергия, тем меньше вероятность реализации данного перехода.



**Рисунок 41** – Возможные пути миграции ионов лития для выбранных структур. Атомы лития изображены зелеными сферами, атомы кобальта находятся в синих, а атомы ванадия в красных октаэдрах и тетраэдрах. Пути миграции обозначены цветами в соответствии с **таблицей 16**.

**Таблица 16** – Некоторые оцененные параметры возможных путей диффузии ионов лития в рассматриваемых структурах.

| Номер | Структура 1   |                  |                           |                                | Структура 2   |                  |                           |                                | Структура 3   |                  |                           |                                |
|-------|---|------------------|---------------------------|--------------------------------|---|------------------|---------------------------|--------------------------------|---|------------------|---------------------------|--------------------------------|
|       | ID  | Длина пути,<br>Å | $E_{\text{миг.}}$ ,<br>эВ | $E_{\text{обр. вак.}}$ ,<br>эВ | ID  | Длина пути,<br>Å | $E_{\text{миг.}}$ ,<br>эВ | $E_{\text{обр. вак.}}$ ,<br>эВ | ID  | Длина пути,<br>Å | $E_{\text{миг.}}$ ,<br>эВ | $E_{\text{обр. вак.}}$ ,<br>эВ |
| 1     |    | 2.609            | 0.35                      | 0.38                           |  | 2.795            | 0.27                      | 0.27                           |  | 2.680            | 0.25                      | 0.05                           |
| 2     |    | 3.141            | 0.65                      | 0                              |  | 2.762            | 0.39                      | 0.27                           |  | 2.829            | 0.28                      | 0.15                           |
| 3     |    | 2.795            | 0.37                      | 0.4                            |  | 2.903            | 0.36                      | 0.4                            |  | 2.811            | 0.40                      | 0.12                           |
| 4     |    | 2.447            | 0.20                      | 0.31                           |  | 3.050            | 0.51                      | 0                              |  | 2.840            | 0.39                      | 0.20                           |
| 5     |    | 2.962            | 0.77                      | 0                              |  | 2.750            | 0.46                      | 0                              |  | 3.055            | 0.48                      | 0.15                           |
| 6     |    | 2.984            | 0.34                      | 0.58                           |  | 3.051            | 0.47                      | 0.23                           |  | 2.959            | 0.69                      | 0.08                           |
| 7     |    | 2.942            | 0.62                      | 0.46                           |  | 2.969            | 0.26                      | 0                              |  | 5.355            | 2.90                      | 0.16                           |
| 8     |    | 3.348            | 0.51                      | 0                              |  | 3.046            | 0.43                      | 0.16                           |  | 5.251            | 2.42                      | 0.08                           |
| 9     |    | 3.043            | 0.62                      | 0.46                           |  | 5.248            | 2.84                      | 0                              |  | 2.719            | 0.32                      | 0.05                           |
| 10    |    | 3.080            | 0.59                      | 0.31                           |  | 2.884            | 0.50                      | 0.03                           |  | 2.825            | 0.24                      | 0.15                           |
| 11    |    | 5.465            | 3.05                      | 0.31                           |  | 2.851            | 0.34                      | 0.01                           |  | 2.785            | 0.47                      | 0                              |
| 12    |    | 3.006            | 0.50                      | 0.38                           |   |                  |                           |                                |   |                  |                           |                                |
| 13    |   | 3.053            | 0.48                      | 0.4                            |   |                  |                           |                                |   |                  |                           |                                |
| 14    |  | 2.994            | 0.61                      | 0                              |   |                  |                           |                                |   |                  |                           |                                |

\*Длина пути – суммарное расстояние между переходными состояниями вдоль пути миграции;  $E_{\text{миг.}}$  – разница между энергиями седловой точки и начального состояния;  $E_{\text{обр. вак.}}$  – это уровень энергии, который необходим для создания вакансии или дефекта в кристаллической решетке.

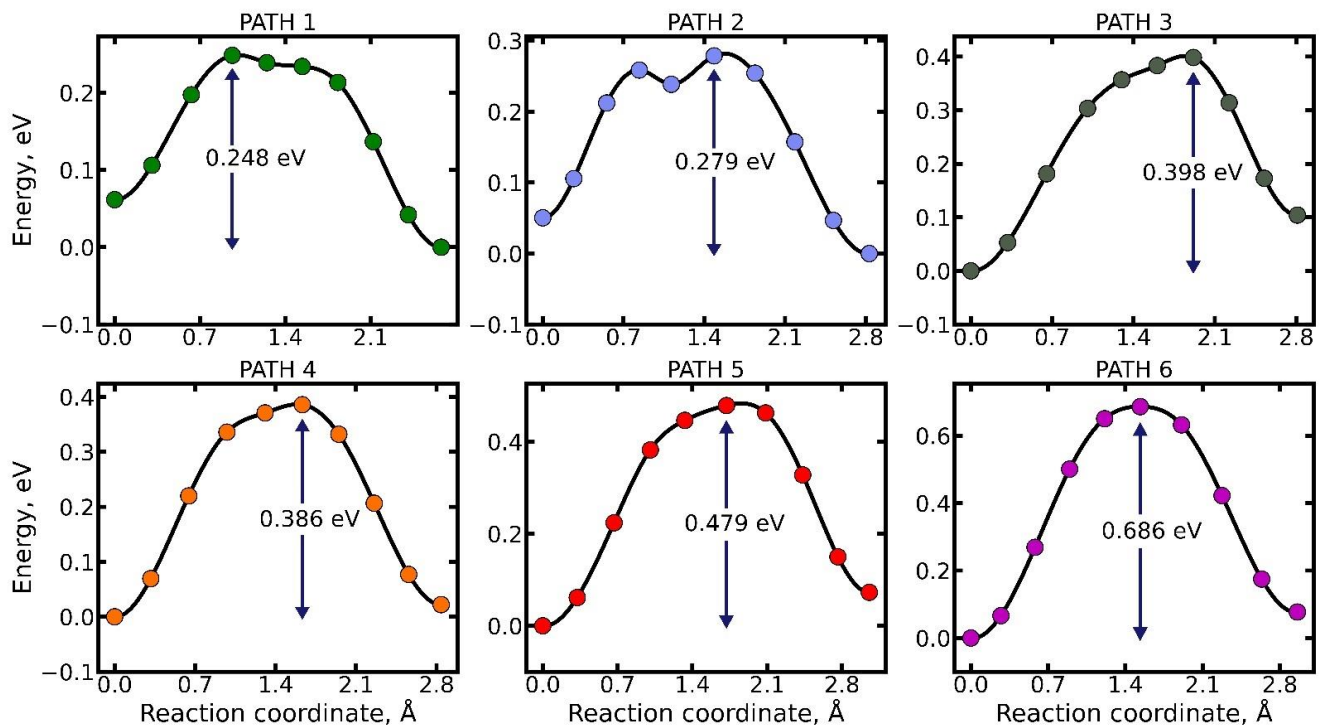
Мы обнаружили, что структуры имеют сопоставимые друг с другом активационные барьеры в диапазоне от 0.20 до 3.05 эВ. На основании данных по энергиям миграции для потенциальных и уже хорошо зарекомендовавших себя катодных материалов [21], [168], [169], [170] можно полагать, что если путь имеет энергию более 0.8 эВ, то этот переход является маловероятным и данное направление не рассматривают возможным для диффузии.

Для всех структур характерно определенное единообразие, которое проявляется в двухмерной диффузии ионов лития вдоль оси  $b$  в направлении [010] и  $a$  в направлении [100] в случае первой структуры и  $c$  в направлении [001] в случае второй и третьей, в дугообразном изгибе формы путей, а также в наличии одного протяженного пути, связывающего кластеры ионов лития, находящихся на противоположных сторонах элементарной ячейки (Путь, отмеченный серым цветом для 1 структуры, черным цветом для 2 структуры и желтым для 3).

Расчеты NEB показывают, что пути 11 структуры 1, 9 структуры 2 и 7 структуры 3 имеют самые высокие активационный барьеры, которые составляют 3.05 эВ, 2.84 эВ и 2.90 эВ с соответствующими им длинами 5.465 Å, 5.248 Å и 5.355 Å. Наблюдается прямая корреляция между миграционным расстоянием и барьером. Вместе с этим следует отметить, что в структуре 1 ближайшим атомом к литию в седловой точке является атом ванадия, находящийся на расстоянии 2.31 Å, а в структурах 2 и 3 атомы кобальта на расстояниях 2.29 Å и 2.07 Å соответственно. В седловой точке ион лития пересекает либо треугольник (структура 1), либо тетрагон (квадрат) (структуры 2 и 3), образованные анионами кислорода, лежащими примерно в одной плоскости (**Рисунок 40**). Соответствующие средние расстояния Li-O в седловой точке составляют 1.88 Å, 2.13 Å, 2.08 Å для структур 1, 2 и 3 соответственно. Тенденция заключается в том, что седловые точки, расположенные в треугольных окнах, предполагают систематически более низкие барьеры миграции, чем те, которые находятся в тетрагонах. По всей видимости значения энергий миграции в совокупности определяются локальным атомным окружением, кулоновским взаимодействием, межатомными расстояниями и протяженностью пути.

Путь 11 (структура 1) обеспечивает связанность ионов лития внутри элементарной ячейки вдоль направления параметра  $b$ , а путь 9 (структура 2) и путь 7 (структура 3) обеспечивают связанность ионов лития между элементарными ячейками вдоль направления  $c$ . Но поскольку эти пути характеризуются высокими энергетическими барьерами, то это позволяет сделать частный вывод о том, что кристаллит  $\text{LiCoVO}_4$ , построенный трансляцией рассмотренной элементарной ячейки, может не иметь сквозных каналов. В результате этого ионы лития, далёкие друг от друга по объёму кристаллита, с не нулевой вероятностью не связаны друг с другом траекториями миграции. Соответственно, ограничен объём кристаллита, из которого возможно извлечение. Это ограничение обусловлено не просто замедленной диффузией ионов лития, но и полным «разрывом» возможных путей диффузии. Это соотносится с тем, что на практике наблюдается значительное ограничение ёмкости (не более 30% от теоретического предела) и чувствительность к условиям синтеза.

На рисунке 42 представлены энергетические профили путей 1–6 для структуры 3. Ассиметричная форма энергетических профилей указывает на термодинамические различия при переходе ионов лития в прямом и обратном

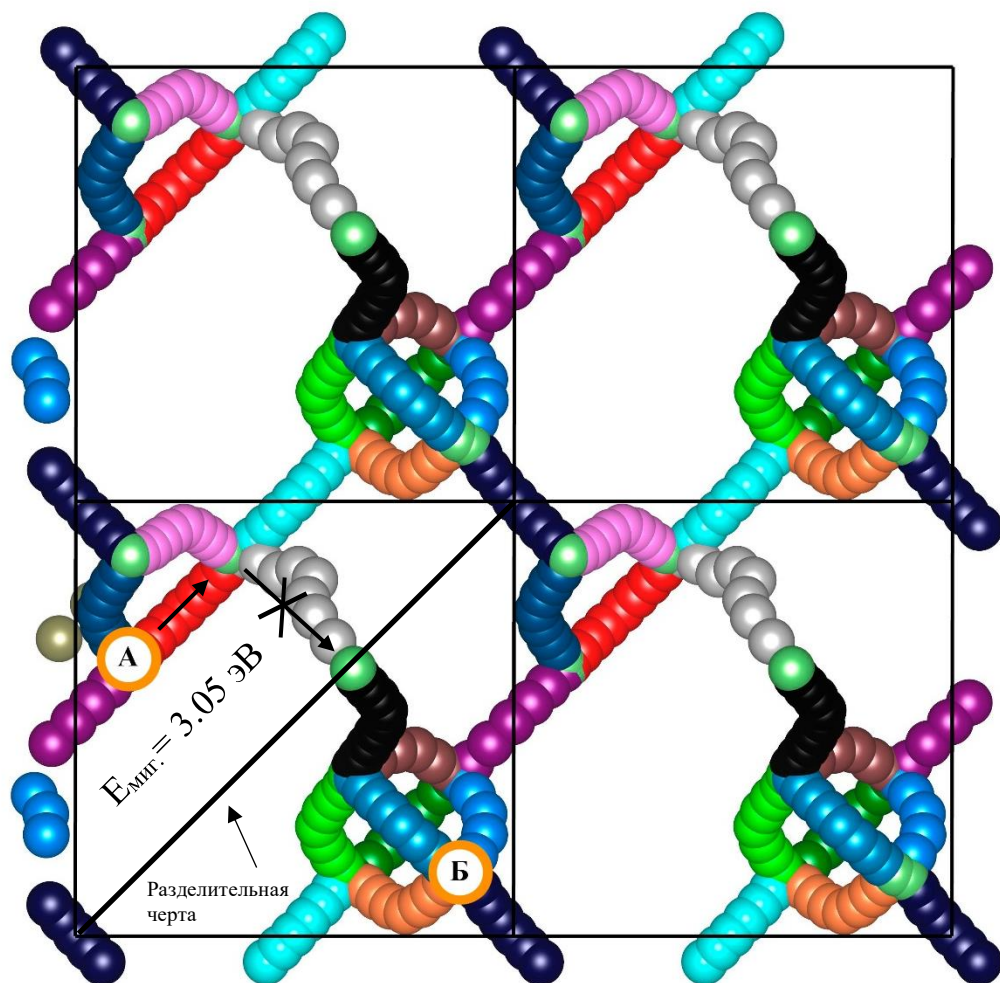


**Рисунок 42** – Энергетические профили некоторых избранных переходов ионов лития в структуре 3. Стрелками обозначены величины энергетических барьеров миграции.



