



Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001--3.3.06-0050

*„Сздаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали  
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на  
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,  
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Европейски социален фонд



**Институт по обща и неорганична химия**

**Българска академия на науките**



БЪЛГАРСКА  
АКАДЕМИЯ  
на НАУКИТЕ  
—1869—

**Хибридни литиево-натриеви  
интеркалационни оксиди като катодни  
материали**

Мария Лазарова Калъпсъзова

Научни ръководители: проф. д-р Р. Стоянова

проф. д-р Е. Жечева

## Мобилни приложения



## Стационарни приложения



### Предимства на литиево-йонните батерии:

- Висока плътност на енергията.
- Сравнително малък саморазряд.
- Почти никакви особени изисквания за експлоатацията им.

### Недостатъци на литиево-йонните батерии:

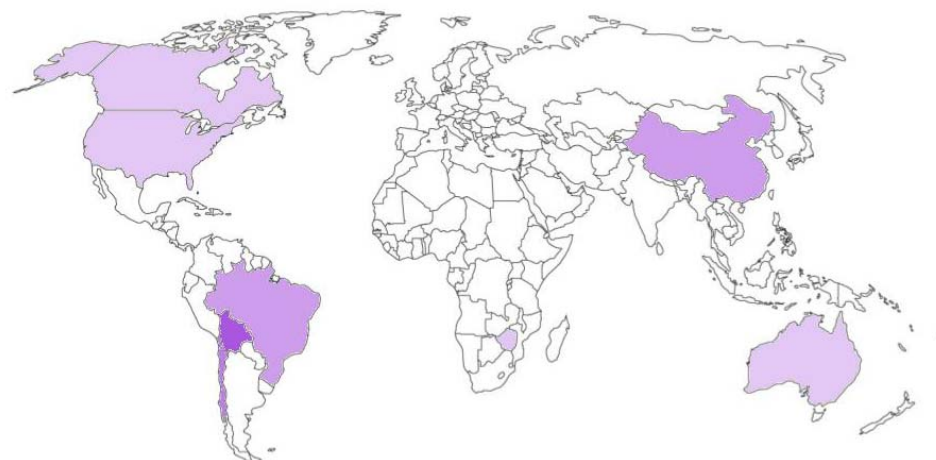
- Висока цена на лития и литиевите продукти.
- Термична нестабилност.

## Световни находища на литий

Разпространение на литий и натрий:

Li  0.0017 wt %

Na  2.3 wt %



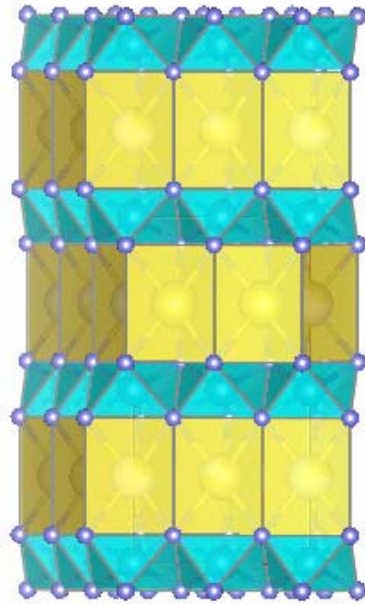
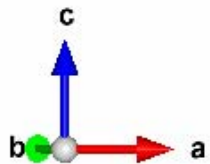
## Основни характеристики на литий и натрий

Характеристика	Литий	Натрий
Катионен радиус, Å	0.76	1.06
Атомно тегло, g mol <sup>-1</sup>	6.9	23
E° (vs. Li/Li <sup>+</sup> ), V	0	0.3
Цена, карбонати	\$ 5000/ton	\$ 150/ton
Капацитет (метал), mAh g <sup>-1</sup>	3829	1165
Координационни предпочитания	Октаедрични и тетраедрични	Октаедрични и призматични

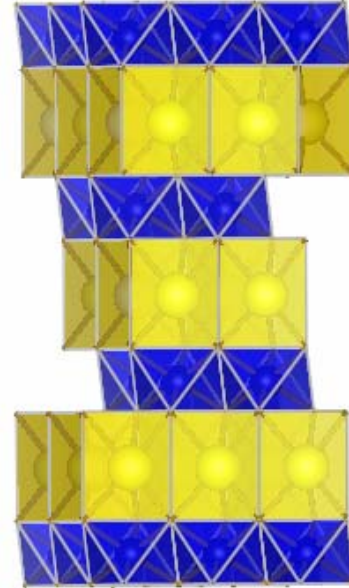
Слоести оксиди  $A_xMO_{2+y}$   
 $A = Li, Na; M = Mn, Ni, Co, Fe, Cr$



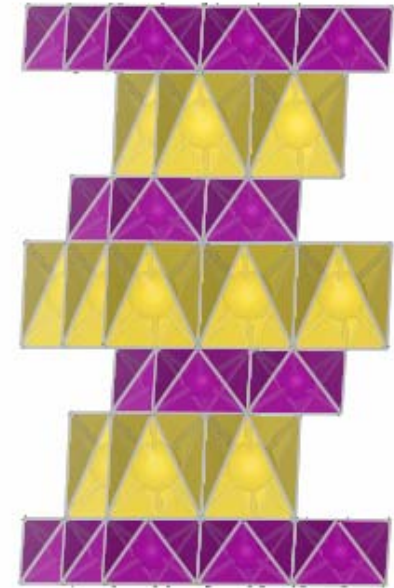
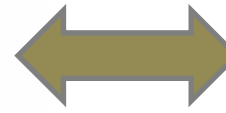
$MO_2$  →  
 $Na^+$  →



