



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ**

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ
ПРОИЗВОДСТВА”**

инж. Крум Бранимиров Банов

**Синтез и изследване на електродни материали за литиево-
йонни батерии, базирани на никел, манган и кобалт**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии
(Технология на Електрохимичните Производства)**

**Научни ръководители: доц. д-р инж. Людмил Фачиков, ХТМУ
доц. д-р Ренета Букурещлиева, ИЕЕС-БАН**

**Научно жури : 1 . доц. д-р инж. Катя Игнатова - председател
2. проф. дхн Асен Гиргинов - рецензент
3. проф. д-р Антон Момчилов - рецензент
4. проф. д-р инж. Николай Божков
5. доц. д-р инж. Людмил Фачиков**

София, 2021

Дисертационният труд е написан на 136 страници, съдържа 103 фигури и 12 таблици. Цитирани са 131 литературни източници.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра *„Неорганични и електрохимични производства“*, състояло се на 14.07.2021г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 20.12.2021 от 11⁰⁰ часа в зала 439, сграда „А“ на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

Увод

Теоретично литиево-йонните батерии са най-добрият избор за захранване на портативни електронни устройства поради редицата си предимства, като високо и стабилно разрядно напрежение (3.0–4.8V), широк работен температурен диапазон (от -40 °C до +85 °C), дълъг срок на съхранение в заредено състояние, както и възможността за работа на заряд и разряд при отрицателни температури.

Имайки за цел подобряване на ефективната употреба на активните електродни материали (АЕМ) в литиево-йонните батерии (ЛИБ), много автори предлагат различни състави и методи на синтез: стандартен високотемпературен твърдофазен синтез, „мека химия“ (soft chemistry), нискотемпературни зол-гел технологии, синтез в микровълнови пещи, хидротермален метод на синтез.

Намаляването на средния размер на частиците на АЕМ води до подобряване на структурната стабилност, понижава поляризацията по време на разряд и заряд (по-ниско електрическо съпротивление), повишава разрядното напрежение под товар, подобрява обратимостта (циклируемостта или живота на батерията), намалява саморазряда и увеличава срока на съхранение или обобщено, подобрява общата ефективност на цялата клетка.

Темата за ефективно съхранение на произведената енергия е стояла винаги пред човечеството. За момента единствено химическите източници на ток (ХИТ), отговарят на това изискване, поради високите специфични характеристики, които предлагат. Обикновеният оловен акумулатор съхранява обратимо електрическата енергия с ефективност около и над 80%. При литиевите електрохимични системи този процент е над 95%, поради, което те са без конкуренция.

В момента ЛИБ, предназначени за портативни приложения, които се намират на пазара, са на основата на литиран оксид на кобалт LiCoO_2 , докато всички други LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, и $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC), са в процес на интензивни изследвания. За съжаление, всички изброени АЕМ притежават ниска електрохимична ефективност, между

50% и 70% по отношение на теоретичния капацитет, което налага интензивна изследователска работа, както по света, така и у нас.

Постановка на проблема

В литературата няма описана методика, която да включва системен подход за разработване на АЕМ за съхранение на енергия и тяхната разработка и изследване, тъй като това е „*know how*” на различните екипи и всеки пази ревниво своето знание и опит.

Наличието на голямо разнообразие от възможни технически решения, базирани на литирани кобалтови оксиди, литирани никелови оксиди и разбира се, различни комбинации и смесени никел, манган, кобалтови оксиди, налагат провеждането на системи изследвания в това направление. От литературния обзор, като най-перспективни катодни материали се очертават две основни направления:

- катодни материали, базирани на смесени никел, манган, кобалтови оксиди от типа на NMC111, NMC811.
- катодни материали, базирани изцяло на манганови оксиди, от типа на Li_2MnO_3 и LiMnO_2 .

Замяната на скъпия кобалт и никел частично с манганов оксид трябва да запази високите специфични характеристики, но да намали цената, като обаче остава проблемен екологичният фактор. От друга страна, манган базираните катодни материали предлагат едновременно две основни преимущества - ниска цена и висока екологична съвместимост, но по-ниски специфични характеристики. Ето защо, нашите интереси са насочени именно към тези две групи катодни материали.

Оптимизирането на изходните прекурсори, методите на синтез (твърдофазен, зол-гел, или хидротермален), температурните режими и необходимото време на третиране, представляват сложен многофакторен експеримент, който трябва да доведе до получаването на АЕМ с високи специфични характеристики, ниска цена и запазващ екологична съвместимост.

Цели и задачи

Цел на дисертационната работа е изследване възможностите за синтез на високоефективен, стабилен и евтин, индустриално приложим катоден материал за употреба в съвременните литиево-йонни батерии за широко приложение, включващ както 3С сегмента, така и употреба в съвременните електромобили (PHEV&HEV и EV).

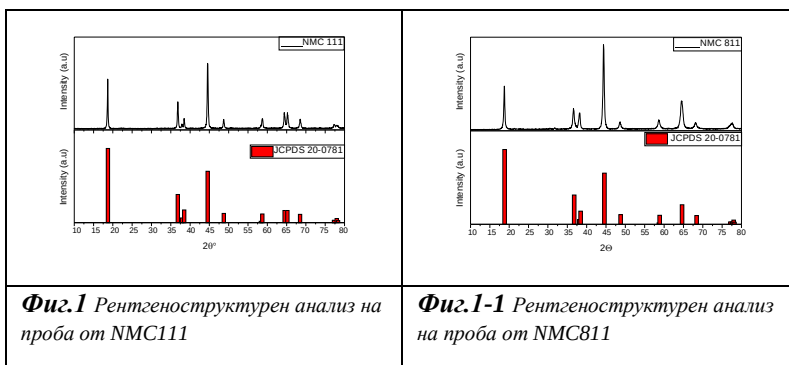
За решаване на целта са поставени следните задачи:

- Синтез, физикохимично и електрохимично охарактеризиране на катодни материали, базирани на литирани никел, манган и кобалтови оксиди, като NMC111, NMC811.
- Синтез, физикохимично и електрохимично охарактеризиране на катодни материали, базирани на литирани манганови оксиди, като Li_2MnO_3 и LiMnO_2 .

За изпълнението на поставените задачи първата стъпка беше разработване на протокол за синтез на дадения тип катоден материал, който да гарантира оптимални условия и високи специфични електрохимични характеристики. Използвани са комбинирани зол-гел, хидротермален и твърдофазен синтез, оптимизирани по изходни продукти, технология на обработка, температура и време на термично третиране. Конкретният протокол, използван за приготвянето на синтезираните проби, е описан в началото на всяка глава.

Никел, манган, кобалт базирани АЕМ, NMC111, NMC811

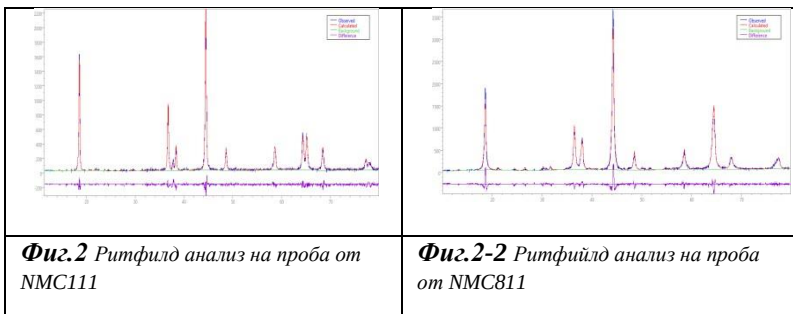
В литературата са описани различни методи на синтез, като се започне с най-простия твърдофазен, премине се през зол-гел, хидротермален и се стигне до сложни реактори. В нашето изследване ние сме си поставили за цел да подберем максимално опростен метод на синтез, който да гарантира максимални електрохимични характеристики на получения АЕМ. За целта сме разработили многостъпков комбиниран метод, който трябва да позволи да се получи АЕМ с висока чистота на фазата, висока кристалинност, дребен размер на кристалите (наноразмерен по възможност) висока порестост и размер на агломератите. Като такъв е разработен комбиниран метод на синтез, включващ изготвяне на изходен прекурсор по зол-гел метод, стъпка на междинно хомогенизиране, предварително термично третиране, последвано от повторно механично хомогенизиране и финално термично третиране на висока температура от 750 °С. Като изходни съединения са използвани ацетати - литиев $\text{Li}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, манганов $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, никелов $\text{Ni}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и кобалтов $\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. За формиране на гел е използва лимонена киселина - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, като строго е спазвано зададеното отношение лимонена киселина преходен метал 1:1, (TM):(CA) 1:1.



Както се вижда от **Фиг. 1**, показаната рентгенограма на синтезирания NMC111, която напълно съвпада с базата данни от файла JCPDS 20-0781. Всички регистрирани пикове на равнините 003, 101, 006, 102, 104, 105, 107,

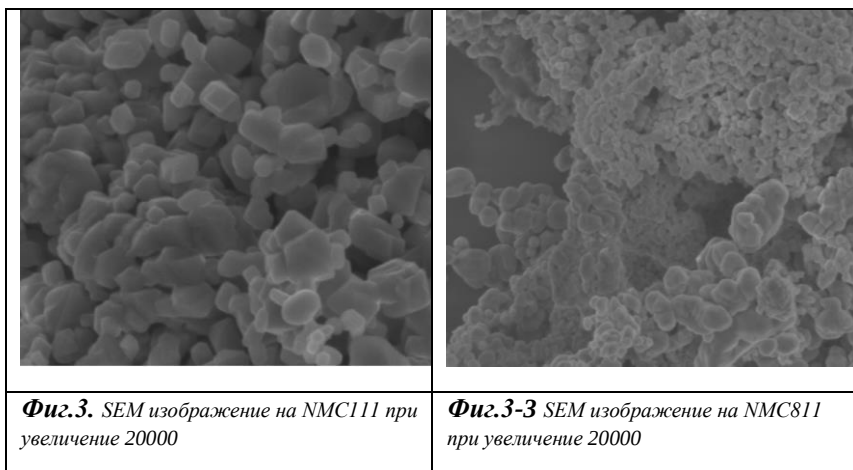
108, 110, 113 и 201 от експерименталните данни, потвърждават кристалната структура на пробата и се препокриват с литературните данни. Отношението между пиковите 003 и 104 (003/104) е 1.29 и е доказателство за чиста и добре подредена кристална структура на проба. Наблюдаваното разделяне между пиковите (006,102) и (108,110) потвърждава високата кристалност и отлична подредба на структурата на получения материал. Проведеният *Pitфилд* анализ, илюстриран на **Фиг.2**, показва кристална структура тип ***R3m***, а параметрите на кристалната решетка са съответно $a=2,8571 \text{ \AA}$ и $c=14,2395 \text{ \AA}$.

