



**Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»
Научно-популярная статья призера III степени Никифоровой Полины
Алексеевны (11 класс, ГБОУ ЛГК на Юго-Востоке, г. Москва)**

**Вечные аккумуляторы, или будущее не за горами¹
Графит и шпинель. Противостояние**

«А чем вы занимаетесь?» — спросил я.
«Как и вся наука, — сказал горбоносый.
— Счастьем человеческим».

А.Б.Стругацкие “Понедельник начинается в субботу”

Увертюра

Вопрос о возможности существования человека без электроэнергии уже давно стал риторическим. Вокруг каждого из нас минимум две волшебные коробочки, которые позволяют жить полной жизнью. Название у них тоже вполне известное – аккумуляторы. Однако они имеют пренеприятное свойство – через год-два выходить из строя. Многие из нас с удовольствием начинают винить производителей и, выбрасывая батарейки, не подозревают, что суть проблемы заключается в скоропостижной смерти одного вещества – графита.

Чтобы понять причину такого явления, изучим работу аккумулятора. Он состоит из вечных плюса и минуса – катода и анода. Между ними равновесно плавают ионы лития в растворе. Человек добродушно подталкивает их к аноду (так делает каждый из нас, подключая зарядное устройство к сети), и они туда встраиваются, причём обретая энергию. И как раз покидая анод, стремясь обратно в раствор (а затем и к катоду) ионы лития заставляют работать наши мобильные телефоны, фотоаппараты, ноутбуки и пр. Казалось бы, прекрасный круговорот, обеспечивающий нас с вами. Но вот незадача: анод в настоящее время представляет собой графит, который, имея слоистую структуру, постоянно напрягается - его слои расширяются и сужаются из-за ионов лития. И в конце концов, графит не выдерживает и разрушается, оставляя нас без энергии.

Сейчас исследователи занимаются поисками материала, способного заменить графит. И одним из перспективных является титанат лития-цинка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. С точки зрения химии его структура, несмотря на сложность формулы, достаточно проста. Её можно представить в общем виде, как $\text{AB}_2\text{O}_4 (\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{tet}[\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}]\text{octO}_4$, то есть часть ионов лития и ионы цинка занимают тетраэдрическое положение, а оставшиеся ионы лития и ионы цинка – октаэдрическое. За счёт этого (см. структуру) формируются так называемые тоннели, в которые ионы лития из раствора свободно входят, не заставляя материал деформироваться. Продолжая петь дифирамбы титанату, можно отметить, что в отличие от графита (который за счёт своего низкого потенциала способен восстанавливать растворённые ионы лития до металлических наростов, приводящих в конечном итоге к короткому замыканию), он абсолютно безопасен после длительного использования.

¹ Научно-популярная статья основана на материалах публикации:

Никифорова П.А., Стенина И.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Влияние размера частиц на проводящие и электрохимические свойства $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. Неорганические материалы, 2016, 52 (11), 1211 – 1216.

Казалось бы, что проблема решена, и у нас на блюдечке лежит вечный с точки зрения постоянной эксплуатации (с зарядкой от сети, конечно) аккумулятор. Но дело в том, что титанат лития-цинка имеет один существенный недостаток – низкую проводимость...

Завязка

Чтобы одолеть врага, нужно знать его в лицо. Прежде всего стоит объяснить, на что вообще влияет эта самая проводимость. Как уже было сказано, во время работы аккумулятора, анод должен пропускать ионы лития. За то, насколько быстро это происходит, отвечает ионная проводимость. Мы хотим, чтобы она была высока, поскольку тогда, например, наш телефон будет заряжаться за считанные минуты. Можно также добавить, что проводимость бывает как ионной (в ответе за пропуск ионов) и электронной (позволяет проводить электроны). И в нашем случае, последняя тоже важна, потому что при заряде атомы титана восстанавливаются, чтобы позволить литию встроиться в свою структуру.

