

Badania teoretyczne struktury elektronowej i zjawisk elektrochemicznych w wybranych materiałach katodowych baterii jonowych

Michał Rybski
Seminarium WFiS
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
AGH University of Krakow

08.03.2024

PLAN

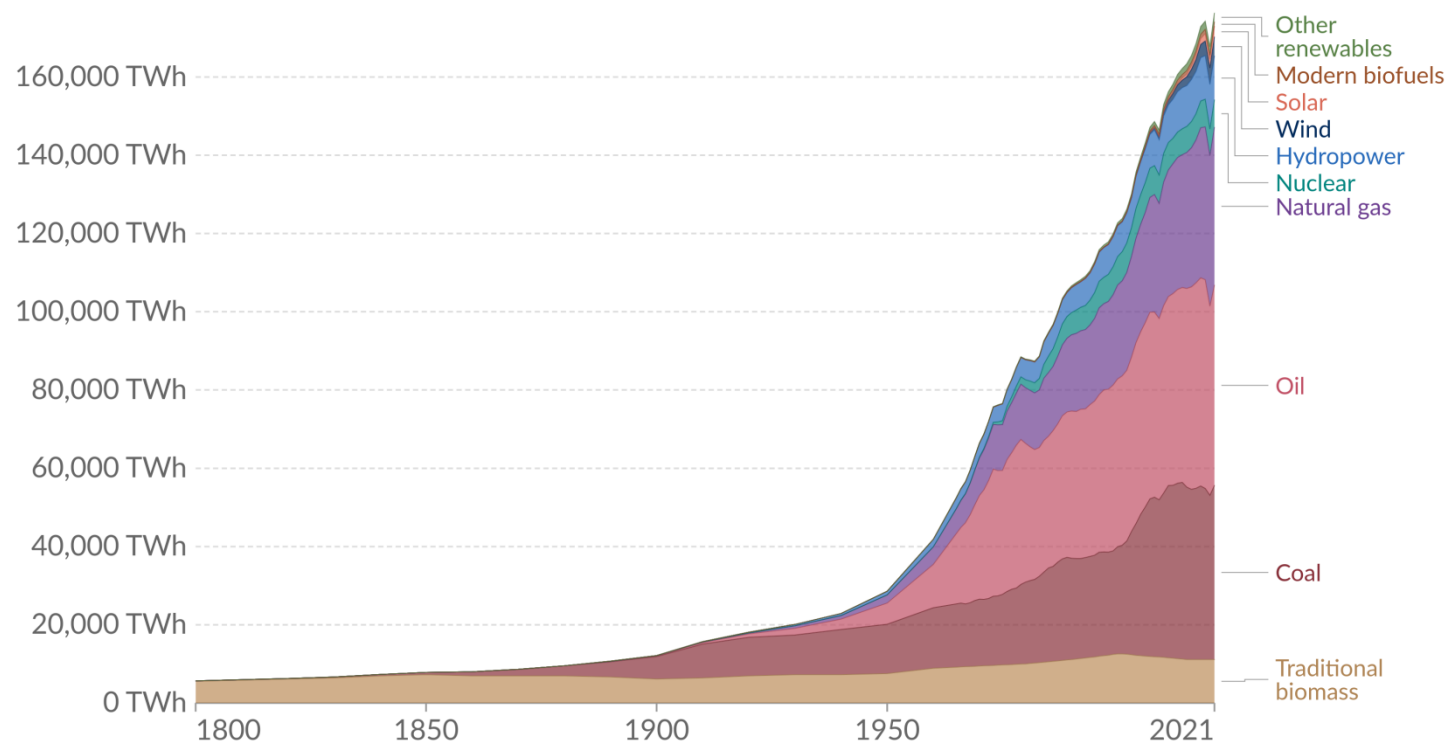
1. Baterie Li-ion i Na-ion
2. Metoda funkcji Greena: KKR, KKR-CPA.
3. Omówienie otrzymanych wyników:
 1. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,
 2. $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$, $\text{NaFe}_{1-y}\text{Mn}_{0y}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$
4. Podsumowanie

Magazynowanie energii elektrycznej

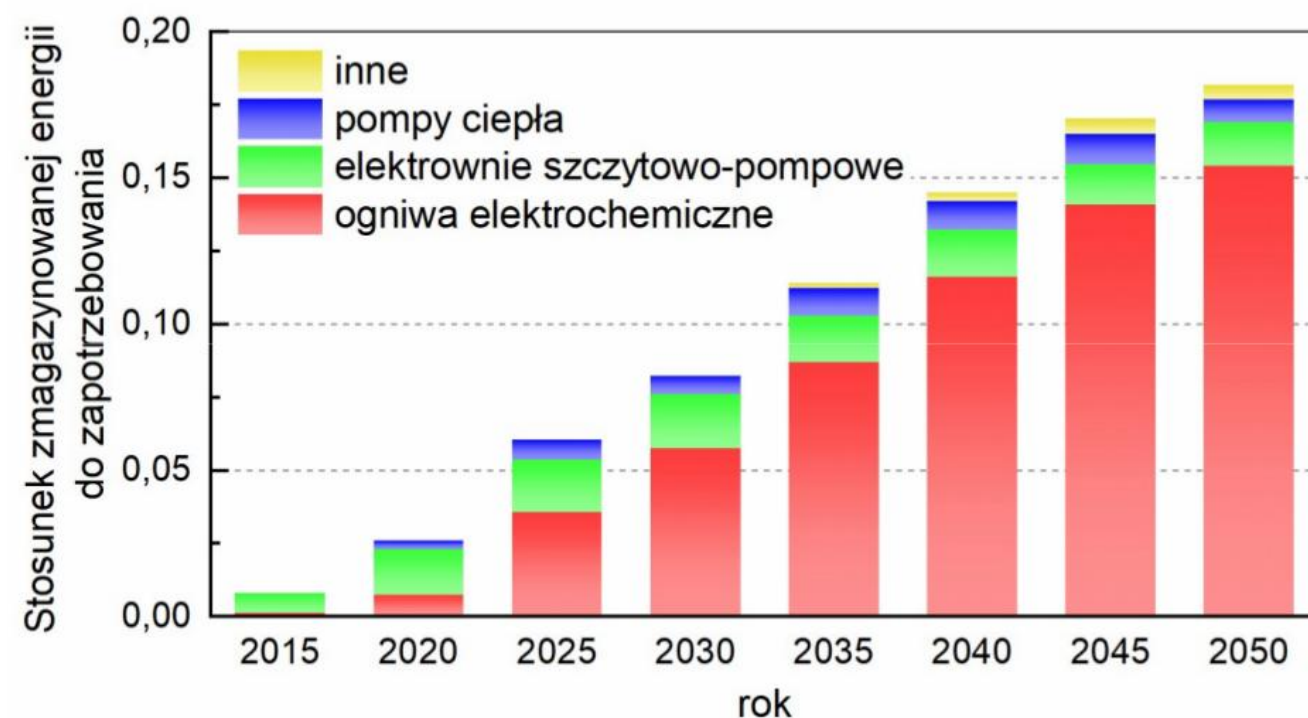
Global primary energy consumption by source

Primary energy is calculated based on the 'substitution method' which takes account of the inefficiencies in fossil fuel production by converting non-fossil energy into the energy inputs required if they had the same conversion losses as fossil fuels.

Our World in Data

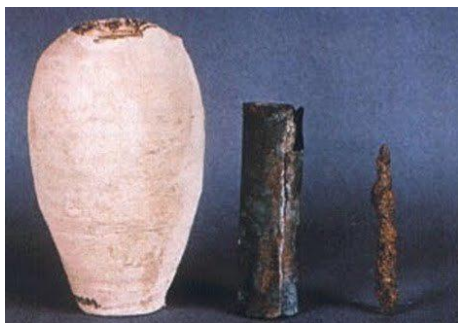


Source: Our World in Data based on Vaclav Smil (2017) and BP Statistical Review of World Energy
OurWorldInData.org/energy • CC BY

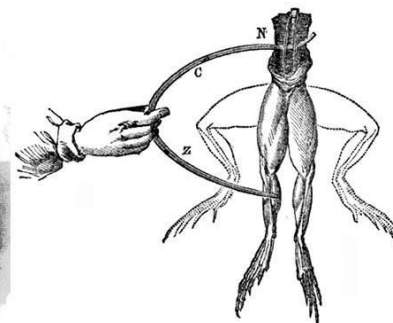


<https://ourworldindata.org/grapher/globalenergy-substitution?facet=none&uniformYAxis=0>

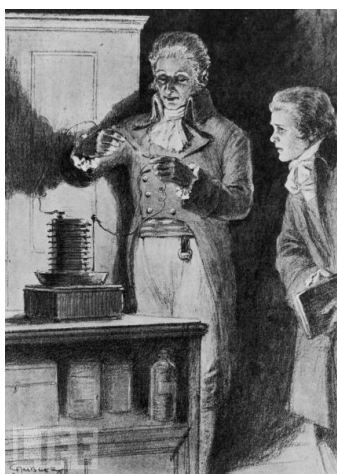
Historia akumulatorów elektrochemicznych



„Bateria z Bagdadu” – III w. p.n.e



Luigi Galvani – XVIII w.



Alessandro Volta – XVIII w.

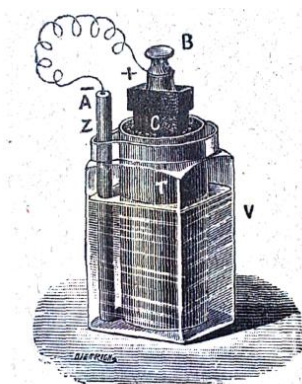


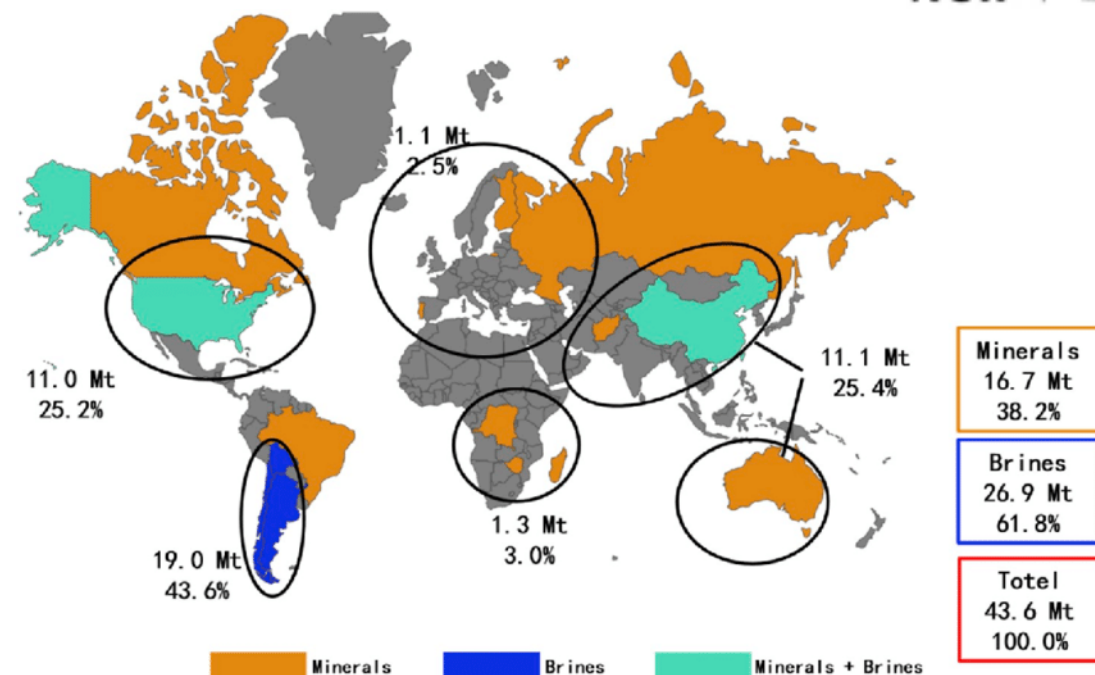
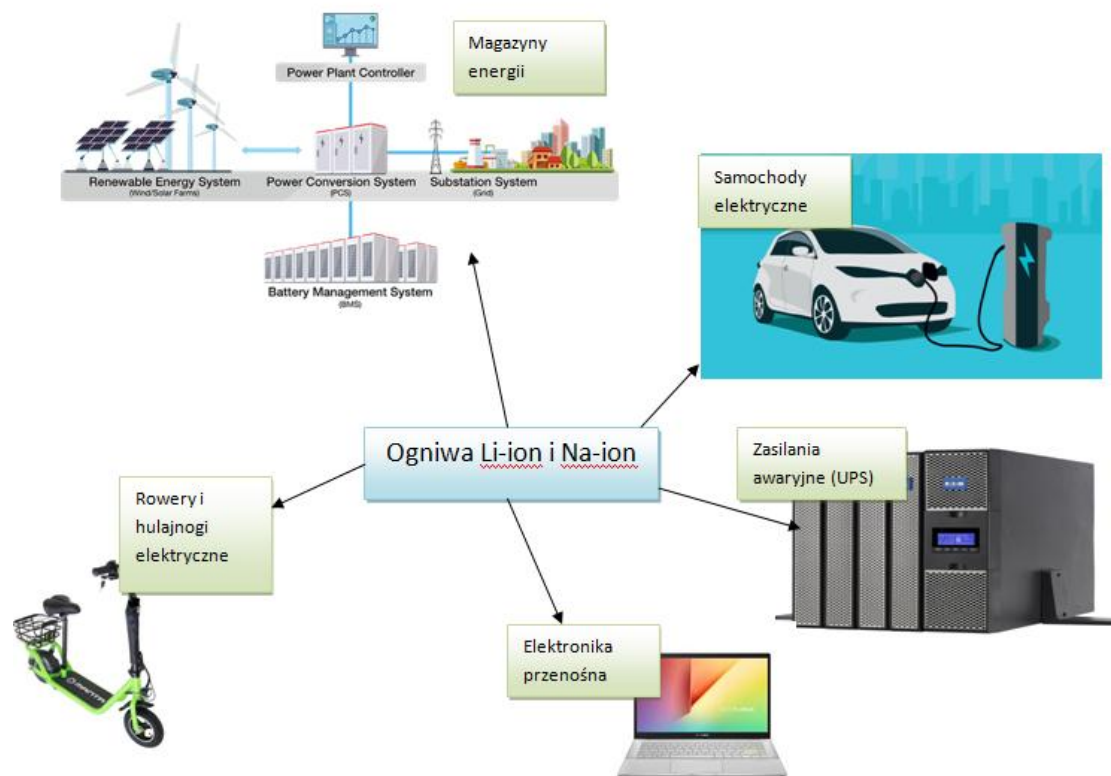
FIG. 153. — Pile Leclanché. — V, vase de verre renfermant une solution saturée de sel ammoniac; Z, cylindre de zinc amalgamé; T, vase poreux renfermant du bioxyde de manganèse (MnO_2); C, charbon de cornue.

Georges Leclanché 1886

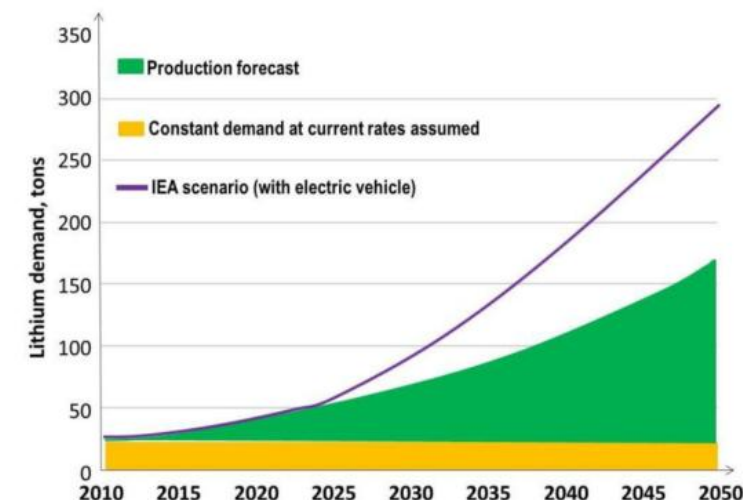


Bateria Sony Li-ion, 1991r.

Rozwój baterii Li-ion oraz Na-ion



$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$



Ding Weng, et al., Progress in Natural Science: Materials International

Zasada działania

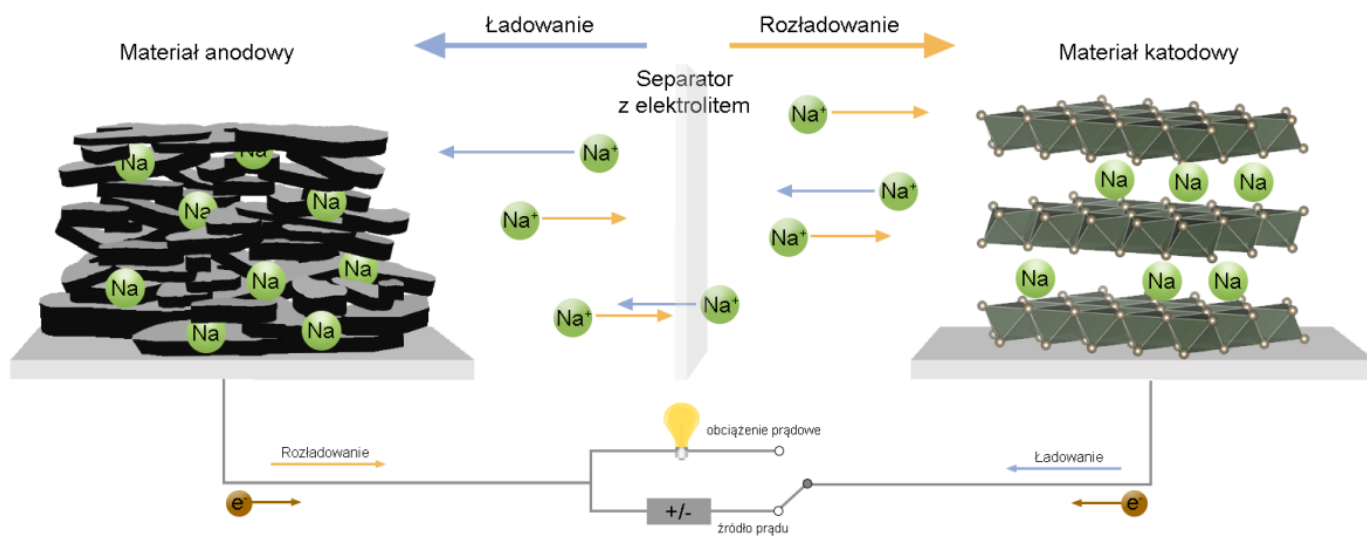
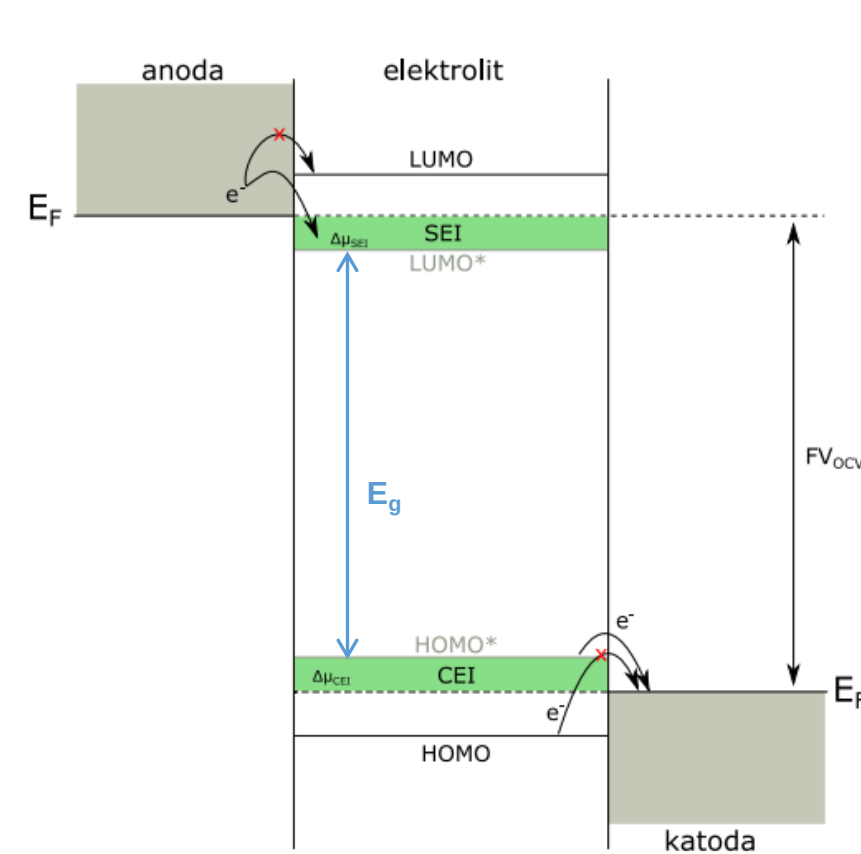