На **Фиг. 1-1** е показан за сравнение XRD диаграмата на NMC811, който кристалографски е идентичен с NMC111. Наблюдаваната картина показва висока кристалност, като всички индексирани пикове на пробата NMC 811, 003, 101, 102, 104, 105, 107, 108, 110, 201, съвпадат напълно с JCPDS 20-0781 от базата данни. Тука отношението на I (003) / I (104) е 1.9, което показва, че кристалът е неправилен, а изтеглен спрямо равнината на 104. Когато отношението на интензитетите на I (003) / I (104) е по-голямо от 1.2, говорим за катионно смесване, както е в нашия случай.



Съотношението $(I(006) + I(102)) / I(101)$ (или така нареченият R-фактор) потвърждава хексагоналната кристална решетка на материала цитирана в литературата. *Pitфилд* анализ, показан на **Фиг. 2-2**, потвърждава чистата фаза тип ***R3m***, а изчислените параметри на кристалната решетка са съответно $a=3,02 \text{ \AA}$ и $c=15,788 \text{ \AA}$ и съвпадат с теоретичните размери на елементарната клетка с леко увеличение на кристалната решетка по оста c. На следващите фигури, **Фиг.3** и **Фиг.3-3**, са показани изображенията на

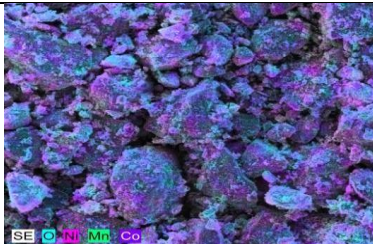
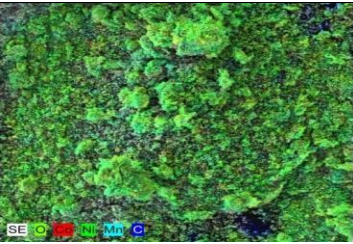
синтезираните материали NMC111 и NMC811. В началото на нашето изследване беше заложено като основна цел да бъдат разработвани методи и оптимизирани условията на синтез на АЕМ, които да притежават максимални електрохимични характеристики. За това, нашите усилия са насочени към формиране на фино кристална (наноразмерна) структура с множество пори, позволяваща протичането на електрохимичната реакция при максимално улеснени условия, контакт между частиците и наличие на свободно електролитно пространство за минимизиране на транспортни затруднения. От представените фигури **Фиг.3** и **Фиг.3-3** ясно се вижда именно тази картина, като в случая на NMC811, кристалчетата са по-дребни, но за това порите между тях са по-малко. Но и двата синтеза са постигнали целта си максимално.



Разпределението на отделните елементи в изследваните проби е оценено чрез използване на SEM изображение, което показва равномерно разпределение на изграждащите елементи. Получените данни потвърждават XRD анализа за чиста фаза, висока кристалинност, а от SEM снимките и подходящ размер (**нано**) на получените частици.

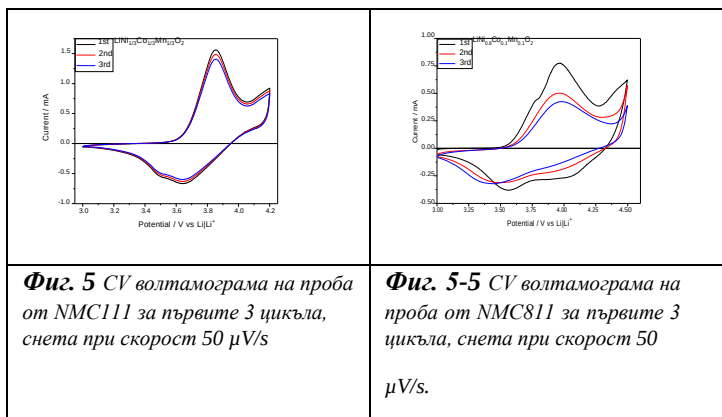
След като синтезирахме успешно и потвърдихме чистотата на изготвените NMC проби, показахме размерите на изграждащите ги кристалчета и

наличната порестост в образуваните агломерати, изследвахме и доказахме равномерното разпределение на изграждащите ги елементи, може спокойно да очакваме добри електрохимични характеристики. За да определим електрохимичното поведение, проведохме циклична волтаметрия, която да ни позволи да оценим потенциалите на протичащите електрохимични реакции (окисление и редукция и да ги идентифицираме), както и да изчислим дифузионните коефициенти на синтезираните материали.

	
Фиг.4 EDX спектър и разпределение на елементите на NMC111	Фиг. 4-4 EDX спектър и разпределение на елементите на NMC811

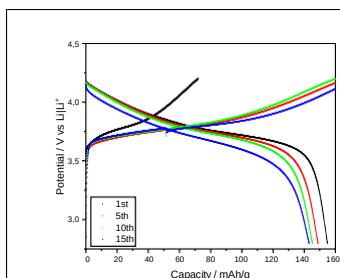
Резултатите от това изследване са показани на **Фиг.5** и **Фиг.5-5**. Избраната скорост от $50 \mu\text{V/s}$ е минимална, което позволява процесът да се води квазиравновесно. CV диаграмата, показана на **Фиг. 5** (проба от NMC111), показва два ясно изразени пика на интеркалация при 3.8 V и деинтеркалация при 3.75 V , като разликата е само 50 mV , което показва, че двата процеса протичат с минимални затруднения. И трите последователни цикъла се препокриват, потвърждавайки очакваната висока обратимост на материала, водеща до отлична циклируемост. Дифузионните коефициенти, които са определени за този материал използвайки уравнението на **Randles-Sevcik**, са както следва: за първи $D_{\text{Li}^+} = 2.70256 \text{ e}^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, за втори $D_{\text{Li}^+} = 2.53629 \text{ e}^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и за трети цикъл $D_{\text{Li}^+} = 2.37530 \text{ e}^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и напълно съвпадат с тези, цитирани в литературата. Поради високото съдържание на никел в структурата на пробата от NMC811 при същите условия е регистриран различен електрохимичен спектър, показан на **Фиг.5-5**. Тук основните пикове са асоциирани със следните преходи на Ni^{2+} към Ni^{4+} , които се наблюдават при 4.15 V и 3.55 V . При разряд NMC811 преминава последователно през следните стъпки: Ni^{4+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} още при първия

цикъл, което води в последствие директно да прехода Ni^{4+} към Ni^{2+} . Изчислени са дифузионните коефициенти на материала за първи цикъл $D_{\text{Li}^+} = 8.22534 \text{ e}^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, за втори цикъл $D_{\text{Li}^+} = 2.53869 \text{ e}^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и за трети цикъл $D_{\text{Li}^+} = 1.62476 \text{ e}^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, като изчислените от нас съвпадат с тези от литературата.

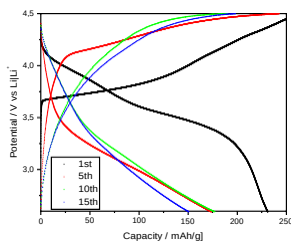


Тъй като всички провеждани изследвания са насочени към разработване на AEM с високи електрохимични характеристики, провеждането на електрохимичните тестове е един от основните моменти на провежданото изследване. Използвана е стандартна процедура, която включва, продължително галваностатично циклиране на изследваната проба при стандартни условия, горна и долна граници на циклиране и разряден и заряден ток. За да са съпоставими данните с други автори и данни, достъпни в литературата (референтни), е възприет следният протокол: разряден / заряден ток 1:1, разряден ток 0.1 C (10 часов режим на разряд), като капацитетът C е теоретичният капацитет на AEM. Много автори използват „смесен подход“, като за първи разряд задават „номинален ток“, изчислен също на база теоретичен капацитет, след което се нормират спрямо „първия разряден цикъл“, който възприемат за 100% (10 часа). Това обикновено се прави с цел получаване на по-високи относителни стойности, но не и на абсолютните специфични характеристики. От **Фиг.6** се вижда, че първите цикли демонстрират отлични разрядни

характеристики на материала и минимално намаление на капацитета с циклите. Получените стойности са много добри и потвърждават литературните данни. Теоретичната стойност на капацитета е 279 mAh g^{-1} , а регистрираният капацитет на първите цикли достига 155 mAh g^{-1} , което съответства на 55% от теоретичния. Това е важно да се спомене, защото много автори съобщават само абсолютната стойност, но не и нейния процентен дял от теоретичния капацитет. От друга страна зарядният капацитет е $157\text{-}159 \text{ mAh g}^{-1}$, което гарантира необходимото количество електричество за заряд и показва висока кулонова ефективност (97-98%), предпоставка за висока циклируемост.



Фиг.6 Галваностатично циклиране на NMC111 в режим 0.1 C

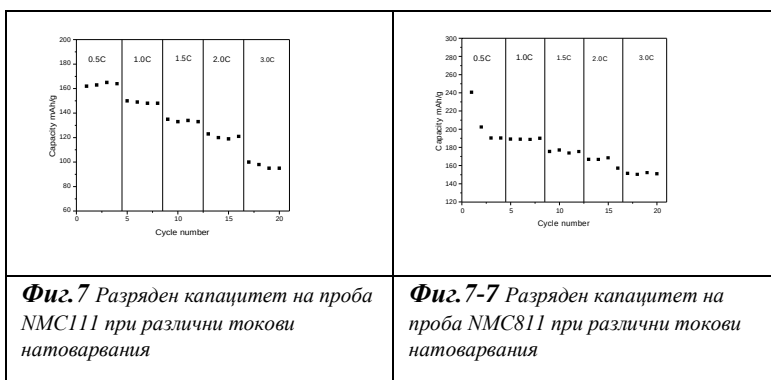


Фиг. 6-6 Галваностатично циклиране на NMC811 в режим 0.1 C

Резултатите от галваностатичното циклиране на пробата NMC811 са представени на **Фиг. 6-6** и показват различна картина от тази на проба NMC111. Отново обяснението за това се дължи на високото съдържание на никел. И тук теоретичният капацитет е 279 mAh g^{-1} , а на първи разряд материалът показва разряден капацитет 235 mAh g^{-1} (85% от теорет.), което е много високо. За съжаление обаче, капацитетът спада доста бързо - на 5^{тия} цикъл капацитетът е 180 mAh g^{-1} , а на 15 неговата стойност достига 150 mAh g^{-1} . Тази стойност беше почти началната стойност за NMC111, което показва, че постигнатият резултат е още по-добър.

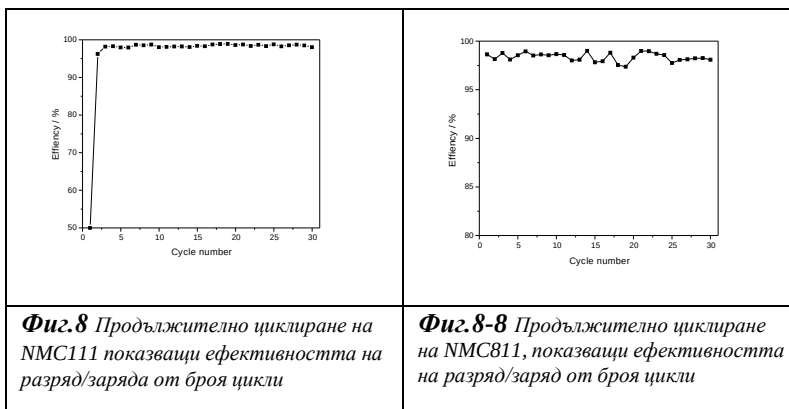
Получените разрядни капацитети нареждат изготвените АЕМ в първата половина на перспективните електродни материали за литиево йонни

батерии по света. Именно за това се провеждат и интензивни научни и научно-приложни изследвания в тази посока. Тъй като разработваните АЕМ са предназначени за употреба, особено в сектора на 3С (портативни устройства), то специфичните характеристики са от съществено значение и особено възможностите за работа в бързи или много бързи режими. Проведеното изследване поставя тестваните АЕМ именно в такива условия, а постигнатите резултати са представени на следващите фигури **Фиг.7** и **Фиг. 7-7**.