Итак, цель ясна – увеличить проводимость, чтобы экономить время на зарядке. Но как это можно сделать? Поначалу эта задача может показаться непосильной, ведь подвижность ионов, которая позволяет проводить, задаётся природой. Но, оказывается, не только. Проводимость также зависит от концентрации дефектов, потому что собственная разупорядоченность атомов увеличивает площадь поверхности, а чем больше отношение площади поверхности к объёму, тем выше скорость "пробега" частиц (можете сами убедиться, что обежать поверхность большой окружности дольше, чем через две окружности, составляющие площадь большой).

Итак, мы можем увеличить площадь поверхности, чтобы увеличить проводимость. А сделать это можно, перейдя к наноматериалам, ведь чем меньше размер частиц, тем больше площадь поверхности всего материала, так как в объёме вещества больше отдельных частиц, имеющих границу раздела.

Житие одного титаната

Впервые уже любимый нами титанат был получен в 2010 году твердофазным методом синтеза, когда просто смешивают порошки, содержащие нужные нам ионы, и отжигают при высоких температурах. Но данный метод имеет много недостатков. Образование конечного продукта сильно зависит от диффузии ионов (скорости обмена ионов между собой), поэтому, чтобы синтезировать титанат лития-цинка таким способом нужно поддерживать высокую температуру. А в таких условиях принципиально невозможно получить маленькие частицы, потому что по законам термодинамики выгоднее быть больше, а температура как раз этому способствует.

Таким образом, в нашей работе мы решили использовать иной метод синтеза, а именно золь-гель. Так, мы в высокодисперсной среде, в которой достигается наилучшее смешение, получаем много очагов зарождения фазы титаната-лития цинка. И после удаления желеобразной массы геля, эти очаги остаются разупорядоченными, не склеиваясь между собой в более крупные частицы.

Эксперименты!

После синтеза нашего титаната нужно было проверить, действительно ли мы увеличили проводимость. Для сравнения мы отожгли прекурсор (вещество сразу после удаления геля)

при нескольких температурах. Прежде всего мы удостоверились, что получили нужную нам фазу титаната лития-цинка. Для этого существует рентгенофазовый анализ – метод определения кристаллической решётки твёрдого вещества. (См. рисунок суть рентгенофазового анализа). На частицу вещества падает рентгеновский луч, угол отражения которого определяют параметры декартовых координат. Но если луч упадёт на “загрязнённую фазу”, то параметры будут отклоняться. Поэтому результат рентгенофазового анализа – набор пиков, представляющих собой гауссианы (горы), по положениям которых определяется структура вещества (просто сравнивается с таковой в базе данных). Кроме того, ширина пиков свидетельствует о размере частиц: чем меньше последний, тем шире линии. И если взглянуть на рентгенограмму, то можно убедиться, что размер частиц (его можно приближённо рассчитать по результатам анализа, используя формулу Дебая-Шеррера, в которой фигурирует длина волны, полуширина линий и угол отражения рентгеновского луча) закономерно растёт с ростом температуры отжига.

Затем, очевидно, нужно измерить проводимость. Это легко делается путём пропускания тока через наше вещество. Просто нужно спрессовать таблетку. Результаты показали, что действительно наивысшая проводимость наблюдается для материалов, отожжённых при низкой температуре, то есть для наименьших частиц. А в общем, проводимость закономерно возрастает с ростом температуры отжига (образец с ячейкой для измерения помещался в печку). Однако мы получили интересные результаты. Так, на графике можно увидеть аномально высокую проводимость при комнатной температуре для титаната-400. Чтобы понять, почему так происходит, мы решили проследить за поведением вещества при увеличении температуры. В этом нам помог замечательный термогравиметрический анализ, результаты которого чётко указали на присутствие сорбционной воды. И это логично! Ведь материалы, имеющие малый размер частиц, имеют большую площадь поверхности, то есть ресурсы для захвата воды из воздуха. В свою очередь ионы лития, получив воду, начинают двигаться, обеспечивая ионную проводимость. И как ничто не вечно, мы теряем воду, а затем уж проводимость оправдывает наши ожидания.