направлениях. Помимо этого, высока вероятность того, что при делитировании фаза с низким содержанием лития будет обладать более низкими значениями энергии активации, как описано в работах [22], [170], [171].

На **рисунке 43** визуализирован процесс перемещения ионов лития между элементарными ячейками. Если рассмотреть ситуацию, когда иону лития из точки **А** необходимо попасть в точку **Б**, имеется траектория, проходящая через пути № 10, 11, 1, 6. Однако путь 11 имеет высокую энергию активации и является недоступным. Конечно, возможно перемещение через пути № 14, 9, 12, 3, 13 и 6, однако вероятность одновременного задействования такого большого числа путей миграции может быть крайне низкой. Поэтому в структуре данного материала ионы лития, которые находятся по обе стороны от условной разделительной черты, не связаны друг с другом траекториями миграции, и, если рассматривать отдельно взятый кристаллит, у него будут извлекаться ионы только из тех элементарных



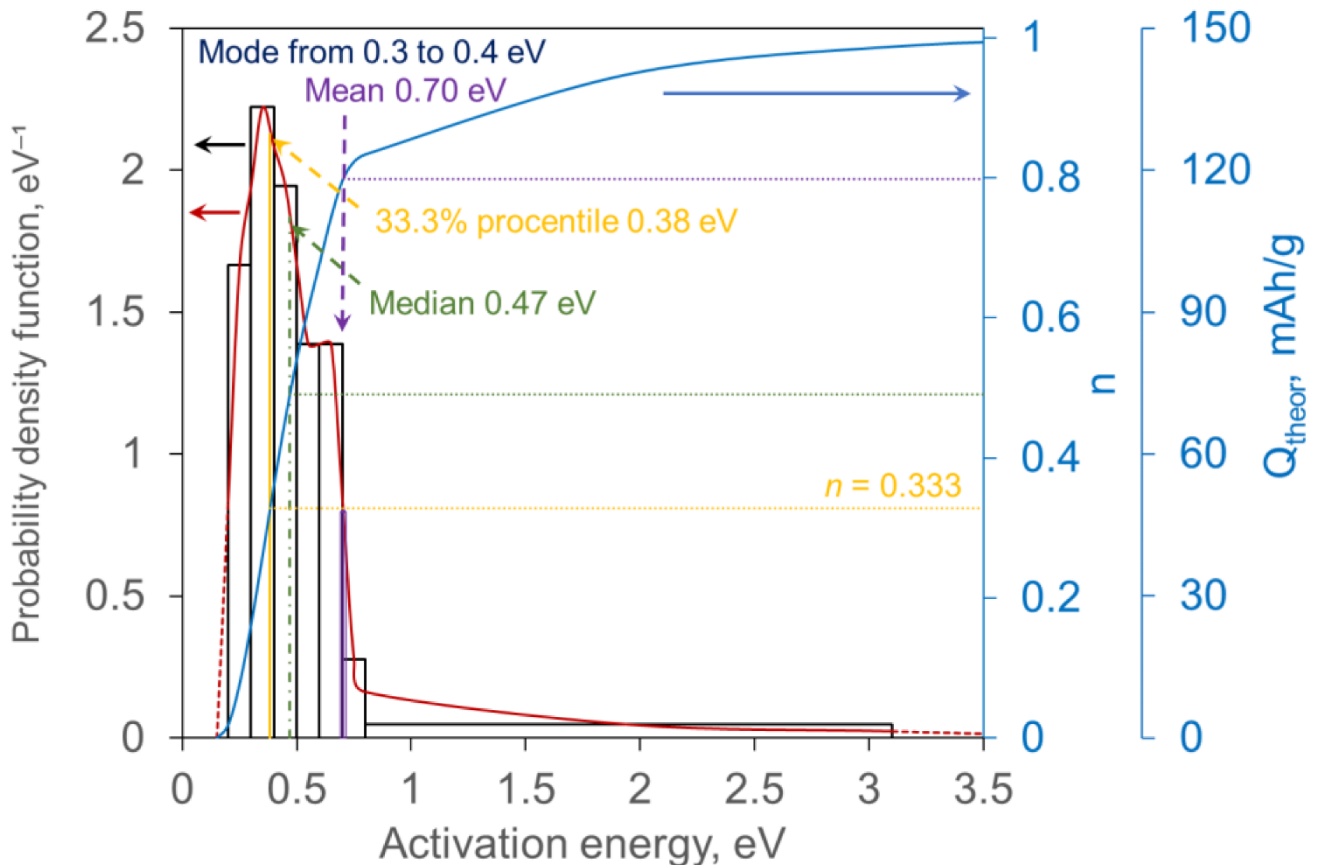
**Рисунок 43** – Иллюстрация перемещения иона лития между элементарными ячейками.

ячеек, которые формируют приповерхностный слой. Кроме того, ионы поверхностного слоя, которые расположены ниже условной разделительной черты вглубь кристаллита, также будут недоступны. То есть имеется доступ лишь к половине ионов, составляющих элементарные ячейки приповерхностного слоя. Это соотносится с тем, что на практике наблюдается ограничение по ёмкости.

Результаты проведенного анализа позволяют сделать частный вывод о том, что все три структуры не обладают сквозными каналами миграции и группы ионов лития, которые расположены в непосредственной близости друг от друга, имеют короткие с низкими энергетическими барьерами пути, а группы ионов лития, которые расположены на больших расстояниях, имеют высокоэнергетические пути. Судя по всему, такая закономерность будет характерна и для всех остальных вариантов структур.

Набор значений энергии активации диффузии ионов лития также позволяет прогнозировать предел емкости материала электрода. На **рисунке 44** представлена гистограмма, кривая плотности вероятности и кривая функции распределения. Мода (наиболее вероятное значение) энергии активации находится в пределах от 0.3 до 0.4 эВ, медиана (возможна встреча энергии активации ниже и выше этого значения с одинаковой вероятностью 50%) — 0.47 эВ, а среднее значение составляет 0.70 эВ. Функция распределения соответствует доле путей, для которых энергия активации ниже соответствующего значения. Предполагается, что это соответствует и доле ионов лития, которые можно извлечь по этим путям, то есть значению  $n$  в уравнении (27) и пропорционален теоретической удельной емкости  $Q$ , если экспериментальный режим обеспечивает определенный уровень энергии.

На основе этого распределения могут быть сделаны некоторые прогнозы. Например, если провести эксперимент так, чтобы уровень подводимой избыточной энергии составил 0.47 эВ (медианное распределение), то следует ожидать максимум 50% от  $148 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Можно ожидать 80% от  $148 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , если уровень входной энергии составляет 0.70 эВ (среднее значение для распределения). Реализация  $1/3$  от  $148 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  соответствует минимальному уровню избыточной энергии 0.38 эВ.



**Рисунок 44** – Распределение числа путей диффузии ионов лития по энергии активации и соответствие распределения числу ионов, которые примут участие в процессе, и максимальной удельной емкости.

### 3.2.6. Методы МО для прогнозирования функционального поведения электродных материалов

Машинное обучение стало мощным инструментом, который эффективно применяется для быстрого и точного прогнозирования характеристик электродных материалов. В данной диссертационной работе использовалась свёрточная нейронная сеть на кристаллическом графе CGCNN, реализованная в библиотеке DeepChem [34]. Эта модель принимает на вход данные о кристаллических структурах и предсказывает свойства материала. Она учитывает информацию о химических элементах и взаимосвязях между атомами кристалла. Модель строит кристаллический граф, описывающий структуру материала. Граф представляет собой набор узлов, соответствующих атомам, и рёбер, представляющих химические связи между атомами в кристалле (**Рисунке 45**) [33].

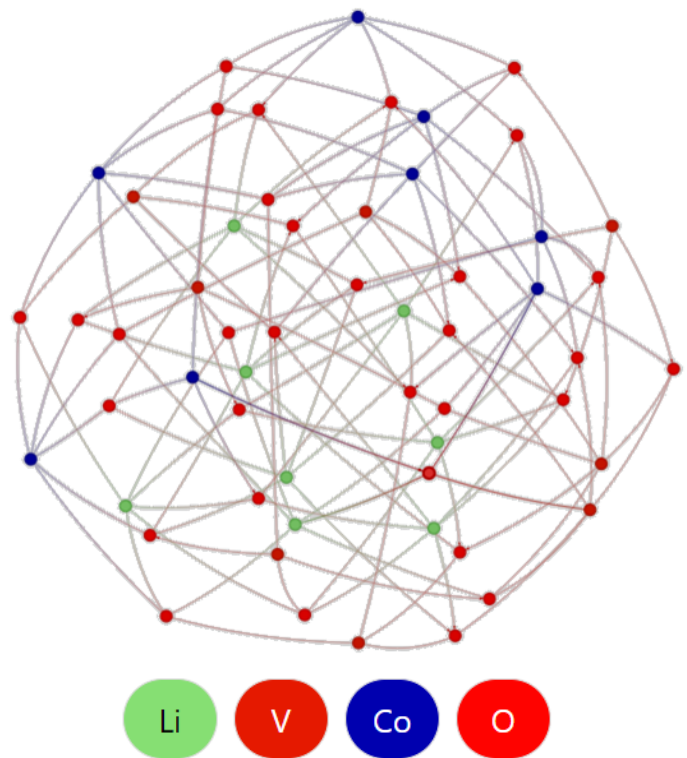


Модель использовалась для предсказания электродного потенциала, изменения объема элементарной ячейки, ширины запрещенной зоны, энергии образования и энергии миграции. Подобные параметры определяются из расчетов в рамках ТФП и требуют больших вычислительных затрат и специализированного ПО.

Модель была обучена на датасете из базы данных MP [35] для прогнозирования электродного потенциала, изменения объема элементарной ячейки, ширины запрещенной зоны и энергии образования. После исключения выбросов и несоответствий были загружены

данные о 2260 литий содержащих, 250 натрий содержащих и 100 калий содержащих электродных материалах. После этого данные были разделены на обучающий (80%), валидационный (10%) и тестовый (10%) наборы.

При определении энергии миграции использовались данные BatteryMaterials [92] и Electrochemical Energy Storage Materials Design Platform [93]: 1242 и 493 для литий и натрий содержащих соединений. Энергия миграции для калий содержащих соединений не определялась ввиду небольшого набора данных ( $\approx 135$  записей). Для обеспечения высокой точности модели рекомендуются наборы данных, содержащие более 500 уникальных записей, однако в работе [25] сообщается о успешном использовании CGCNN на небольших наборах данных (150–500).



**Рисунок 45** – Представление  $\text{LiCoVO}_4$  в виде кристаллического графа, где узлы представляют собой атомы, а ребра – связи. Зеленые шары – литий, синие – кобальт, темно-красные – ванадий, светло-красный – кислород. Линии – связи между атомами. Стрелочками обозначена последовательность соединения. Визуализация графа показана в абстрактном двумерном пространстве.