Diagram energetyczny - "okno elektrochemiczne"

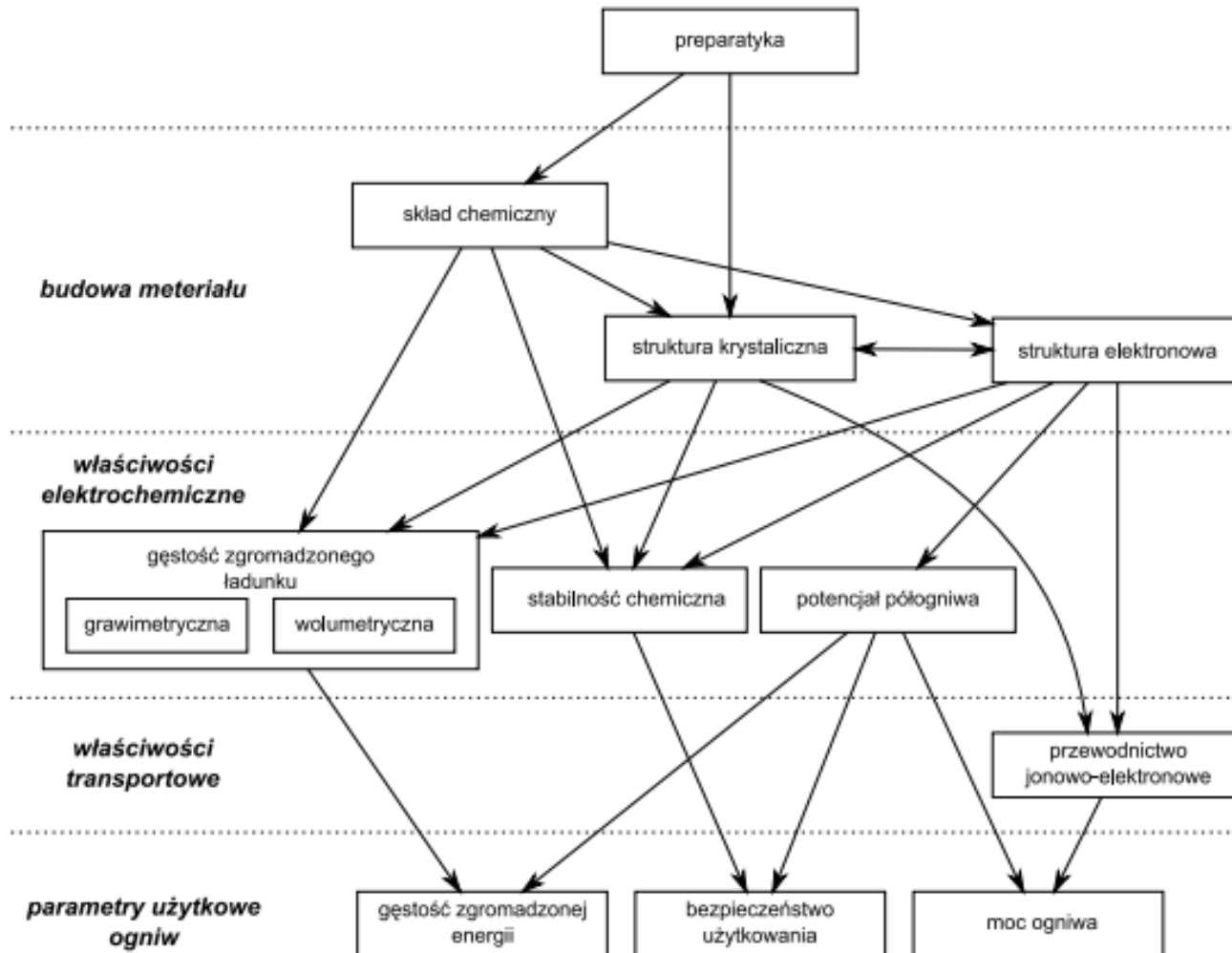


Stabilna pracę można uzyskać **jedynie** w przypadku odpowiedniego wzajemnego położenia poziomów energetycznych anody, katody oraz elektrolitu.

Wysokie napięcie pracy ogniwa zostaje osiągnięte, jeżeli poziomy LUMO i HOMO elektrolitu są rozdzielone dużą przerwą energetyczną E_g

Poziomy energetyczne związane z reakcjami elektrodowymi powinny znajdować się odpowiednio blisko, ale poniżej LUMO w przypadku anody, oraz powyżej poziomu HOMO w przypadku katody.

Projektowanie nowoczesnych materiałów bateryjnych



Wymagania:

- wysokie przewodnictwo jonowo-elektronowe
- możliwe najwyższe napięcie katody
- wysoka gęstość ładunkowa, stabilność chemiczna
- łatwość i niski koszt wytworzenia
- brak szkodliwego wpływu na środowisko

Elektronowy model interkalacji

$$\mu_{Li}(katoda) - \mu_{Li}(anoda) = -nF E_{SEM}$$

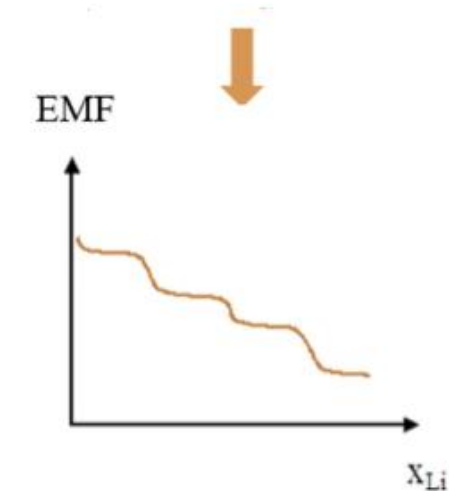
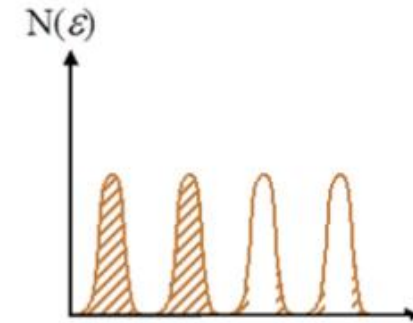
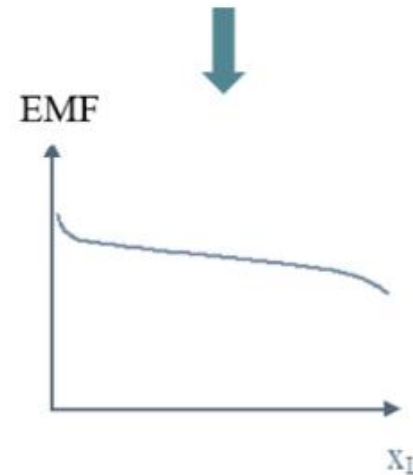
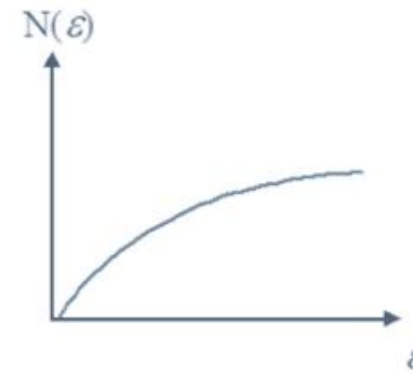
$$\mu_{Li}(katoda) = -eE_{SEM}$$

$$\Delta\mu_{Li}(katoda) = \mu_{Li^+} - \mu_{e^-}$$

$$\Delta\mu_{Li^+} = k_B T \ln \frac{[Li^+]_f}{[Li^+]_i}$$

$$k_B T \sim 0.025 \text{ eV} \quad \Delta\mu_{Li^+} \ll \Delta\mu_{e^-}$$

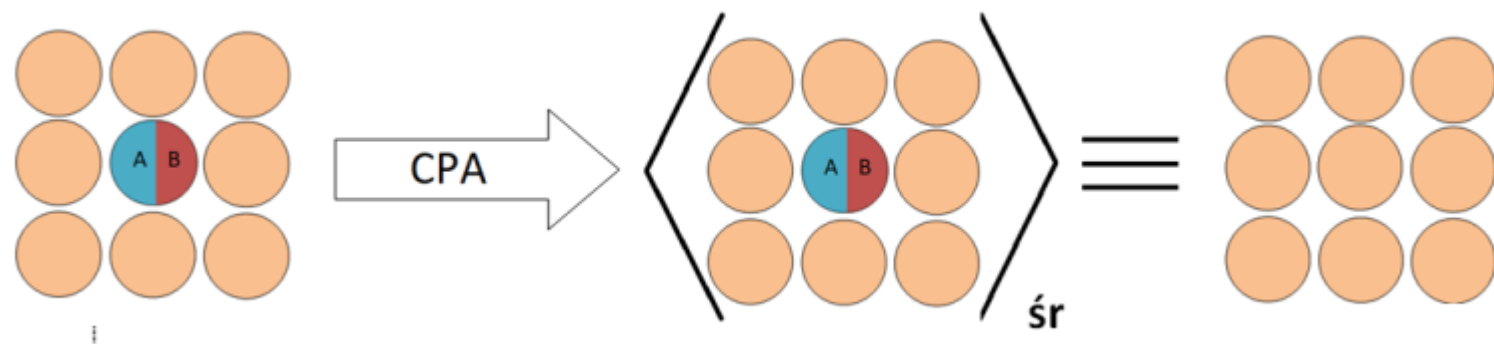
$$\Delta SEM \approx \Delta\mu_{e^-} \approx \Delta E_F$$



Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 8 (2017)

zmiany SEM ogniwa są skorelowane ze zmianami elektronowego potencjału chemicznego, co w rezultacie łączy się z funkcją gęstości stanów elektronowych

Metoda KKR-CPA



Główną ideą modelu CPA jest znalezienie sposobu, aby przywrócić dyskretną symetrię translacyjną układu niezaburzonego

warunek CPA:

$$x (v_i^A - v_i^{CPA}) \left[\hat{1} - \hat{G}^{CPA} (v_i^A - v_i^{CPA}) \right]^{-1} + y (v_i^B - v_i^{CPA}) \left[\hat{1} - \hat{G}^{CPA} (v_i^B - v_i^{CPA}) \right]^{-1} = 0,$$

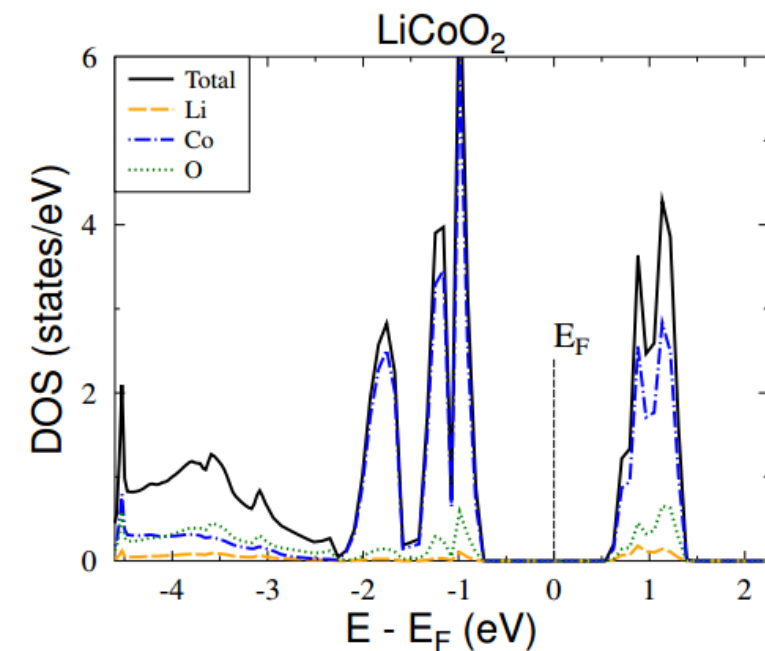
- Nieporządek chemiczny: $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ - Li-vac, Co-Mn-Ni, O-vac
- Nieporządek magnetyczny: stan paramagnetyczny obliczenia KKR-CPA-DLM. W szczególności dla układu $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ obliczenia wymagają rozróżnienia 4 atomów: $\text{Fe}\uparrow, \text{Fe}\downarrow, \text{Co}\uparrow, \text{Co}\downarrow$

Stopa, Kaprzyk, Tobola, J.Phys.CM (2004)

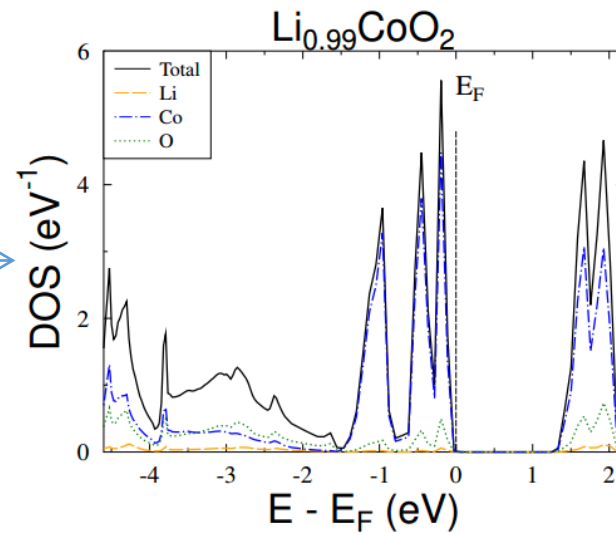
Bansil, Kaprzyk, Mijnders, Tobola, Phys. Rev. B (1999)

Kaprzyk et al. Phys. Rev. B (1990)

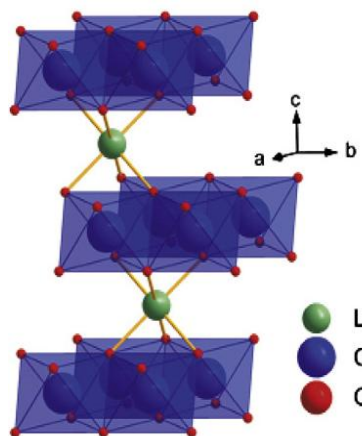
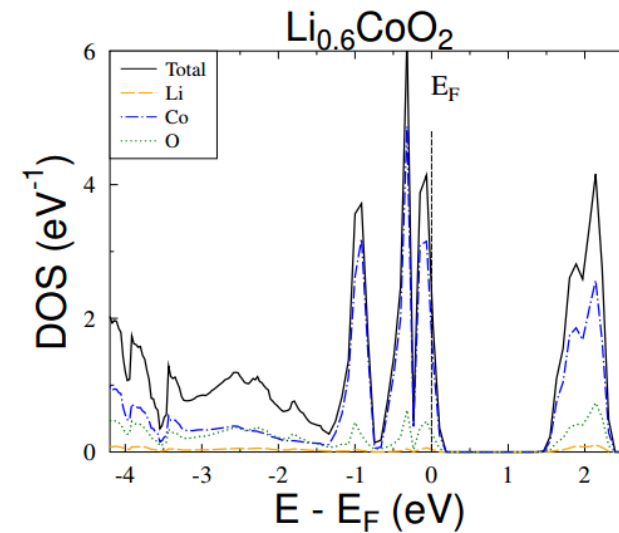
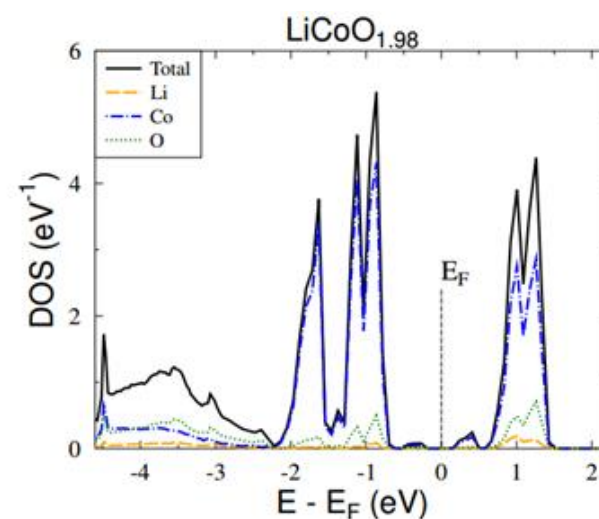
Struktura elektronowa LiCoO_2