И за двете проби NMC11 и NMC811 приложените режими са еднакви, за да може да се оценят качествата на приготвените проби. Приложените режими са следните: 0.5 C, 1.0 C, 1.5 C, 2.0 C и 3.0 C. Само ще отбележим, че оловно-киселинните акумулатори работят по време на старт в режим 4C за време от не повече от 15 сек. Това е само, за да се ориентира читателя, за какво става дума. Отново режимът разряд-заряд е 1:1, т.е. клетката не само се разрежда, но зарежда със същата скорост, което допълнително утежнява режима. Полученият при 0.5 C разряден капацитет на NMC111 е близък по стойност на капацитета, постигнат при 0.1 C, което се дължи на високия дифузионен коефициент, измерен в началото. Регистрираният капацитет при токови натоварвания в обхвата 0.1-0.5,C варира между 151 mAh g⁻¹ и 162 mAh g⁻¹. След двойно увеличение на тока до 1.0 C, разрядният капацитет пада с по-малко от 10% до 150 mAh g⁻¹. При увеличение на разрядния ток до 1.5 C, капацитетът намалява на 135 mAh g⁻¹, докато при скорост на заряд и разряд от 2.0 C, капацитетът намалява на 118 mAh g⁻¹. При максимална скорост на заряд-разряд от 3.0 C пробата отдава капацитет

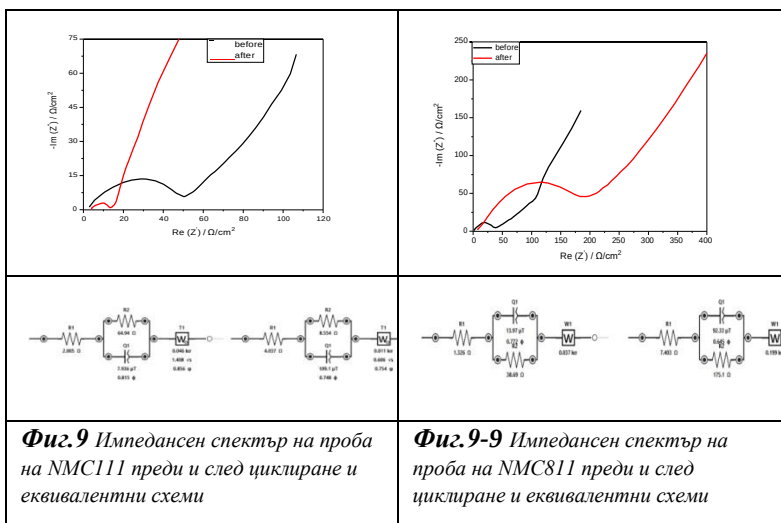
от 87 mAh g⁻¹, което е 56% от началния разряд на първи цикъл, но което е едва 32% от теоретичния. В предишното галваностатично изпитване на NMC811 режимът беше 0.1 C, сега започва с 0.5 C, при което капацитетът спада на 205 mA g⁻¹, спрямо 235 mA g⁻¹, въпреки че токовата плътност е нараснала 5 пъти. Поради високата скорост на заряд, капацитетът се стабилизира на нива от 183 mA g⁻¹(67%), а при 1.5 C отдаваният обратим капацитет е 175 mA g⁻¹ (63%). При увеличаване на токовото натоварване до 2.0 C (30 минутен разряд) , капацитетът спада на 168 mAh g⁻¹ (61%), след което намалява до 150 mAh g⁻¹ (54%). При най-голямото токова натоварване от 3.0 C (20 минутен режим разряд-заряд), материалът все още отдава над 51% от теоретичния капацитет (143 mAh g⁻¹) и 60% от първоначалния. От тук ясно се вижда разликата в двата АЕМ, въпреки близките състави.



Следващият важен критерий е кулоновата ефективност на АЕМ, което особено сега в последно време добива определящо значение, поради наложените правила на „зелената сделка“ за висока ефективност на съхранението и генерирането на енергия. На **Фиг. 8** и **Фиг.8-8** са показани кулоновата ефективност на NMC111 и NMC811. От фигурите ясно се вижда, че и двата материала притежават висока кулонова ефективност, като тази на NMC111 е по равномерна и с постоянен характер. Тук трябва да се отбележи, че всички провеждани експерименти са при „стайна температура“, което е малко субективно, но колективът не разполага с

термостатираща камера, което се отразява на получените разрядно-зарядни капацитети като „температурна зависимост“ – флукутация на резултата. Илюстрираната кулонова ефективност за проба NMC111 е със средна стойност от 98% и се доближава до теоретични стойности. Един широко възприет метод на недеструктивен контрол на ХИТ е импедансната спектроскопия. Направените измервания са показани на следващите фигури **Фиг.9** и **Фиг.9-9**. Анализът е позволил да бъде предложена еквивалентна схема с висока достоверност - над 95%.

За целта са снети електрохимичните импедансни спектри на изследваната система (NMC111) преди и след циклиране, като е предложена еквивалентна схема и са изчислени нейните елементи. Тя съдържа следните елементи: R1, R2, Q1 и T1, където R1 е съпротивлението на електролита (пълно вътрешно съпротивление на клетката), Q1 - капацитетът на двойния електричен слой, R2 - съпротивлението на пренос на заряди и T1, е съпротивлението на дифузия. Вътрешното съпротивление на клетката се определя от няколко основни фактора от които най-важният е структурата на електрода. Както видяхме на SEM изображенията, имаме малки (наноразмерни) кристали, които са сраснали и представляват единна поръозна структура. Чистото съпротивление на електролита е малко и пълното вътрешно съпротивление на клетката също. Понеже клетката не е работила, повърхността на АЕМ не е омокрена, което определя ниска работна повърхност, илюстрирана от нисък капацитет на двойния слой. Константата, отговорна за дифузията, е почти класическа и е под ъгъл от 45°. След циклиране нещата се променят като вътрешното съпротивление нараства, най-вероятно поради частична декомпозиция на електролит и блокиране на активни центрове. Това обаче води до пълното омокряне на цялата електродна повърхност, водещо до повишаване на капацитета на двойния слой, като съпротивлението на преноса на заряд се запазва, което явно се определя от контактната повърхност на отделните частици. **Warburg** елемента намалява своята стойност, което се дължи на подобрената дифузия. От графиката на EIS на пробата от NMC811, могат да се направят следните изводи: Пълното вътрешно съпротивление на клетката е ниско, което отразява добре пропит с електролит електрод, дължащ се най-вероятно на по-голям обем на порите, наблюдавани на SEM изображението и малко съпротивление на преноса на заряд.



От там и капацитетът на двойния слой е нисък, коефициентът на **Warburg** също е ниска стойност, като има инфлексна точка. Първият участък е със стандартен наклон от 45° и се обуславя от факта, че електролитът е току що навлязъл в порите на електрода. Настъпилите по време на циклирането промени, водят до нарастване на капацитета на двойния слой, дължащ се най-вероятно на формирания CEI (*cathode electrochemical interface*), фрагменти от декомпозиция на електролит, окисление) филм. Това е допринесло за увеличаване на капацитета повече от 6 пъти. **Warburg** елемента също е нараснал 6 пъти, което съответства на повишени дифузионни затруднения, въпреки че наклонът на „опашката“ е под ъгъл от 45° . Направените разсъждения са в голяма степен спекулативни, но правилно отразяват и обясняват регистрираните изменения и изчислени елементи.

Синтез на Li_2MnO_3 В литературата са описани различни методи на синтез: твърдофазен, хидротермален, зол-гел. Твърдофазният синтез е лесен за изпълнение, но изисква висока крайна температура на третиране, хидротермалният метод е също лесен за изпълнение, температурата е по-ниска, но изисква специален автоклав. При синтез на LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3

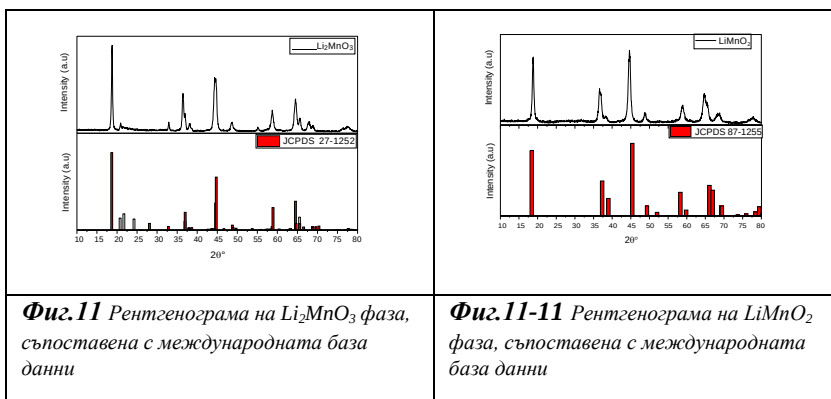
фазата се появява, като основно онечистване, а количеството ѝ зависи от температурата на синтез и изходните прекурсори. В тази работа е предложена комбинация от двата метода, която трябва да осигури, хомогенен, дребнозърнест изходен прекурсор с последващо синтезиране на материала при понижена, но оптимална температура. Първата стъпка включва приготвяне на изходен MnO_2 , чрез двустъпков хидротермален синтез. Стехиометрични количества от MnSO_4 и разтвор на KMnO_4 (0.05 mol l^{-1}) се смесват. След 2 h разбъркване на стайна температура, хомогенният разтвор е прехвърлен в автоклав, запечатан и сместа е нагрята до 150°C за 24 h. Полученият при първата стъпка нано дисперсен MnO_2 се промива с дестилирана вода и се суши на 120°C . При втората стъпка стехиометрични количества от получения MnO_2 и Li_2CO_3 се смесват и хомогенизират в топкова мелница за 4 h. Тази хомогенизация дава възможност на Li_2CO_3 механично да полепне по частиците MnO_2 . Така приготвената смес се нагрива в пещ при 550°C за 24 h, в окислителна атмосфера (поток на въздух).