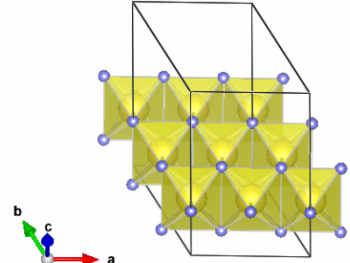
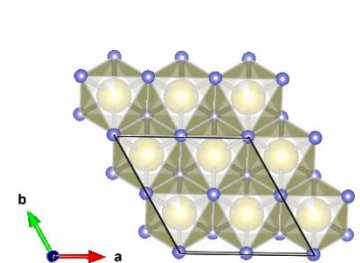
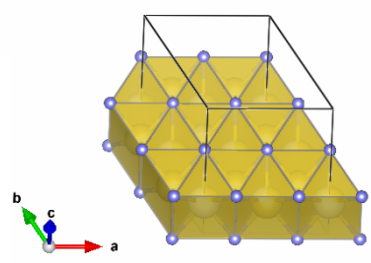
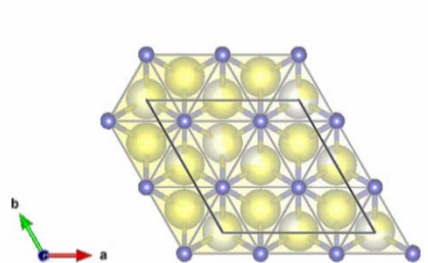
*P2- тип*



*P3- тип*



*O3- тип*



C.Delmas, C.Fouassier and P.Hagenmuller, Physica B+C, 1980, 99, 81-85

C.Delmas, J.J.Braconnier, C.Fouassier and P.Hagenmuller, Solid State Ionics, 1981, 3-4, 165-169

**ЦЕЛ** НА НАСТОЯЩАТА НАУЧНА РАБОТА:

ДА СЕ ИЗСЛЕДВА РЕДА ОТ СЛОЕСТИ ОКСИДИ  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 1.0$ )  
КАТО КАТОДНИ МАТЕРИАЛИ ЗА АЛКАЛНИ ЙОННИ БАТЕРИИ.

**ЗАДАЧИ** ЗА ПОСТИГАНЕ НА ЦЕЛТА:

1. Да се намери подходящ метод на синтез на целевите оксиди.
2. Структурно и морфологично охарактеризиране на получените слоести натриево-преходно-метални оксиди.
3. Изследване интеркалационните свойства на тези съединения в моделни литиеви клетки  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 | \text{LiPF}_6 (\text{EC} : \text{DMC}) | \text{Li}$ .
4. Изследване интеркалационни свойства на слоестите натриево-никелово-манганови оксиди в моделни натриеви клетки  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 | \text{NaPF}_6 (\text{EC} : \text{DMC}) | \text{Na}$ .

# 1. Метод на синтез



Приготвяне на воден разтвор на  $\text{Na}_x\text{-Ni}_{0.5}\text{-Mn}_{0.5}$ -ацетати, където  $x$  е вариран между 0.5 и 1.0 mol.



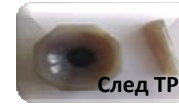
Бързо замразяване на ацетатния разтвор в течен азот.



Лиофилизиран добив  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{CH}_3\text{COO})_{2+x} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ , където  $x=0.5, 0.65, 0.75; 1.0$  и  $0.5 < y < 1$



Преди ТР



След ТР

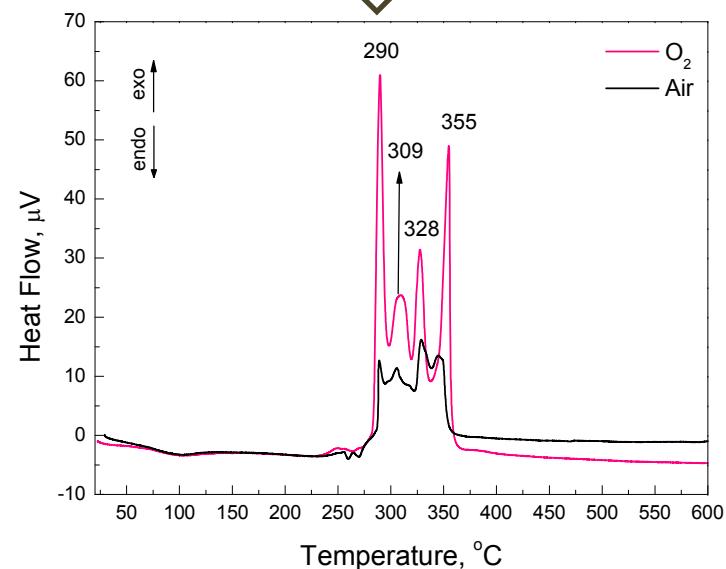
Термично разлагане на лиофилизирания прах при 400 °C в различни атмосфери.