В качестве оптимальных гиперпараметров были выбраны: общее количество эпох – 2000, размер пакета – 64-256, скорость обучения – 0.0001, оптимизатор – стохастический градиентный спуск (Stochastic gradient descent (SGD)), количество свёрточных слоёв – 3. Среднеквадратические ошибки (MSE) выбраны в качестве функции потерь, а MAE — в качестве показателя оценки.

Обучение моделей выполнялось на вычислительном кластере ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского» с использованием графических процессоров NVIDIA A100.

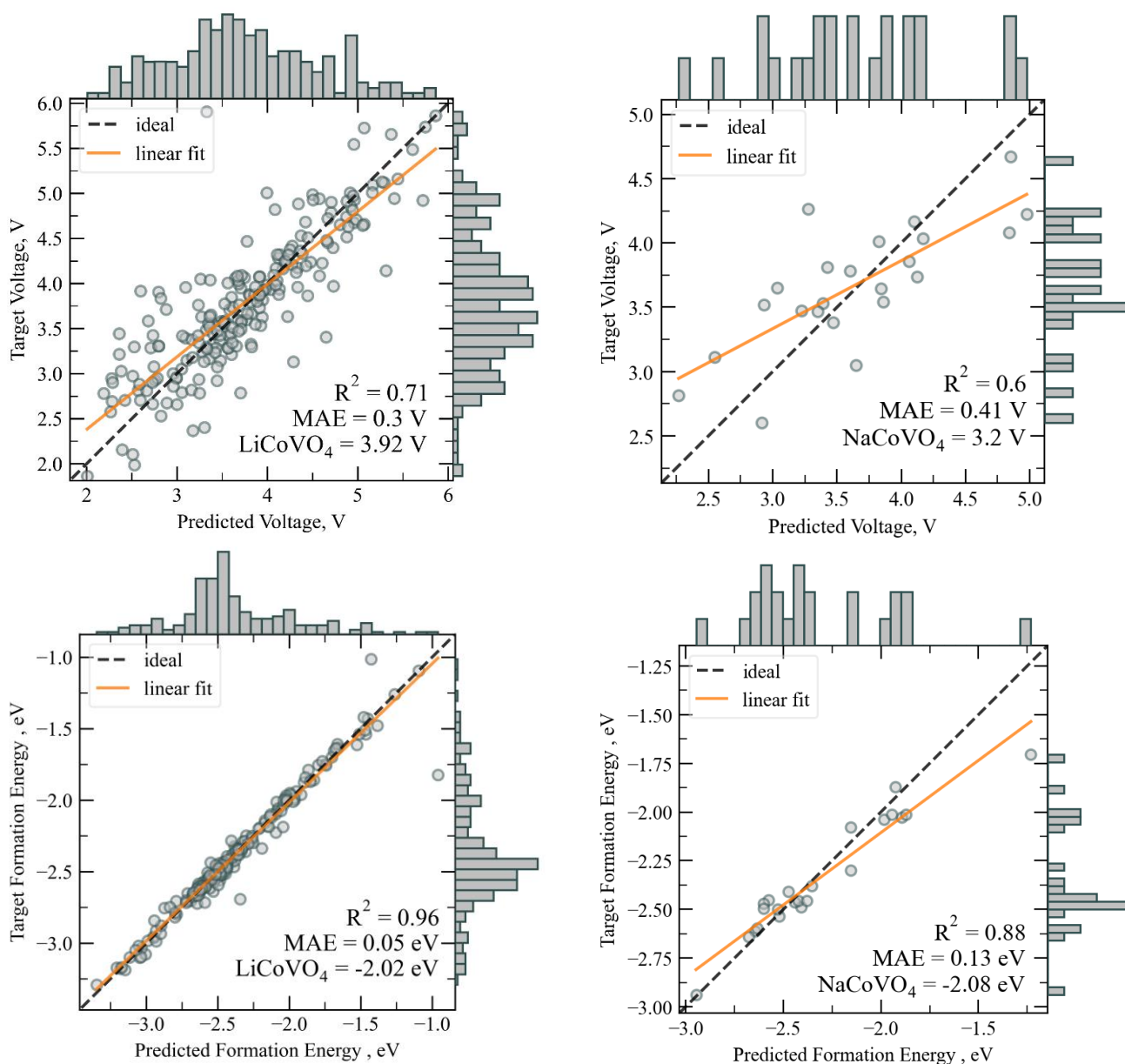
После процесса обучения для прогнозирования были использованы лишь те модели, у которых коэффициент детерминации  $R^2$  превышал 0.6. В случае  $\text{KCoVO}_4$  большинство параметров не удалось предсказать из-за недостаточного объема данных, что привело к невозможности создания модели с приемлемой точностью.

На **рисунке 46** представлена часть полученных зависимостей фактических значений параметров электродных материалов от предсказанных для тестового набора данных и для рассматриваемых в диссертационной работе электродных материалов. **Таблица 17** содержит полный перечень предсказанных функциональных характеристик для рассматриваемых материалов. Предсказанное значение напряжения для  $\text{LiCoVO}_4$  составило 3.92 В, что хорошо соответствует экспериментальным данным (4.2/4.0 В, **Таблица 9**). Для ванадата кобальта(II)-натрия предсказано значение 3.2 В, однако нет информации о результатах подобных экспериментов. Вместе с тем, данное значение согласуется с результатами ТФП.

**Таблица 17** – Данные, прогнозируемые с помощью модели CGCNN.

| № | Материал          | Потенциал, В | $\Delta V$ , % | $E_g$ , эВ | $E_{об.}$ , эВ | $E_m$ , эВ |
|---|-------------------|--------------|----------------|------------|----------------|------------|
| 1 | $\text{LiCoVO}_4$ | 3.9          | 0.02           | 1.53       | -2.02          | 0.68       |
| 2 | $\text{NaCoVO}_4$ | 3.2          | 0.08           | 1.89       | -2.08          | 0.60       |
| 3 | $\text{KCoVO}_4$  | -            | -              | -          | -2.18          | -          |

\* $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $E_{об.}$  – энергия образования,  $E_m$  – энергия миграции, символ «-» указывает на малый объем данных или неудовлетворительные критерии качества модели.



**Рисунок 46** – Электродные потенциалы и энергии образования, прогнозируемые для тестовых наборов данных с помощью модели CGCNN. Коэффициент детерминации  $R^2$  и средняя абсолютная ошибка MAE, полученной модели, а также предсказанные значения целевых параметров для рассматриваемых материалов показаны в правом нижнем углу.

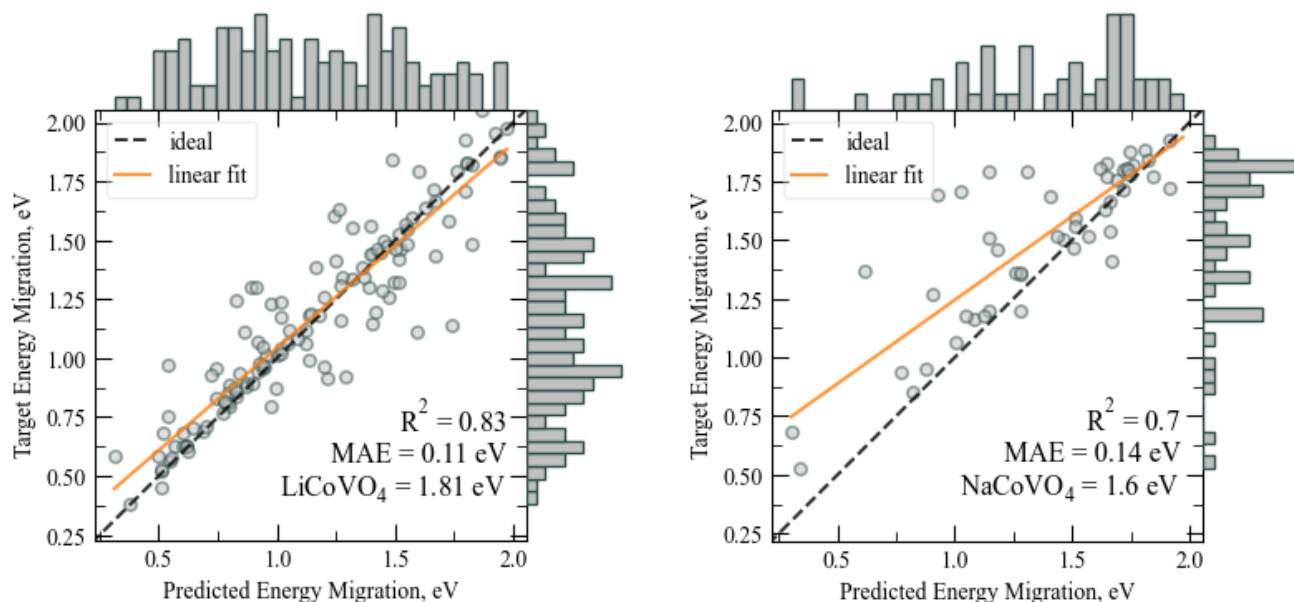
Несмотря на то, что модель, обученная на определение изменения объёма элементарной ячейки в процессе де/литирования, имеет высокий коэффициент детерминации, данные предсказываются неверно, так как модель была обучена на данных, диапазон которых составляет от 0.00002% до 0.53%. Данные, представленные в МР, очевидно, являются сильно заниженными, так как не соответствуют результатам экспериментов и моделирования в других источниках. Так, например, для  $\text{LiFePO}_4$  среднее изменение объёма по данным МР составляет 0.1%, в то время как в работе [162] сообщается о изменениях в 6.81%.

Результаты по прогнозированию ширины запрещенной зоны соответствуют результатам расчетов, полученных при помощи ТФП.

Модель CGCNN демонстрирует высокую способность точно прогнозировать энергию образования соединений, даже при наличии ограниченных объемов данных. Эти прогнозы согласуются с результатами, полученными с использованием более сложного и ресурсоемкого вычислительного метода ТФП.

CGCNN также использовалась для прогнозирования энергий миграции. Обучение моделей происходило на объединённых данных из баз BatteryMaterials и Electrochemical Energy Storage Materials Design Platform. Рассматривались только те материалы, в которых атомы не имеют статистическую заселенность позиций, поскольку в библиотеке DeepChem 2.7.1 не реализована возможность представления таких материалов в форме кристаллических графов.

Полученные модели демонстрируют неплохую предсказательную способность значения  $R^2$  и средней абсолютной ошибки составили 0.83 и 0.11 эВ для литий содержащих соединений, а для натрия содержащих соединений 0.7 и 0.14 эВ соответственно (**рисунок 47**). Модель, обученная на соединениях с литием, продемонстрировала более высокую точность. Это обусловлено более обширным



**Рисунок 47** – Энергии миграции, прогнозируемые для тестовых наборов данных с помощью CGCNN. Коэффициент детерминации  $R^2$  и средняя абсолютная ошибка MAE, полученной модели, а также предсказанные значения энергий миграции для рассматриваемых материалов показаны в правом нижнем углу.

объемом обучающих данных и их более равномерным распределением в тестовом наборе. В тестовой выборке соединений, содержащих натрий, наблюдается большее количество соединений с высокой энергией миграции (**Рисунок 47**).

Энергия миграции для  $\text{LiCoVO}_4$  оценена в 1.81 эВ, что согласуется с выводами, полученными с использованием других теоретических методов об отсутствии потенциальной возможности применения данного материала в составе ЛИА.

Полученные модели предоставляют возможность эффективного поиска материалов при скрининге большого количества потенциальных кандидатов.

В целом, методы машинного обучения представляют собой многообещающий и перспективный инструмент при разработки электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Они позволяют получать всю необходимую информацию о ключевых функциональных характеристиках электродных материалов, используя минимальные вычислительные и временные ресурсы. При этом список возможно определяемых параметров не ограничивается представленным в данной диссертационной работе и может включать в себя ещё больше разных параметров. Это открывает перспективы для более быстрой и эффективной разработки материалов, что имеет важное значение для развития МИА и других энергоёмких технологий.