Синтез на LiMnO_2 За нашето изследване ние избрахме да приложим хидротермален метод, като се опитахме да го оптимизираме максимално с цел разработване на възпроизводим протокол на синтез. При успешно решаване на задачата разработеният протокол може да бъде мащабиран и индустриално приложен. Изходните прекурсори, на които ние се спряхме, са LiCl , Mn_2O_3 и KOH . За получаване на Mn^{3+} като изходна суровина, е използван обикновен манганов диоксид, MnO_2 . Тъй като в изходното съединение манганът е в Mn^{4+} , превръщането му в Mn^{3+} изисква предварително третиране при температура 800°C за време около 15 h. Така полученият междинен продукт е изходният прекурсор за крайния синтез, който се извършва в тефлонов автоклав. За целта стехиометрични количества от Mn_2O_3 и LiCl (2:1) са поставени в тефлоновия автоклав и залети с 50 ml дестилирана вода. Към получената смес е добавено определено количество KOH за регулиране на pH на разтвора. Автоклавът е затворен и поставен при 220°C за 4 h, след което е охладен до стайна температура за едно денонощие. Получената тъмнокафява утайка е извадена и внимателно промита до неутрално pH с дестилирана вода, след което е преместена в сушилния при температура 120°C за 12 h. Така

получената проба е хомогенизирана в ахатов хапан, пресята и поставена в сух ръкавичен бокс.

Физикохимично охарактеризиране, XRD, CEM & EDX

Получените данни от проведения рентгеноструктурен анализ на синтезирания материал Li_2MnO_3 са обработени с използването на стандартна програма за обработка на XRD, усвоена от дисертанта и е установено, че изготвеният материал напълно отговаря на Li_2MnO_3 с номер от базата данни JCPDS27-1252. Видът на спектъра е показан на **Фиг. 11**. Материалът има характеристични пикове, съответстващи на равнините: 001, 020, 110, 201, 131, 202, 201, 132, 202, 060. Както е показано на **Фиг.11** получената рентгенограма съвпада напълно с теоретичната. Правилно подбраните изходни прекурсори и температурен режим на синтез са позволили формирането на фина дребно кристална фаза, оценена от направената рентгенограмата.

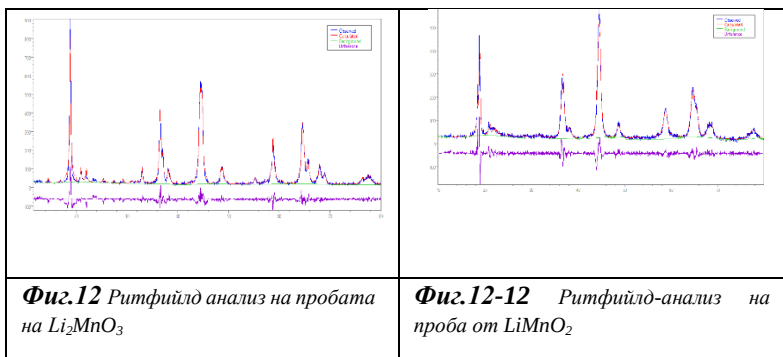


За да се определят параметрите на кристалната решетка, цифровите данни от рентгенограмата са подложени на **Ритфийлд**-анализ, а резултатите са представен на **Фиг.12**, които напълно потвърждават чиста фаза без примеси и онечиствания на Li_2MnO_3 . Изчислените параметри на кристалната решетка, получени от програмата, са съответно $a=3,15120 \text{ \AA}$, $b=8,16270 \text{ \AA}$ и $c=6,009 \text{ \AA}$. От данните се вижда, че елементарната клетката е леко деформирана по посока на оста C , но общият обем на елементарната

клетката се различава минимално от този, цитиран в литературата, което е предпоставка да се очаква добро електрохимично поведение от материала.

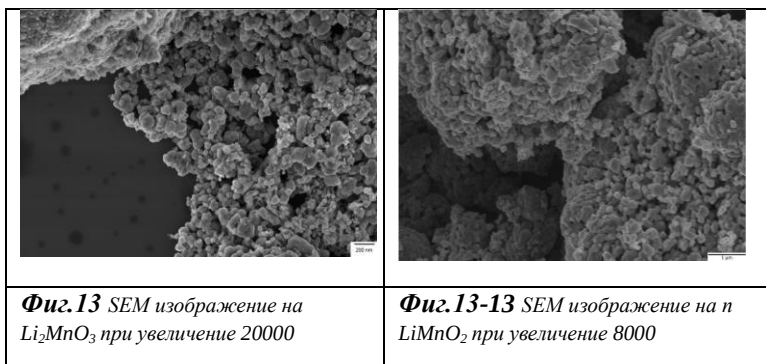
На **Фиг. 11-1** е показан XRD спектъра на другото изследвано съединение на база манганов диоксид LiMnO_2 . И тук прави впечатление получената чиста фаза без никакви екстра пикове. Обработените данни напълно съвпадат с тези на международното кристалографско дружество като е установено, че изследваната проба на LiMnO_2 е идентична с номер JCPDS87-1255 от базата данни. Ясно изразените пикове са 110, 200, 111, 021, 030, 221, 040, 002, 320, 240. Големият интензитет на 110 показва много висока кристалност на материала. Малката полуширина (*ширината при полувисочината на пика*) (*Full Width at Half Maximum FWHM*) на пика 110 показва че материалът притежава висока степен на подреденост и липса на дефекти в плоскостите на Mn и Li, което е директно свързано с очаквана добра електрохимична активност на материала.

Проведеният анализ на XRD по метода на Ритфилд е илюстриран на **Фиг. 12-1**.

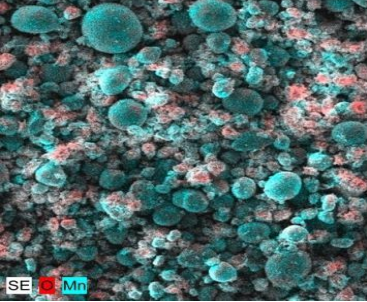
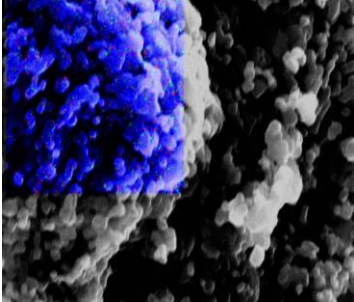


Установено е, че пробата е монофазна и чиста от външни примеси или онечиствания от друг характер, а типа на кристалната решетка е $C/2m$. Изчислените параметри на кристалната решетка от програмата са съответно $a=3,18 \text{ \AA}$ $b= 5,31 \text{ \AA}$ и $c=5,44 \text{ \AA}$, като получените резултати напълно съвпадат с данните от литературата.

За оценка на вида на формираните частици е използван SEM изображение, което позволява реална нагледна оценка на заложените изисквания за синтез на перспективен АЕМ, фини дребни кристали, добре оформени, добър контакт помежду им, наличие на пори за достъп на електролита и намаляване на транспортните затруднения. От фигурите **Фиг. 13** и **Фиг.13-13** се вижда много ясно, че заложените изисквания за метод на синтез са постигнати и синтезираният АЕМ има всички тези параметри, установени с XRD и *Ритфилд* анализ.



Агломератите на АЕМ са формирани от малки кристали, има пори, а кристалитите са свързани помежду си, като и за двата АЕМ Li_2MnO_3 и LiMnO_2 размерът на кристалчетата е около 100-300 nm. За да се оцени не само формираната успешно структура на синтезираните АЕМ, последните са подложени на повърхностен недеструктивен анализ с помощта на EDX анализ. Резултатите от това изследване са показани на **Фиг. 14** и **Фиг.14-14** съответно. На **Фиг.14** се вижда също и частиците, които изграждат пробата. Разпределението на елементите не е показано отделно (това е направено в дисертацията), поради ограничения обем на материала за представяне.

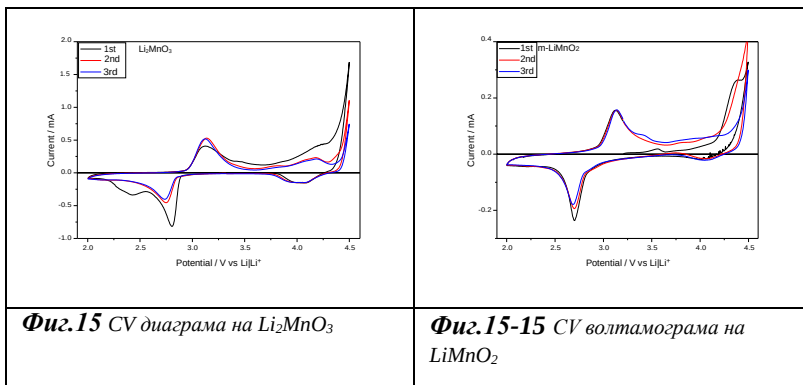
	
Фиг.14 EDX спектрален анализ на Li_2MnO_3 и разпределение на елементите	Фиг.14-14 EDX спектрален анализ на LiMnO_2 и разпределение на елементите

Електрохимия CV, галваностатично циклиране.

Както беше казано всички предварителни изследвания имат за цел да ни позволят изготвянето на АЕМ с високи специфични характеристики. Изискванията към физикохимичните параметри на АЕМ бяха дискутирани, а в предходното описание беше показано, че почти всички от заложените целеви параметри са постигнати. Разбира се, единствено електрохимичните тестове могат да потвърдят или опровергават тези предварителни анализи. Електрохимичните тестове представляват комплексни електрохимични измервания, включващи различни техники, имащи за цел да покажат реалните специфични характеристики на изготвените електродни материали. Тук трябва да се споменат циклична волтаметрия CV, галваностатични тестове, продължително циклиране с различни токове, импедансни измервания на електрохимичната система и използваната тестова клетка. Използваната циклична волтаметрия има за цел да представи поведението на АЕМ при „идеални условия“, „квазиравновесно“ протичане на процеса. Резултатите от проведените измервания са представени на следните фигури **Фиг.15** и **Фиг.15-15**.

На фигура **Фиг.15** е представена CV диаграмата на тествания катоден материал Li_2MnO_3 в диапазона от 2.0 V–4.5 V. Приложена е минимална скорост на сканиране на потенциала от $50 \mu\text{V s}^{-1}$, което гарантира

квазиравновесно протичане на електрохимичната реакция, а на фигурата е представен електрохимичният спектър на изследвания материал Li_2MnO_3 . Наблюдаваният пик при 4.5 V може да се интерпретира с деинтеркалация на литиеви йони, идващи от Li_2O . Слабо изразеният редуционен пик при 3.9 V и доста по-силно изразеният пик при 2.81 V се дължат на преходите $\text{Mn}^{4+/3+}$ и $\text{Mn}^{3+/2+}$.



Регистрираното нарастване на пика, дължащ се на прехода $\text{Mn}^{4+/3+}$, при следващ цикъл се интерпретира, като „**активиране**“ на материала. Интензитетът на пика, регистриран при първия цикъл при 2.81 V в следващите цикли се премества към по-нисък потенциал от 2.74 V, което показва, че материалът е преминал през енергетична бариера и сега наблюдаваните процеси са улеснени. Трябва да се отбележи, че още на първи цикъл АЕМ преминава през шпинелна структура, която се свързва с пиковите между 2.8 V – 3.0 V. При следващите втори и трети цикъл ясно се вижда подобрене на обратимостта на материала, поради близкия интензитет на регистрираните пикове. Наблюдаваната деинтеркалация на литиеви йони от структурата на Li_2O е значително по-малко, което е предпоставка за стабилност на формираната обратима структура. Определени са дифузионни коефициенти за първи $6.20571 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, втори $8.93622 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и трети $9.85218 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ цикъл съответно.