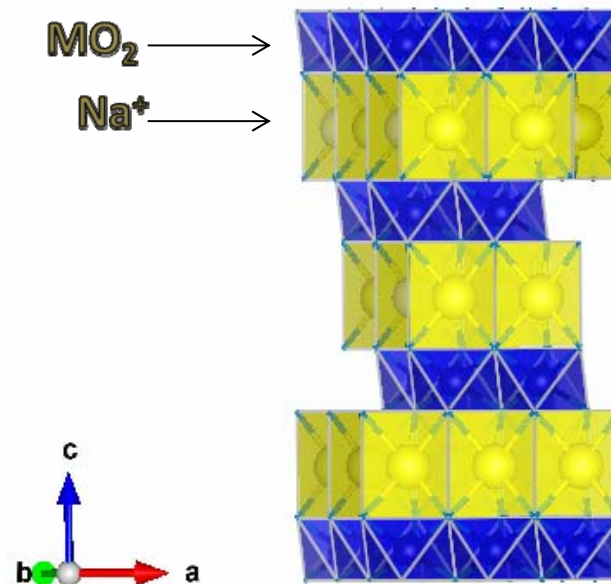
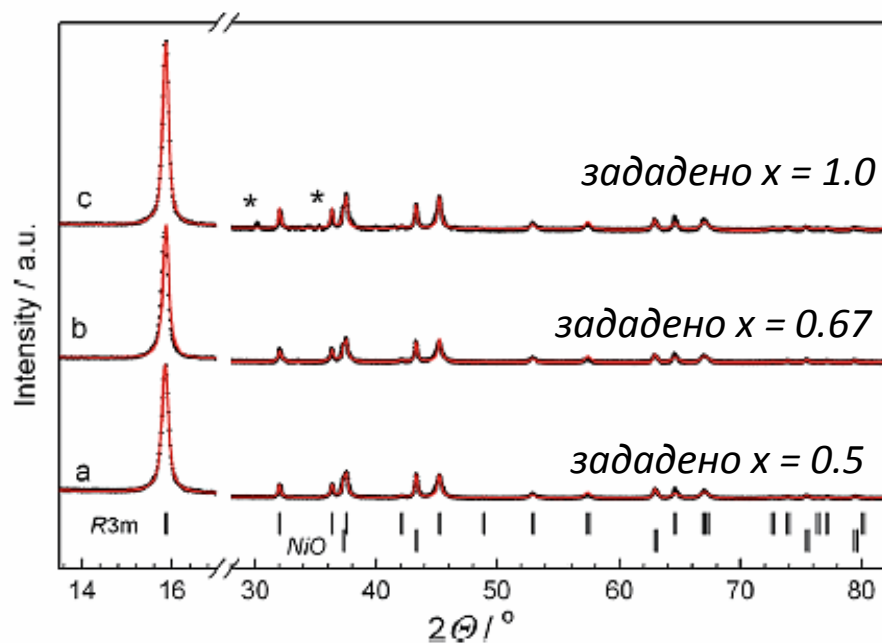
Термично третиране на таблетирани  $\text{Na-Ni-Mn}$ -оксиди при 700 °C в различни атмосфери.

➤ **Термични свойства: влияние на средата, в която протича реакцията**

**Кислородна атмосфера беше избрана за реакционна среда, с цел да се окислят преходнометалните йони.**



## 2.1. Структурно охарактеризиране



Нов структурен тип  
**P3-Na<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>**

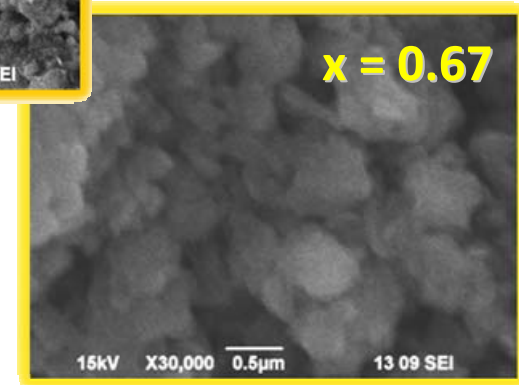
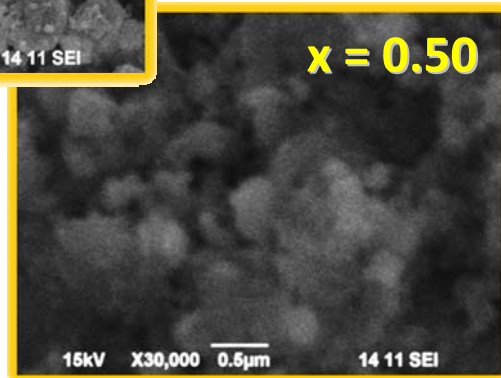
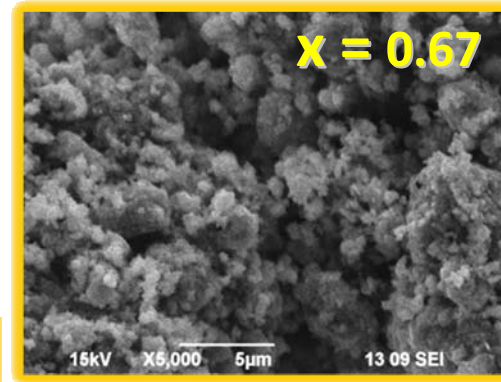
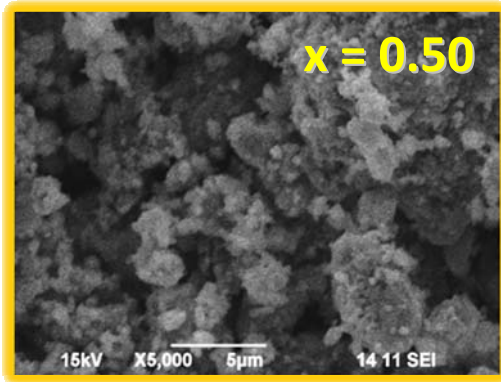
Параметри на елементарната клетка на  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ .

$\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 2	$a \pm 0.0003, \text{ \AA}$	$c \pm 0.0040, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
	700°C	700°C	700°C
$x = 0.50$	2.8863	16.7857	121.10
$x = 0.65$	2.8864	16.7664	120.97
$x = 0.75$	2.8868	16.7746	121.07
$x = 1.00$	2.8871	16.7729	121.08

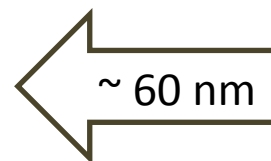
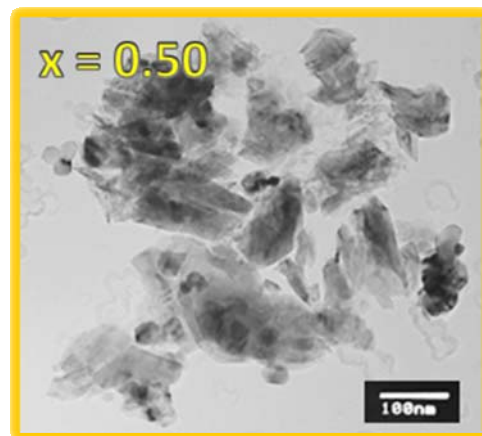
- Ограничена разтворимост на Na в оксидите с P3-тип структура:  $0.5 \leq x \leq 0.72$ .

## 2.2. Морфология

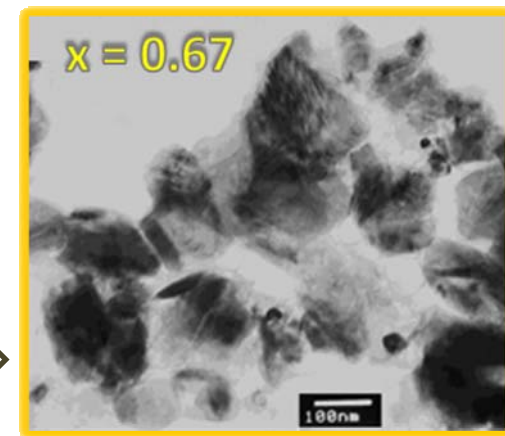
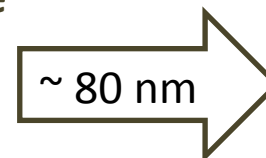
### 2.2.1. Сканираща електронна микроскопия



### 2.2.2. Трансмисионна електронна микроскопия



Среден размер на  
частиците



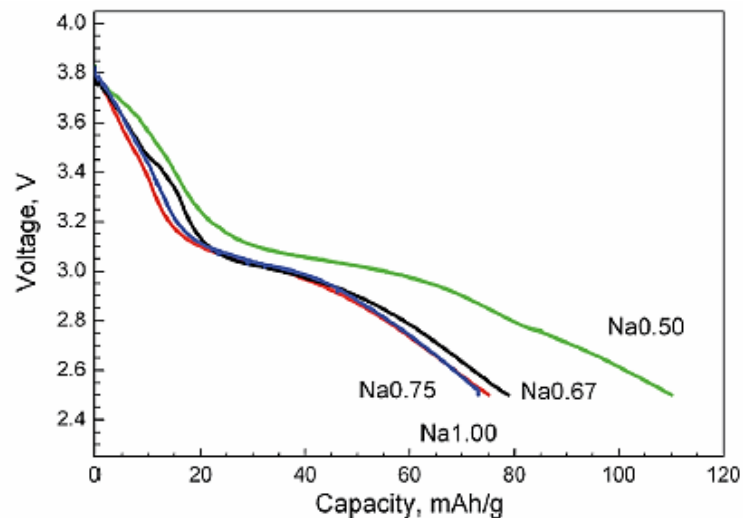


### 3. Обратима интеркалация на литий

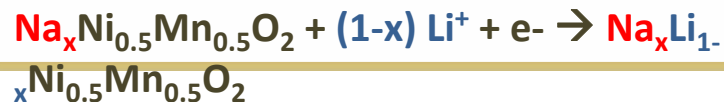
Моделна **литиева** клетка:



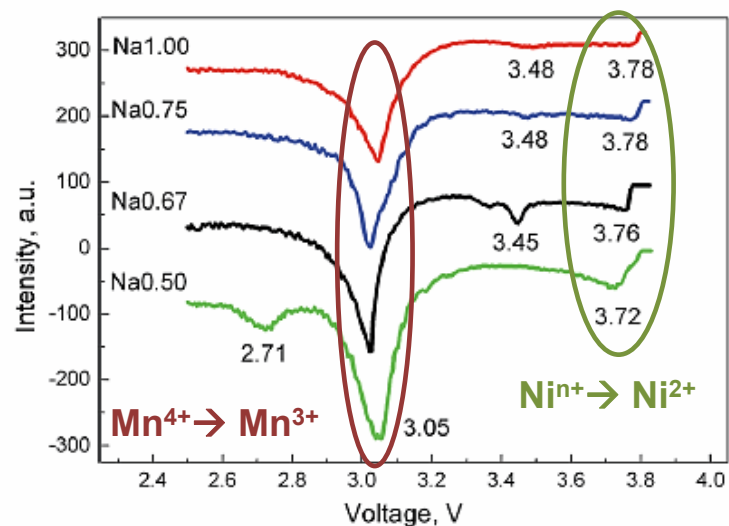
Първи разряд при скорост C/100 – интеркалация на литий в  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ .



Електродна реакция:



Първа производна на разрядните криви.