wakansje litowe

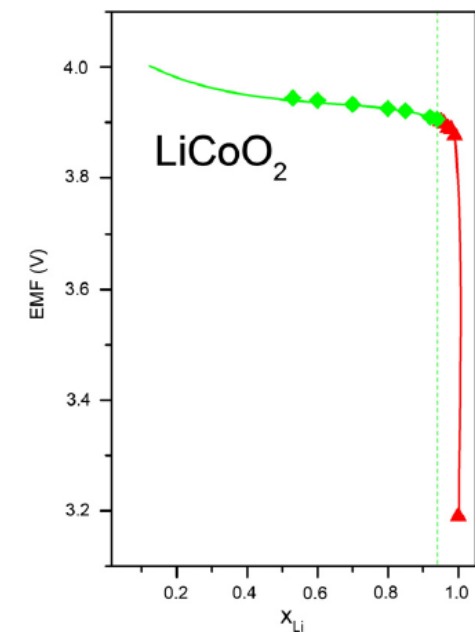


wakansje tlenowe

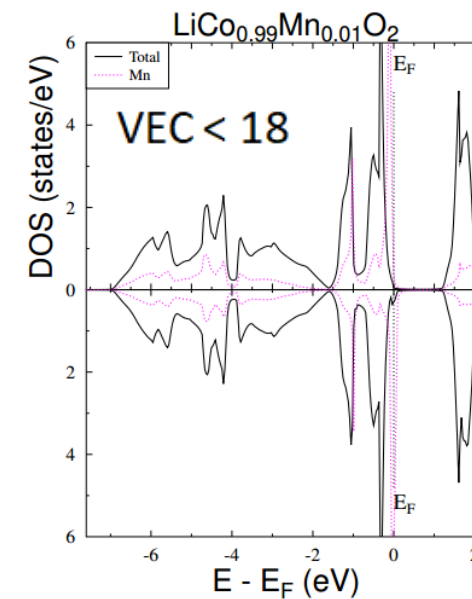
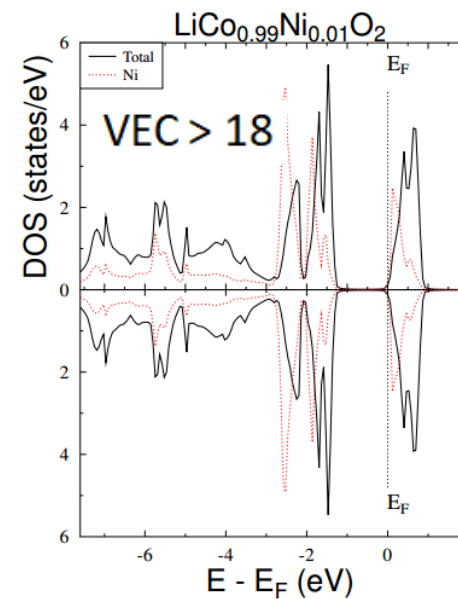
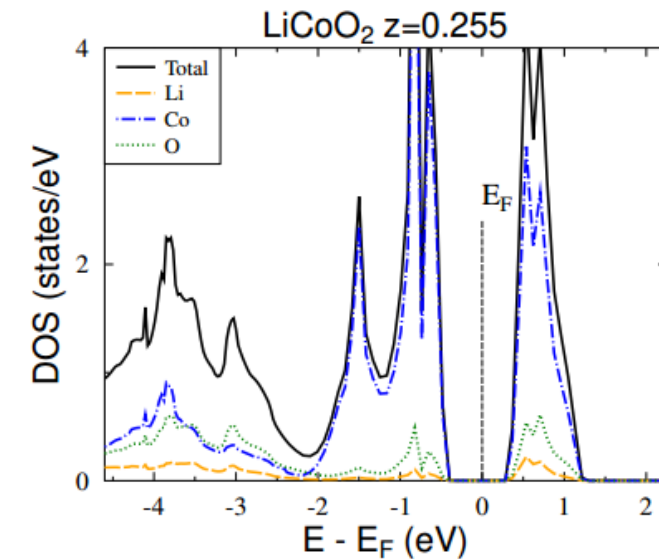
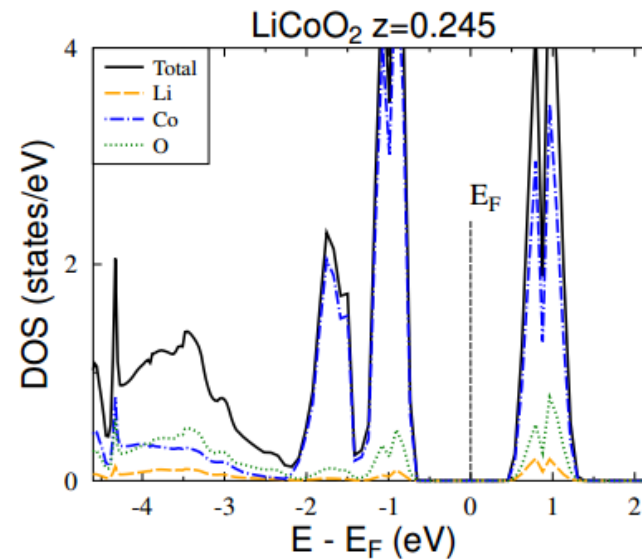
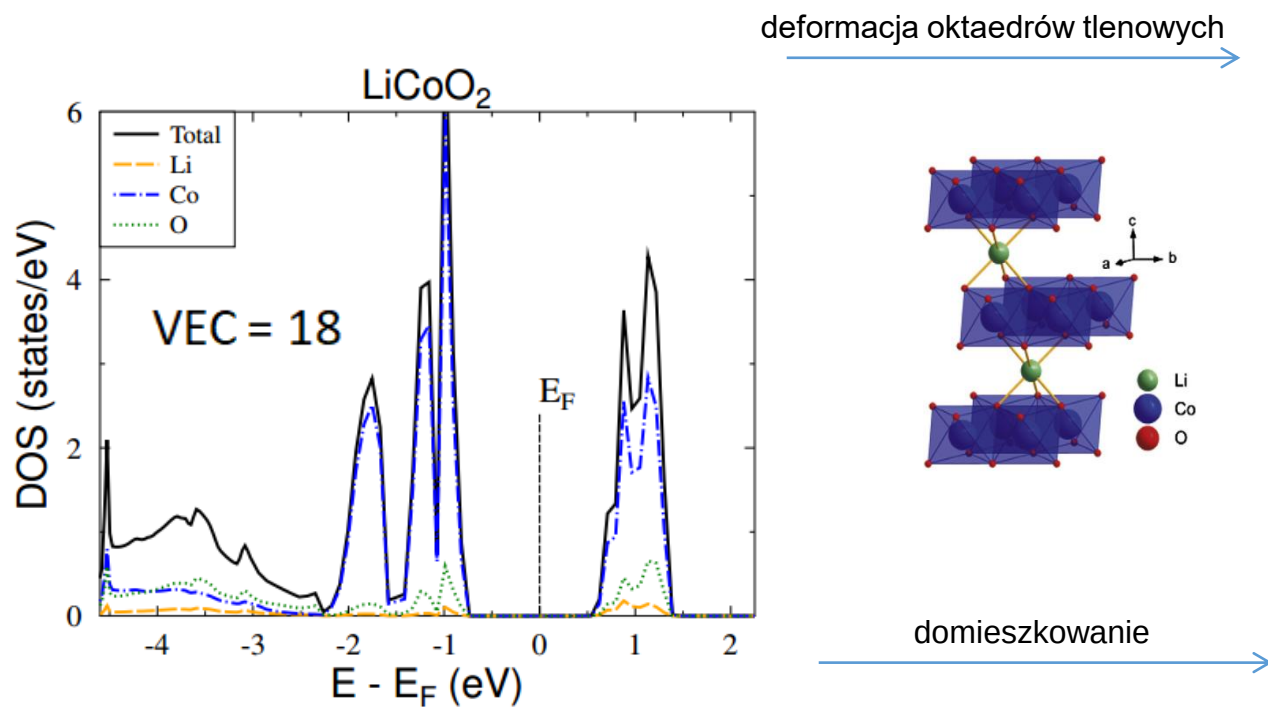


● Li
 ● Co
 ● O

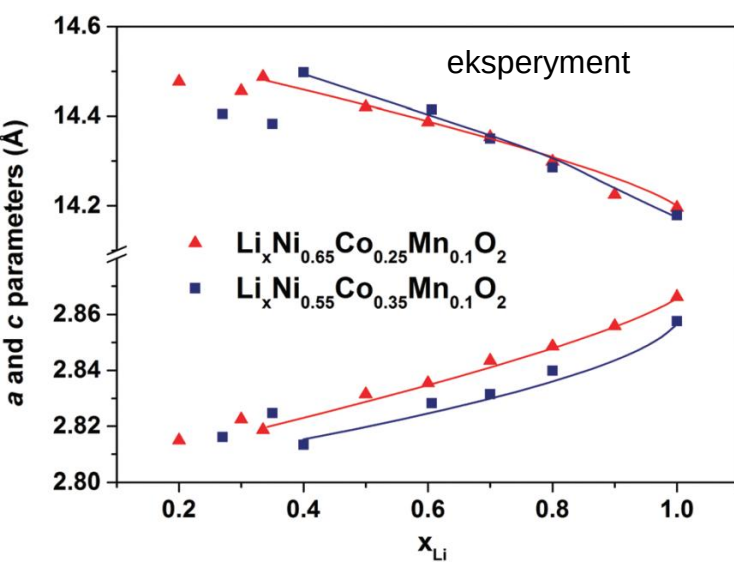
Nagroda Nobla z chemii 2019 roku za rozwój ogniw litowo-jonowych : J. Goodenough, M. Whittingham, A. Yoshino



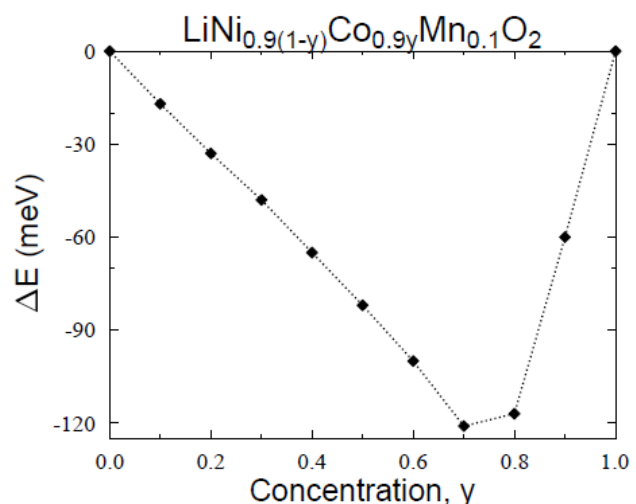
Struktura elektronowa LiCoO_2



Układy: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

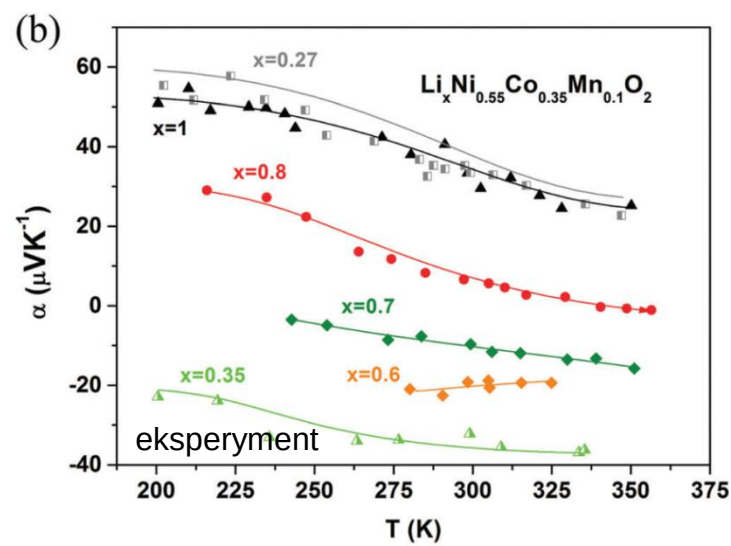


Regularne zmiany w strukturze krystalicznej

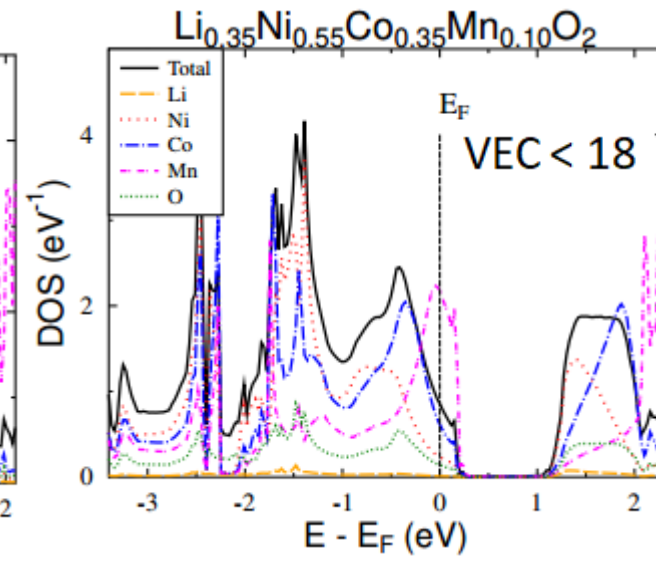
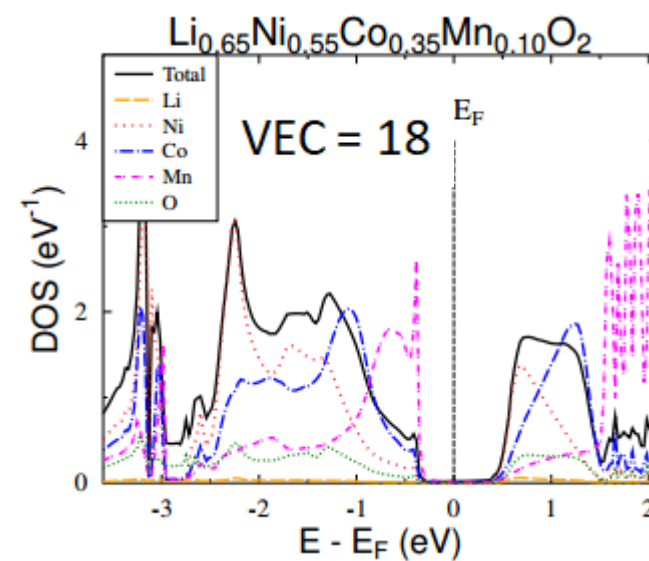
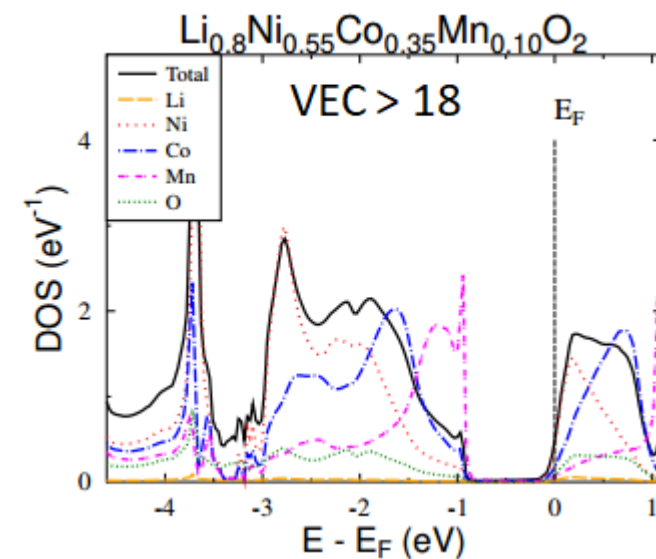
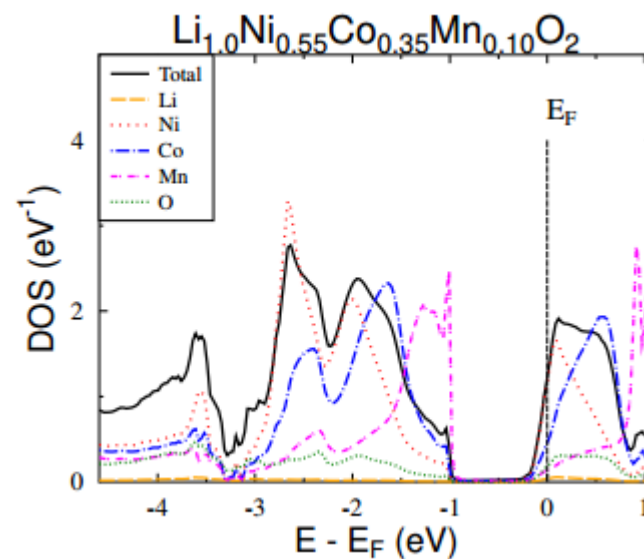
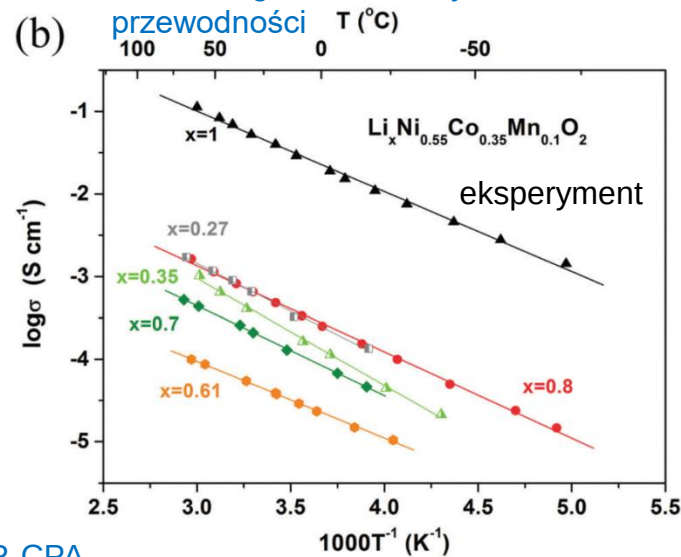


energetycznie korzystniejsza energia formowania KKR-CPA

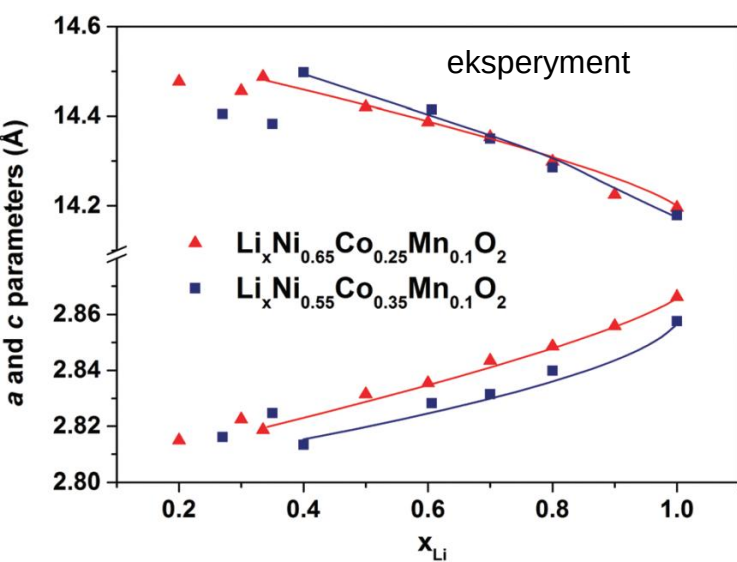
$$\Delta E = E_{\text{tot}}(\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2) - (1-y)E_{\text{tot}}(\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2) - yE_{\text{tot}}(\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2)$$



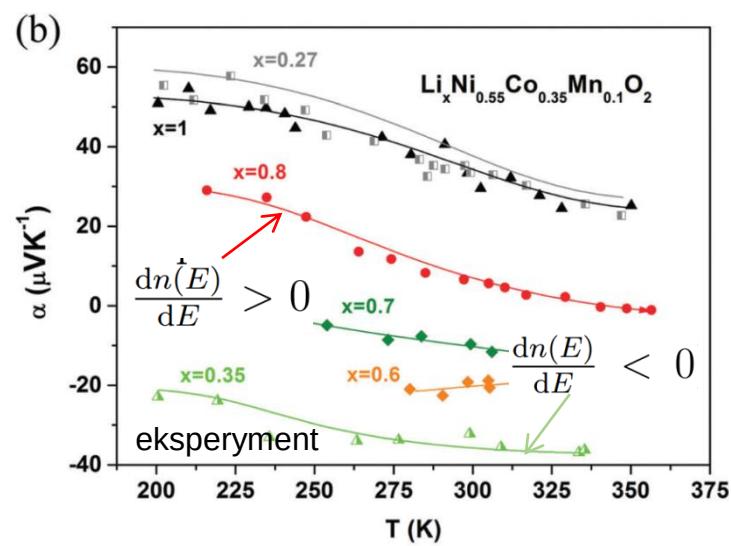
ALE nieregularne zmiany w termosile i przewodności