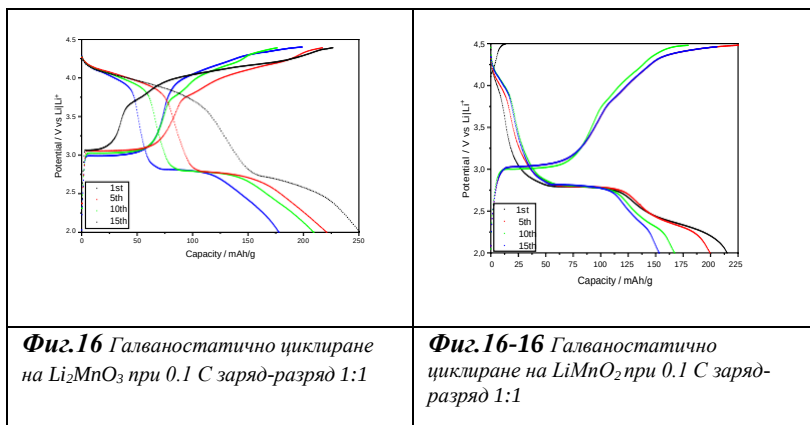
Електрохимичният спектър на другата синтезирана проба LiMnO_2 е показан на **Фиг.15-15**. На фигурата се наблюдават два отчетливи основни

пика, при 3.22 V на заряд и при 2.65 V на разряд. При първия заряд, още при 3.5 V започва частично деинтеркалиране на определено малко количество литиеви йони. Всичко над 4.25 V го отдаваме на окислението на електролита. Друго възможно обяснение на това поведение на материала, може да се опише чрез преминаването на Mn^{3+} от оригиналната си позиция към появилите се при първия заряд кислородни ваканции по време на деинтеркалацията на литиевите йони. По време на разряд, когато имаме интеркалация на Li^+ йони в делитираната структура, то той не заема същите позиции, а започва образуването на нова фаза $Li_2Mn_2O_4$ ($2 \times LiMnO_2 \Rightarrow LiMnO_2 \cdot LiMnO_2$) по данни от литературата. При следващите цикли се наблюдават пикове при следните потенциали: 2.7 V, 3.2 V, 4.1 V, 4.2 V, които потвърждават цитираната литература. Редукционните пикове при 2.7 V и 4.1 V отговарят съответно на прехода $Mn^{3+/3.5+} \rightarrow Mn^{3.5+/4+}$ по литературни данни. На база проведената циклична волтаметрия CV, съгласно уравнението на **Randles-Sevcik**, са определени и дифузионните коефициенти, които са съответно за първия цикъл $D_{Li^+}=4.06190 \text{ e}^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, за втория цикъл $D_{Li^+}=3.86134 \text{ e}^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и за третия $D_{Li^+}=3.98107 \text{ e}^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Изчислените от нас дифузионни коефициенти съвпадат с тези публикувани в литературата.

След като бяха идентифицирани електрохимичните реакции, настъпващи по време на циклиране и бяха определени дифузионните коефициенти, прилагането на галваностатични тестове трябва да позволи определянето на специфичните характеристики на получените АЕМ. Получените резултати са показани на **Фиг.16 и Фиг.16-16**.

И тук приложеният протокол е идентичен с използвания до момента, което позволява лесно сравняване на различни АЕМ и тяхното поведение при едни и същи режими. Използваният протокол е режим на разряд-заряд с ток 0,1 C (C теоретичен капацитет на АЕМ) заряд / разряд 1:1. Условието са сравнително тежки, особено по отношение на зарядните режими, но така всички АЕМ са поставени при еднакви условия. Горната и долна граници на разряд и заряд 2.0 V - 4.5 V са определени от литературните данни за съответния АЕМ и потвърдени от нашите предварителни CV тестове. При прилагането на по-висок потенциал на заряд започва деинтеркалация на част от Li^+ , които се намират на местата **8C** в кристалната структура на Li_2MnO_3 , което води до постепенна загуба на

кислород от Li_2O ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \Rightarrow \text{Li}_2\text{MnO}_3$). Кристалната структура на този материал включва на всеки O^{2-} 2Mn^{4+} и 4Li^+ .



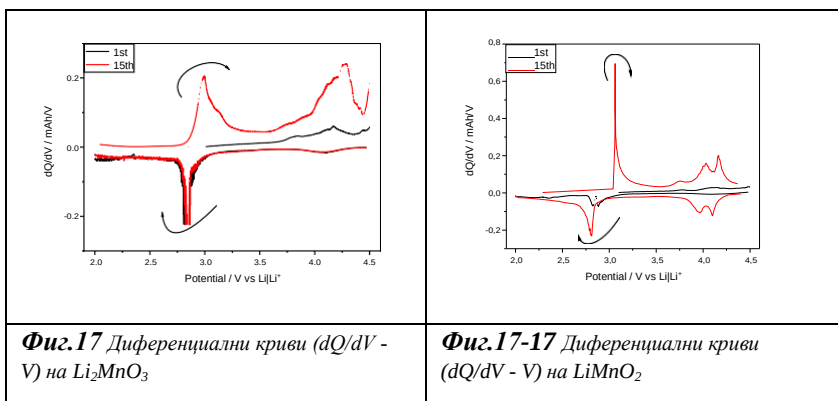
Ето защо пълното изваждане на лития от структурата ще доведе до колапс на структурата и нейното разпадане. На първи цикъл материалът отдава 250 mAh g^{-1} , което е 87% от теоретичния капацитет, който е 288 mAh g^{-1} . С продължаване на циклирането капацитетът спада постепенно и достига до 225 mAh g^{-1} (78%) на 5 цикъл. Намаляването на обратимия капацитет на пробата се обяснява с нарастване на редуцираното количество на Mn^{2+} , който е неактивен. В следващите 5 цикъла, капацитетът постепенно спада до 210 mAh g^{-1} (73%). На 15 цикъл капацитетът е 180 mAh g^{-1} (63% от теоретичния и 72% от началния). Регистрираната загуба на капацитет е доказателство за настъпващите промени в структурата на съединението по време на електрохимичната интеркалация деинтеркалация. **Фиг.16** показва и илюстрира дискутираните капацитети и настъпващи промени в структурата, дължащи се на обратимата интеркалация на литиеви йони.

На пробата от LiMnO_2 също са снети галваностатични криви, показани на **Фиг. 16-16**, при стандартното токово натоварване от 0.1 C и същите граници на заряд разряд от 2.0 V – 4.5 V. Нашата оценка, базирана на направената циклична волтаметрия CV, показва, че зоната на стабилна обратимост на подобен AEM LiMnO_2 е в обхвата от 2.0 V до 3.5 V - 3.75 V,

което се вижда и от електрохимичния спектър, но за да могат получените експериментални данни да бъдат сравнявани с литературни, е възприет посочения обхват. Теоретичният капацитет на LiMnO_2 , е също 285 mAh g^{-1} . На първия цикъл материалът показва разряден капацитет от 212 mAh g^{-1} , което е 79% от теоретичния, с голямо разрядно плато при 2.75 V. В този интервал пробата отдава капацитет (само в рамките на платото) 85 mAh g^{-1} (30%), а от началото на разряда 125 mAh g^{-1} (44%). Това плато беше вече регистрирано от цикличната волтаметрия CV и разрядния потенциал определен на 2.75 V. При следващите цикли разрядният капацитет постепенно намалява на 200 mAh g^{-1} (70%) за 5 цикъла, 162 mAh g^{-1} (57%) за 10 цикъла и на 150 mAh g^{-1} (53%) за 15 цикъла. Трябва да се отбележи един интересен факт и той е, че разрядното плато запазва капацитета си (дължината), като основно са засегнати „опашката“ на разрядната крива. Разрядното плато отразява равномерната интеркалация, която протича, (*стабилен еднофазов преход*), докато „опашката“ показва интеркалация в *твърд разтвор*, който плавно си променя „състава“ и приема все по-малки количества литиеви йони. Тази необратима загуба на капацитет се дължи на промяна в кристалната структура на пробата от LiMnO_2 и преминаването на част от материала в нова шпинелна структура на $3 \text{ V LiMn}_2\text{O}_4$ с кристална решетка *Fd3m* по литературни данни.

Диференциален анализ, токови натоварвания.

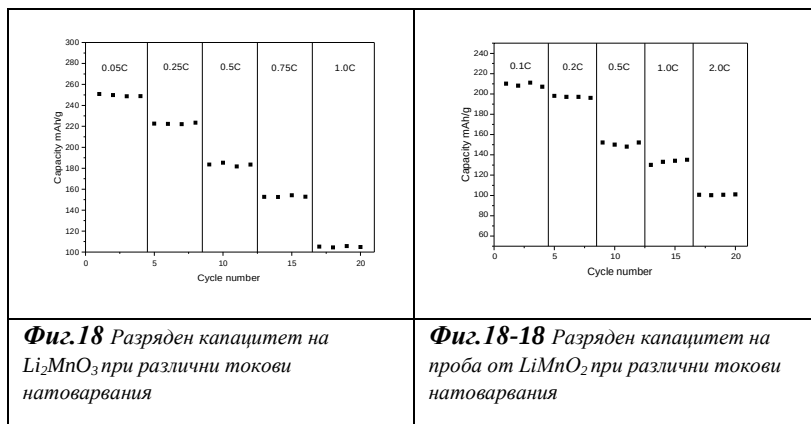
Наличието на фина структура, която трудно може да бъде идентифицирана поради много малките и плавни промени в галваностатичните разрядно-зарядни криви, може да бъде идентифицирана математически, което сме направили ние. Приложеният метод позволява много точно да се определят местата на промяна на наклона на разрядно-зарядните криви и да се извлече допълнителна информация, която позволява много точно определяне потенциалите на настъпващи промени в структурата. Познавайки характеристикните потенциали на различните протичащи електрохимични реакции, диференциалният анализ позволява точно да се опише тяхната последователност. На фигури **Фиг. 17** и **Фиг.17-17** са показани обработените данни и получените и описани диференциални криви на двата Li_2MnO_3 и LiMnO_2 изследвани електродни материала.



Координатите, в които е представен диференциалният капацитет на $LiMnO_2$, са $dQ/dV-V$. Получените диференциални криви дават възможност за проследяване на фините промени в структурата на пробата по време на протичането на електрохимичната реакция. На **Фиг. 17** и **Фиг.17-17** са представени диференциалните криви за 1 и 15 цикъл. При първия заряд (черната крива от дясно на ляво) не се наблюдават почти никакви пикове при деинтеркалацията на Li^+ йони. При последващия разряд се наблюдава малък пик (черната крива, отдолу), показващ интеркалацията на Li^+ йони в структурата на материала. На 15 цикъл нещата изглеждат съвсем различни, с появата на интензивни пикове при потенциали 3.9 V и 4.1 V, които не могат да бъдат забелязани и идентифицирани при стандартните галваностатични криви. Тук лесно се разпознават характерните за високо волтовия шпинел $LiMn_2O_4$, двойка пикове, за които в предишните разсъждения беше само загатнато. Сега имаме ясно и недвусмислено потвърждение за формираната шпинелна фаза. Поради появата на нова фаза, формирана електрохимично, разрядният капацитет намалява. Процесът е необратим и неговото продължаване увеличава количеството на формираната на новата шпинелната фаза в материала.