### 3.2.7. Применение методов моделирования к исследованию других полианионных материалов

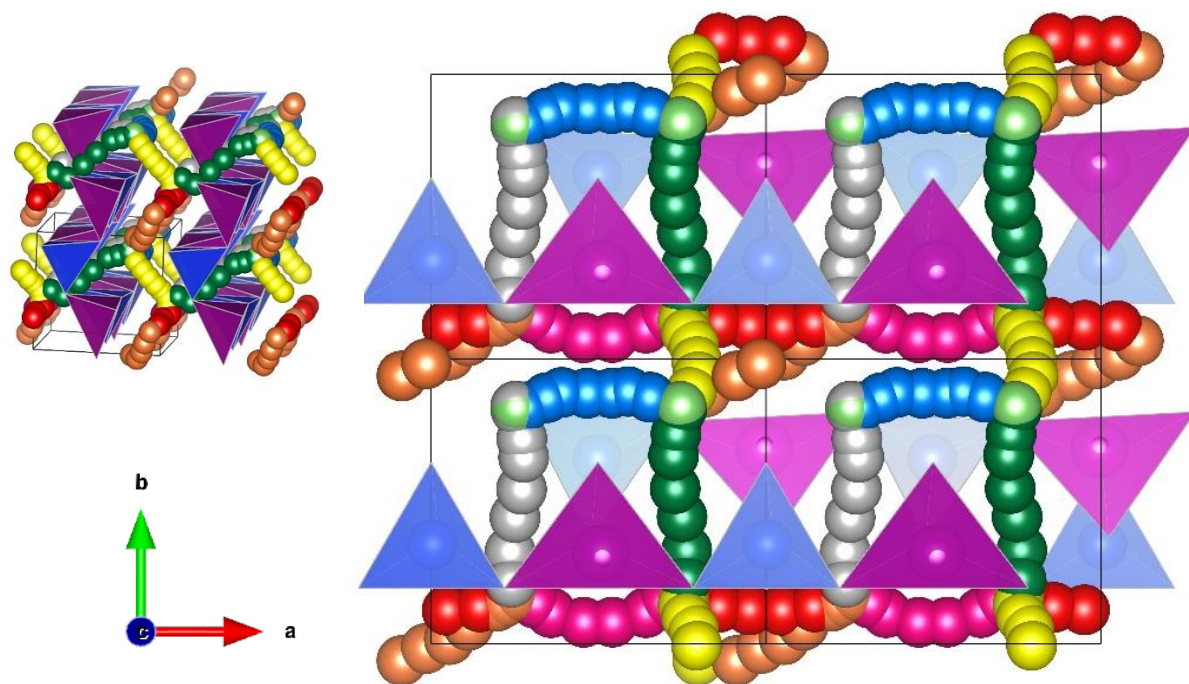
Некоторые из методов, рассмотренные в данной диссертационной работе, были применены для прогнозирования ионопроводящих свойств других полианионных материалов. Были рассмотрены силикаты ( $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и сульфаты ( $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) переходных металлов лития.

Среди силикатов особый интерес вызывает силикат(IV) 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  $333 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  [172].

Известно, что силикаты переходных металлов лития обладают широким спектром структурных форм, и  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  не является исключением. Во всех четырех известных полиморфных модификациях катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  имеют тетраэдрическую координацию в искаженной шестиугольной плотноупакованной кислородной решетке и отличаются между собой только расположением и связанностью тетраэдров. Ромбические полиморфные модификации ( $Pmn2_1$  и  $Pmnb$ ) имеют двумерные пути диффузии ионов лития, а моноклинные формы ( $P2_1/m$  и  $Pm$ ) являются каркасными структурами с трехмерными путями диффузии [172]. В связи с этим различные структурные формы  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  потенциально должны обладать различными электрохимическими свойствами из-за специфических особенностей кристаллических структур каждой полиморфной модификации по-разному осуществлять транспорт ионов лития.

Для двух полиморфных модификаций  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  был проведен подробный анализ диффузионной системы методом ТФП-НЕВ. На **рисунке 48** представлена







**Рисунок 48** – Визуализация путей диффузии ионов лития в структуре  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  с пространственной группой  $Pmn2_1$ .



визуализация диффузионной системы  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  с пространственной группой  $Pmn2_1$ . В **таблице 18** представлены параметры для каждого ионного перехода. Энергия активации миграции находится в диапазоне от 0.72 эВ до 1.58 эВ, что соответствует диапазону энергий, характерному для потенциальных литий-проводящих соединений (как показано на **рисунке 35**).

**Таблица 18** – Длина путей и величины энергетических барьеров в структуре  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  пространственная группа  $Pmn2_1$ .

| Номер | ID   | Длина пути, Å | $E_{\text{миг.}}$ , эВ | Номер | ID  | Длина пути, Å | $E_{\text{миг.}}$ , эВ |
|-------|--|---------------|------------------------|-------|---|---------------|------------------------|
| 1     |   | 4.23          | 1.03                   | 5     |  | 6.94          | 1.49                   |
| 2     |   | 4.41          | 1.07                   | 6     |  | 6.88          | 1.51                   |
| 3     |   | 4.35          | 0.72                   | 7     |  | 5.10          | 0.97                   |
| 4     |  | 6.32          | 1.58                   |       |   |               |                        |

Путь, обозначенный оранжевым цветом на **рисунке 48**, имеет наибольшую энергию активации, составляющую 1.58 эВ. Это связано с большим расстоянием между исходной позицией иона лития и вакансией, а также с близким расположением атомов кремния, марганца и кислорода к литию на пути миграции.

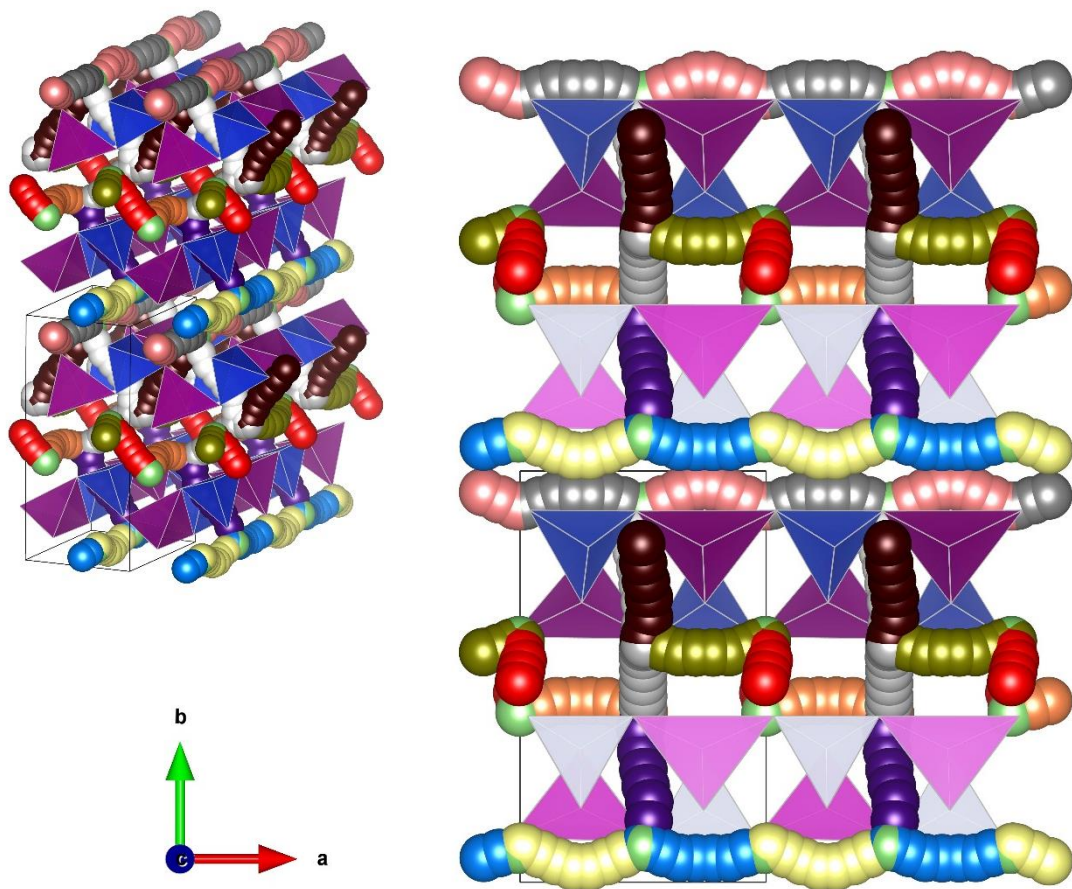
При трансляции элементарной ячейки силиката(IV) марганца(II)-лития во всех направлениях, пути, окрашенные оранжевым и желтым цветами, обеспечивают связанность ионов лития между элементарными ячейками вдоль направления параметра **c**. Пути, отмеченные серым и зеленым цветами, также имеют высокие энергии активации диффузии. Данные пути связывают ионы лития внутри каждой элементарной ячейки вдоль направления параметра **b**. Пути, окрашенные синим, розовым и красным цветами обеспечивают перемещение ионов лития вдоль направления **a**. Пути № 1, 2, 3, 7 энергетически являются осуществимыми, в то время как пути № 4, 5, 6 являются маловероятными.

Анализ диффузионной системы  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , указывает на то, что кристаллическая структура полиморфной модификации  $Pmn2_1$  имеет плохую диффузию ионов лития вдоль направления параметра элементарной ячейки **b** и

хорошую вдоль направления **a** и **c**. Из этого можно сделать вывод, что в случае больших размеров кристаллитов, часть ионов лития, находящихся внутри материала и на большом расстоянии от его поверхности, может оставаться недоступной для извлечения. Поэтому для полной реализации ёмкости необходимо синтезировать материал как можно с меньшим размером кристаллитов.

На **рисунке 49** представлена диффузионная система для полиморфной модификации  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  *Pmnb*. В **таблице 19** приведены параметры для каждого перехода. Энергия активации диффузии для данной полиморфной модификации находится в более узком диапазоне от 0.43 эВ до 1.49 эВ, чем для *Pmn2<sub>1</sub>*.

Путь, отмеченный фиолетовым цветом на **рисунке 49**, имеет самую большую энергию активации 1.49 эВ, а путь, имеющий желтую окраску, имеет самую низкую энергию 0.43 эВ. При трансляции элементарной ячейки во всех направлениях, пути, окрашенные фиолетовым, коричневым и серым цветами, обеспечивают связанность ионов лития между элементарными ячейками вдоль направления














**Рисунок 49** – Визуализация путей диффузии ионов лития в структуре  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  *Pmnb*.



параметра **b**. Пути, отмеченные желтым, оранжевым, голубым, розовым, зеленым и тёмно-серым цветами связывают ионы лития внутри каждой элементарной ячейки вдоль направления параметра **a**. Пути, окрашенные белым и красным цветами обеспечивают перемещение ионов лития вдоль направления **c**.

**Таблица 19** – Длина путей и величины энергетических барьеров в структуре  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  *Pmnb*.

| Номер | ID   | Длина пути, Å | $E_{\text{миг.}}$ , эВ | Номер | ID  | Длина пути, Å | $E_{\text{миг.}}$ , эВ |
|-------|--|---------------|------------------------|-------|---|---------------|------------------------|
| 1     |   | 3.97          | 0.84                   | 7     |  | 4.05          | 0.80                   |
| 2     |   | 4.00          | 0.84                   | 8     |  | 4.03          | 0.80                   |
| 3     |   | 2.99          | 0.43                   | 9     |  | 5.42          | 1.49                   |
| 4     |   | 5.78          | 1.47                   | 10    |  | 4.55          | 1.01                   |
| 5     |   | 4.24          | 0.80                   | 11    |  | 5.48          | 1.01                   |
| 6     |  | 4.04          | 0.80                   |       |   |               |                        |

Пути № 4, 9, 10, идущие вдоль направления параметра **b** элементарной ячейки, характеризуются высокими энергетическими барьерами и поэтому являются энергетически затрудненными для диффузии ионов лития. С другой стороны, пути № 1, 2, 5, 6, 7 и 8, проходящие вдоль направления **a**, и пути № 3 и 11, идущие вдоль направления **c**, являются осуществимыми, так как имеют низкие энергетические барьеры для перехода ионов лития.

В целом диффузионная система *Pmn2<sub>1</sub>* схожа с *Pmnb*, однако диффузионная система *Pmnb* обладает более короткими с низкими энергетическими барьерами путями. Это говорит о потенциально большей применимости данной полиморфной модификации в составе катода ЛИА.

Анализ ионного транспорта для всех силикатов переходных металлов лития  $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$  (Me = Fe, Co, Mn и Ni) был проведен методом сумм валентных усилий связи (ВУС) с использованием алгоритма BVEL (Bond Valence Energy Landscape).