Układy: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$



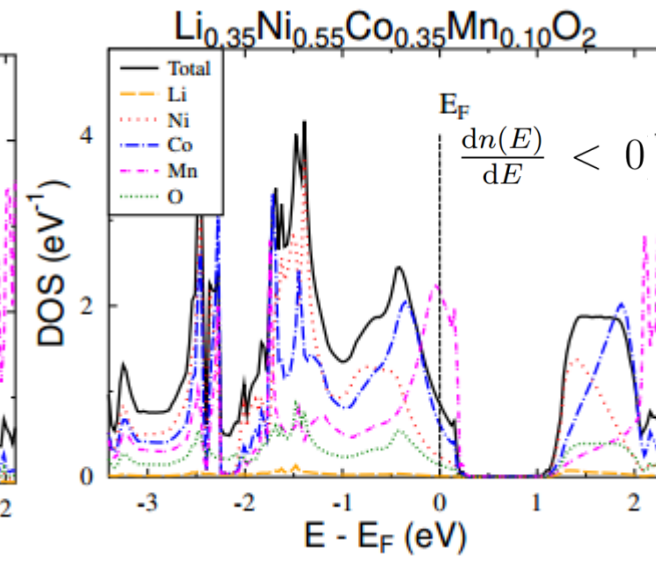
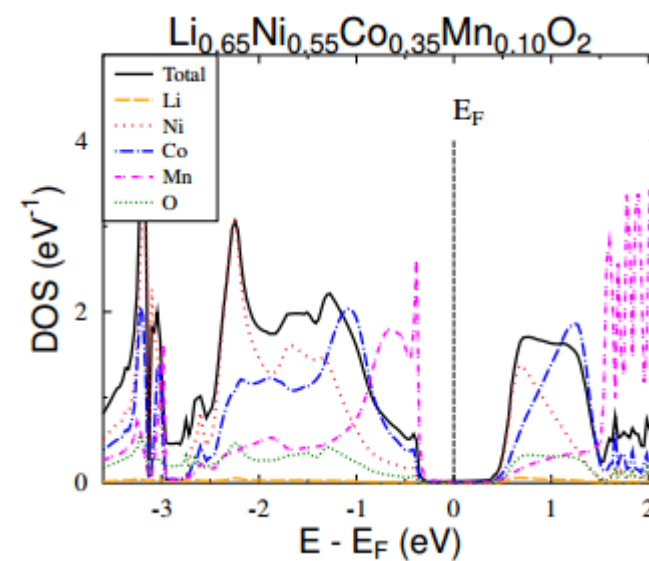
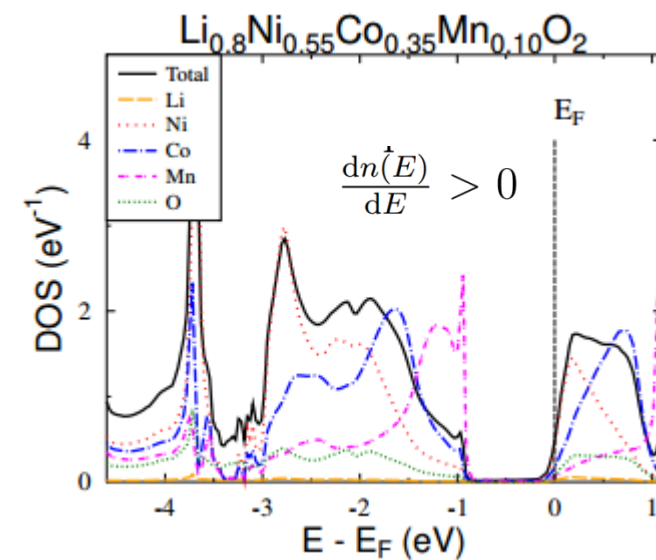
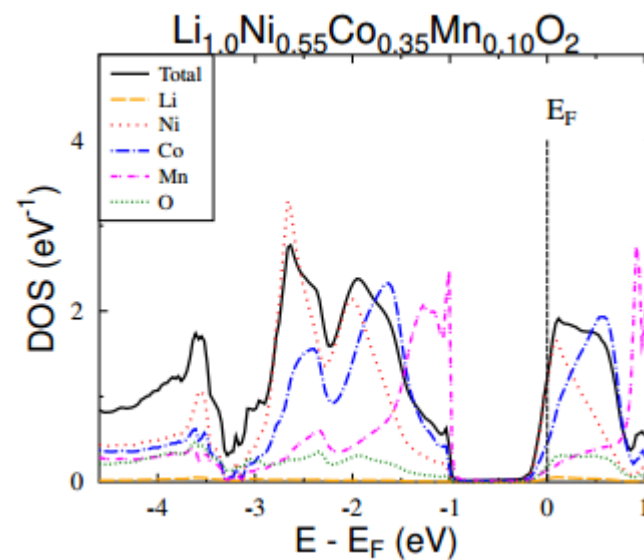
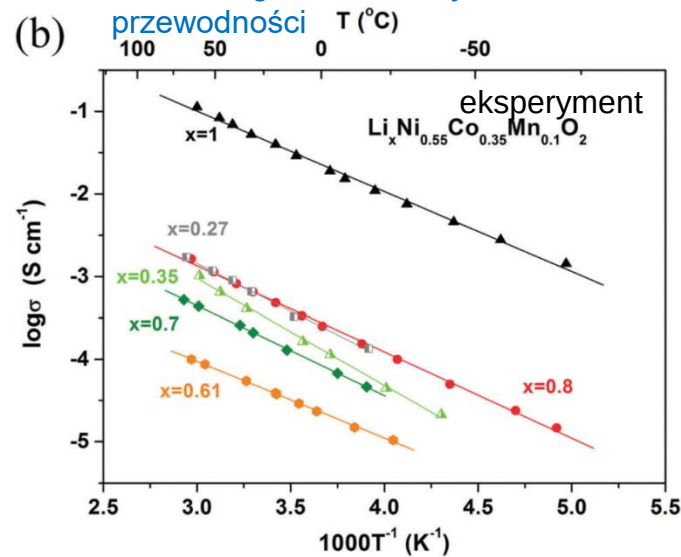
Regularne zmiany w strukturze krystalicznej



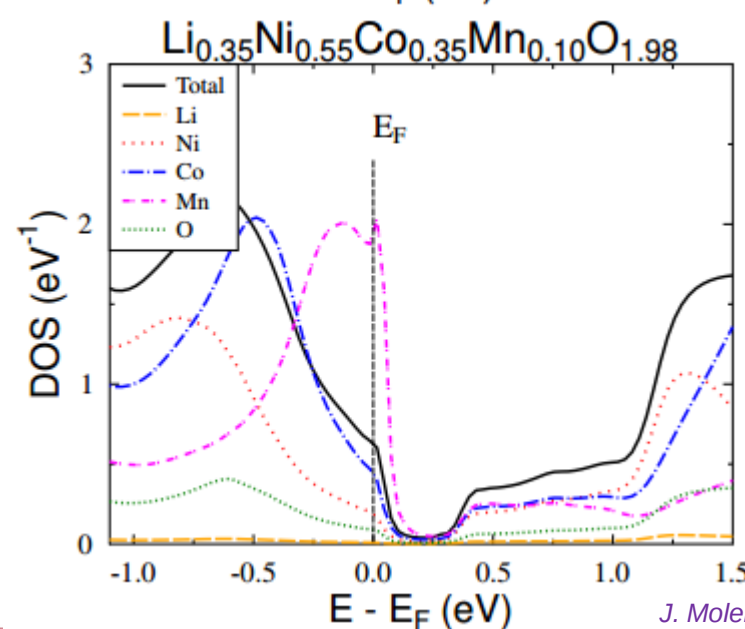
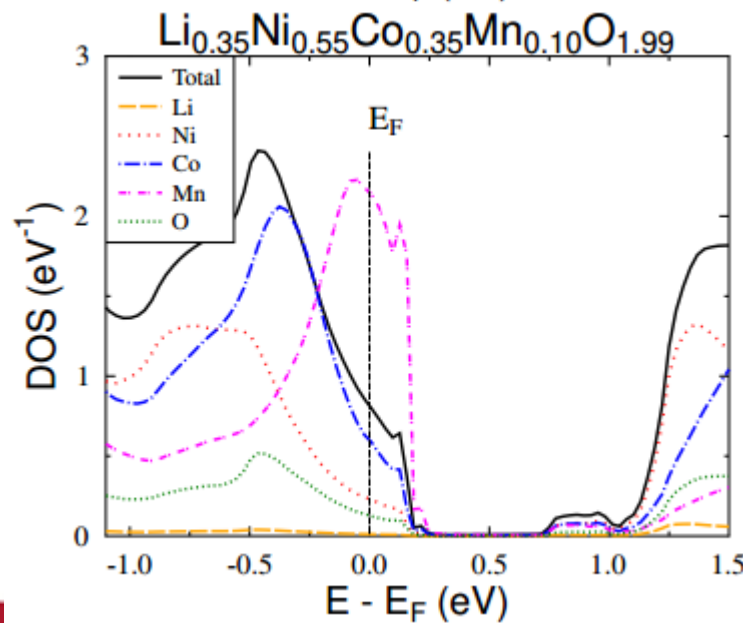
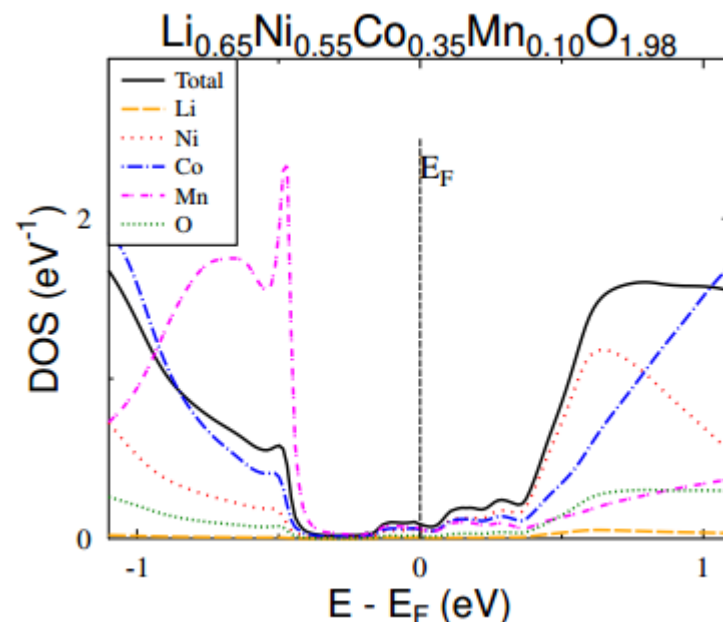
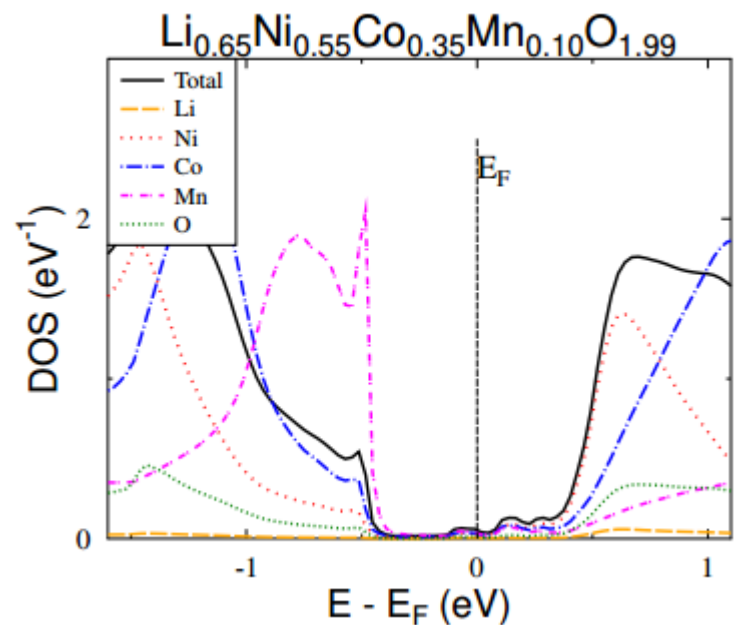
ALE nieregularne zmiany w termosile i przewodności

$$S \sim \frac{1}{n(E)} \left. \frac{dn(E)}{dE} \right|_{E=E_F}$$

Reguła Motta

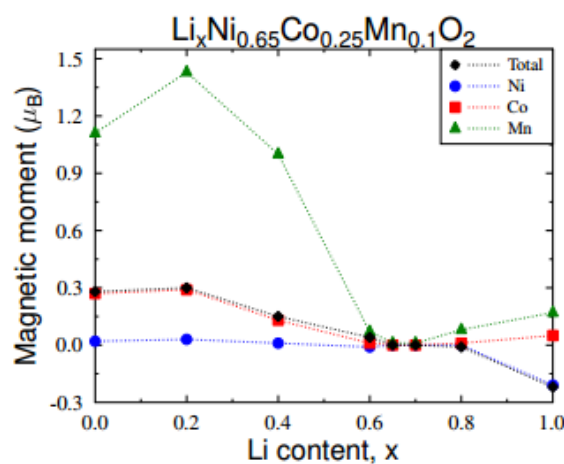
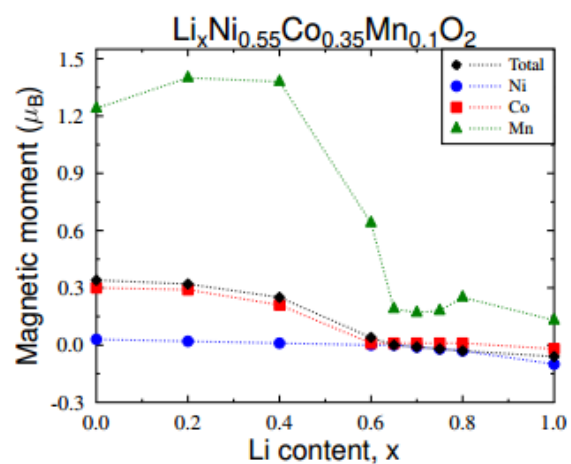
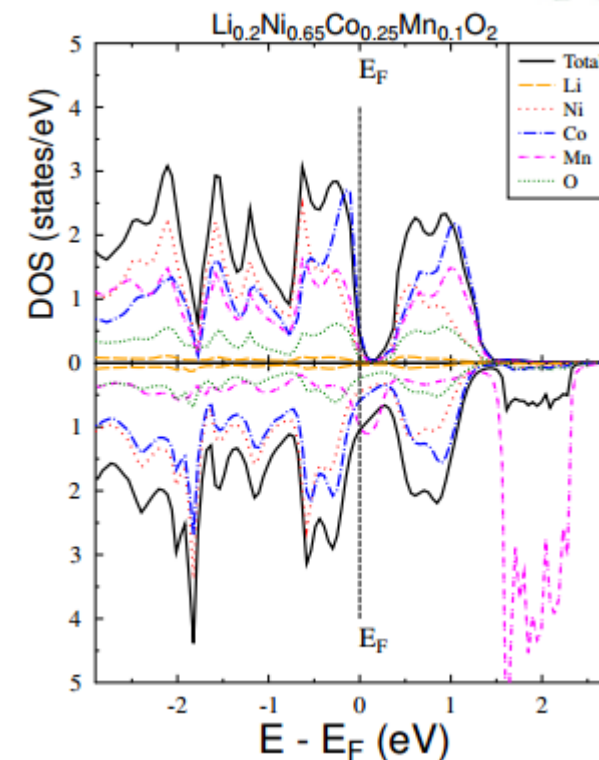
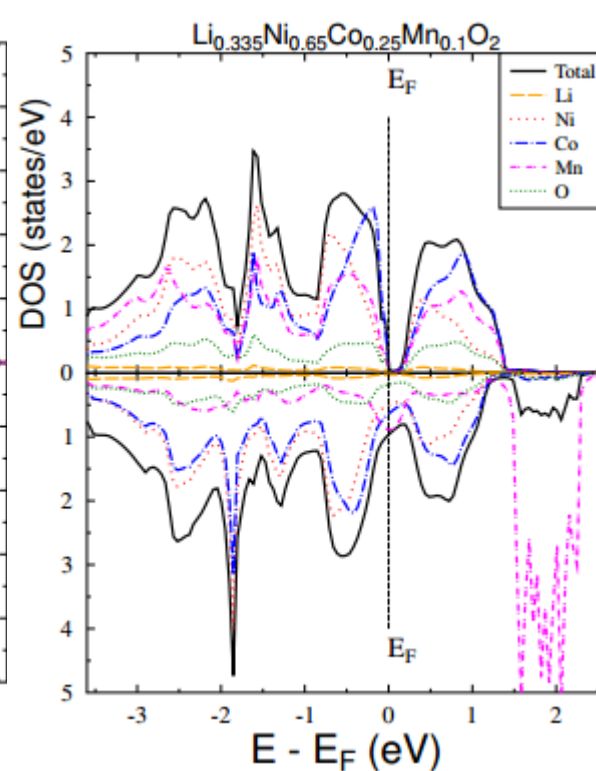
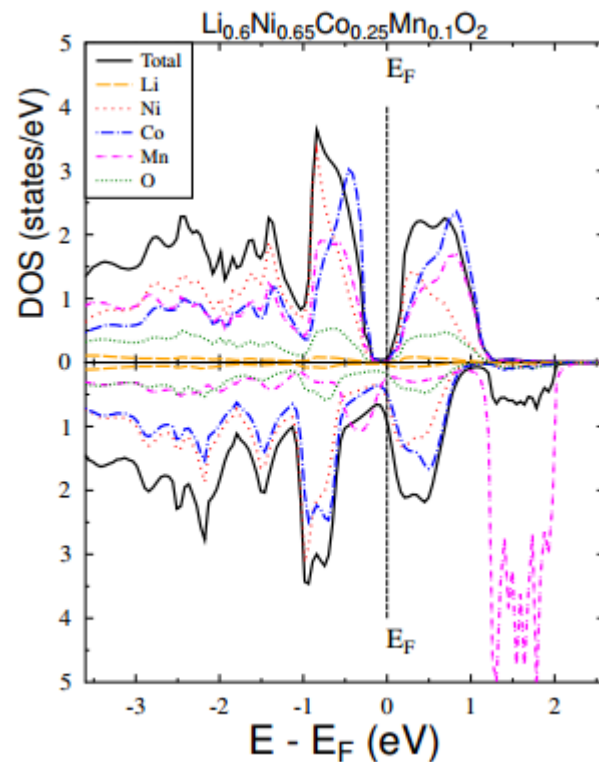
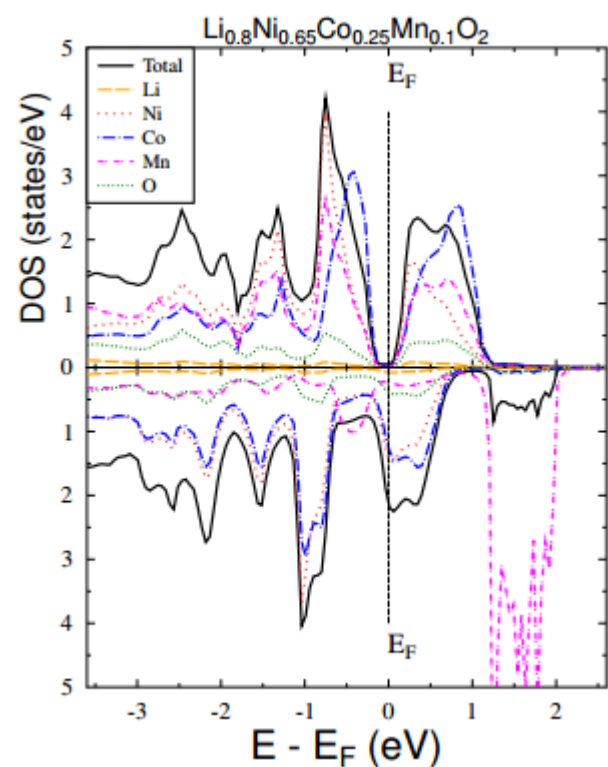