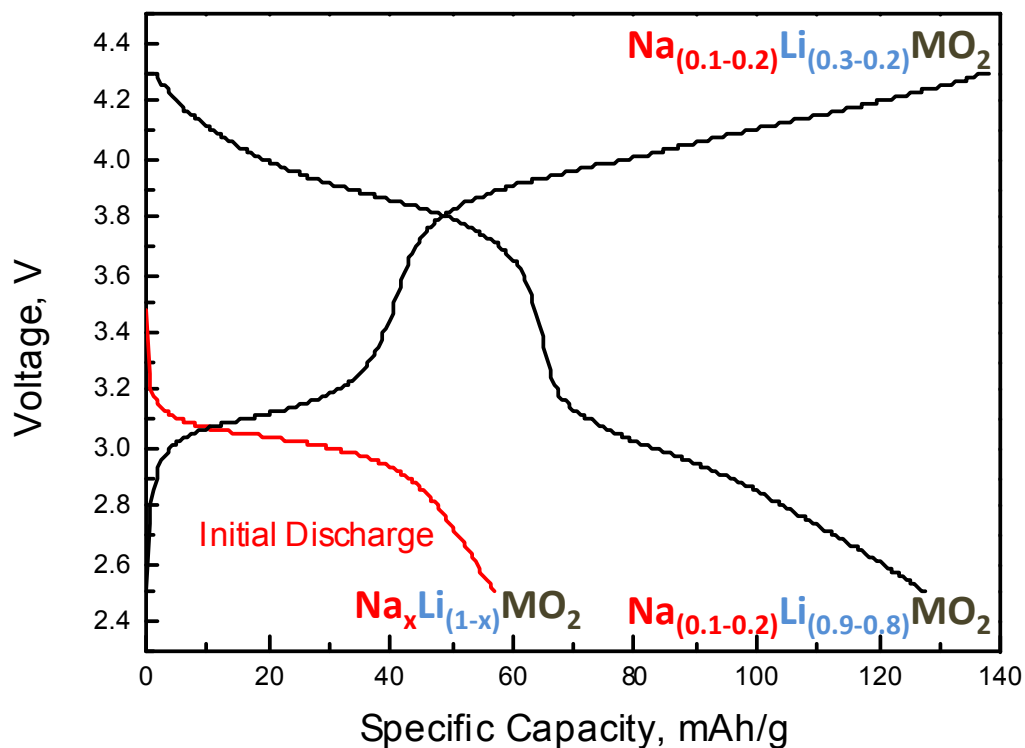
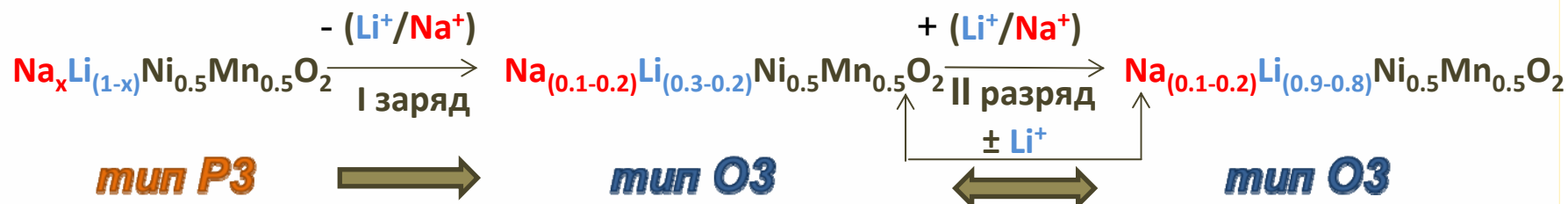


Зададено съдържание на x в $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , mol	Интеркалирано количество $\text{Li}^+$ , mol	Изчислено количество $\text{Na}^+$ $\pm 0.02$ , mol	Окислително състояние на преходно-металните йони
0.5	0.43	0.57	3.43
0.67	0.31	0.69	3.31
0.75	0.28	0.72	3.28
1.0	0.29	0.71	3.29