Согласно представленным в **таблице 20** величинам энергий миграций, все силикаты лития находятся в пределах диапазона энергий, характерных для

потенциальных литий-ионных проводников. Двумя крайностями по своему диффузионному поведению являются  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  с ромбической структурой  $Pmn2_1$ , для которого по результатам расчета характерна высокая ионная проводимость  $E_{\text{миг.}} = 0.65$  эВ и  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  с моноклинной структурой  $P2_1/n$ , обладающий самой низкой из представленных материалов ионной проводимостью  $E_{\text{миг.}} = 0.94$  эВ. Из данного класса соединений наиболее многообещающим представляется  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ .

**Таблица 20** – Величины энергий активации миграции для  $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$  (Me = Fe, Co, Mn и Ni).

| Материал                    | ПГС                     | a, Å    | b, Å    | c, Å   | $E_{\text{миг.}}$ , эВ |
|-----------------------------|-------------------------|---------|---------|--------|------------------------|
| $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ | <i>Pn</i>               | 6.5935  | 5.4021  | 5.0902 | 0.86                   |
| $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ | <i>P2<sub>1</sub>/n</i> | 6.3361  | 10.9146 | 5.0730 | 0.95                   |
| $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ | <i>Pmnb</i>             | 6.3069  | 10.7535 | 5.0083 | 0.90                   |
| $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ | <i>Pmn2<sub>1</sub></i> | 6.3133  | 5.3677  | 4.9685 | 0.94                   |
| $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ | <i>Pmn2<sub>1</sub></i> | 6.1786  | 5.4464  | 4.9877 | 0.65                   |
| $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ | <i>Pmn2<sub>1</sub></i> | 6.3279  | 5.3933  | 5.0042 | 0.78                   |
| $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ | <i>Pmnb</i>             | 10.7621 | 6.3346  | 5.0417 | 0.71                   |
| $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ | <i>P2<sub>1</sub>/n</i> | 6.2775  | 5.3513  | 4.9720 | 0.78                   |
| $\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$ | <i>Pmn2<sub>1</sub></i> | 6.3005  | 5.3472  | 4.9156 | 0.83                   |

\*ПГС – пространственная группа симметрии. Значения энергии миграции соответствует уровню энергии, когда диффузионная система становится трехмерной.

Из проведенного анализа ионопроводящих свойств сульфатов переходных металлов лития  $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ , где Me = Fe, Mn, Co, Ni, Zn с использованием метода сумм валентных усилий связи в адаптации BVEL, следует, что все рассмотренные сульфаты обладают ограниченной способностью к диффузии ионов лития (**Таблица 21**). Энергии активации миграции лития находятся в диапазоне от 0.83 эВ до 1.94 эВ, что свидетельствует о том, что процесс диффузии ионов лития в данных структурах является энергетически затрудненным.

$\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  с моноклинной структурой  $P2_1/c$  характеризуется самой высокой ионной проводимостью из рассмотренных сульфатов, где энергия активации

миграции лития составляет 0.83 эВ. Это означает, что в данной структуре ионы лития могут относительно легко перемещаться.

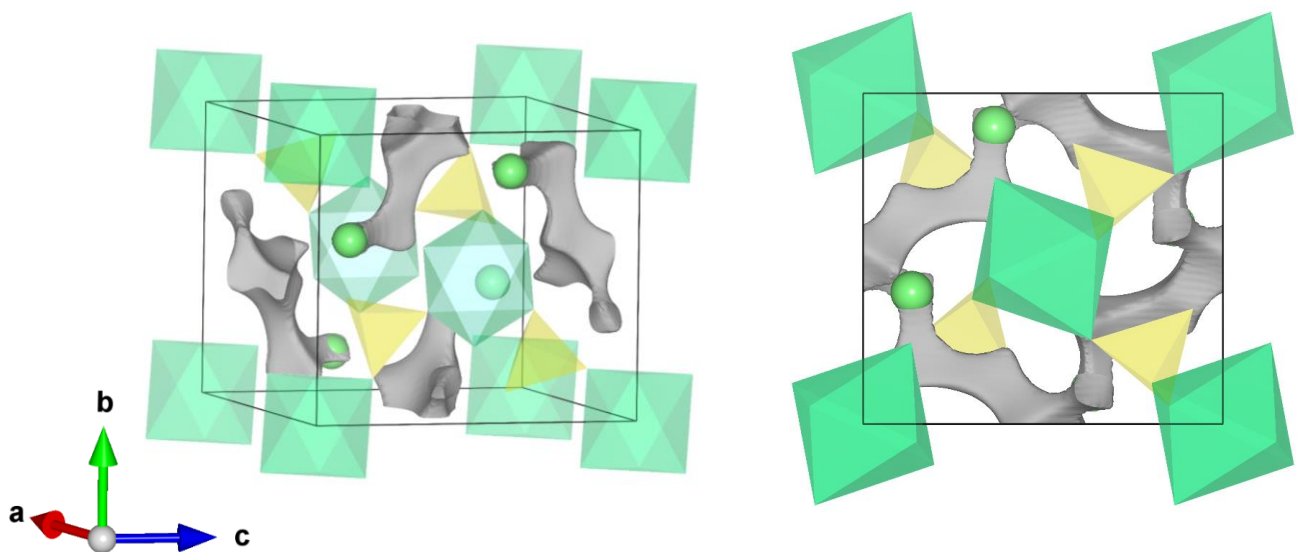
$\text{LiFeSO}_4\text{F}$  с структурой триплита  $C2/c$ , наоборот, обладает самой низкой из представленных материалов ионной проводимостью, где энергия активации для диффузии лития составляет 1.84 эВ. Это свидетельствует о том, что в данной структуре диффузия ионов лития сильно затруднена.

**Таблица 21** – Величины энергий активации для  $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ .

| Материал                              | ПГС      | a, Å    | b, Å   | c, Å    | $E_{\text{миг.}}$ , эВ |
|---------------------------------------|----------|---------|--------|---------|------------------------|
| $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ | $P2_1/c$ | 4.9671  | 8.0908 | 8.7639  | 0.83                   |
| $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ | $Pbca$   | 9.20688 | 9.1017 | 13.7119 | 1.42                   |
| $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ | $P2_1/c$ | 4.9836  | 8.1910 | 8.8108  | 0.97                   |
| $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ | $Pbca$   | 9.2798  | 9.2089 | 13.6765 | 1.33                   |
| $\text{LiFeSO}_4\text{F}$             | $C2/c$   | 13.0238 | 6.3957 | 9.8341  | 1.84                   |
| $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ | $Pbca$   | 9.1260  | 9.10   | 13.5430 | 1.50                   |
| $\text{Li}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ | $Pbca$   | 9.2180  | 9.1055 | 13.6660 | 1.43                   |
| $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ | $P2_1/c$ | 4.9811  | 8.314  | 8.8382  | 0.92                   |

\*ПГС – пространственная группа симметрии. Значения энергии миграции соответствует уровню энергия, когда диффузионная система становится трехмерной.

Карта диффузии ионов лития для  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  представлена на **рисунке 50**: диффузия происходит по одномерным каналам вдоль оси  $c$ . Каждый ион лития может двигаться в двух направлениях, диффузионные каналы имеют размеры схожие с размером иона лития, поэтому диффузионная система данного материал



**Рисунок 50** - Карта миграции ионов лития для  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ ,

может обеспечить полную и обратимую интеркаляцию/деинтеркаляцию ионов лития и соответственно хорошие электрохимические характеристики.

$\text{LiFeSO}_4\text{F}$  в отличие от  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  имеет замкнутые одномерные каналы вдоль оси **b**, вследствие чего большая часть ионов лития остается не доступной, это обусловлено наличием полнейшей упаковки из атомов кислорода и фтора и малым свободным пространством вокруг атомов каркаса. Отсюда следует то, что вероятность реализации теоретических характеристики данного материала на практике крайне мала. Таким образом  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  обладает лучшей литий-ионной проводимостью, что делает его более перспективным для применения в ЛИА.

### 3.2.8. Заключение

Экспериментальные электрохимические методы позволили определить параметры только для практически извлекаемых (внедряемых) ионов лития. Это отражается на том, по какому диапазону концентраций ионов лития в материале осуществляется усреднение одного из параметров электродного процесса — энергии активации диффузии.

Привлечение теоретического подхода, во-первых, позволяет конкретизировать распределение энергии активации диффузии по отдельным возможным траекториям переноса ионов лития в структуре материала и, во-вторых, охарактеризовать пути в структуре с высоким энергетическим барьером.

Так, метод упругой эластичной ленты позволяет рассмотреть выборку всех ионов лития и траекторий их переноса в независимости от их практического участия в электродном процессе. Значения энергии активации, полученные импульсными электрохимическими методами (0.23–0.37 эВ), согласуются с таковыми для низкоэнергетических путей в соответствии с теоретическим расчётом. Это объясняется кратковременностью измерений данными методами (сотые и десятые секунды), в процесс успевают вовлечься только самые энергетически доступные ионы лития. Значения энергии активации, полученные методом циклической вольтамперометрии, приближаются к значениям по методу упругой ленты, полученным для менее вероятных путей (до 0.8 эВ).

На основе полученных для  $\text{LiCoVO}_4$  данных экспериментального и теоретического исследования можно выдвинуть гипотезу: ограничение практически реализуемой ёмкости материала на уровне гораздо меньше (около 1/3) теоретической из закона М. Фарадея обусловлено тем, что вовлечение в процесс дополнительных ионов лития сопровождается монотонным ростом энергетического барьера, который по достижении некоторого значения блокирует дальнейшее вовлечение. Рост энергетического барьера обусловлен распределением ионов лития в структуре материала.

Можно заключить, что возникают неопределённости при разработке электродного материала, если руководствоваться исключительно экспериментальными методами. Мы объясняем это различным характером методов: усреднение по объёму вовлечённого материала и времени в эксперименте в сравнении с анализом отдельных ионов и траекторий их переноса в теоретическом исследовании. Комплексный анализ возможностей материала, выявляющий ограничения по той части, которая пока не реализуется на практике, требует дополнения экспериментальных данных результатами теоретических расчётов.

Предполагаем, выявленные ограничения как по экспериментальным, так и по теоретическим данным, позволят улучшать поведение электродного материала  $\text{LiCoVO}_4$  за счёт управления его структурными параметрами. Вместе с этим, применённый подход совместной интерпретации данных экспериментального и теоретического исследования рекомендуем в разработке разных электродных материалов.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана модель функционального поведения электродного материала (на примере  $\text{LiCoVO}_4$ ) с использованием метода сумм валентных усилий связей, теории функционала плотности (ТФП), а также машинного обучения (МО) и проведена совместная интерпретация теоретически и экспериментально определенной энергии активации диффузии ионов лития. Выдвинута гипотеза: ограничение практически реализуемой ёмкости материала на уровне гораздо меньше (около 1/3) теоретической из закона М. Фарадея обусловлено тем, что вовлечение в процесс дополнительных ионов лития сопровождается монотонным ростом энергетического барьера, который по достижении некоторого значения блокирует дальнейшее вовлечение.
2. Разработана методика получения электродного материала на основе  $\text{LiCoVO}_4$  с использованием твердофазной технологии с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в среде ацетона. Наибольшую удельную катодную ёмкость на первом цикле продемонстрировал образец, полученный термообработкой при  $700^\circ\text{C}$  в течение 12 часов —  $44 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  (при заряде до 4.5 В относительно литиевого электрода). При этом моделирование ионного транспорта в  $\text{LiCoVO}_4$  показало, что извлечение лития в экспериментальном диапазоне потенциалов возможно только на 50%, оставшаяся часть лития должна извлекаться при потенциалах до 4.9 В.
3. Установлено, что деинтеркаляция и интеркаляция лития происходит по однофазному механизму через образование ряда твердых растворов, при этом прогрессирует необратимое изменение объёма элементарной ячейки. Теоретическая оценка электродного потенциала и изменения объёма элементарной ячейки в процессе де/литирования показала хорошее согласие с результатами эксперимента.
4. Определены коэффициент диффузии ионов лития в  $\text{LiCoVO}_4$  и её энергия активации методом циклической вольтамперометрии (0.51–0.78 эВ) и импульсными электрохимическими методами (0.23–0.37 эВ). В соответствии с ТФП в сочетании с методом упругой эластичной ленты (NEB) получено

распределение путей диффузии в  $\text{LiCoVO}_4$  по энергиям активации. Это распределение согласуется с экспериментальными значениями энергии активации при учёте времени экспозиции в эксперименте.