Układy: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$



Silniejsza modyfikacja struktury elektronowej pochodząca od wakansji tlenowych dla mniejszych koncentracji litu

Układy: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

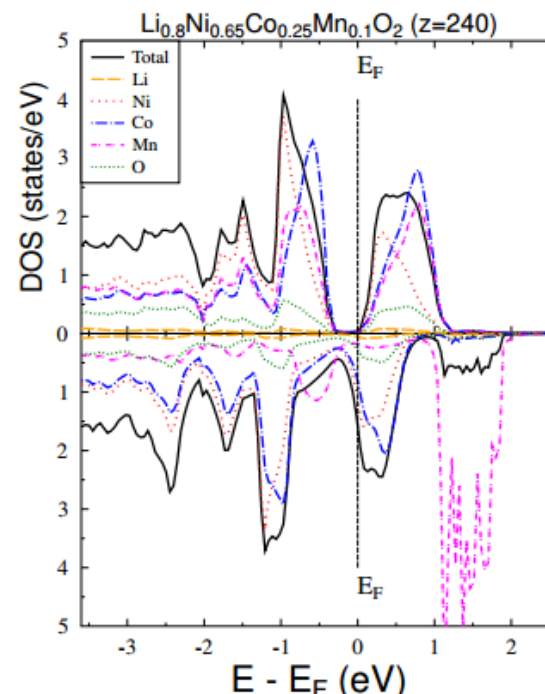
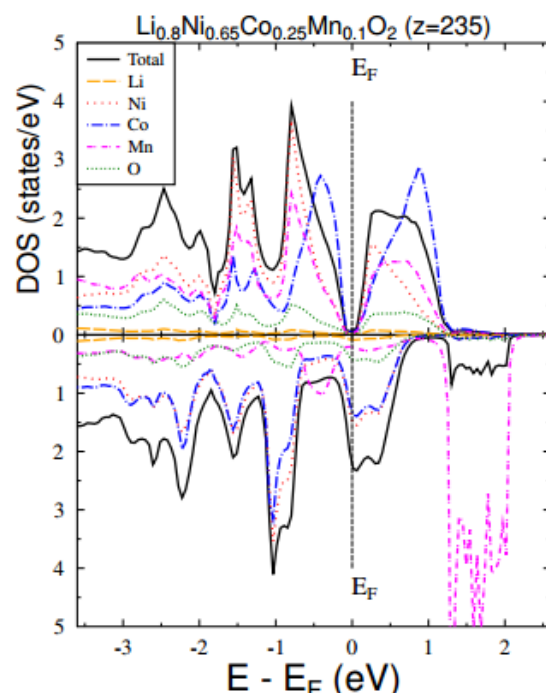
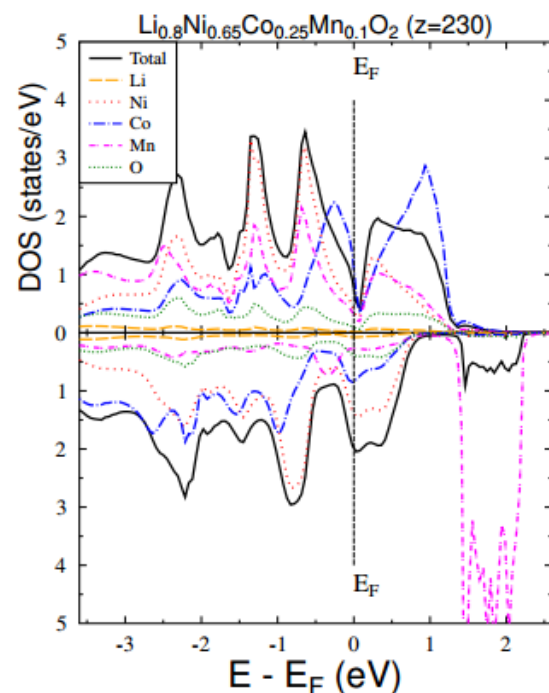


Magnetyzm w procesie deinterkalacji

M. Rybski, J. Tobola, J. Molenda, S. Kaprzyk, *Solid State Ionics* 321 (2018) 23

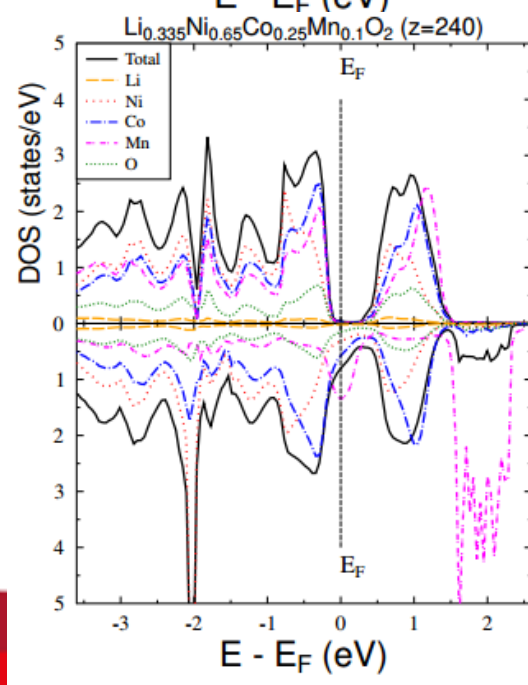
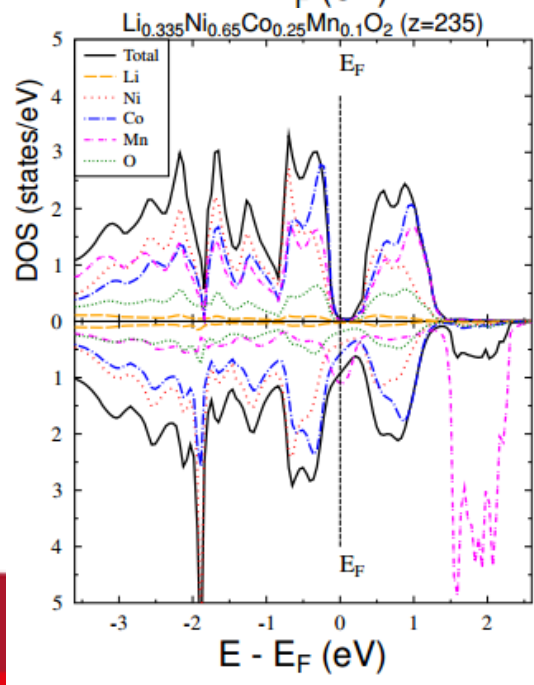
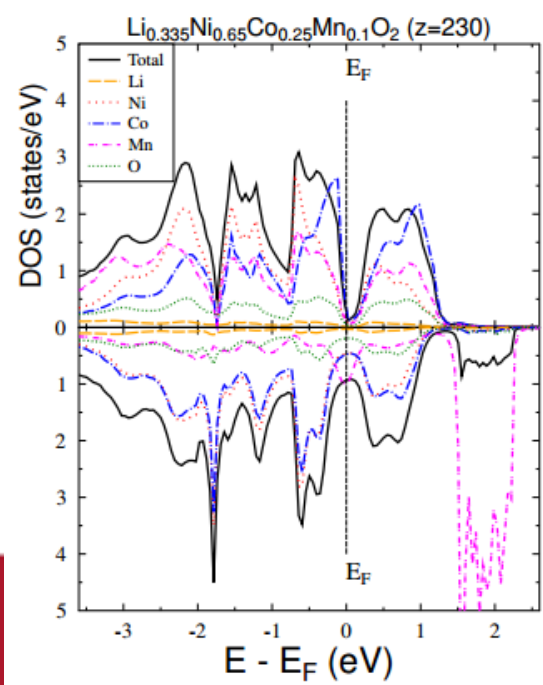
J. Molenda, A. Milewska, W. Zajac, M. Rybski, J. Tobola, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 25697

Układy: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$



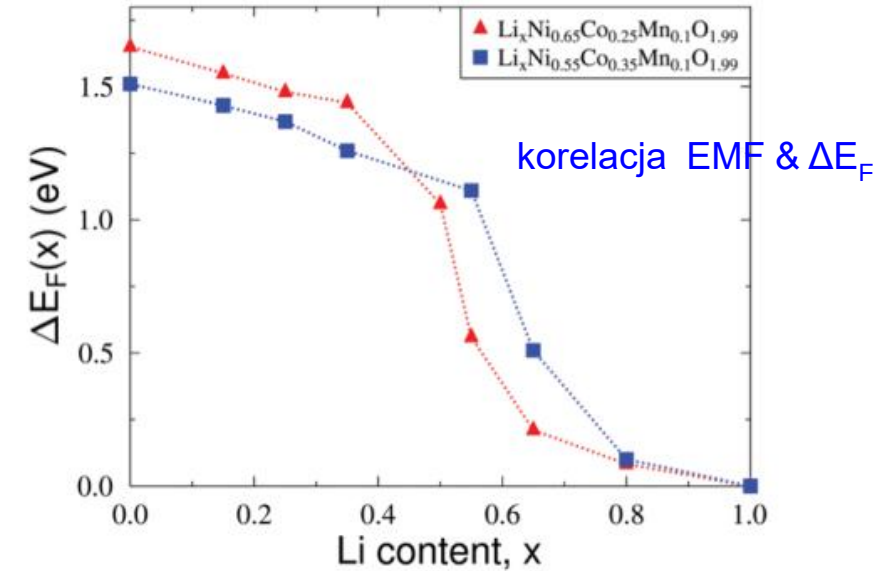
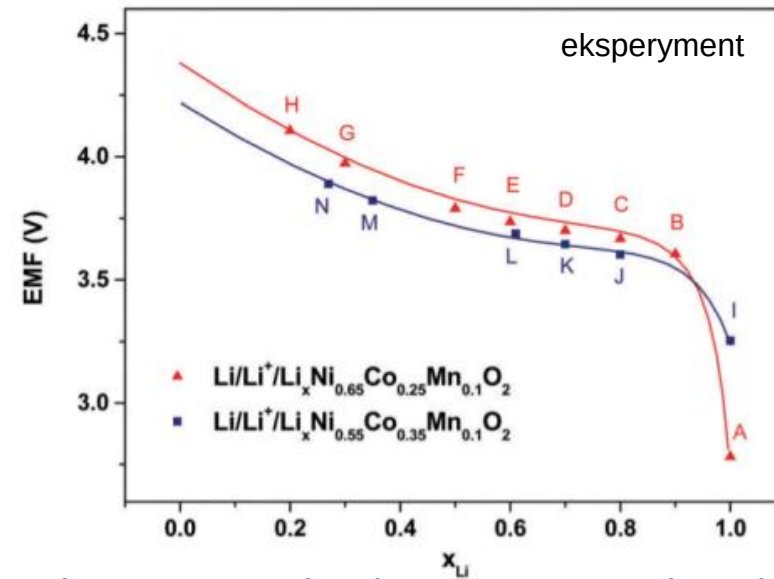
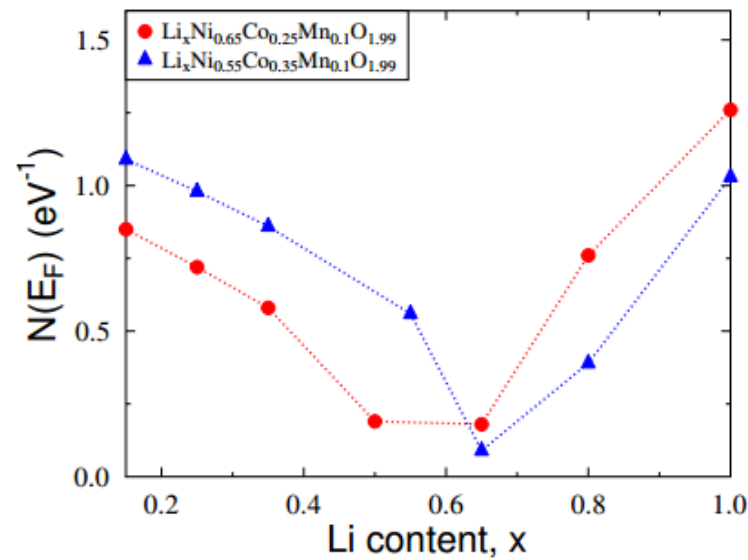
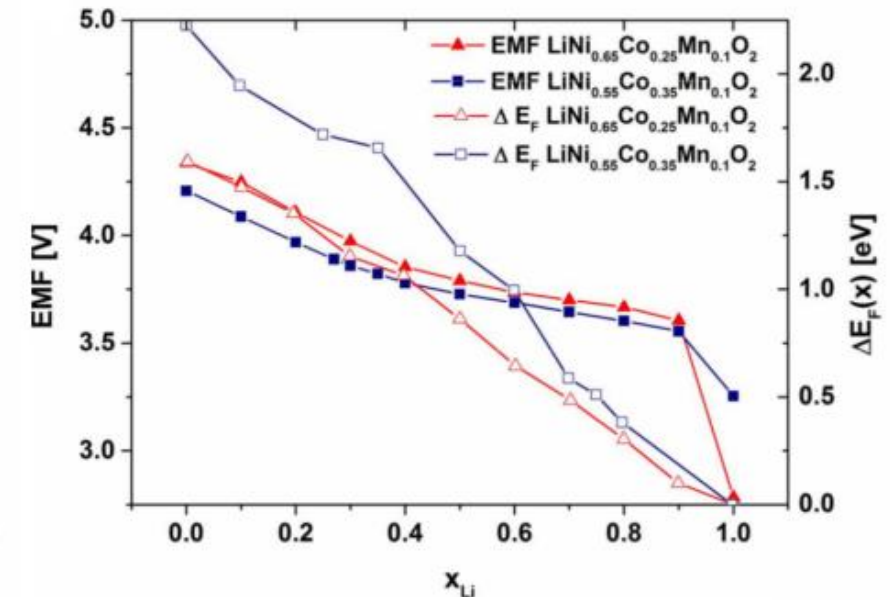
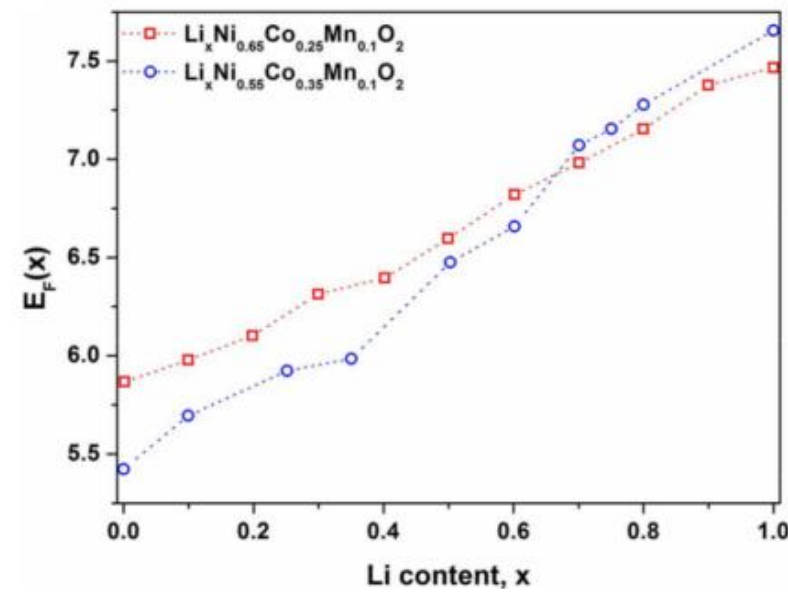
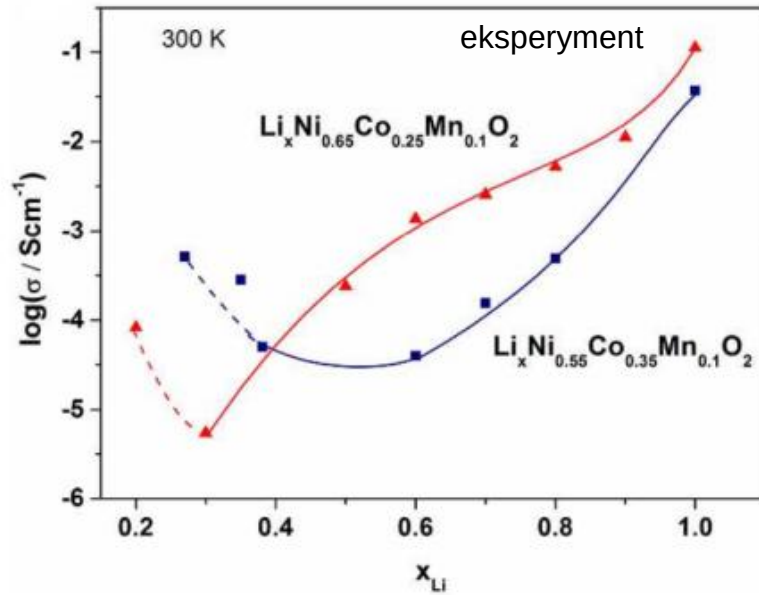
Dla układu z wysoką zawartością Li przerwa energetyczna dla elektronów $|\uparrow\rangle$ nie jest widoczna dla $z = 0.230$ i otwiera się dla wyższych wartości z .