Другой сюрприз принесли материалы, отожжённые при 500 и 600, показывая одинаковую проводимость. Но и тут нам помог термогравиметрический анализ в паре с калориметрическим (показывает тепло в калориях, которые легко переводятся в Джоули). Оказывается, при 500 теряются не все органические остатки, а потому улетают при измерении, что разрыхляет таблетку, нарушается контакт между частицами, поэтому несмотря на выигрыш в размере перед 600, проводимость вкуче одинаковая. Факт разрыхления также был проверен с помощью измерения плотности таблетки до и после повышения температуры.

Любой конец – это новое начало

Как это часто бывает, любое при изучении какого-либо явления необходимо учесть тысячу и один фактор. И, конечно, свойства анодных материалов не исключение. Так, необходимо было проверить, как работают наши аккумуляторы в режиме реального времени. Для этого было проведено электрохимическое тестирование. Суть в том, что спрессованную из титаната таблетку вводят в ячейку и создают условия заряда и разряда (как в обычной жизни аккумулятора). Таким образом, можно проверить стабильность материалов. И если взглянуть на циклирование (какую ёмкость даёт анод во время каждого цикла), то можно убедиться, что наш материал прекрасно работает, не деградируя. Но что значит эта электрохимическая ёмкость? Грубо говоря, это количество энергии, которое может вобрать в себя аккумулятор при заряде. То есть для нас, потребителей, это сказывается на том, сколько

будет работать телефон до следующей перезарядке. Тут, надо сказать, мы добились успеха, обогнав в ёмкости предшественников, которые получали вещество твердофазным методом. Кроме того, они к простому переходу добавили углеродное покрытие (иной метод увеличения проводимости, так как дефекты в основном образуются на границе раздела, которую и обеспечивает углерод). А это значит, что наша электроёмкость будет ещё выше, когда мы нанесём углеродное покрытие на наночастицы (этим мы собственно и занимаемся сейчас).

Чтобы посмотреть, насколько широк диапазон работы аккумулятора, мы проанализировали разрядные кривые, на которых плато указывает на работу анода при постоянном потенциале. Оказалось, что чем выше температура отжига, тем более широк этот диапазон (плато). Однако наивысшее значение электрохимической ёмкости было достигнуто для материалов, полученных при 600 градусах. Таким образом, мы выделили наиболее подходящую температуру для отжига.

Так где же вечный аккумулятор?

Как известно, для аккумулятора нужен помимо анода катод, разработки которого только ведутся (там тоже стоит проблема пригодности существующих кобальтатов – аналогов титаната по структуре - так как они взрывоопасны. Но учитывая, что с 2010 года титанат лития-цинка претерпел значительные усовершенствования, то разработка катодных материалов – дело времени. А мы пока преданно увеличиваем проводимость нашего титаната. Подобрал подходящую температуру и способ для синтеза, мы наносим углеродное покрытие различными способами, а также допируем (вводим инородные ионы для увеличения концентрации дефектов) материалы. Так что, светлое будущее не за горами!