За да се определят товарните характеристики на синтезираните АЕМ Li_2MnO_3 и $LiMnO_2$, последните са подложени на циклиране при различни токови натоварвания. Цел на това изследване е да се определят граничните

режими на заряд-разряд. Резултатите от това изследване са показани на **Фиг.18** и **Фиг.18-18**.



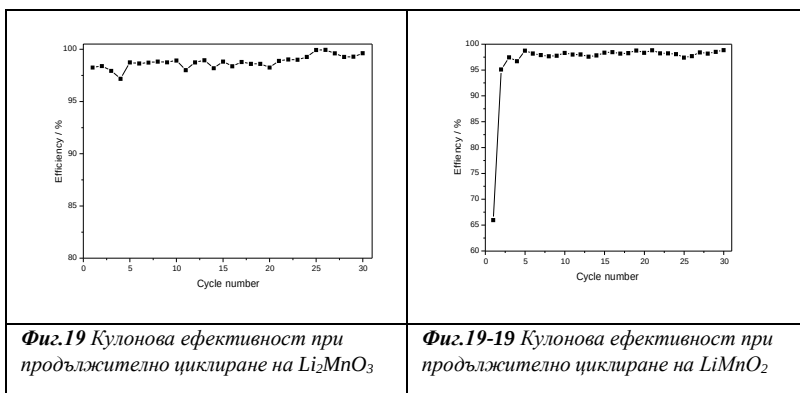
Прилаганите скорости на разряд-заряд съответстват на теоретичния капацитет на материала. При ниски токови плътности от 0.05 C и 0.1 C, материалът показва висок разряден капацитет от 253 mAh g^{-1} (88%) и 249 mAh g^{-1} (86%). С увеличаване на тока до 0.25 C, разрядният капацитет спада на 220 mAh g^{-1} (76%), но остава все още висок. Загубата в разрядния капацитет се дължи на бавно променящата се структура, породена от $\text{Mn}^{3+/2+}$ прехода. При следващото увеличаване на токовото натоварване до 0.5C, 0.75C и 1.0C, разрядният капацитет намалява съответно на 180 mAh g^{-1} (63%), 150 mAh g^{-1} (52%) и 100 mAh g^{-1} (35%). Данните представени на **Фиг. 18** показват, че материалът търпи загуба на капацитет, въпреки високата начална стойност, което се дължи на настъпващи структурни промени по време на циклирането

Така материалът показва динамичните си възможности да интеркалира и деинтеркалира Li^+ при различни скорости. На **Фиг. 18-18** са обобщени получените данни за обратимите капацитети при различни скорости на заряд-разряд на LiMnO_2 където $1\text{C} = 285 \text{ mA g}^{-1}$. Тъй като се знае, че манагановите диоксиди са АЕМ с ниска електронна проводимост, приложените скорости на разряд са съобразени с характеристиките на материала.

При ниски токови плътности 0.1 С и 0.2 С, пробата от LiMnO_2 показва високи и стабилни разрядни капацитети от 213 mAh g^{-1} и 193 mAh g^{-1} . С увеличаване на броя на циклите, шпинелната фаза започва да се формира и натрупва и при увеличаване на токовото натоварване, капацитетът рязко спада на 146 mAh g^{-1} при токово натоварване от 0.5 С. При следващо увеличаване на токовото натоварване капацитетът спада съответно на 124 mAh g^{-1} при 1.0 С и около 100 mAh g^{-1} при 2.0С. Разбира се прилаганите токови режими показват, че въпреки наложеното мнение, че мангановите диоксиди не са подходящи за работа при високи токови натоварвания, постигнатите резултати са отлични. При максимално токово натоварване от 2.0 С електродът отдава почти половината (47%) от началния си капацитет.

Продължително циклиране, Кулонова ефективност

Поведението на изследваният материал Li_2MnO_3 във времето (продължително циклиране) е показан на следващата графика **Фиг. 19**, а това на LiMnO_2 на **Фиг.19-19**. Вариацията на показаната ефективност за Li_2MnO_3 е в рамките от 96-98%, а за LiMnO_2 още по-висока 97-99%, което показва, че синтезираните материали притежават стабилен обратим капацитет и позволява продължително циклиране при стандартен режим от 0.1 С. Наблюдаваните вариации на капацитета, респективно на кулоновата ефективност, се дължат основно на температурната зависимост, както беше вече коментирано многократно.

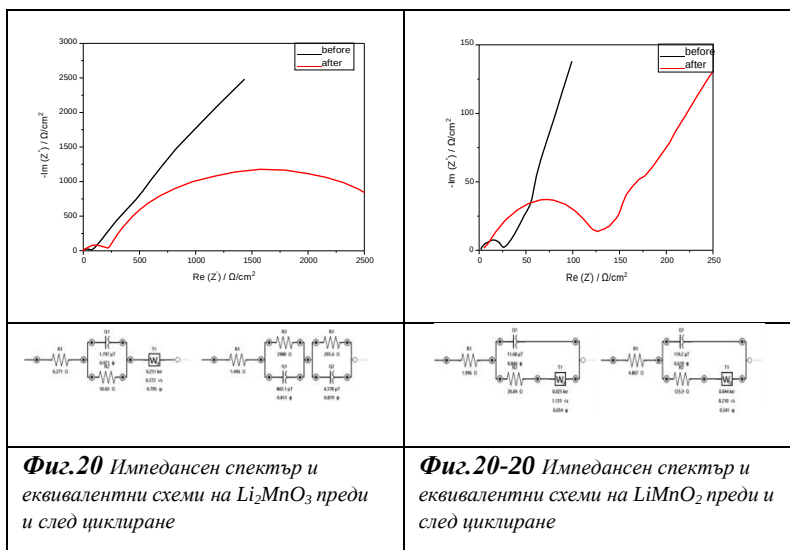


Демонстрираната изключително висока кулонова ефективност е безспорно доказателство за качествата на изготвените и изследвани АЕМ

Импеданс

На **Фиг.20** и **Фиг.20-20**, са показани импедансните спектри на вече тестваните материали Li_2MnO_3 и LiMnO_2 . От **Фиг. 20** се вижда, че свежо приготвената тестова клетка притежава минимално вътрешно съпротивление и висок дифузионен коефициент, определен от CV и е потвърден от проведеното импедансно изследване (елемент на **Warburg** под наклон от 45°). След циклиране обаче импедансният спектър е доста по-комплексен и включва два полукръга, за това и еквивалентната схема е от два последователни елемента RC, отговорни за преноса на заряд и капацитета на двойния слой, а вторият е за затруднена дифузия. За втория полукръг в литературата има различни хипотези, като основната е формирането на стабилен повърхностен филм, наречен CEI (*cathode electrochemical interface*) филм, а другата е промяната на структурата на материала и формирането на шпинелна фаза. Друга възможност, която се лансира напоследък, е получаването на кислородни O^{2-} ваканции по време на циклирането. Това от своя страна води до появата на „**празнини**“ в структурата на материала, който увеличи своята порьозност по време на циклирането и затруднява дифузия на Li^+ йони.

От графиката, показана на **Фиг.20-20**, се вижда, че системата притежава ниско вътрешно съпротивление. Този резултат напълно се покрива с наблюдаваната картина на структурата на синтезирания материал (SEM изображения), малки fino дисперсни кристали с формиращи агломерати с порьозна структура. Капацитетът на двойния електричен слой е нисък, 11.7 μF , поради недостатъчно омокрената с електролит структура. Не такова обаче е положението на електрохимичната система след три последователни цикъла.

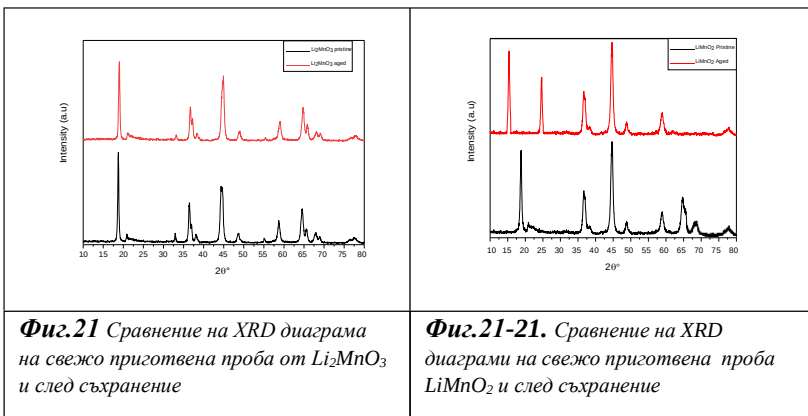


Вътрешното съпротивление на клетката се е увеличило (двойно спрямо началото), но за сметка на това, капацитетът на двойния електричен слой е нараснал 10 пъти (от $11.7 \Rightarrow 119 \mu\text{F}$), а съпротивлението на пренос на заряд се е увеличило от $20 \Omega \Rightarrow 126 \Omega$ - почти 6 пъти. Наблюдават се значителни промени в елемента на Warburg, отговорен за промени в дифузионния коефициент. Дифузионният коефициент, изчислен на третия цикъл, намалява до $D_{\text{Li}^+} = 3.98107 \text{ e}^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, което може да се асоциира с появата на нова фаза, както беше вече показано. Поради постоянното формиране на нова (*шпинелна*) фаза, която е неактивна в този потенциален прозорец, пробата влошава електрохимичното си поведение, но повишава капацитета на двойния електричен слой, което води до затруднения в пренос на заряд.