Wpływ parametru „z”
na strukturę elektronową



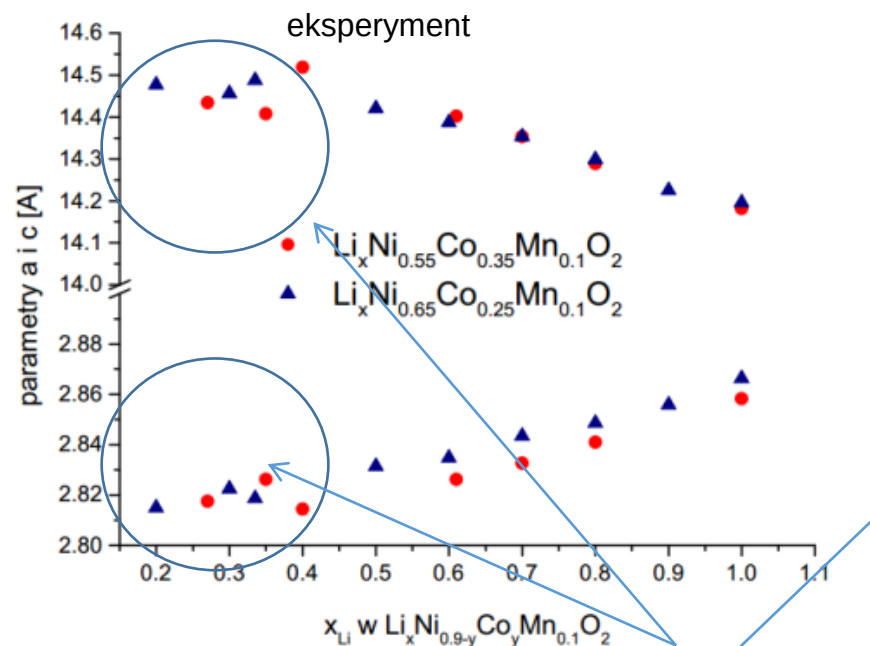
Dla niskich koncentracji Li wzrost wartości z systematycznie poszerza przerwę energetyczną dla elektronów $|\uparrow\rangle$, zaś dla elektronów $|\downarrow\rangle$ gęstość stanów elektronowych tworzy szeroką dolinę w pobliżu E_F .

Układy: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$



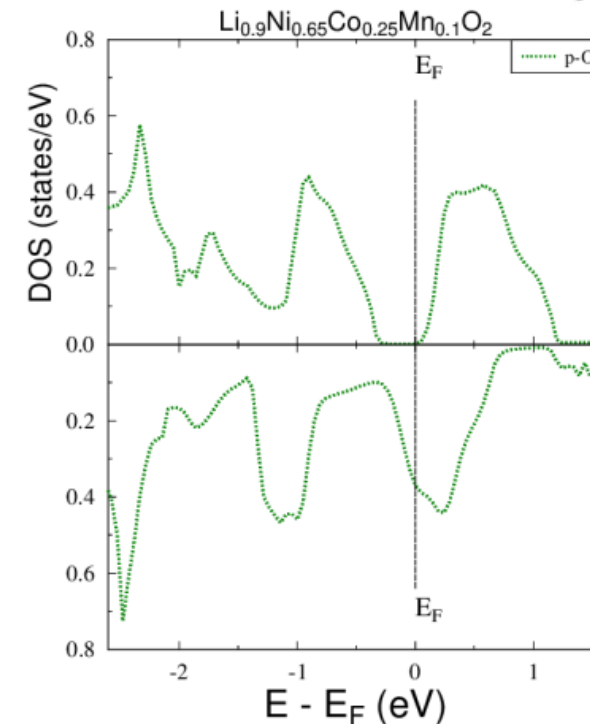
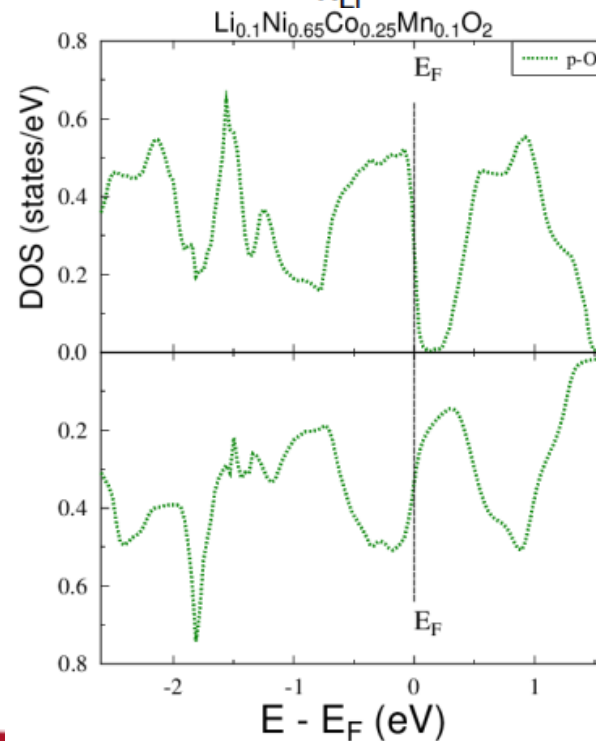
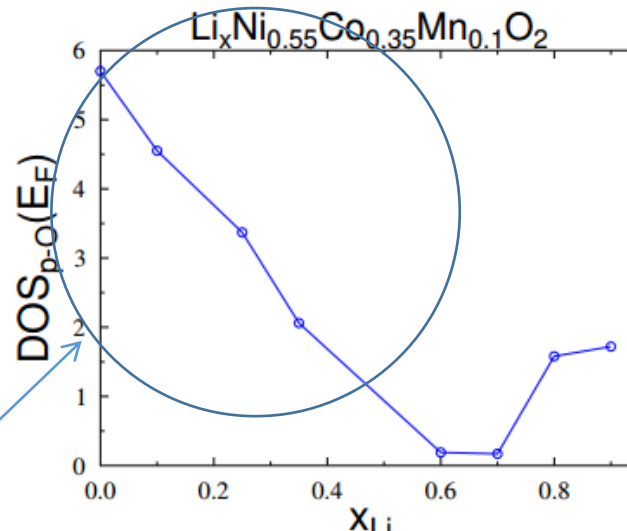
Eksperymentalna krzywa EMF pokazuje
zmianę napięcia o około 1,2-1,5 V

Układy: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$



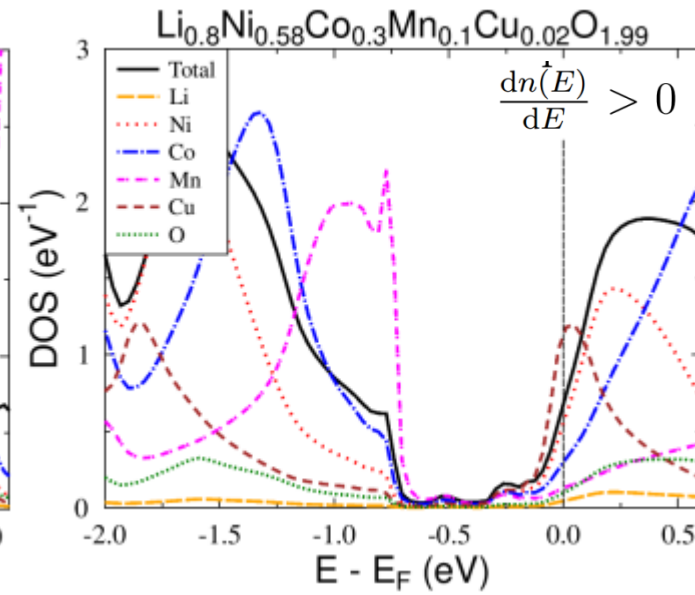
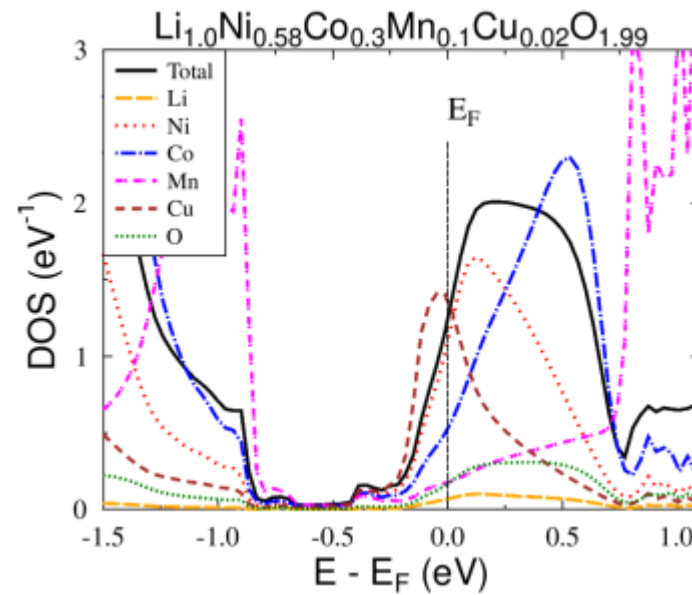
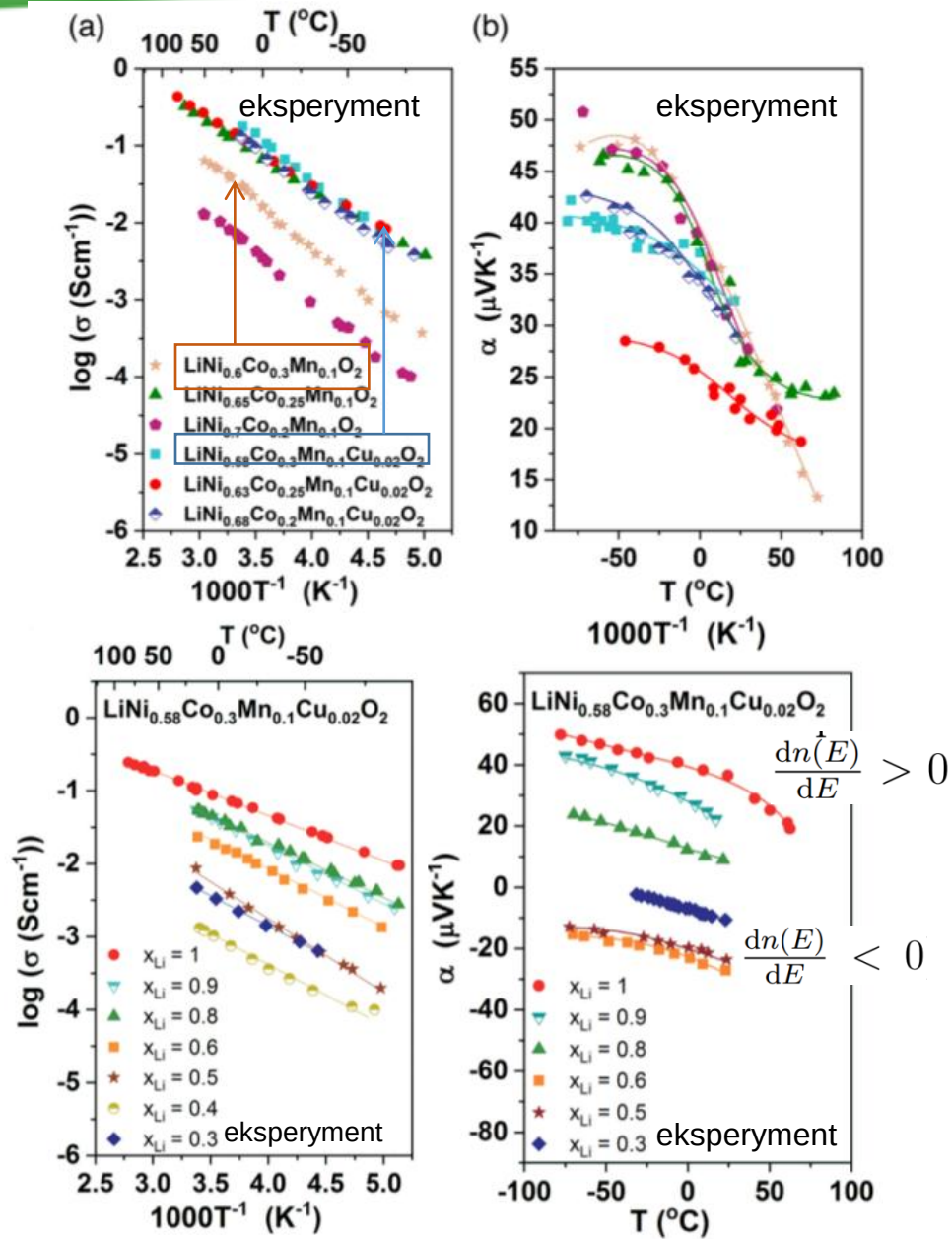
Niestabilność strukturalna

duży wkład do DOS-u od p-O dla dużych stężeń litu



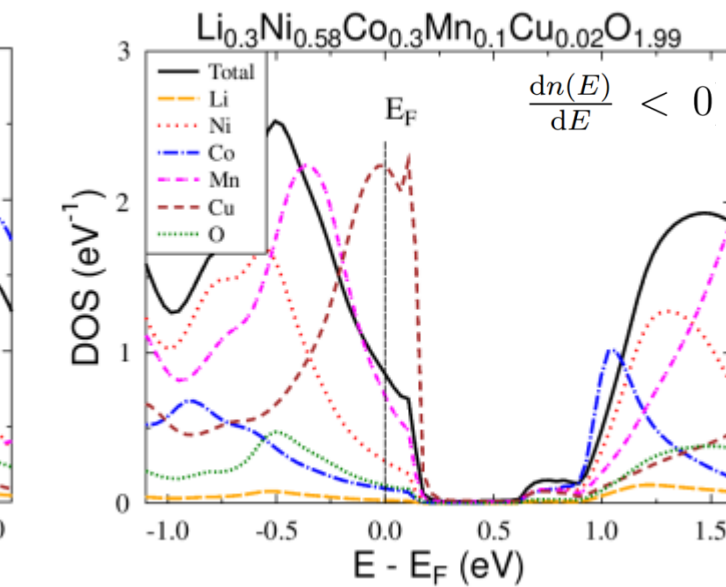
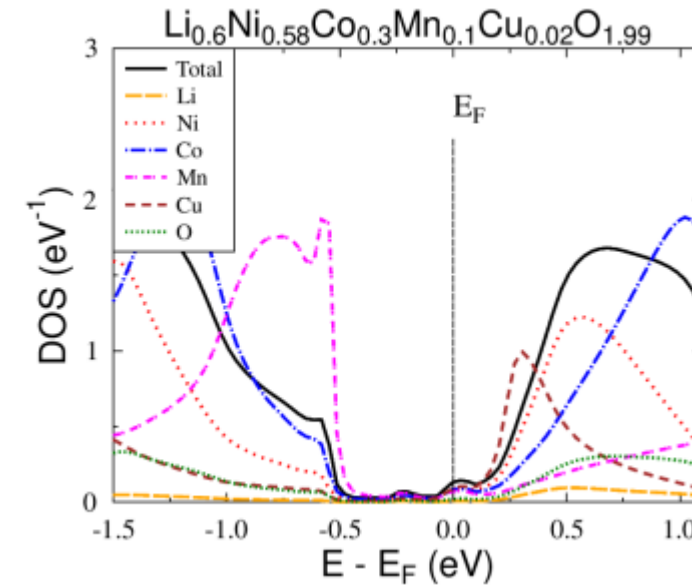
mały wkład do DOS-u od p-O dla dużych stężeń litu

Wpływ domieszki Cu w układzie $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$

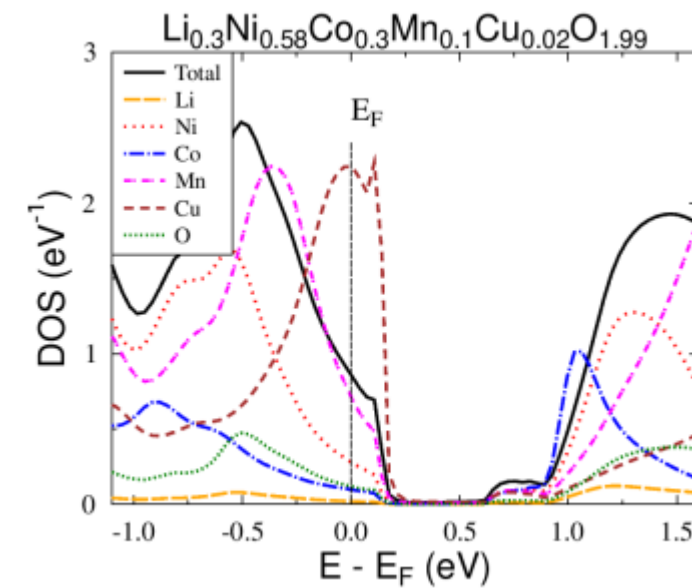
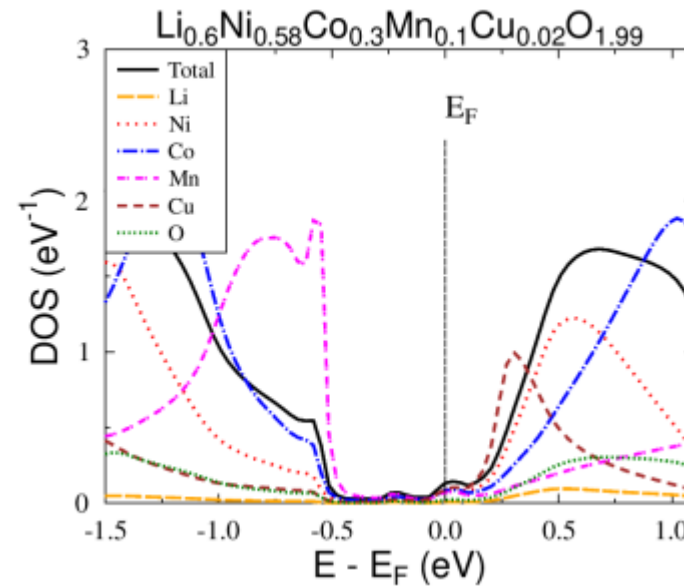
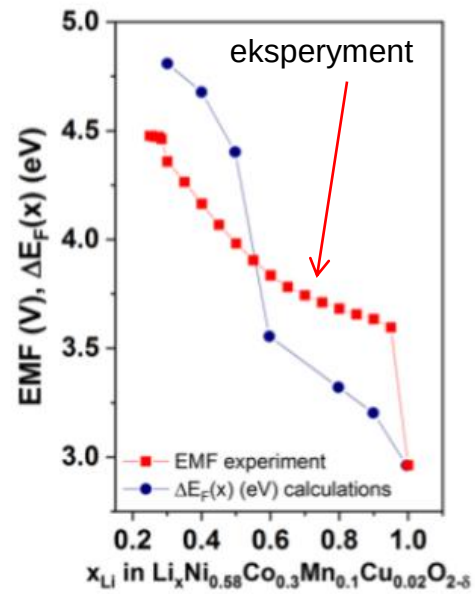
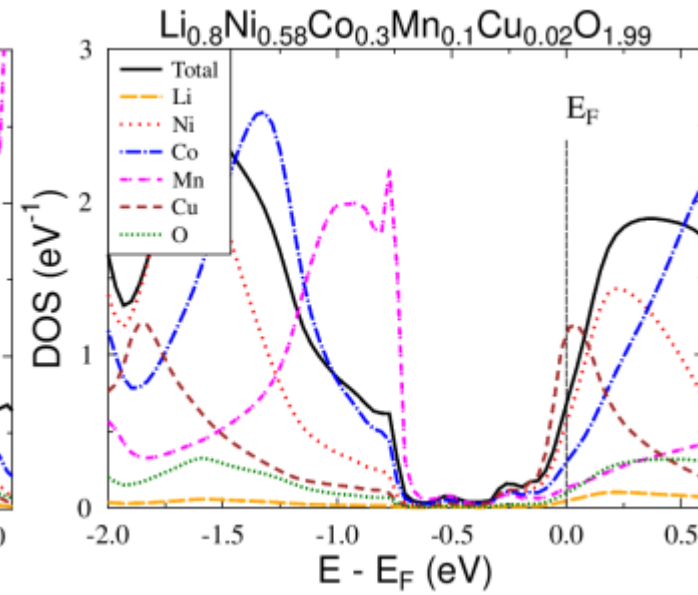
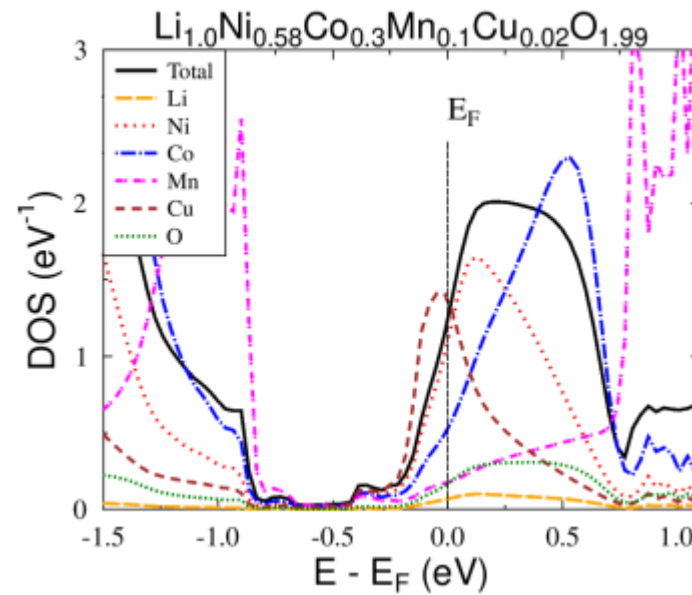
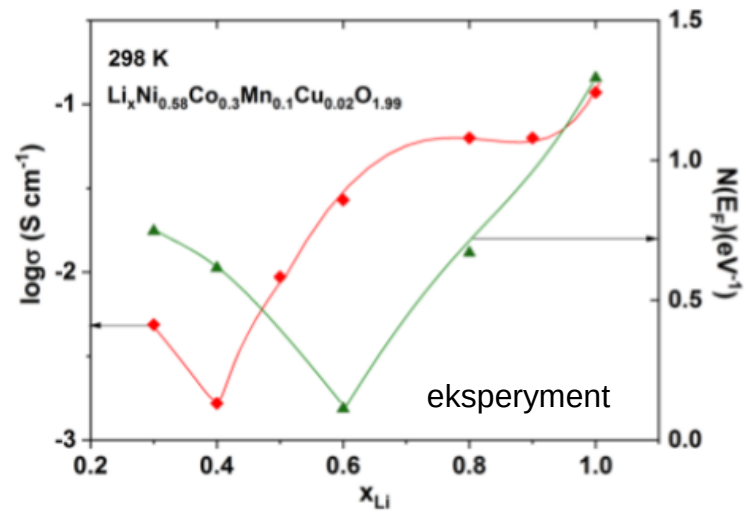