### 3. Обратима интеркалация на литий

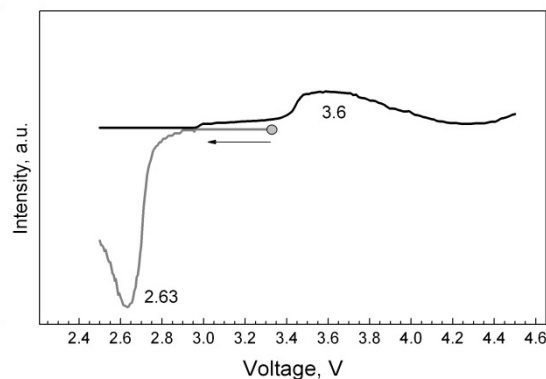
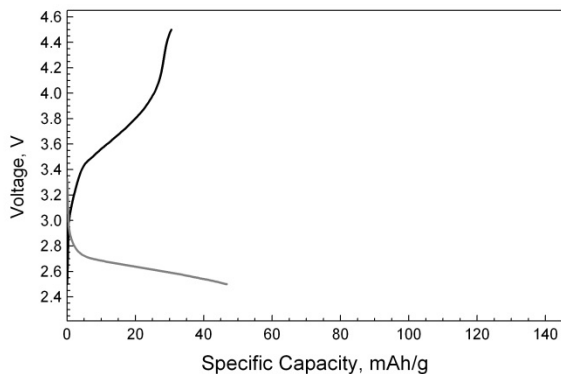
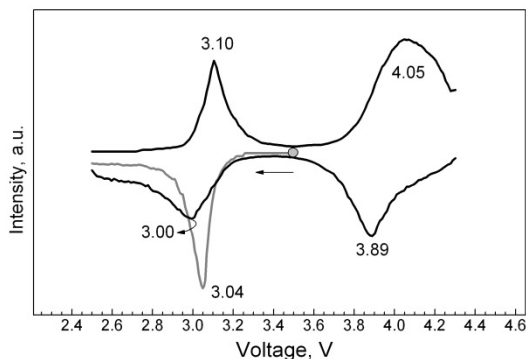
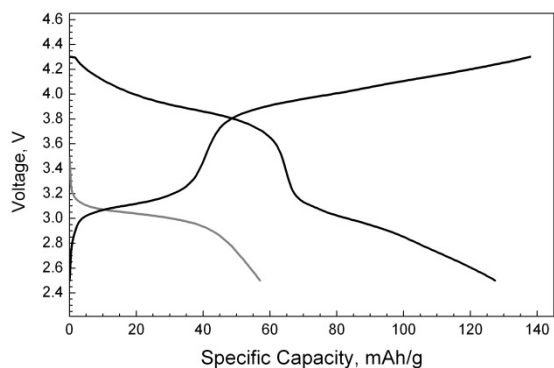
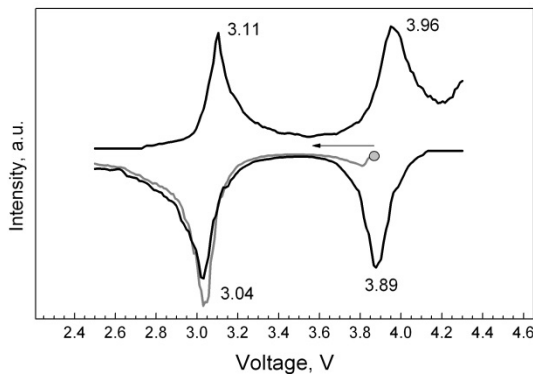
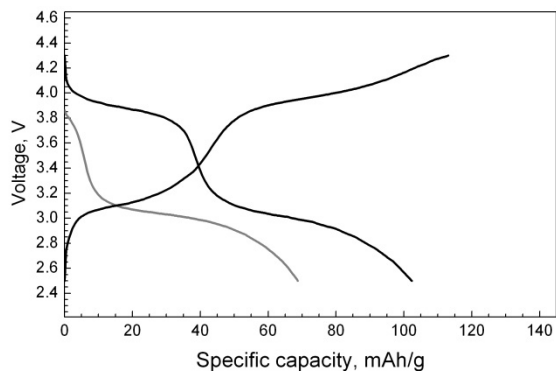
#### Нов тип хибридна Li-Na-електрохимична клетка

Обратима интеркалация на **Li** в  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$



### 3. Сравняване на оксиди със структура тип P3 и P2

Заряд-разрядни криви и техните първи производни на първи цикъл на P3- $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  и на P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ .



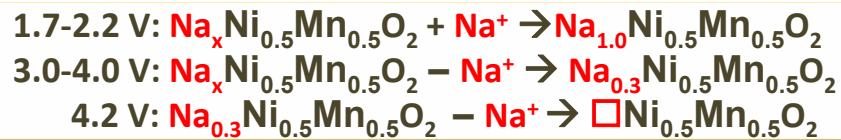
Не се осъществява  
интеркалация на Li в  
**P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$**



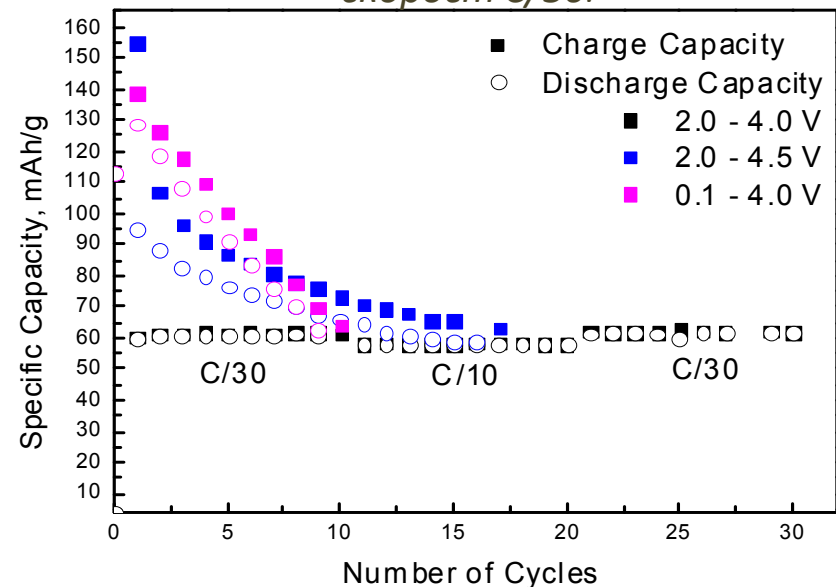
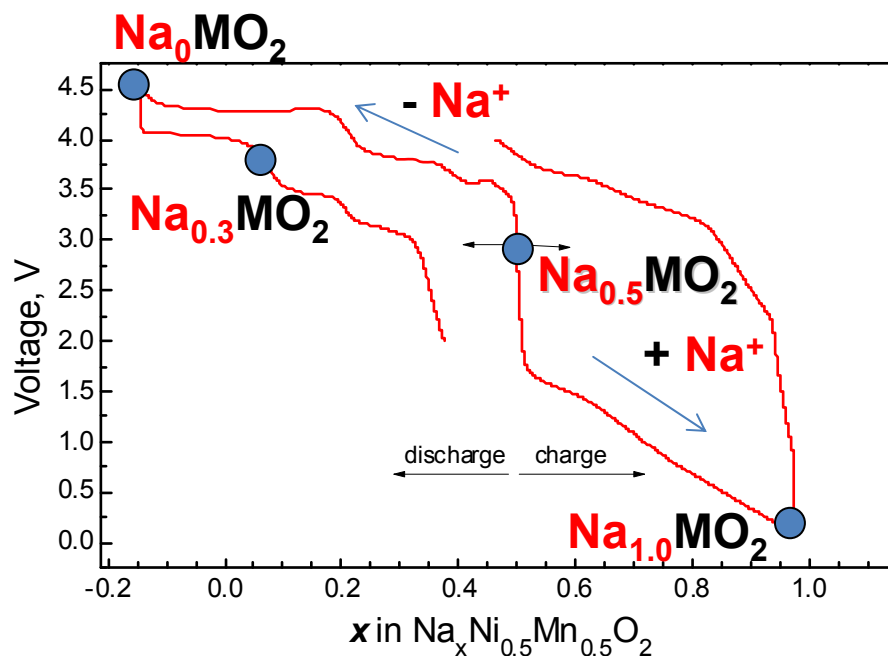
## 4. Обратима интеркалация на натрий