Иллюстрации

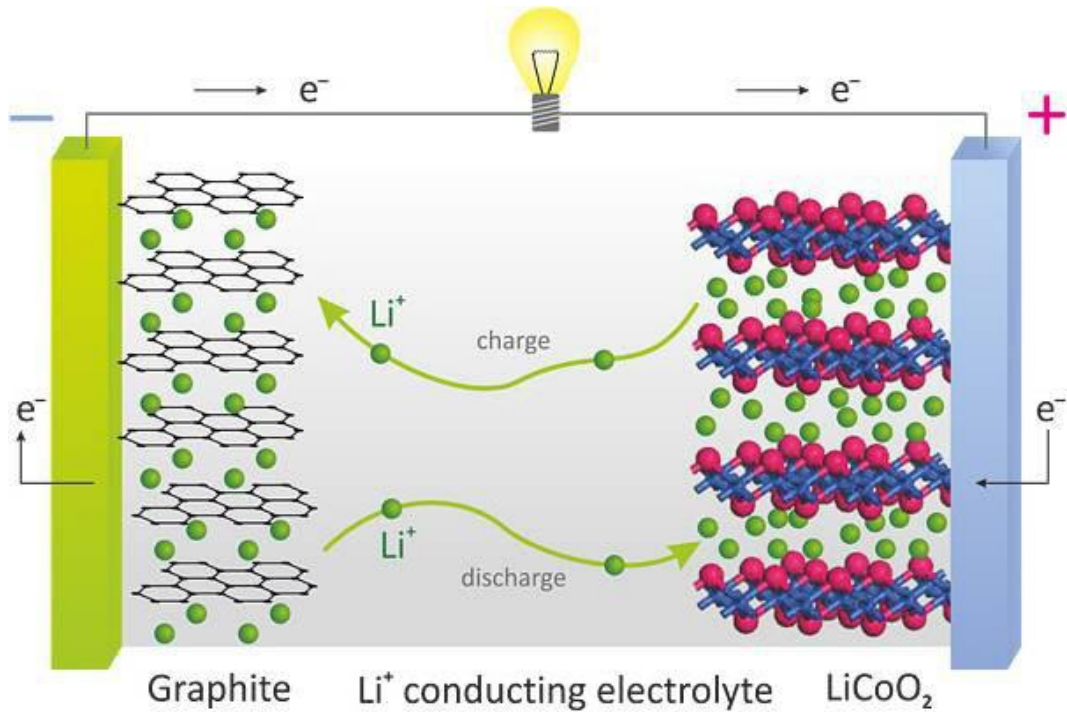
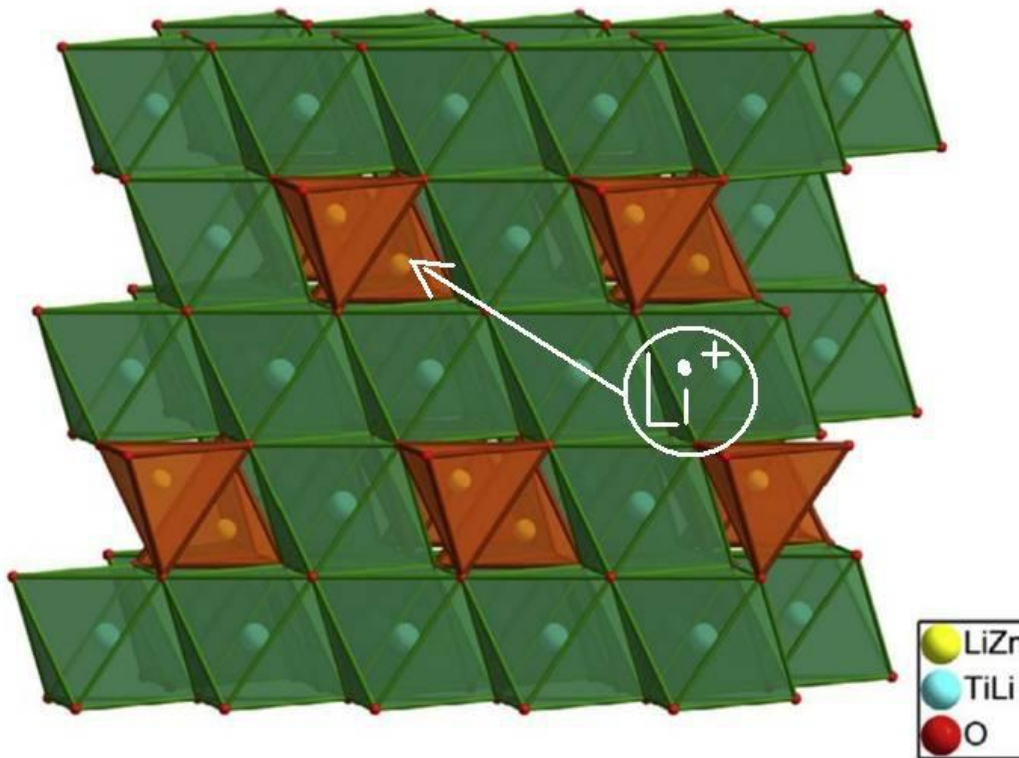
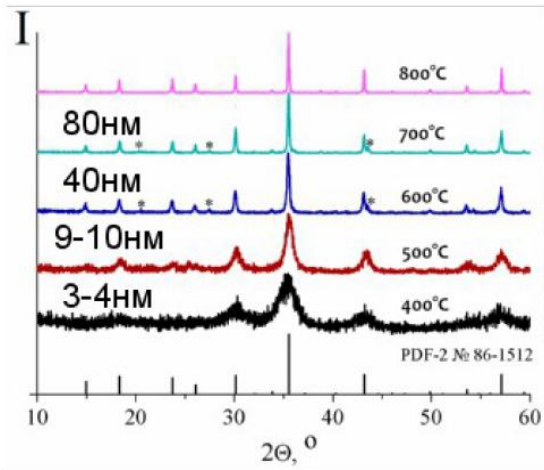