$$S \sim \frac{1}{n(E)} \frac{dn(E)}{dE} \Big|_{E=E_F}$$

Reguła Motta

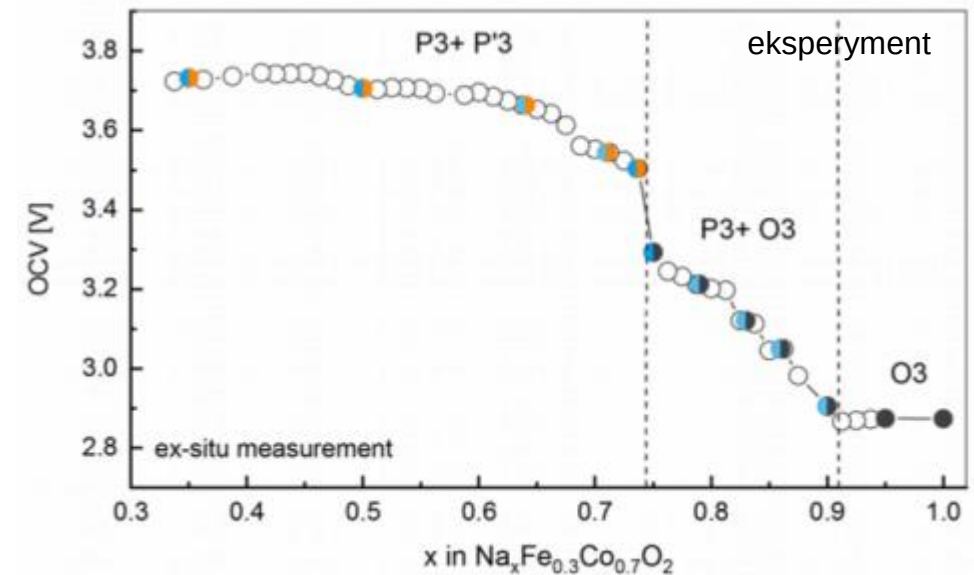
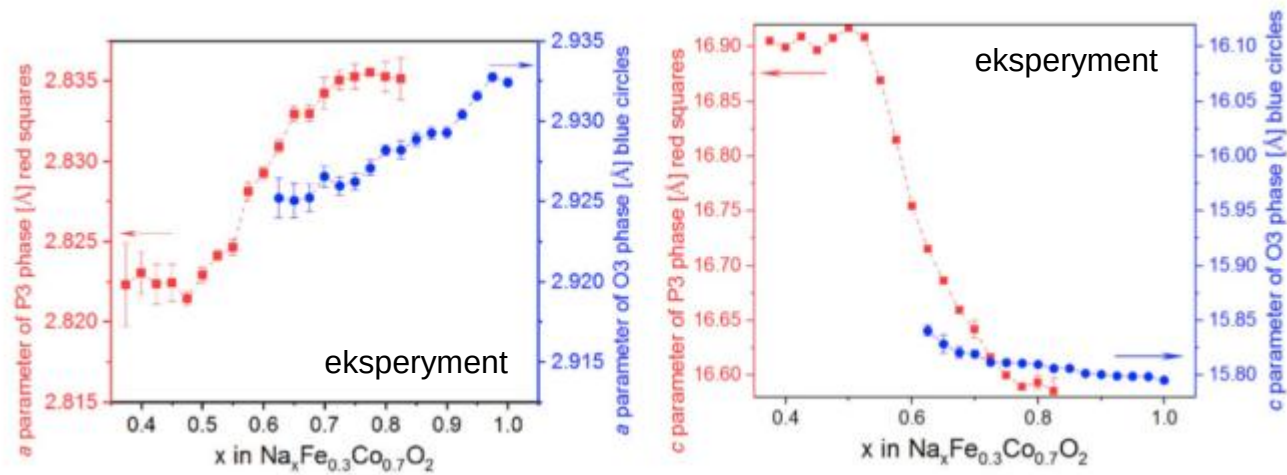
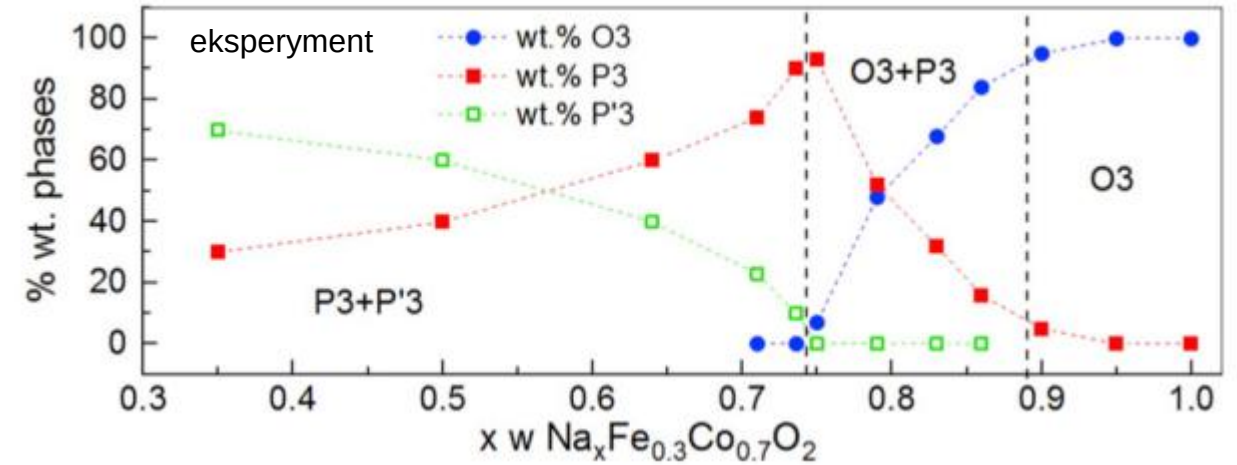
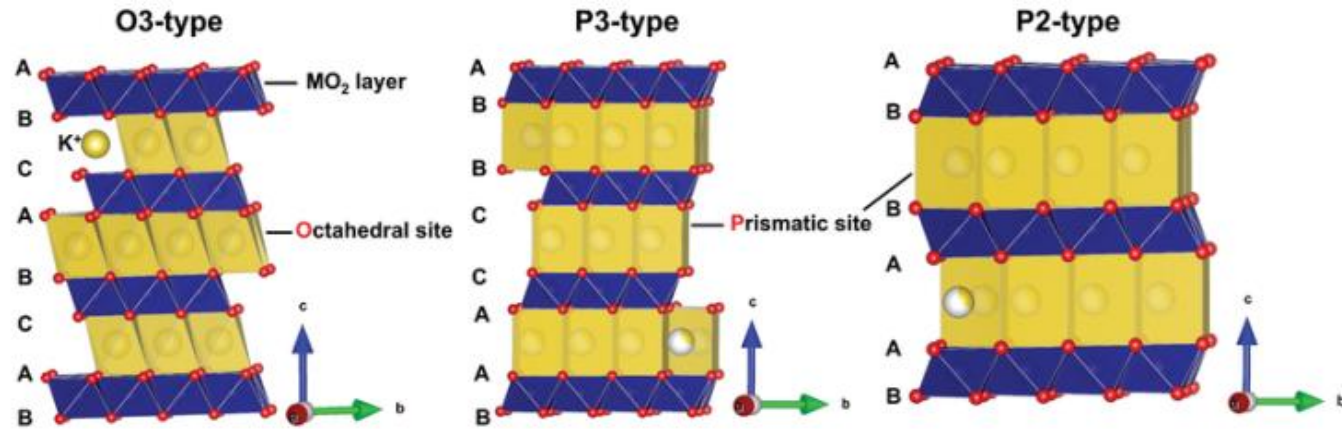


Wpływ domieszki Cu w układzie $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$

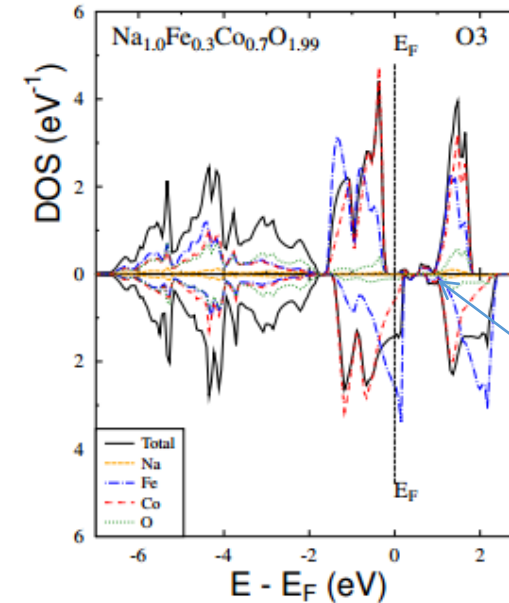
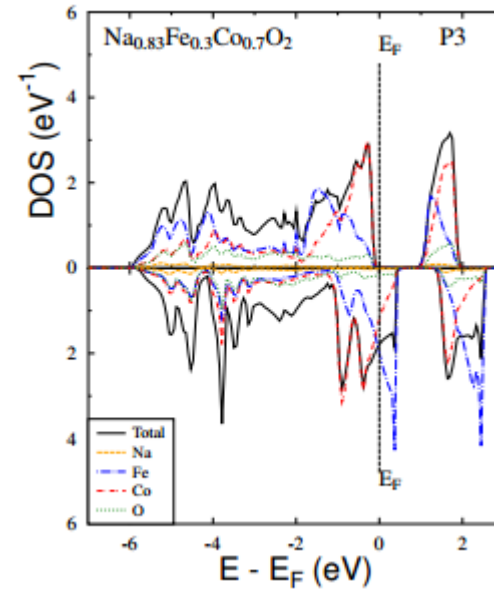
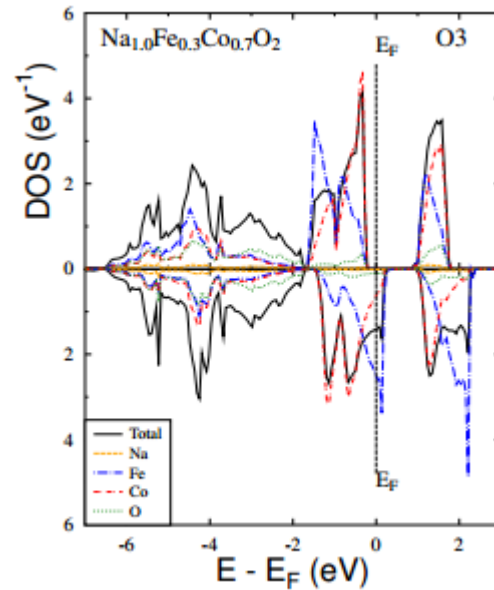
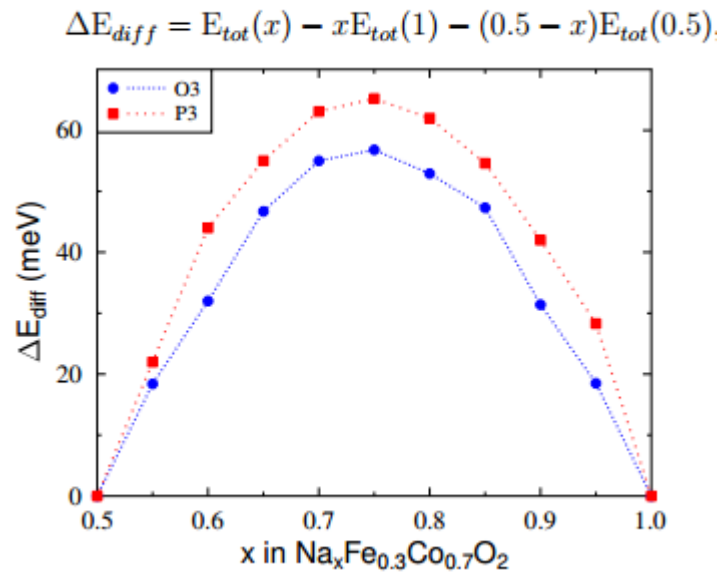


J. Molenda, A. Milewska, M. Rybski, L. Lu, W. Zająć, S. Gerasin, J. Toboła, *Physica Status Solidi (a)*, vol. 217, pp. 1900951, 2020.

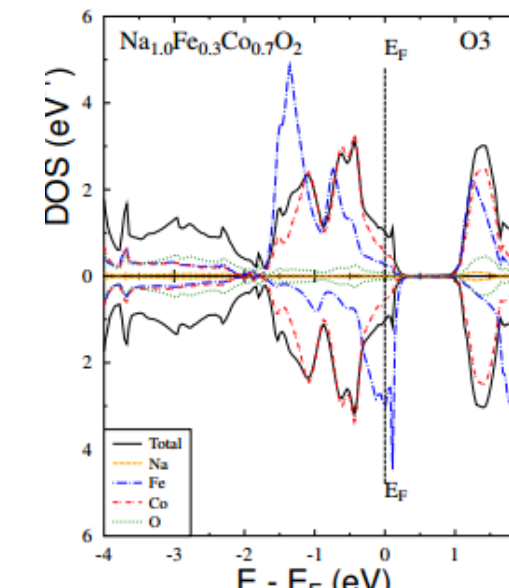
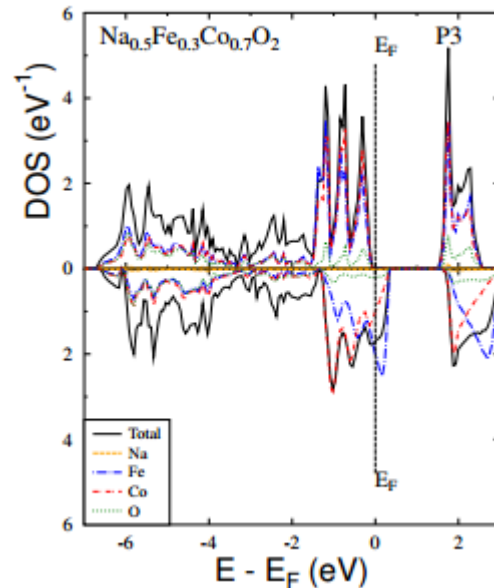
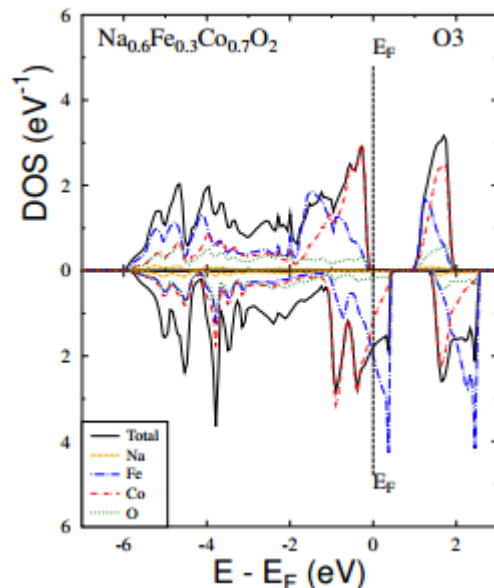
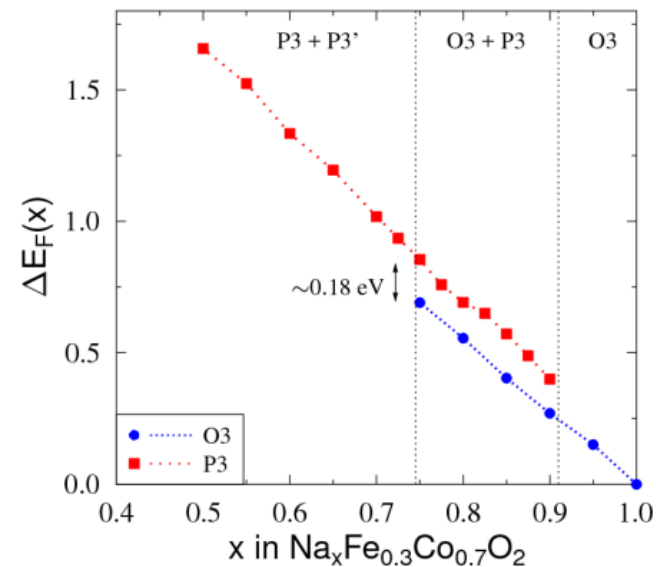
Układ $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$