### Na-йонна електрохимична клетка: $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 \mid \text{NaPF}_6 \text{ (EC:DEC)} \mid \text{Na}$

Електрохимичната интеркалация на натрий в  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  беше проучена в Университета на гр. Кордоба, Испания, в изследователската група на проф. Тирадо, в рамките на проект „Наука и бизнес“ на МОН.



Стабилност на капацитета при продължително циклиране на  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  в моделна натриева клетка в различни потенциални граници при скорост C/30.



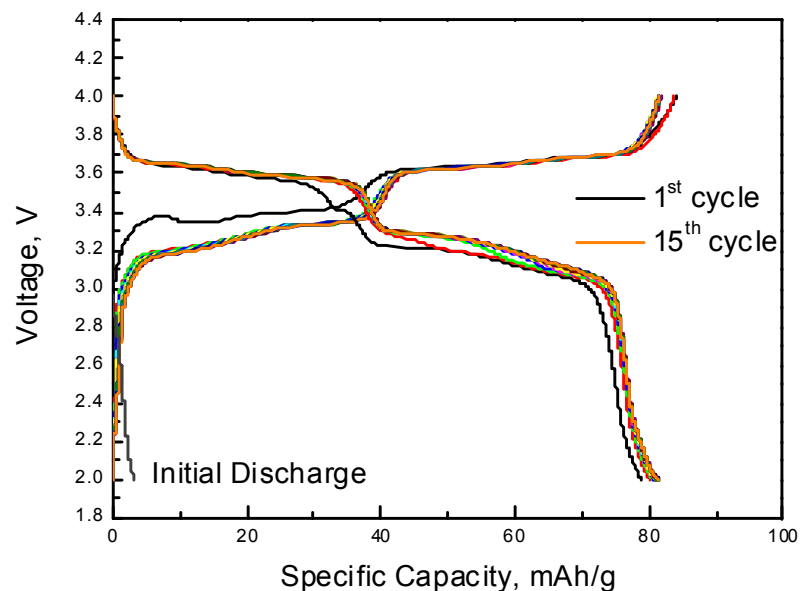
## 4. Сравняване на оксиди със структура тип **P3** и **P2**

Моделна **натриева** клетка:



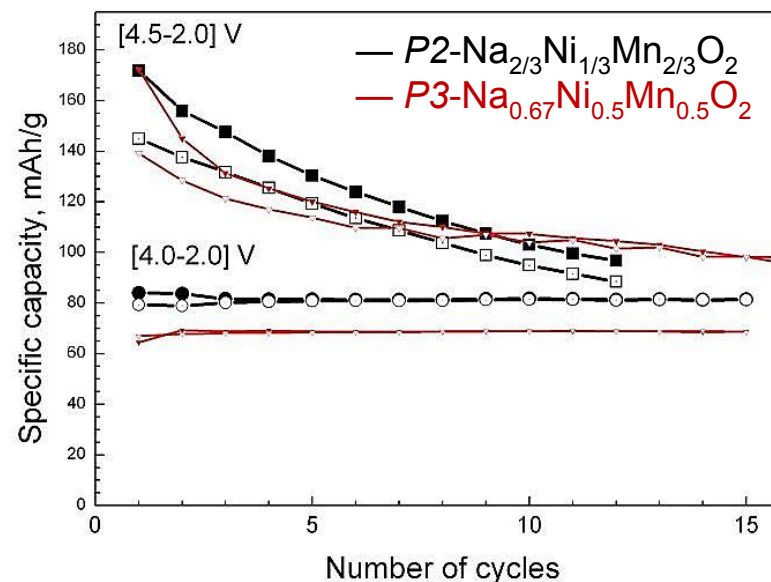
Заряд-разрядни криви

$\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  в моелна натриева клетка в потенциални граници 2.0 – 4.0 V и скорост C/30.



Стабилност на капацитета при

продължително циклиране на  $\text{P3-Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  и  $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  в различни потенциални граници.