5. Предложен новый катодный материал на основе  $\text{NaCoVO}_4$  с возможностью 3D-диффузии. Энергия миграции для разных путей составляет от 0.6 эВ до 1.6 эВ. Изменение объёма элементарной ячейки по результатам ТФП составило приемлемые 6.8%, а значение электродного потенциала по результатам ТФП и МО, соответственно, 3.7 В и 3.2 В относительно натриевого электрода.
6. Рассмотрены два класса полианионных материалов на основе силикатов ( $\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и сульфатов ( $\text{Li}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) переходных металлов лития. Наиболее приемлемыми для ЛИА из этих групп выделены  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$  как соединения, обладающие самой низкой энергией активации миграции — 0.65 эВ и 0.83 эВ соответственно.

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ЛИА — литий-ионный(ые) аккумулятор(ы)
- МИА — металл-ионный(ые) аккумулятор(ы)
- ПВД — полиэдр Вороного-Дирихле
- ВУС — метод сумм валентных усилий связи
- ТФП (DFT) — теория функционала плотности (Density Functional Theory)
- NEB — метод упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Bands)
- GGA — обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation)
- PBE — Пердью–Берк–Эрнцерхоф (Perdew–Burke–Ernzerhof)
- LDA — приближение локальной плотности (Local-Density Approximation)
- МО — машинное обучение
- MP — Materials Project
- ЦВА — циклическая вольтамперометрия
- ГИТТ (метод) — гальваностатическое прерывистое титрование (galvanostatic intermittent titration technique)
- ПИТТ (метод) — потенциостатическое прерывистое титрование (potentiostatic intermittent titration technique)
- РФА — рентгенофазовый анализ
- ПВДФ — поливинилиденфторид
- СЭМ — сканирующая электронная микроскопия
- MSE — Среднеквадратичная ошибка (Mean Squared Error)
- MAE — Средняя абсолютная ошибка (Mean Absolute Error)



## БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность научному руководителю к.х.н., доценту А. В. Ушакову за руководство научной работой, помощь при проведении экспериментов, постоянную поддержку и продуктивные обсуждения результатов на всех этапах выполнения исследования. Также автор выражает благодарность к.ф.-м.н., старшему научному сотруднику (МНИЦТМ, г. Самара) А. А. Кабанову за его ценные советы и консультации при выполнении квантовохимических расчётов и профессору, д. х. н. А. Н. Панкратову (Институт химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов) за ценную критику результатов; генеральному директору ОАО «НИТИ-Тесар» А. В. Хону и инженеру-конструктору ООО «Тесар-ЭКОГАЛЬ» А. О. Семенову за помощь в изготовлении электрохимической ячейки для проведения рентгенодифракционных исследований *operando*; профессору, д. х. н. А. В. Иванищеву (Институт химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов) за дополнительные объекты исследования и ценную критику результатов; профессору, д.х.н. М. М. Бурашниковой (Институт химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов) за проведение анализа методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и лазерной дифрактометрии; инженеру-технологу Д. И. Морозову (АО «НПО «Орион», г. Москва) за проведение исследований методом трехмерной сканирующей лазерной микроскопии.

Автор признателен своим коллегам, друзьям и членам семьи за их неоценимую поддержку, без которой выполнение данной диссертационной работы было бы невозможно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года [Электронный ресурс] // Министерства энергетики Российской Федерации: [сайт]. URL: <https://minenergo.gov.ru/node/1026> (дата обращения: 17.07.2023).
2. Ensure access to affordable, reliable, sustainable and modern energy [Электронный ресурс] // United Nations: [сайт]. URL: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/energy/> (дата обращения: 17.07.2023).
3. Ang T.Z., Salem M., Kamarol M., Das H.S., Nazari M.A., Prabakaran N. A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions // Energy Strategy Reviews. 2022. Vol. 43. Article 100939.
4. Singh V., Kuthe S., Skorodumova N.V. Electrode Fabrication Techniques for Li Ion Based Energy Storage System: A Review // Batteries. 2023. Vol. 9(3). Article 184
5. S. Rangarajan S., Sunddararaj S.P., Sudhakar A.V.V., Shiva C.K., Subramaniam U., Collins E.R., Senjyu T. Lithium-Ion Batteries—The Crux of Electric Vehicles with Opportunities and Challenges // Clean Technologies. 2022. Vol. 4. P. 908–930.
6. Zhang X.Q., Zhao C.Z., Huang J.Q., Zhang Q. Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries // Engineering. 2018. Vol. 4. P. 831-847.
7. Liang Y., Zhao C.Z., Yuan H., Chen Y., Zhang W., Huang J.Q., Yu D., Liu Y., Titirici M.M., Chueh Y.L., Yu H., Zhang Q. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices // InfoMat. 2019. Vol. 1. P. 6-32.
8. Kharbachi A.E., Zavorotynska O., Latroche M., Cuevas F., Yartys V., Fichtner M. Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 817. Article 153261.

9. The Nobel Prize in Chemistry 2019 - Popular information - NobelPrize.org [Электронный ресурс] // The official website of the Nobel Prize - NobelPrize.org: [сайт]. (дата обращения: 18.07.2023).
10. Kiai M.S., Eroglu O., Aslfattahi N. Metal-Ion Batteries: Achievements, Challenges, and Prospects // Crystals. 2023. Vol. 13(7). Article 1002.
11. Cheng X.B., Liu H., Yuan H., Peng H.J., Tang C., Huang J.Q., Zhang Q. A perspective on sustainable energy materials for lithium batteries // SusMat. 2021. Vol. 1. P. 38-50.
12. Mohan I., Raj A., Shubham K., Lata D.B., Mandal S., Kumar S. Potential of potassium and sodium-ion batteries as the future of energy storage: Recent progress in anodic materials // Journal of Energy Storage. 2022. Vol. 55. Article 105625.
13. Daniel C. Materials and processing for lithium-ion batteries // JOM. 2008. Vol. 60. P. 43–48.
14. Harks P.P.R.M.L., Mulder F.M., Notten P.H.L. In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments // Journal of Power Sources. 2015. Vol. 288. P. 92-105.
15. Schmuch R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // Nature Energy. 2018. Vol. 3. P. 267–278.
16. Zu C., Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries // Energy and Environmental Science. 2011. Vol. 4. P. 2614-2624.
17. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Crystal Growth & Design. 2014. Vol. 14. P. 3576–3586.
18. Sale M., Avdeev M. 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes // Journal of Applied Crystallography. 2012. Vol. 45. P. 1054-1056.

19. Zhang T., Li D., Tao Z., Chen J. Understanding electrode materials of rechargeable lithium batteries via DFT calculations // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013. Vol. 23. P. 256-272.
20. Urban A., Seo D.H., Ceder G. Computational understanding of Li-ion batteries // *npj Computational Materials*. 2016. Vol. 2. Article 16002.
21. Aksyonov D.A., Fedotov S.S., Stevenson K.J., Zhugayevych A. Understanding migration barriers for monovalent ion insertion in transition metal oxide and phosphate based cathode materials: A DFT study // *Computational Materials Science*. 2018. Vol. 154. P. 449-458.
22. Aksyonov D.A., Boev A.O., Fedotov S.S., Abakumov A.M. Computational insights into ionic conductivity of transition metal electrode materials for metal-ion batteries - A review // *Solid State Ionics*. 2023. Vol. 393. P. 116170.
23. Moses I.A., Joshi R.P., Ozdemir B., Kumar N., Eickholt J., Barone V. Machine Learning Screening of Metal-Ion Battery Electrode Materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. Vol. 13. P. 53355–53362.
24. Choi H., Sohn K.S., Pyo M., Chung K.C., Park H. Predicting the Electrochemical Properties of Lithium Ion Battery Electrode Materials with Quantum Neural Network Algorithm // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123. P. 4682–4690.
25. Zhang X., Zhou J., Lu J., Shen L. Interpretable learning of voltage for electrode design of multivalent metal-ion batteries // *npj Computational Materials*. 2022. Vol. 8. Article. 175.
26. Ng M.F., Sun Y., Seh Z. Machine Learning Inspired Battery Materials Innovation // *Energy Advances*. 2023. Vol. 2. P. 449-464.
27. Lv C., Zhou X., Zhong L., Yan C., Srinivasan M., Seh Z.W., Liu C., Pan H., Li S., Wen Y., Yan Q. Machine Learning: An Advanced Platform for Materials

- Development and State Prediction in Lithium-Ion Batteries // *Advanced Materials*. 2022. Vol. 34. Article. 2101474.
28. Liu D., Zhu W., Trottier J., Gagnon C., Barray F., Guerfi A., Mauger A., Groult H., Julien C.M., Goodenough J.B., Zaghbi K. Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4. No. 1, P. 154-167.
  29. Darjazi H., Madinabeitia I., Zarrabeitia M., Gonzalo E., Acebedo B., Javad Rezvani S., Fernández-Carretero F.J., Nobili F., García-Luis A., Muñoz-Márquez M.Á.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  thin films grown by magnetron sputtering under inert gas flow mixtures as high-voltage cathode materials for lithium-ion batteries // *ChemElectroChem*. 2023. Vol. 10. Article. e202201004.
  30. Henkelman G., Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 113. P. 9978-9985.
  31. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 113. P. 9901-9904.
  32. Laakso J., Himanen L., Himm H., Morooka E.V., Jäger M.O.J., Todorović M., Rinke P. Updates to the DScibe library: New descriptors and derivatives // *The Journal of Chemical Physics*. 2023. Vol. 158. P. 234802.
  33. Xie T., Grossman J.C. Crystal Graph Convolutional Neural Networks for an Accurate and Interpretable Prediction of Material Properties // *Phys. Rev. Lett*. 2018. Vol. 120. No. 14, P. 145301.
  34. DeepChem [Электронный ресурс] // DeepChem: [сайт]. URL: <https://deepchem.io/> (дата обращения: 21.07.2023).
  35. Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K.A. Commentary: The Materials Project: A

- materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Materials*. 2013. Vol. 1. Article. 011002.
36. Saal J.E., Kirklin S., Aykol M., Meredig B., Wolverton C. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD) // *JOM*. 2013. Vol. 65. P. 1501–1509.
  37. Curtarolo S., Setyawan W., Hart G.L.W., Jahnatek M., Chepulskii R.V., Taylor R.H., Wang S., Xue J., Yang K., Levy O., et al. AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery // *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 58. P. 218-226.
  38. Thongtem T., Phuruangrat A., Thongtem S. Analyses of nano-crystalline  $\text{LiCoVO}_4$  prepared by solvothermal reaction // *Materials Letters*. 2006. Vol. 60. P. 3776-3781.
  39. Ram M. A.c. conductivity and relaxation in  $\text{LiCoVO}_4$  ceramics // *Current Applied Physics*. 2010. Vol. 10. P. 1013-1016.
  40. Chen W., Mai L.Q., Xu Q., Zhu Q.Y., Yang H.P. Novel soft solution synthesis and characterization of submicromic  $\text{LiCoVO}_4$  // *Materials Science and Engineering: B*. 2003. Vol. 100. P. 221-224.
  41. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of  $\text{LiCoVO}_4$  cathode material for lithium rechargeable batteries // *Powder Technology*. 2013. Vol. 235. P. 454-459.
  42. Kazakopoulos A., Sarafidis C., Chrissafis K., Kalogirou O. Synthesis and characterization of inverse spinel  $\text{LiNiVO}_4$  and  $\text{LiCoVO}_4$  with impedance spectroscopy // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1980-1985.
  43. Landschoot N.V., Kwakernaak C., Sloof W.G., Kelder E.M., Schoonman J. A structural investigation of the influence of dopants on the electronic properties of  $\text{LiCoVO}_4$  // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. P. 3469-3477.