Схема работы литий-ионного аккумулятора



Структура $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

Рентгенофазовый анализ

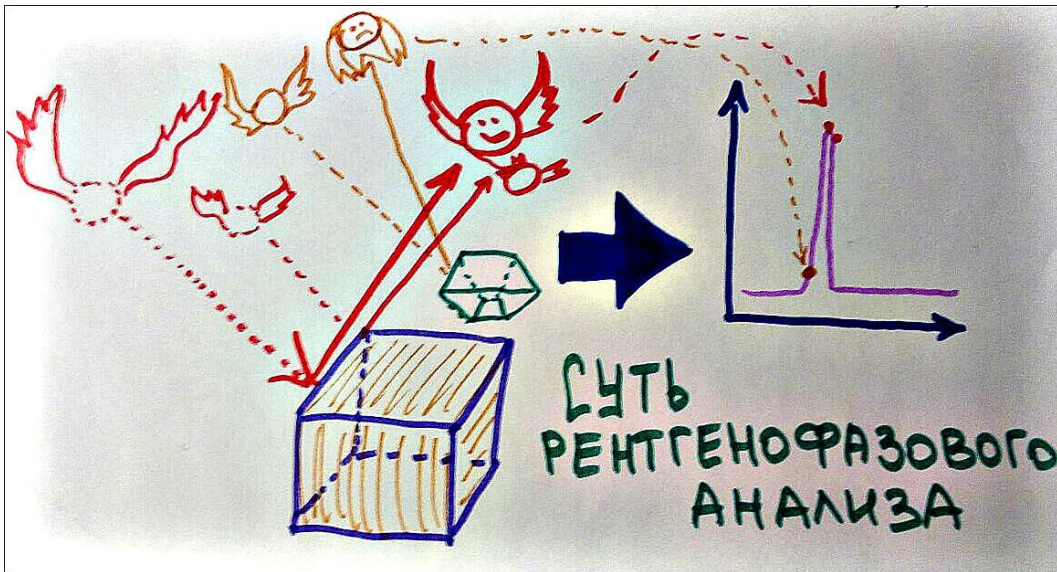
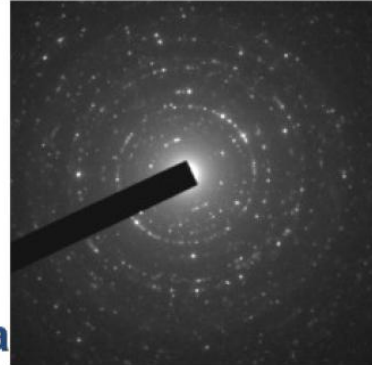
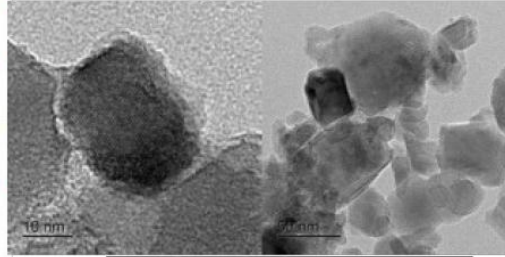