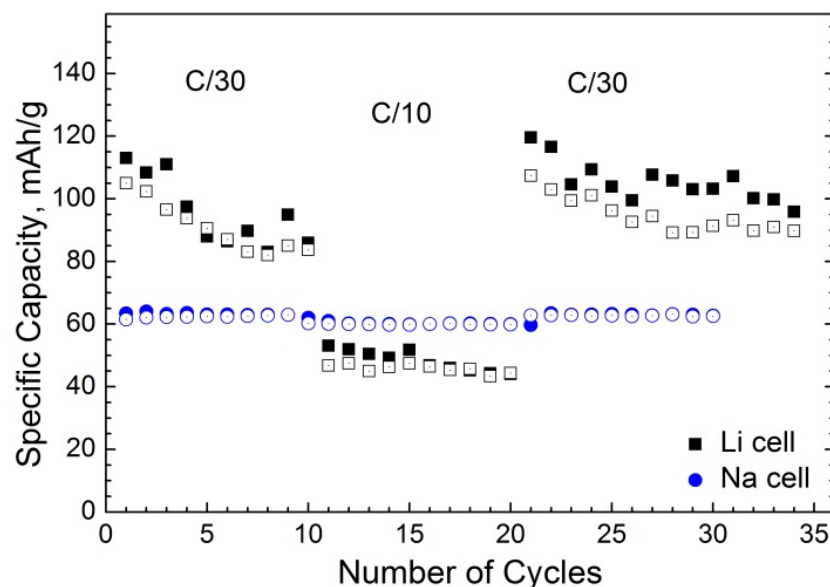
➤ Оксидът със структура тип **P2** работи по-добре в потенциалните граници **2.0 – 4.0 V**, докато този с **P3**-тип структура – между **2.0 – 4.5 V**.

## 5. Стабилност на капацитета в хибридна **Li-Na**- и **Na**- електрохимични клетки

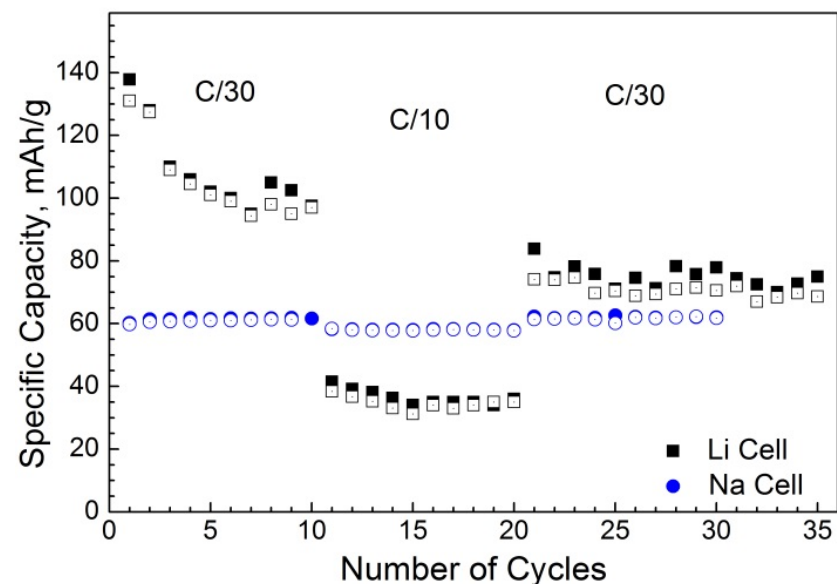
■ Хибридна **Li-Na**-електрохимична клетка

● **Na**-електрохимична клетка

Стабилност на капацитета при продължително циклиране на  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  в моделна клетка.



Стабилност на капацитета при продължително циклиране на  $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  в моделна клетка.



$\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  работят по-добре при **по-бавни скорости** в **литиеви клетки**, докато в **натриеви клетки** по-добри свойства се постигат при **по-бързи скорости** на работа.

## Изводи:

1. Разработен е лесен и възпроизводим метод на основата на реакции на меката химия за синтез на слоести натриево-никелово-манганови оксиди. По този метод са получени състави  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 0.71$ ), които са от нов структурен тип *P3*.

2. Предложен е нов икономически изгоден катоден материал за литиево-йонни батерии на основата на слоести натриево-никелово-манганови оксиди. Механизмът на действие се състои в *in-situ* образуване на смесена литиево-натриева никелово-манганова фаза, която е способна да интеркалира и деинтеркалира литий обратимо в големи количества.

3. При използването им като катодни материали в натриеви електрохимични клетки, слоестите натриево-никелово-манганови оксиди показват изключително добри електрохимични свойства при бързи скорости на заряд и разряд.

4. Натриево-никелово-манганови оксиди със структура от *P2*-тип могат да се използват като катодни материали само в натриево-йонни батерии, докато синтезираните от нас нови слоести оксиди със структура от *P3*-тип са перспективни катодни материали, както за натриеви, така и за хибридни литиево-натриево йонни батерии.

## **БЛАГОДАРНОСТИ:**

**Проект BG051PO001-3.3.06-0050:  
„Създаване на висококвалифицирани  
специалисти по съвременни материали  
за опазване на околната среда: от дизайн до  
иновации”**

**Проект BG051PO001/3.3-05-001: „Наука и  
бизнес”: Подкрепа на млади учени за  
едномесечни обучения във  
високотехнологични научни комплекси и  
инфраструктури**





Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001--3.3.06-0050

*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали  
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на  
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,  
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Европейски социален фонд

# Благодаря за вниманието!

„Настоящият документ е изготвен с финансовата помощ на Европейския социален фонд. ИОНХ - БАН носи цялата отговорност за съдържанието на настоящия документ, и при никакви обстоятелства не може да се приеме като официална позиция на Европейския съюз или Министерство на образованието, младежта и науката Оперативна програма “Развитие на човешките ресурси”