44. Hwang B.J., Tsai Y.W., Fey G.T.K., Lee J.F. Effect of lanthanum dopant on the structural and electrical properties of  $\text{LiCoVO}_4$  cathode materials investigated by EXAFS // *Journal of Power Sources*. 2001. Vol. 97-98. P. 551-554.
45. Landschoot N.V., Kelder E.M., Schoonman J. Citric acid-assisted synthesis and characterization of doped  $\text{LiCoVO}_4$  // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 166. P. 307-316.
46. Landschoot N.V., Kelder E.M., Kooyman P.J., Kwakernaak C., Schoonman J. Electrochemical performance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated Fe doped  $\text{LiCoVO}_4$  // *Journal of Power Sources*. 2004. Vol. 138. P. 262-270.
47. Fey G.T.K., Muralidharan P., Cho Y.D. Electrochemical studies on surface coated  $\text{LiCoVO}_4$  with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  derived from carboxylate-alumoxane for lithium-ion cells // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 174. P. 1152-1155.
48. Bai H., Feng J., Liu D., Zhou P., Wu R., Kwok C.T., Ip W.F., Feng W., Sui X., Liu H., Pan H. Advances in Spin Catalysts for Oxygen Evolution and Reduction Reactions // *Small*. 2023. Vol. 19. Article. 2205638.
49. Chen R.R., Sun Y., Ong S.J.H., Xi S., Du Y., Liu C., Lev O., Xu Z.J. Antiferromagnetic Inverse Spinel Oxide  $\text{LiCoVO}_4$  with Spin-Polarized Channels for Water Oxidation // *Advanced Materials*. 2020. Vol. 32. Article. 1907976.
50. Zhou Y., Sun S., Wei C., Sun Y., Xi P., Feng Z., Xu Z.J. Significance of Engineering the Octahedral Units to Promote the Oxygen Evolution Reaction of Spinel Oxides. // *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*. 2019. Vol. 31. No. 41, Article. e1902509.
51. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2000. Vol. 45. P. S105-S222.
52. Blatov V.A., Ilyushin G.D., Blatova O.A., Anurova N.A., Ivanov-Schits A.K., Dem'yanets L.N. Analysis of migration paths in fast-ion conductors with Voronoi–

- Dirichlet partition // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2006. Vol. 62. P. 1010–1018.
53. Кабанова Н.А. Кристаллохимические методы анализа свободного пространства в структуре кристалла и их применение для исследования некоторых классов твердых электролитов и цеолитов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. - Самарский университет, 2015 – 24-45 с.
54. Воронин В.И., Суркова М.Г., Шехтман Г.Ш., Анурова Н.А., Блатов В.А. Механизм проводимости низкотемпературной модификации  $\text{KAlO}_2$  // *Неорганические материалы*. 2010. Vol. 46. P. 1360–1367.
55. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chemical reviews*. 2009. Vol. 109. P. 6858–6919.
56. Sale M., *Large Throughput Analysis of Crystal Structures for Identification of Promising Li-ion Battery Materials*, University of Wollongong, 2014.
57. bvlain 0.1.9.2 documentation [Электронный ресурс] URL: <https://bvlain.readthedocs.io/en/latest/index.html>
58. Chen H., Wong L.L., Adams S. SoftBV—a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2019. Vol. 75. P. 18–33.
59. PyAbstantia [Электронный ресурс] URL: <https://shinichinishimura.github.io/pyabst/>
60. Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals // *Reviews of Modern Physics*. 1999. Vol. 71. P. 1253-1266.
61. Shi-Qi Z., Xiao-Qi Z. Universality principle and the development of classical density functional theory // *Chinese Physics*. 2002. Vol. 11. P. 1051-1059.
62. Nityananda R., Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Resonance*. 2017. Vol. 22. P. 809–811.



63. Thomas L.H. The calculation of atomic fields // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1927. Vol. 23. P. 542–548.
64. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical review*. 1964. Vol. 136. P. B864-B871.
65. Iqbal M.A., Ashraf N., Shahid W., Afzal D., Idrees F., Ahmad R. *Fundamentals of Density Functional Theory: Recent Developments, Challenges and Future Horizons* // In: *Density Functional Theory*. Rijeka: IntechOpen. 2021.
66. Gross E.K.U., Kohn W. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response // *Physical review letters*. 1985. Vol. 55. P. 2850-2852.
67. Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // *Reviews of Modern Physics*. 1989. Vol. 61. P. 689-746.
68. Perdew J.P., Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation // *Physical review B*. 1986. Vol. 33. P. 8800-8802.
69. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Physical review B*. 1992. Vol. 45. P. 13244-13249.
70. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical review letters*. 1996. Vol. 77. P. 3865-3868.
71. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study // *Physical Review B*. 1998. Vol. 57. P. 1505-1509.
72. Jain A., Hautier G., Ong S.P., Moore C.J., Fischer C.C., Persson K.A., Ceder G. Formation enthalpies by mixing GGA and GGA+ U calculations // *Physical Review B*, Vol. 84, 2011. P. 1-10.
73. Tolba S.A., Gameel K.M., Ali B.A., Almossalami H.A., Allam N.K. *The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications* // In: *Density Functional Calculations*. Rijeka: IntechOpen. 2018.

74. Staroverov V.N., Scuseria G.E., Perdew J.P., Davidson E.R., Katriel J. High-density limit of the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation and related density functionals // *Physical Review A*. 2006. Vol. 74. P. 1-4.
75. Sun J., Remsing R.C., Zhang Y., Sun Z., Ruzsinszky A., Peng H., Yang Z., Paul A., Waghmare U., Wu X., others. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional // *Nature chemistry*. 2016. Vol. 8. P. 831–836.
76. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*. 1988. Vol. 38, No. 6. P. 3098–3100.
77. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical review B*. Vol. 1996. 54. P. 11169-11186.
78. Gonze X., Amadon B., Antonius G., Arnardi F., Baguet L., Beuken J.M., Bieder J., Bottin F., Bouchet J., Bousquet E., et al. The Abinit project: Impact, environment and recent developments // *Comput. Phys. Commun.* 2020. Vol. 248. Article 107042.
79. García A., Papior N., Akhtar A., Artacho E., Blum V., Bosoni E., Brandimarte P., Brandbyge M., Cerdá J.I., Corsetti F., et al. Siesta: Recent developments and applications // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. Vol. 152. Article 204108.
80. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., others. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *Journal of physics: Condensed matter*. 2009. Vol. 21, Article 395502.
81. Schwarz K., Blaha P. Solid state calculations using WIEN2k // *Computational Materials Science*. 2003. Vol. 28. P. 259–273.

82. Xie L., Liu H., Yang W. Adapting the nudged elastic band method for determining minimum-energy paths of chemical reactions in enzymes // *The Journal of chemical physics*. 2004. Vol. 120. P. 8039–8052.
83. Henkelman G., Jónsson H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives // *The Journal of chemical physics*. 1999. Vol. 111. P. 7010–7022.
84. Grefenstette J.J. Genetic algorithms and machine learning // *Proceedings of the sixth annual conference on Computational learning theory*. 1993. P. 3–4.
85. Bishop C.M., Nasrabadi N.M. *Pattern recognition and machine learning* // Springer google schola. 2006. Vol 2. P. 5-43.
86. Żurański A.M., Martínez Alvarado J.I., Shields B.J., Doyle A.G. Predicting Reaction Yields via Supervised Learning // *Acc. Chem. Res.* 2021. Vol. 54. P. 1856–1865.
87. Glielmo A., Husic B.E., Rodriguez A., Clementi C., Noé F., Laio A. Unsupervised Learning Methods for Molecular Simulation Data // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121. P. 9722–9758.
88. Gow S., Niranjana M., Kanza S., Frey J.G. A review of reinforcement learning in chemistry // *Digital Discovery*. 2022 Vol. 1. P. 551–567.
89. Zhang Y., Lee A.A. Bayesian semi-supervised learning for uncertainty-calibrated prediction of molecular properties and active learning // *Chem Sci*. 2019. Vol. 10. P. 8154–8163.
90. Cai C., Wang S., Xu Y., Zhang W., Tang K., Ouyang Q., Lai L., Pei J. Transfer Learning for Drug Discovery // *J. Med. Chem.* 2020. Vol. 63. P. 8683–8694.
91. Ma B., Zhang L., Wang W., Yu H., Yang X., Chen S., Wang H., Liu X. Application of deep learning for informatics aided design of electrode materials in metal-ion batteries // *Green Energy & Environment*. 2022.
92. BatteryMaterials: [сайт]. URL: <https://batterymaterials.info>

93. He B., Chi S., Ye A., Mi P., Zhang L., Pu B., Zou Z., Ran Y., Zhao Q., Wang D. High-throughput screening platform for solid electrolytes combining hierarchical ion-transport prediction algorithms // *Scientific Data*. 2020. Vol. 7. P. 1-14.
94. Joshi R., Eickholt J., Li L., Fornari M., Barone V., Peralta J.E. Machine Learning the Voltage of Electrode Materials in Metal-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 18494–18503.
95. Liu B., Yang J., Yang H., Ye C., Mao Y., Wang J., Shi S., Yang J., Zhang W. Rationalizing the interphase stability of Li-doped- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  via automated reaction screening and machine learning // *J. Mater. Chem. A*. 2019. Vol. 7. P. 19961–19969.
96. Ibrahim S., Johan M.R. Conductivity, Thermal and Neural Network Model Nanocomposite Solid Polymer Electrolyte  $\text{S LiPF}_6$  // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2011. Vol. 6. P. 5565–5587.
97. Seko A., Hayashi H., Nakayama K., Takahashi A., Tanaka I. Representation of compounds for machine-learning prediction of physical properties // *Physical Review B*. 2017. Vol. 95. P. 1-11.
98. Sendek A.D., Yang Q., Cubuk E.D., Duerloo K.A.N., Cui Y., Reed E.J. Holistic computational structure screening of more than 12000 candidates for solid lithium-ion conductor materials // *Energy & Environmental Science*. 2017. Vol. 10, P. 306–320.
99. Ward L., Dunn A., Faghaninia A., Zimmermann N.E.R., Bajaj S., Wang Q., Montoya J., Chen J., Bystrom K., Dylla M., others. Matminer: An open source toolkit for materials data mining // *Computational Materials Science*, Vol. 152, 2018. P. 60–69.
100. Dunn A., Wang Q., Ganose A., Dopp D., Jain A. Benchmarking materials property prediction methods: the Matbench test set and Automatminer reference algorithm // *npj Computational Materials*, Vol. 6, 2020. P. 138.

101. Chen C., Ye W., Zuo Y., Zheng C., Ong S.P. Graph networks as a universal machine learning framework for molecules and crystals // *Chemistry of Materials*. 2019. Vol. 31. P. 3564–3572.
102. Hahs-Vaughn D.L., Lomax R.G., Hahs-Vaughn D.L., Lomax R.G. Multiple linear regression // *Statistical Concepts*. 2020. P. 527–599.
103. Wold S., Esbensen K., Geladi P. Principal component analysis // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 1987. Vol. 2. P. 37-52.
104. Wold S., Sjöström M., Eriksson L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2001. Vol. 58. P. 109-130.
105. Boulesteix A.L., Janitza S., Kruppa J., König I.R. Overview of random forest methodology and practical guidance with emphasis on computational biology and bioinformatics // *WIREs Data Mining and Knowledge Discovery*. 2012. Vol. 2. P. 493-507.
106. Gunn S.R., others. Support vector machines for classification and regression // *ISIS technical report*. 1998. Vol. 14. P. 5–16.
107. Exterkate P., Groenen P.J.F., Heij C., van Dijk D. Nonlinear forecasting with many predictors using kernel ridge regression // *International Journal of Forecasting*. 2016. Vol. 32. P. 736-753.
108. Quinonero-Candela J., Rasmussen C.E. A unifying view of sparse approximate Gaussian process regression // *The Journal of Machine Learning Research*. 2005. Vol. 6, P. 1939–1959.
109. Patil A., Rane M. Convolutional neural networks: an overview and its applications in pattern recognition // *Information and Communication Technology for Intelligent Systems: Proceedings of ICTIS 2020*. 2021. Vol. 1. P. 21–30.
110. Li Z., Liu F., Yang W., Peng S., Zhou J. A Survey of Convolutional Neural Networks: Analysis, Applications, and Prospects // *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*. 2022. Vol. 33. P. 6999-7019.