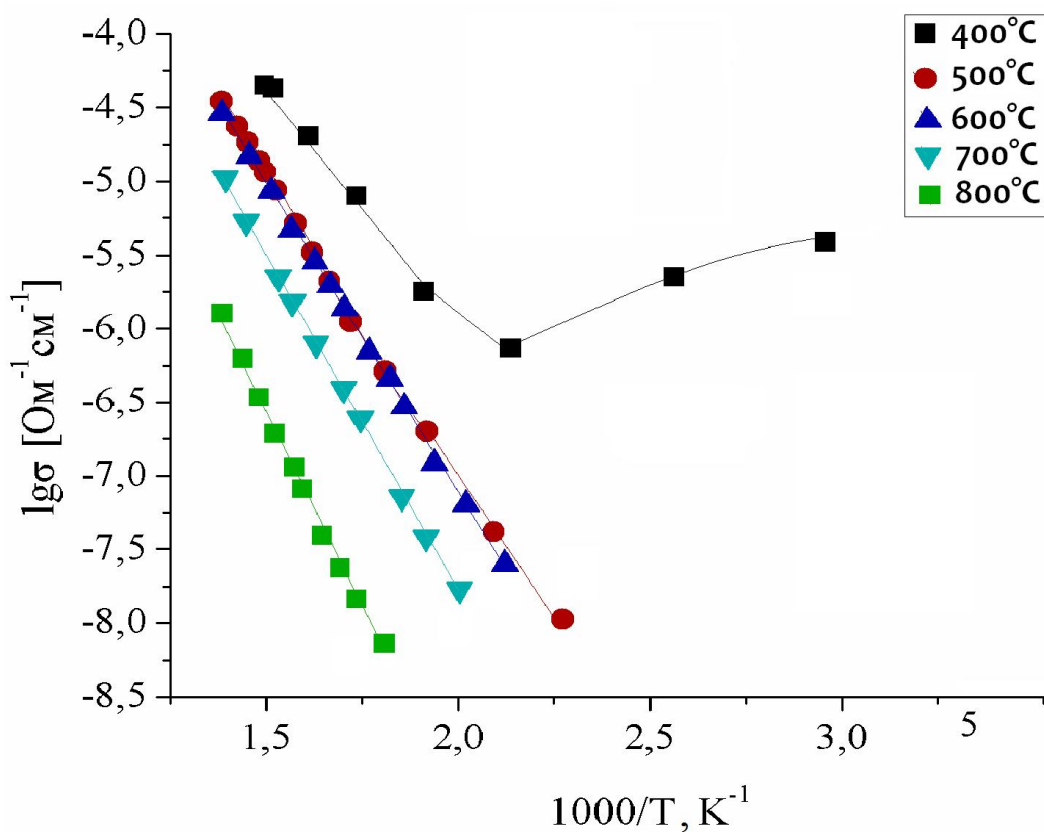
Формула Дебая-Шеррера:

$$L = \lambda \sqrt{(B^2 - b^2)} \cdot \cos \Theta$$

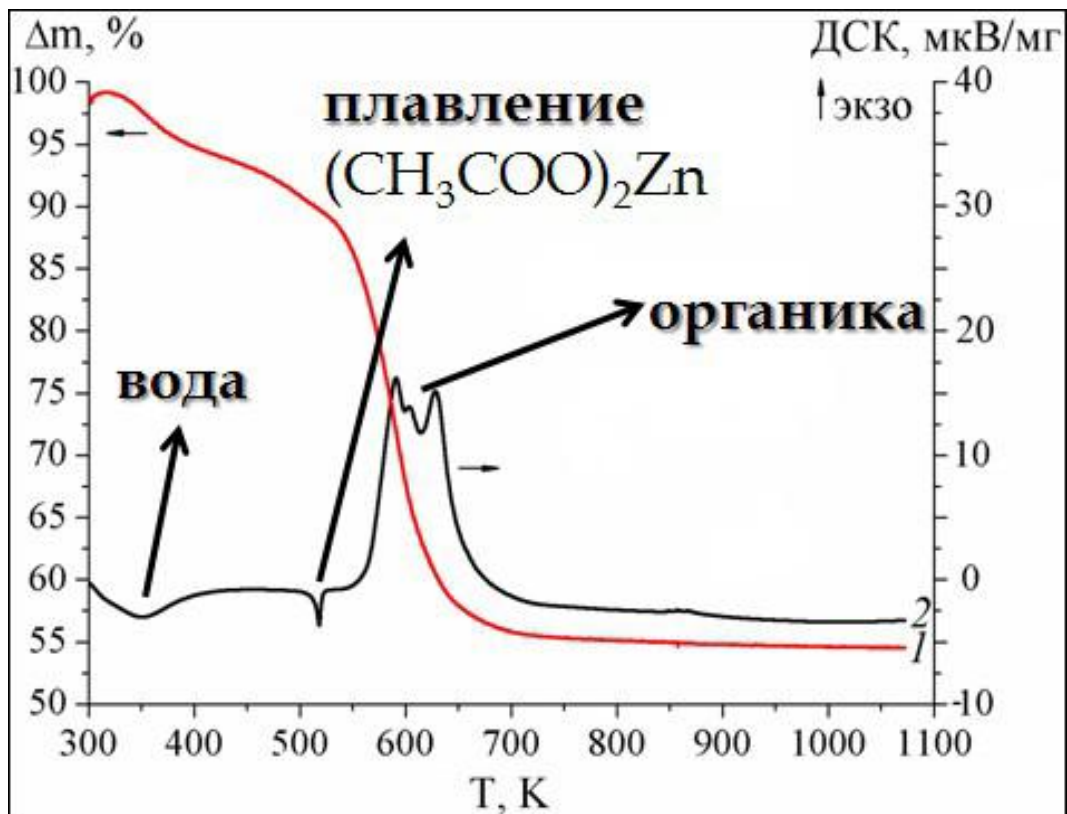
Электроннограмма

Просвечивающая электронная микроскопия

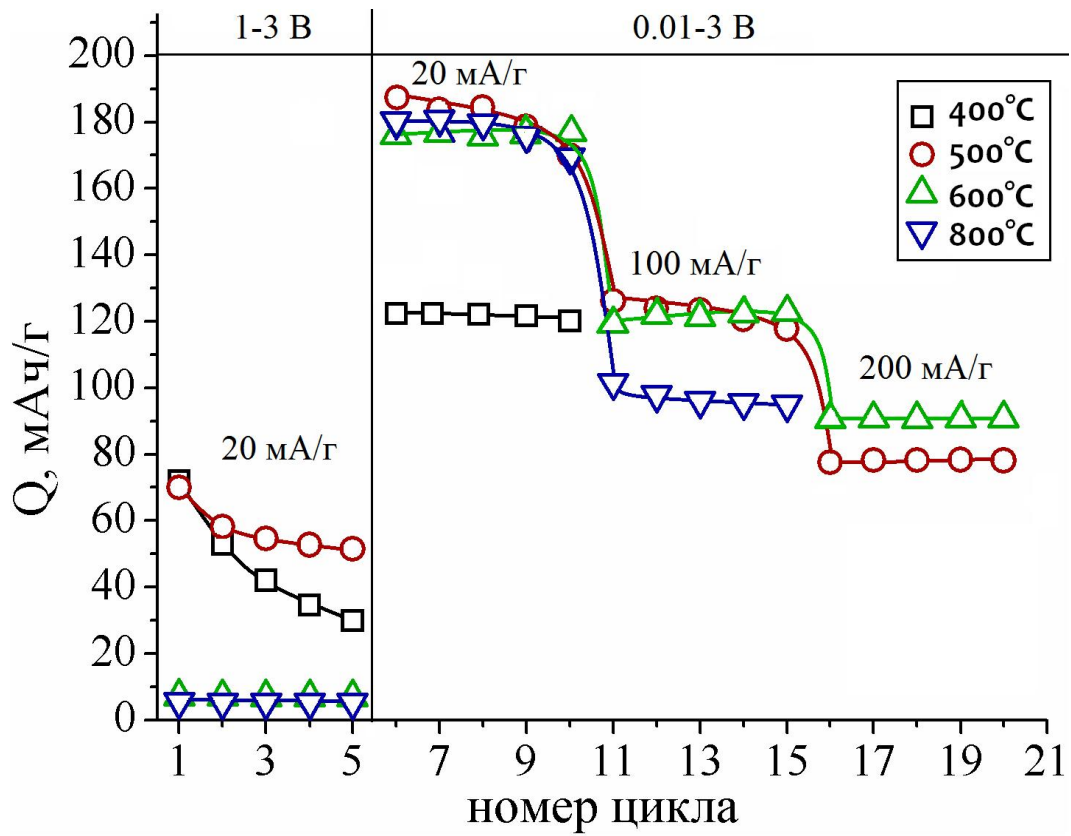




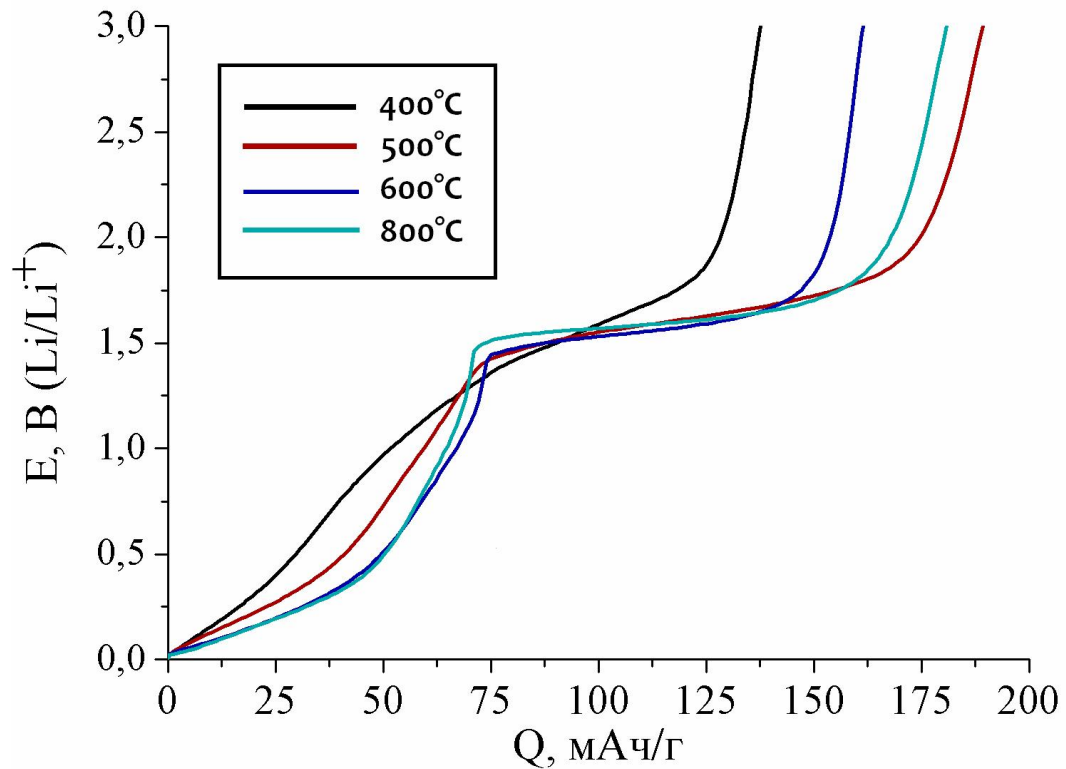
Проводимость материалов. Увеличение её совпадает с направлением оси ОУ.



Термогравиметрический анализ. Красная линия показывает потерю массы при увеличении температуры, а чёрная – выделение или поглощение тепла при указанных процессах.



Циклирование показывает стабильность материалов



Разрядные кривые 7 цикла. Плато – рабочая область