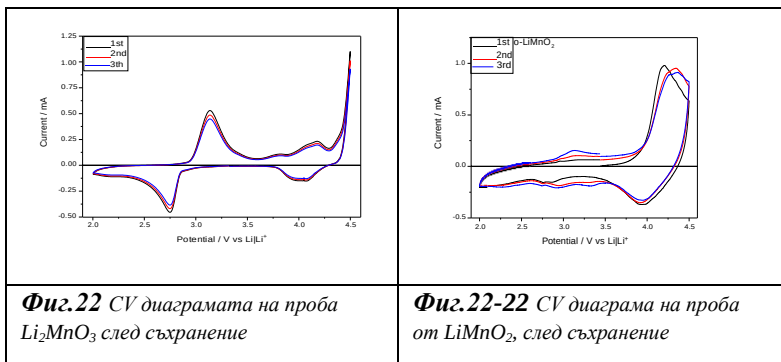
Поведение на Li_2MnO_3 и LiMnO_2 базирани на манганов оксид АЕМ след съхранение

От литературата е известно, че поради определена нестехиометрия или елемент на „*стареење*“, някои АЕМ влошават драстично своите електрохимични характеристики след съхранение. Например, най-силно

този ефект присъства при LiNiO_2 , който с времето освобождава кислород и понижава валентността си от $\text{Ni}^{3+} \Rightarrow \text{Ni}^{2+}$, който в случая е неактивна форма. Тъй като и в нашите проби съществува възможност за подобен електронен преход $2\text{Mn}^{3+} \Rightarrow \text{Mn}^{4+}$ и Mn^{3+} , синтезираните проби Li_2MnO_3 и LiMnO_2 бяха подложени на съхранение. Рентгенограмите на „свеж“ и на АЕМ „след съхранение“ на Li_2MnO_3 са представени на **Фиг. 21**. Както се вижда и двата образеца, „свеж“ и „след съхранение“, не се различават рентгеноструктурно с изключение на минимално отместване в пика 001 към по високи $2\Theta^\circ$, докато в интервала $20\text{--}30\ 2\Theta^\circ$ се наблюдава намаляване на интензитета, което показва намаление на подредеността на структурата по отношението на Li/Mn , цитирано в литературата. Пикът позициониран при $43^\circ\ 2\Theta$, се измества до $45^\circ\ 2\Theta$, което е предпоставка за по-лесно преминаване към шпинелна структура по време на циклирането. Определени са параметрите на кристалната решетка, $a=4.27320\ \text{\AA}$, $b=9.0616\ \text{\AA}$, $c=4.9878\ \text{\AA}$, които показват, че обемът на кристалната решетка е намален от $212\ \text{\AA}$ за „свежия“ на $180\ \text{\AA}$ на материала „след съхранение“. От фигурата **Фиг.21-21** се виждат настъпилите промени в кристалната решетка на съхранявания материал LiMnO_2 . Докато „свежата“ проба на LiMnO_2 притежава моноклинна кристална структура, с времето тя е рекристализирала в термодинамично по стабилната орторомбична, отговарящ на JCPDS 88-0345. За да се определят параметрите на кристалната решетка на материала, след съхранение е проведен **Ритфийлд** анализ, от който са определени параметрите на кристалната решетка $a=5,3251\ \text{\AA}$ $b=2,805\ \text{\AA}$ $c=5,751\ \text{\AA}$ и неговата пространствена група **Pmmn**. Получените резултати напълно съвпадат с литературните данни. Материалът притежава висока кристалинност и липса на странични пикове, което говори за напълно чиста нова фаза.



След проведения XRD анализи пробите са подложени на циклична волтаметрия CV за снемане електрохимичния им спектър. За съпоставимост на резултатите условията за провеждане на експеримента са същите, описани преди това. Графиката показана на **Фиг. 22** повтаря хода на кривата на „свежия“ материал, но не се наблюдава активационен цикъл, а интензитетът на окислителния и редукционен пик са намалели.



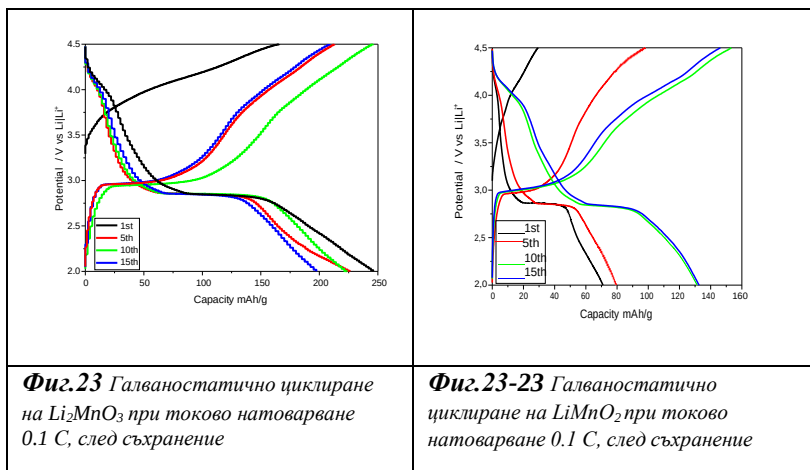
Това най-вероятно се дължи на промени в структурата. От друга страна, пикът наблюдаван при 4.5 V е нараснал, което се свързва с намалена концентрация на Li_2O в структурата и загуба на обратим капацитет.

Изчислени дифузионни коефициенти за първите три цикъла са както следва: 1 $D_{Li}^{+} = 9.59052 \text{ e}^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 2 $D_{Li}^{+} = 8.96181 \text{ e}^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и 3 $D_{Li}^{+} = 6.66009 \text{ e}^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и са близки до тези на „свежия“ АЕМ. Резултатите, отнасящи се до LiMnO_2 , са представени на Error! Reference source not found. **Фиг.22-22**, където се наблюдават ясно изразените пикове при потенциали 3.9 V и 4.15 V, които ние асоциирахме с наличието на шпинелна фаза и електронния преход $\text{Mn}^{3.5+/4+}$. На фигурата изцяло липсват пиковете в интервала 2.75 V и 3.5 V, като след първия цикъл започва формиране на шпинелен преход. От уравнението на **Randles-Sevcik** са изчислени дифузионните коефициенти за съответните цикли - първи $D_{Li}^{+} = 2.57333 \text{ e}^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, за втори $D_{Li}^{+} = 2.67729 \text{ e}^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и за трети $D_{Li}^{+} = 3.00153 \text{ e}^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Изчислените стойности са почти десет пъти по-високи от дифузионните коефициенти на „свежо“ изготвения материал. Най-вероятно това се дължи на смяната на кристалната структура, което ни дава основание да проведем и следващите галваностатични изпитвания.

Следващата стъпка от процедурата включва провеждането на галваностатични тестове, която трябва да позволи оценката на специфичните характеристики на пробите от Li_2MnO_3 и LiMnO_2 . Зарядно-разрядните криви от това изследване са показани на **Фиг. 23** и **Фиг. 23-23**. След съхранение пробата отново демонстрира същия разряден капацитет от 250 mAh g⁻¹ (87%) и 225 mAh g⁻¹ (78%) в следващите 10 цикъла и спада на 186 mAh g⁻¹ (63%) на 15 цикъл. По този параметър може спокойно да се каже, че АЕМ „след съхранение“ притежава същия разряден капацитети и не е променил специфичните си електрохимични характеристики.

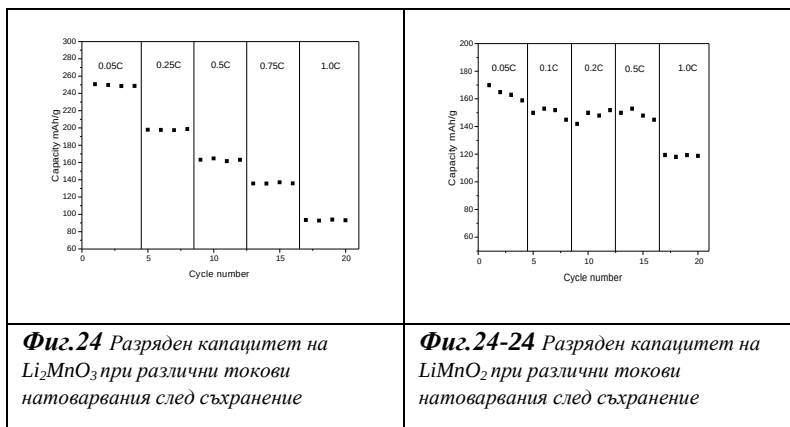
При LiMnO_2 , първите 5 цикъла показват постепенно нарастващ разряден капацитет, който стартира в рамките на 70 на 80 mAh g⁻¹. Този първоначален нисък разряден капацитет, най-вероятно се дължи на липсата на свободни места за интеркалация в кристална структура, която да приеме литиеви йони в обема си. Това беше вече регистрирано при проведеното CV изпитване. С продължаване на циклирането на материала в CV диаграмата се появяват деинтеркалационни пикове при 3.3 и 3.5 V и разряден (интеркалационен) пик при 2.75 V.

След 10 цикъл капацитетът се стабилизира на ниво от около 130 mAh g⁻¹, което е много близко до това, регистрирано при „свежия“ материал (150 mAh g⁻¹). Регистрираният спад е само около 15%, а монофазният участък, наблюдаван при свежий материал, се е запазил в пълен обем.



Разбира се, следващата стъпка включва оценка на възможностите за токово натоварване на материалите след съхранение. Резултатите са показани на следващите фигури **Фиг. 24** и **Фиг. 24-24**. Приложените скорости на разряд-заряд са различни, защото беше установено вече, че синтезираните и съхранявани АЕМ показват влошени електрохимични характеристики. Приложените токови натоварвания са както следва: 0.05C, 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, и 1.0 C. Така подбраните режими позволяват частично да се сравнят и оценят специфичните характеристики на двата материала в „свежо“ състояние и след „съхранение“. Използваните токове на разряд и заряд попадат в категорията на „средни скорости на разряд-заряд“. Фигура **Фиг. 24** илюстрира поведението на пробата от Li₂MnO₃ при различни токови плътности. При 0.05 C капацитетът е повече от 250 mAh g⁻¹ (85%), като с повишаване на токовото натоварване на 0.25C намалява на 200 mAh g⁻¹ (70%). При следващото увеличаване на тока на 0.5 C, 0.75 C и 1.0 C, разрядният капацитет намалява съответно на 160 mAh g⁻¹ (0.5C), 135 mAh g⁻¹ (0.5C) и на 80 mAh g⁻¹ при 1.0 C.

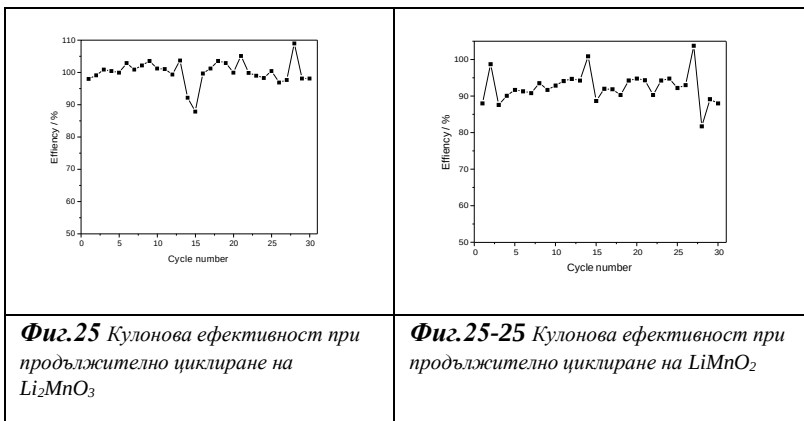
Ускореното формиране на шпинелна структура, поради високите скорости на разряд-заряд, спомага за запазване структурата на материала, но води до намаляване на обратимия капацитет. Поведението на проба от LiMnO_2 е показано на **Фиг. 24-24**. При ниски токови плътности 0.05 C и 0.1 C, проба от LiMnO_2 след съхранение показва намаляващ капацитет, стартиращ от 170 mAh g^{-1} и достигащ 153 mAh g^{-1} , за първите 5 цикъла. Докато при токово натоварване в диапазона от 0.1 -0.5 C средният разряден капацитет е около 150 mAh g^{-1} .