111. Abbas A., Sutter D., Zoufal C., Lucchi A., Figalli A., Woerner S. The power of quantum neural networks // *Nature Computational Science*. 2021. Vol. 1. P. 403–409.
112. Rupp M., Tkatchenko A., Müller K.R., von Lilienfeld O.A. Fast and Accurate Modeling of Molecular Atomization Energies with Machine Learning // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, No. 5, P. 1-5.
113. Faber F., Lindmaa A., Von Lilienfeld O.A., Armiento R. Crystal structure representations for machine learning models of formation energies // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2015. Vol. 115. P. 1094–1101.
114. Behler J. Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials // *The Journal of chemical physics*. 2011. Vol. 134. P. 1-13.
115. De S., Bartók A.P., Csányi G., Ceriotti M. Comparing molecules and solids across structural and alchemical space // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, No. 20. P. 13754-13769.
116. Huo H., Rupp M. Unified representation of molecules and crystals for machine learning // *Machine Learning: Science and Technology*. 2022. Vol. 3. No. 4. P. 1-10.
117. Wong-Ng W., McMurdie H.F., Paretzkin B., Zhang Y., Davis K.L., Hubbard C.R., Drago A.L., Stewart J.M. Reference X-ray diffraction powder patterns of fifteen ceramic phases // *Powder Diffraction*. 1987. Vol. 2. P. 257–265.
118. Леонидова О.Н., Воронин В.И., Леонидов И.А., Самигуллина Р.Ф., Слободин Б.В. Кристаллические структуры двойных ванадатов  $\text{LiCoVO}_4$  и  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$  // *Журнал структурной химии*. 2004. Т. 45. № 2, С. 277-283.
119. Bernier J.C., MICHEL A., P P.O.I.X. Etude cristallographique et magnetique de deux vanadates mixtes spinelles // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963. Vol. 4. P. 445-446.

120. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z.J.M.H. The evolution of «sol–gel» chemistry as a technique for materials synthesis // *Materials Horizons*. 2016. Vol. 3. P. 91–112.
121. Tyagi R., Lanjan A., Srinivasan S. Co-Doping Strategies to Improve the Electrochemical Properties of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cathodes for Li-Ion Batteries // *ChemElectroChem*. 2022. Vol. 9. Article e202101626.
122. Gong Z., Yang Y. Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries // *Energy & Environmental Science*. 2011. Vol. 4. P. 3223–3242.
123. Kosova N.V., Vosel S.V., Anufrienko V.F., Vasenin N.T., Devyatkina E.T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2001. Vol. 160. P. 444–449.
124. Bernier C., Poix P., Michel A. Spinel-type mixed vanadates // *CR Hebd. Seances Acad. Sci*. 1961. Vol. 253. P. 1578.
125. Fey G.T.K., Huang D.L. Synthesis, characterization and cell performance of inverse spinel electrode materials for lithium secondary batteries // *Electrochimica Acta*. 1999. Vol. 45. P. 295–314.
126. Fey G.T.K., Wang K.S., Yang S.M. New inverse spinel cathode materials for rechargeable lithium batteries // *Journal of power sources*. 1997. Vol. 68. P. 159–165.
127. Fey G.T.K., Li W., Dahn J.R.  $\text{LiNiVO}_4$ : a 4.8 volt electrode material for lithium cells // *Journal of the Electrochemical Society*. 1994. Vol. 141. P. 2279.
128. Fey G.T.K., Perng W.B. A new preparation method for a novel high voltage cathode material:  $\text{LiNiVO}_4$  // *Materials chemistry and physics*. 1997. Vol. 47. P. 279–282.
129. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural and electrochemical studies of  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{VO}_4$  ( $x = 0.2, 0.8$ ) cathode materials for rechargeable lithium batteries // *Ionics*. 2019. Vol. 25. P. 4089–4098.

130. Hareendrakrishnakumar H., Chulliyote R., Joseph M.G. Micro- and Nanocrystalline Inverse Spinel  $\text{LiCoVO}_4$  for Intercalation Pseudocapacitive  $\text{Li}^+$  Storage with Ultrahigh Energy Density and Long-Term Cycling // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. Vol. 1. P. 393–401.
131. Kitajou A., Yoshida J., Nakanishi S., Okada S., Yamaki J.I. Cathode properties of Mn-doped inverse spinels for Li-ion battery // *Journal of Power Sources.* 2013. Vol. 244. P. 658-662.
132. Shirakawa J., Ikuta H., Uchimoto Y., Wakihara M. Charge-discharge mechanism of  $\text{LiCoVO}_4$  with inverse spinel structure as an anode material in lithium ion battery // *In: Solid State Ionics.* P. 629-635.
133. Shirakawa J., Nakayama M., Ikuta H., Uchimoto Y., Wakihara M. Lithium Insertion/Removal Mechanism of  $\text{LiCoVO}_4$  in Lithium-Ion Cells // *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2003. Vol. 7. P. A27-A29.
134. Fey G.T.K., Wu C.S. Dopant effects and conductivity studies on a new high voltage cathode material with inverse spinel structure // *Pure and applied chemistry.* 1997. Vol. 69. P. 2329-2334.
135. Groner M.D., Elam J.W., Fabreguette F.H., George S.M. Electrical characterization of thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates // *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 413. P. 186-197.
136. Nelson J.B., Riley D.P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals // *Proceedings of the Physical Society.* 1945. Vol. 57. P. 160-177.
137. GitHub [Электронный ресурс] URL: [https://github.com/rybakov-ks/Elins\\_GUI](https://github.com/rybakov-ks/Elins_GUI)
138. Bagotsky V.S. *Fundamentals of electrochemistry.* John Wiley & Sons, 2005.
139. Churikov A.V., Ivanishchev A.V., Ushakov A.V., Romanova V.O. Diffusion aspects of lithium intercalation as applied to the development of electrode materials



- for lithium-ion batteries // Journal of Solid State Electrochemistry. 2014. Vol. 18. P. 1425–1441.
140. Чуриков А.В. Математика диффузии в приложении к литиевым электрохимическим системам. М.: Наука, 2015. 120 с.
141. Ivanishchev A.V., Churikov A.V., Ushakov A.V. Lithium transport processes in electrodes on the basis of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry // Electrochimica acta. 2014. Vol. 122.P. 187–196.
142. Split Test Cell with Beryllium (Be) Window for In-situ XRD&XAS of Battery Electrode - EQ-STC-BEW [Электронный ресурс] URL: <https://www.mtixtl.com/EQ-STC-BEW.aspx> (дата обращения: 23.10.2022).
143. GitHub [Электронный ресурс] URL: [https://github.com/rybakov-ks/xrd\\_operando](https://github.com/rybakov-ks/xrd_operando)
144. Okhotnikov K., Charpentier T., Cadars S. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals // Journal of cheminformatics. 2016. Vol. 8. P. 1–15.
145. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical review B. 1976. Vol. 16. P. 1746-1747.
146. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of applied crystallography. 2011. Vol. 44, P. 1272–1276.
147. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D [ Электронный ресурс] URL: <https://jmol.sourceforge.net/> (дата обращения: 10.08.2022).
148. Mueller T., Hautier G., Jain A., Ceder G. Evaluation of tavorite-structured cathode materials for lithium-ion batteries using high-throughput computing // Chemistry of materials. 2011. Vol. 23. P. 3854–3862.

149. Jackson A.J., Skelton J.M., Hendon C.H., Butler K.T., Walsh A. Crystal structure optimisation using an auxiliary equation of state // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. Vol. 143. No. 18. P. 1-10.
150. VASP tutor: Structure optimization through Equation-of-State fitting [Электронный ресурс] // *The Delocalized Physicist*. Where code does matter and matter is coded.: [сайт]. URL: <https://dannyvanpoucke.be/vasp-tutor-eosfit-en/> (дата обращения: 18.09.2022).
151. Murnaghan F.D. The compressibility of media under extreme pressures // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1944. Vol. 30. P. 244–247.
152. Rössler U. *Solid state theory: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2009.
153. Ren Y., Zuo X. Synchrotron X-ray and neutron diffraction, total scattering, and small-angle scattering techniques for rechargeable battery research // *Small Methods*. 2018. Vol. 2, P. 1-19.
154. Liu D., Shadik Z., Lin R., Qian K., Li H., Li K., Wang S., Yu Q., Liu M., Ganapathy S., others. Review of recent development of in situ/operando characterization techniques for lithium battery research // *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31. P. 1-57.
155. Xia M., Liu T., Peng N., Zheng R., Cheng X., Zhu H., Yu H., Shui M., Shu J. Lab-scale in situ X-ray diffraction technique for different battery systems: designs, applications, and perspectives // *Small Methods*. 2019. Vol. 3. P. 1-23.
156. Cañas N.A., Einsiedel P., Freitag O.T., Heim C., Steinhauer M., Park D.W., Friedrich K.A. Operando X-ray diffraction during battery cycling at elevated temperatures: A quantitative analysis of lithium-graphite intercalation compounds // *Carbon*. 2017. Vol. 116. P. 255–263.

157. Sasaki T., Villevieille C., Takeuchi Y., Novák P. Understanding Inhomogeneous Reactions in Li-Ion Batteries: Operando Synchrotron X-Ray Diffraction on Two-Layer Electrodes // *Advanced Science*. 2015. Vol. 2. P. 1-6.
158. Bayliss R.D., Key B., Sai Gautam G., Canepa P., Kwon B.J., Lapidus S.H., Dogan F., Adil A.A., Lipton A.S., Baker P.J., others. Probing Mg migration in spinel oxides // *Chemistry of Materials*. 2019. Vol. 32. P. 663–670.
159. Van der Ven A., Bhattacharya J., Belak A.A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds // *Accounts of chemical research*. 2013. Vol. 46. P. 1216–1225.
160. Zhang H., Yang Y., Xu H., Wang L., Lu X., He X.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries // *InfoMat*. 2022. Vol. 4. P. 1-29.
161. Xia Y., Zheng J., Wang C., Gu M. Designing principle for Ni-rich cathode materials with high energy density for practical applications // *Nano Energy*. 2018 Vol. 49. P. 434–452.
162. Yamada A., Chung S.C., Hinokuma K. Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery cathodes // *Journal of the electrochemical society*. 2001. Vol. 148. P. A224-A229.
163. Ellis B.L., Ramesh T.N., Davis L.J.M., Goward G.R., Nazar L.F. Structure and electrochemistry of two-electron redox couples in lithium metal fluorophosphates based on the tavorite structure // *Chemistry of Materials*. 2011. Vol. 23. P. 5138–5148.
164. Luo F., Wei C., Zhang C., Gao H., Niu J., Ma W., Peng Z., Bai Y., Zhang Z. Operando X-ray diffraction analysis of the degradation mechanisms of a spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode in different voltage windows // *Journal of Energy Chemistry*. 2020. Vol. 44. P. 138–146.

165. Zhou F., Kang K., Maxisch T., Ceder G., Morgan D. The electronic structure and band gap of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$  // *Solid State Communications*. 2004. Vol. 132. P. 181-186.
166. Abdullahi Z., Isa A., Egba A.C., Noble A., Babalola O.A., Buba A.D.A. Band structure and density of states studies of  $\text{LiCoO}_2$  and Cu doped  $\text{LiCoO}_2$  for energy storage applications // *African Scholars Journal of pure and Applied Science (JPAS-9)*, 2019. P. 165-171.
167. Douafer S., Lahmar H., Benamira M., Rekhila G., Trari M. Physical and photoelectrochemical properties of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and its application in photocatalysis // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018. Vol. 118. P. 62-67.
168. Xiao Y., Miara L.J., Wang Y., Ceder G. Computational Screening of Cathode Coatings for Solid-State Batteries // *Joule*. 2019. Vol. 3. P. 1252-1275.
169. Xu S., Jacobs R.M., Nguyen H.M., Hao S., Mahanthappa M., Wolverton C., Morgan D. Lithium transport through lithium-ion battery cathode coatings // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3. P. 17248–17272.
170. Deng Z., Mo Y., Ong S.P. Computational studies of solid-state alkali conduction in rechargeable alkali-ion batteries // *NPG Asia Materials*. 2016. Vol. 8. P. e254–e254.
171. Liu Z., Huang X. Factors that affect activation energy for Li diffusion in  $\text{LiFePO}_4$ : A first-principles investigation // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181. P. 907–913.
172. Gummow R.J., He Y. Recent progress in the development of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode materials // *Journal of power sources*. 2014. Vol. 253, P. 315–331.