При следващото покачване на разрядния ток, 1.0 C разрядният капацитет спада рязко на 116 mAh g^{-1} . В този случай регистрираните капацитети са около 50-60% от реализираните от „свежия“ материал. Това, което наблюдаваме, се дължи на формирането на новата фаза по време на циклирането, която обаче е електрохимично неактивна в този потенциален прозорец.

Данните от продължително циклиране на Li_2MnO_3 при стандартизираните условия са показани на **Фиг. 25**, а тези за LiMnO_2 на **Фиг. 25-25**. Регистрираната кулонова ефективност в първия случай на Li_2MnO_3 е средно 95%, като отскоците, които се наблюдават, се дължат на температурната зависимост, както беше обяснено преди това. При материала LiMnO_2 тези флукутации са още по големи, но и в този случай

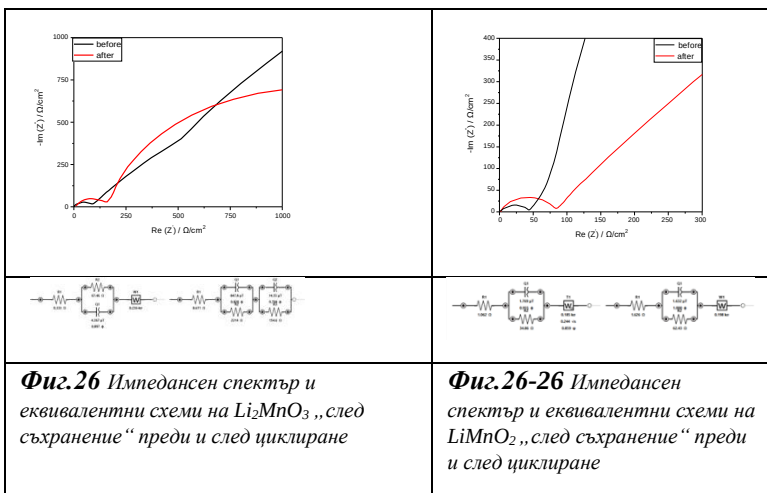
средният резултат се колебае около 95%. Съпоставено с получените и показани резултати от 98%, докладваните сега стойности са „скромни“, но надхвърлят значително резултатите на много други електрохимични системи. Обръщаме внимание на този фактор, особено сега, когато „енергийната ефективност“ стана определящ фактор за използването на една или друга електрохимични системи.



Импедансният EIS спектър на клетка с работил и неработил материал след съхранение е показан на **Фиг. 26** за Li_2MnO_3 и на **Фиг. 26-26** за LiMnO_2 . В случая на Li_2MnO_3 тя се различава от представената и анализирана вече картина, получена при тестване на „свежия“ АЕМ.

И сега преди циклирането, електродът показва малко съпротивление на електролита и на преноса на заряди. Наблюдава се ограничена дифузия, поради наличието на елемент на Warburg, като неговият ъгъл е близък до 45° . От друга страна, при циклирания електрод са налице отново два полукръга, като вторият полукръг е със сходни размери на този, при „свежия“ материал. Малката промяна в параметрите на кристалната решетка (намален общ обем с 10.9%) и от там улеснения преход към шпинелна структура, не са повлияли драстично върху импедансната картина на материала. На **Фиг. 26-26** е представен импедансният спектър на LiMnO_2 . И тук преди циклиране електродът показва ниско съпротивление на електролита и съпротивление на преноса на заряди.

Наблюдава се частично затруднена дифузия поради наличието на елемент на Warburg. По литературни данни по-големият ъгъл се свързва с затруднена дифузията и се предполага, че има отворена верига, което се обяснява с не добре пропит с електролит катод, което системата отчита, като влошен контакт. След циклиране се отчита увеличение на съпротивлението на пренос на заряд (от $34 \Omega \Rightarrow 62 \Omega$) и увеличение капацитета на двойния електричен слой.



Поради постоянно формиране на шпинелна структура по време на циклиране, последната повишава капацитета на двойния електричен слой. От друга страна, формирането на новата шпинелна фаза стабилизира дифузията на Li^+ в оригиналната орторомбична кристална решетка и позволява по-лесно формирането на шпинелната структура по време на циклирането.

Обобщени изводи от дисертационния труд

Изследвано е влиянието на различни физикохимични фактори, изходни прекурсори и методи на синтез, влияещи върху получаването на АЕМ с високи електрохимични характеристики на основата на смесени никел манган кобалтови оксиди и литирани манганови оксиди.

1. Използването на комбиниран метод на синтез (*включващ, смесване на йонно ниво/ утаяване от разтвор, получаване на зол-гел, хидротермално обработване, последвано от смилане и термично третиране*), позволи успешно да бъдат синтезирани, физически и електрохимически охарактеризирани четири АЕМ, както следва: NMC111 ($\text{LiNi}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$); NMC811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$); LMO; Li_2MnO_3 и LiMnO_2 , като получените съединения са сравнени с JCPDS файлове, а тяхното съответствие потвърдено.
2. Установено е, че NMC111 е чувствителен към излагане на неконтролирано съхраняване, което не променя XRD на АЕМ, но влошава електрохимичните му характеристики.
3. По разработената и утвърдена методика успешно е синтезиран NMC811, способен да работи в режим разряд-заряд, с токово натоварване от 3.0 C, при обратим капацитет 51% от теоретичния, при това запазващ изключително висока Кулонова ефективност.
4. Синтезиран е АЕМ на база литиран манганов диоксид Li_2MnO_3 , който притежава стабилна кристална структура, не влияеща се от околната атмосфера и времето на съхраняване, като преминаването ѝ в шпинелна структура влияе положително върху циклирането и обратимия капацитет.
5. Успешно е синтезиран и изследван моноклинен LiMnO_2 , като е установено, че по време на съхраняване моноклинната кристална решетка самоволно (термодинамически) преминава в орторомбична, което позволява бърз преход към шпинелна структура по време на циклиране.

Приноси на дисертационния труд

Проведени са системни изследвания за синтез на АЕМ на базата на никел, манган, кобалтови оксиди и литирани манганови диоксиди.

- Показано е, че при правилен избор на изходните прекурсори и оптимизиран метод на синтез, получените АЕМ притежават максимални електрохимични характеристики. Установено е, че NMC111 силно се влияе от околната атмосфера и не допуска работа в неконтролирана среда, което води до влошаване на електрохимичните параметри.
- Доказано е, че изготвеният по същата процедура NMC811, притежава перфектна от електрохимична гледна точка физикохимична структура, изградена от дребни наноразмерни кристалчета с размер от 50 - 250 nm, обединени в порьозни агломерати с размери от 1-5 μm и за това демонстрира отлични електрохимични характеристики и висока кулонова ефективност (97%), близка до теоретичната.
- Установено е, че литиран манганов диоксид с брутна формула Li_2MnO_3 , притежава стабилна кристална структура, която не се влияе от околната атмосфера, като по време на циклирането обаче преминава в шпинелна, което влияе положително на демонстрирания обратим капацитет. АЕМ с брутна формула LiMnO_2 и моноклинна кристална структура е термодинамично нестабилен и за това във времето бавно преминава в орторомбична кристална структура, която е благоприятна за електрохимичен преход в шпинелна.
- За първи път е показано, че наличие на шпинелната структура на изследваната проба е установена и доказана чрез диференциален анализ на галваностатични криви на циклиране на пробата.

Публикации включени в дисертационния труд

- **K.Banov**, D.Ivanova, L.Fachikov, V.Kotev, T.Stankulov, B.Banov. Lithium Ion Batteries - Active electrode materials based on manganese dioxide. Bulgarian Chemical Communication, 50, 2018, 163-170. ISI IF:0.238
- **K.Banov.**, H. Vasilcina, Petkov T., Boukoureshtlieva R., Ivanova D., Fachikov L., V. Kotev, Banov B.. High voltage cathode materials based on lithium cobaltate with nickel and manganese doping. Bulgarian Chemical Communication, 50, Special Issue A, 2018, ISSN:0324-11300, 171-176. ISI IF:0.238

Доклади и постери

- High voltage cathode materials based on lithium cobaltate with nickel and manganese doping, **K. Banov**, H. Vasilcina, T. Petkov , R. Boukoureshtlieva, D. Ivanova, L. Fachikov, B. Banov , Sofia electrochemical days, 2017, постер
- Application of Lithium Ion Battery for Energy Storage from RES, Paskalev, D. Borisov, G. **Banov**, K. Kotev, V. Banov, B, Sofia electrochemical days, 2017, постер
- Advanced Battery Management System for Extended Energy Storage Capacity of EV Battery, **K.Banov**, Teodossi Dimitrov, B.Banov, Sofia electrochemical days, 2017, постер
- Синтез и Изследване на Електродни Материали за Литиево Йонни Батерии, **Крум Банов**, Връзки с инженерната практика, 2018, *доклад*
- New Electrochemical System Based on Hydrogen Storage Material, B.Banov, **K.Banov**, I.Popov, D.Ivanova, L.Fachikov, 8th International scientific conference Education, Science and innovation, 2018, постер
- Advanced Materials for Energy Storage Systems, B.Banov, I.Popov, **K.Banov**, 8th International scientific conference Education, Science and innovation, 2018, постер
- Prospective Lithium Ion Batteries for Energy Storage, Banov Branimir, **Banov Krum**, 3rd International symposium on materials for energy storage and conversion, 2018, постер

- NMC cathode material for Advanced Lithium Ion Battery, **Banov Krum**, Ivanova Dimka, Banov Branimir, 3rd International symposium on materials for energy storage and conversion, 2018, постер
- „Electrochemical characteristics of AEM prepared by different methods“, **Krum Banov**, Borislava Mladenova, Iliyan Popov, Todor Petkov, Branimir Banov, Sofia Electrochemical Days, 2019, постер
- „Preparation and electrochemical evaluation of modified manganese oxides“, **Krum Banov**, Iliyan Popov, Todor Petkov, Branimir Banov, Sofia Electrochemical Days, 2019, постер
- „Synthesis and characterization of nanostructured $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ prepared by different methods“, **Krum Banov**, I. Popov, D. Ivanova, T. Petkov, S. Stankov, L. Fachikov, Branimir Banov, Advanced Functional Materials Congress, 2019, постер
- „Synthesis methods influencing electrochemical characteristics of NMC 811“, **Krum Banov**, Iliyan Popov, Todor Petkov, Branimir Banov, 4th International symposium on materials for energy storage and conversion, 2019, постер
- „Synthesis and characterization of nanostructured LiMnO_2 and Li_2MnO_3 prepared by different methods“, **Krum Banov**, Iliyan Popov, Todor Petkov, Branimir Banov, 4th International symposium on materials for energy storage and conversion, 2019, постер

Награди

- Награда за постерна презентация от постерна сесия: **XVIII НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ, ДОКТОРАНТИ И СТУДЕНТИ, юни, 2021**