Układ $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$



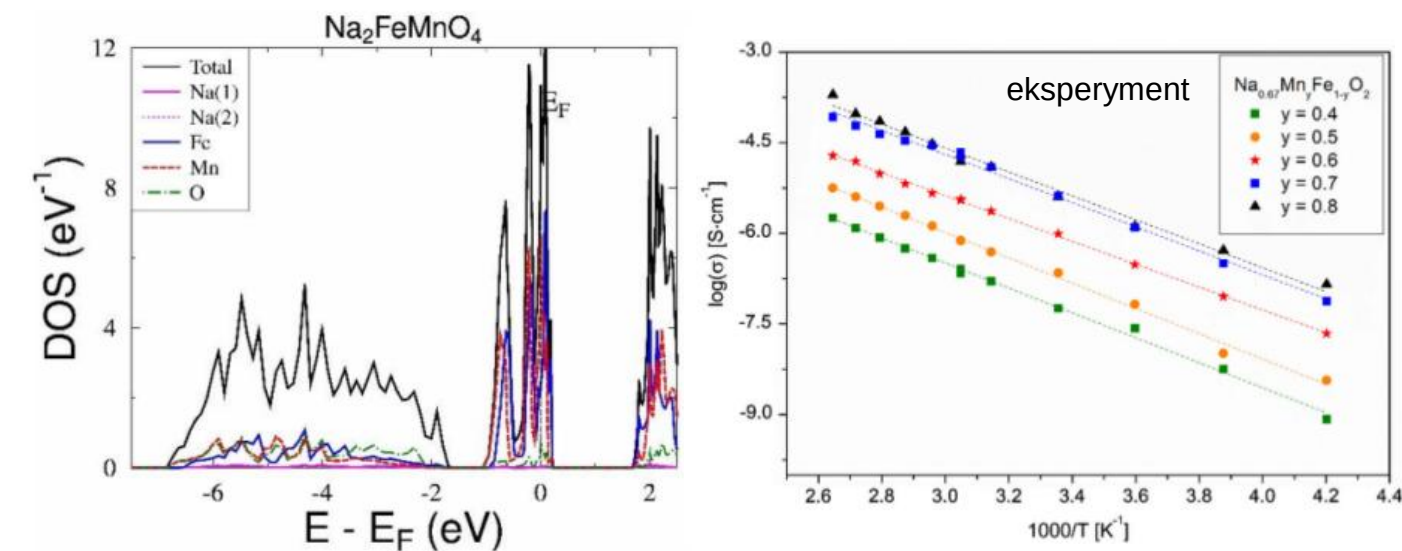
wpływ wakansji tlenowych



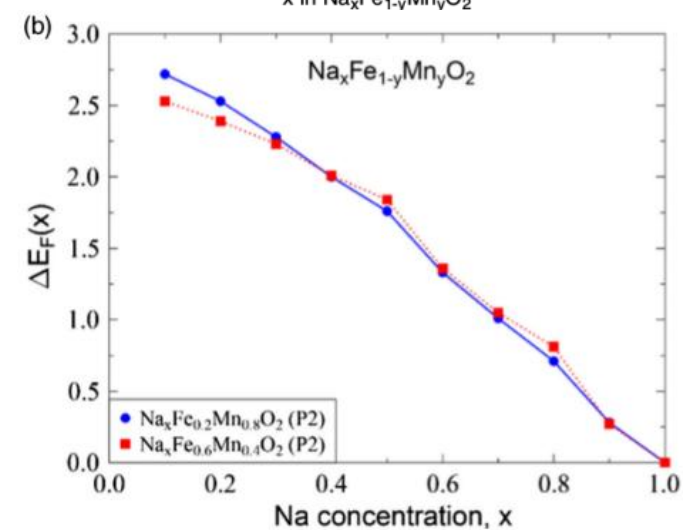
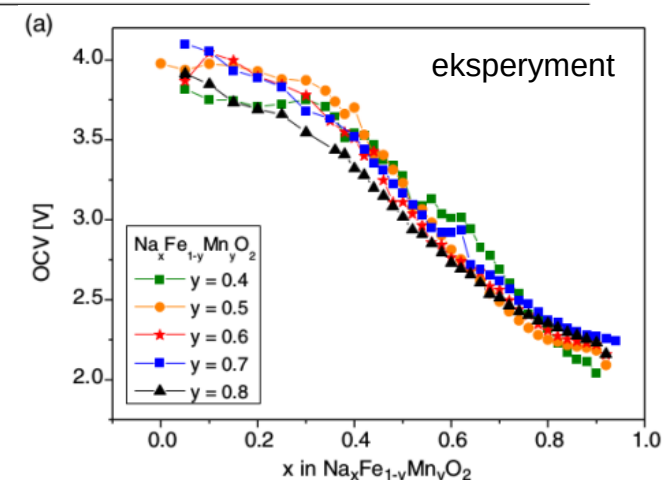
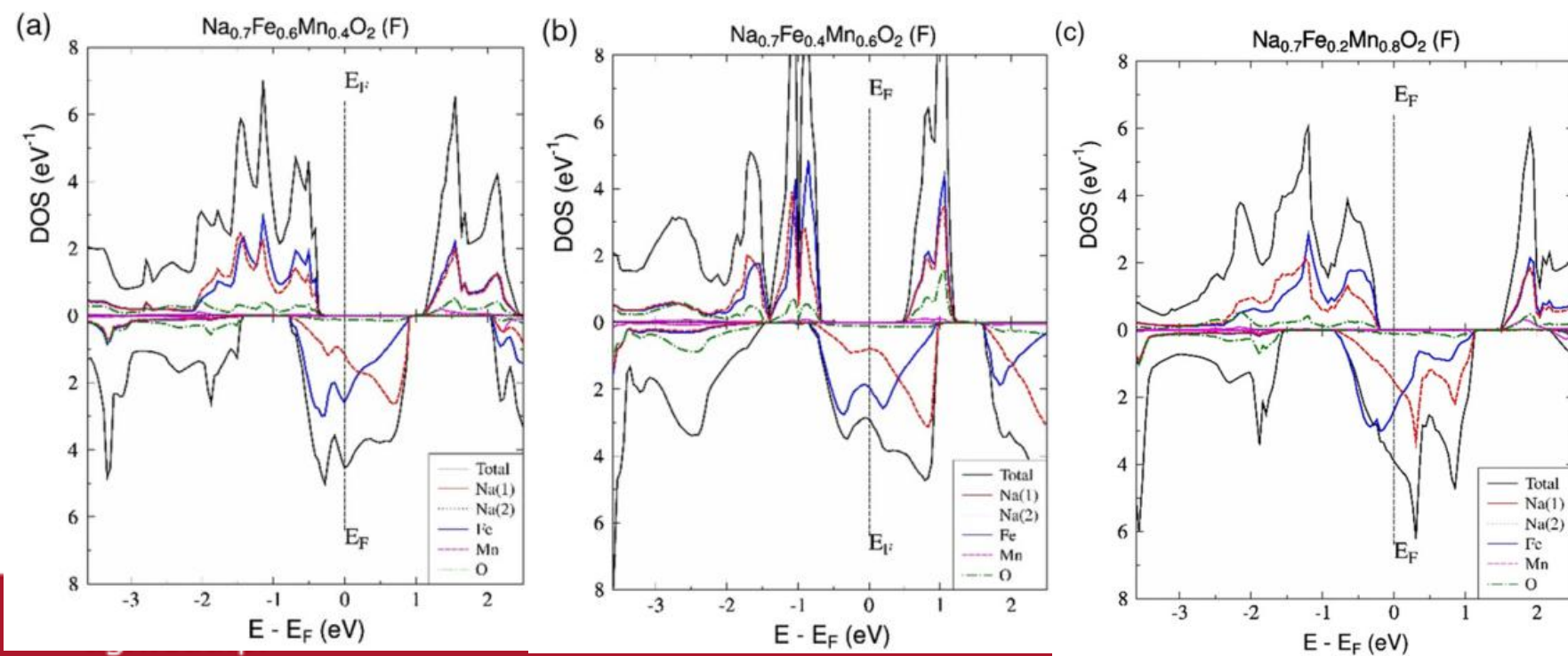
stan
paramagnetyczny

Układ $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$

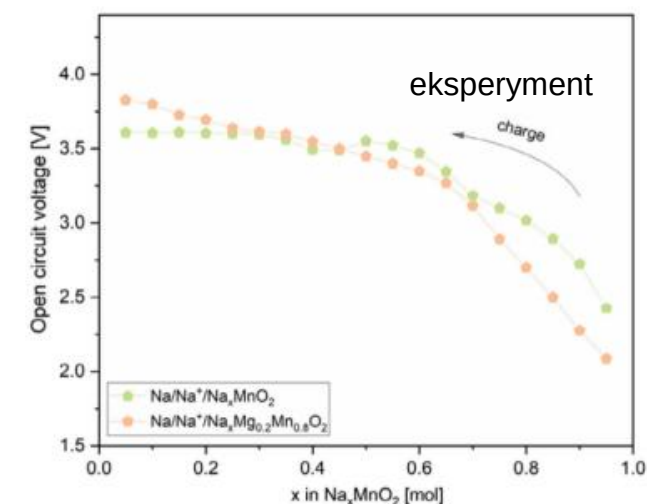
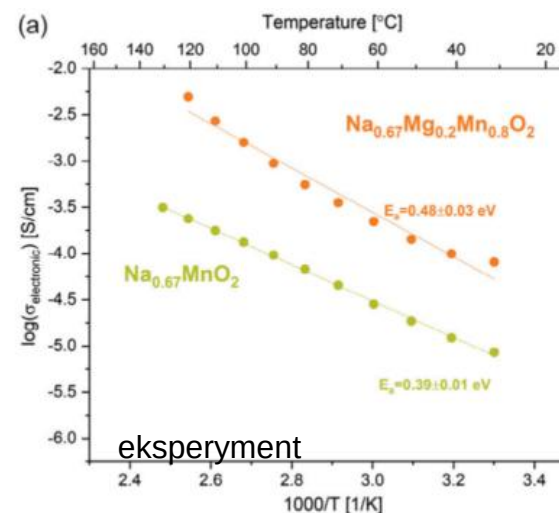
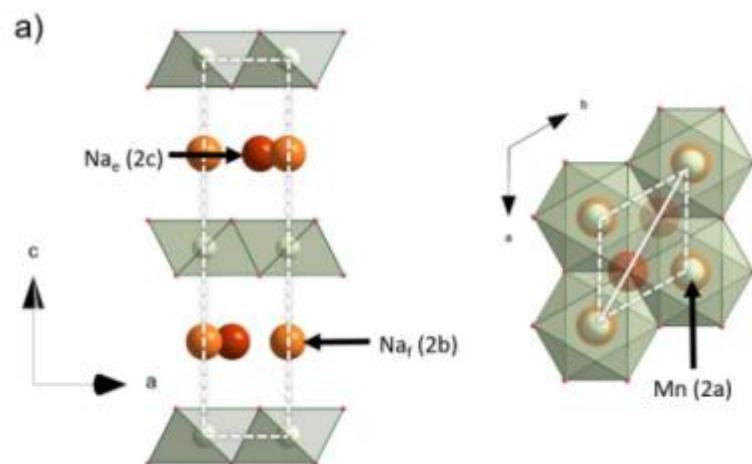
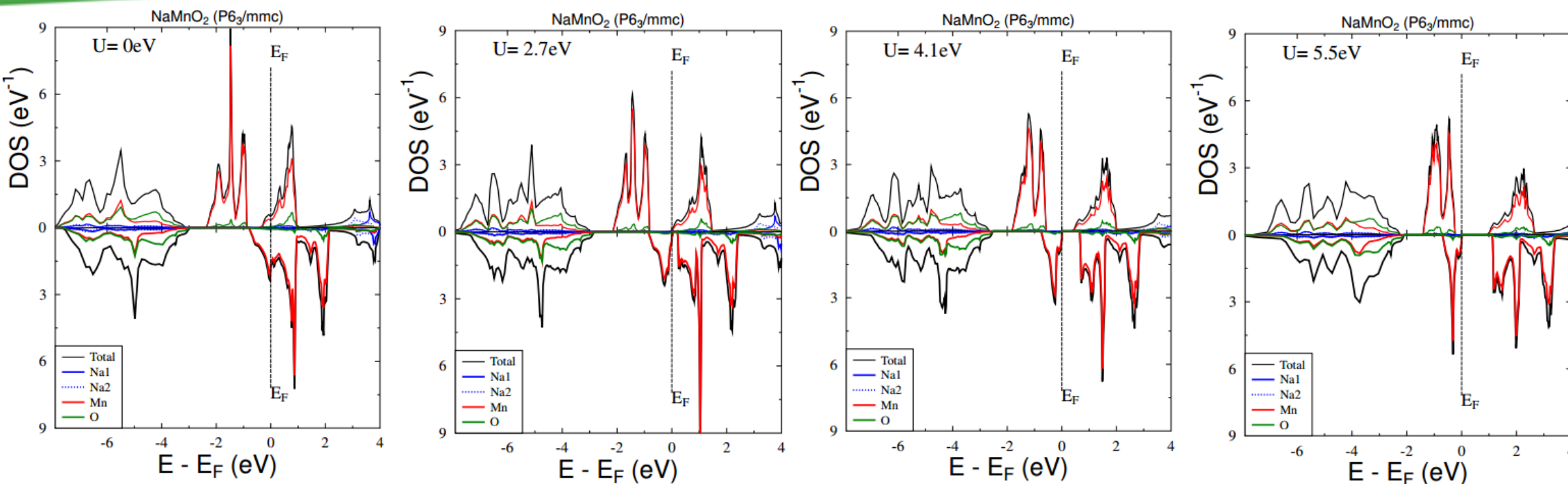
K. Walczak, K. Redel, R. Idczak, R. Konieczny, K. Idczak, V.H. Tran, A. Plewa, M. Ziąbka, M. Rybski, J. Toboła, J. Molenda, Energy Technology, 2022.



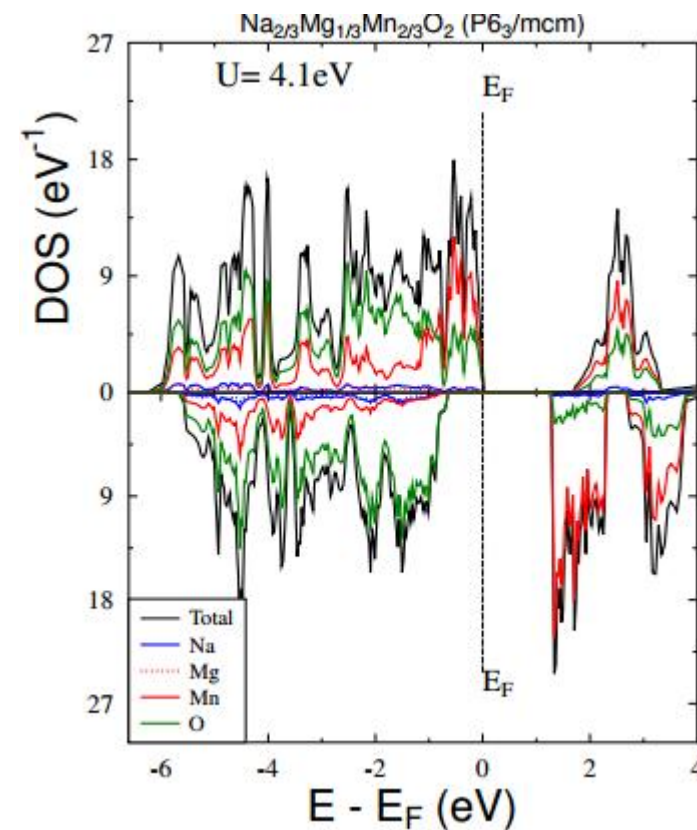
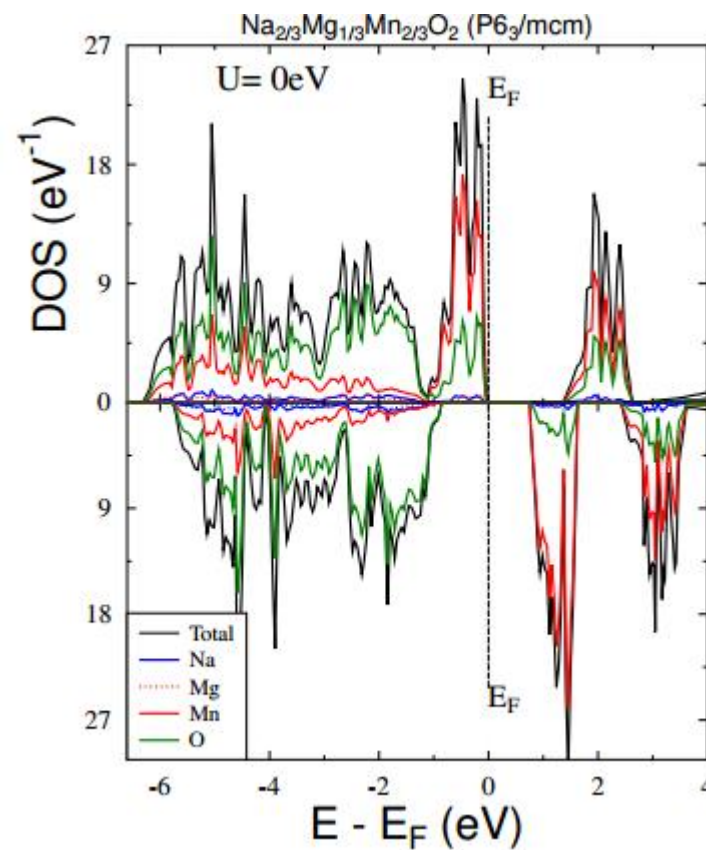
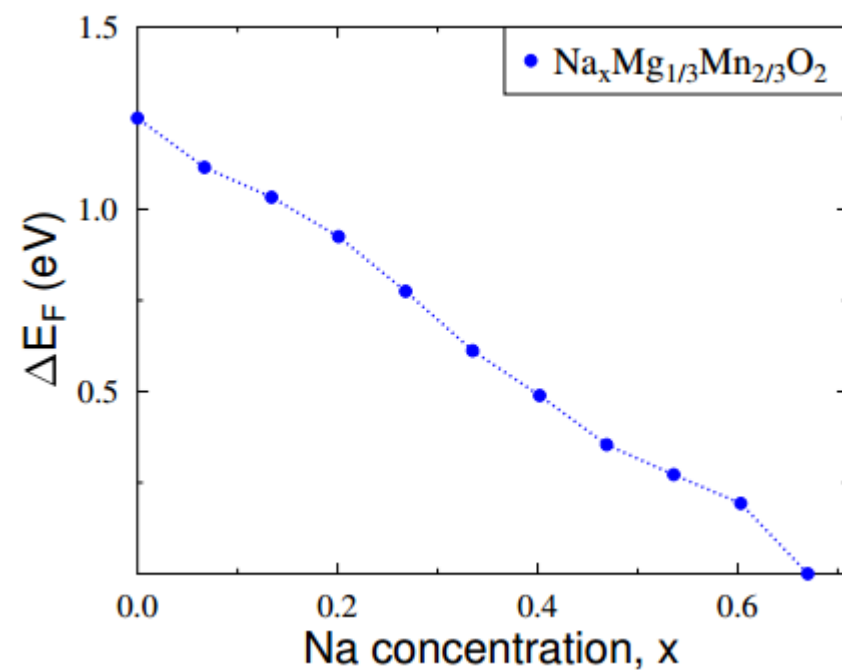
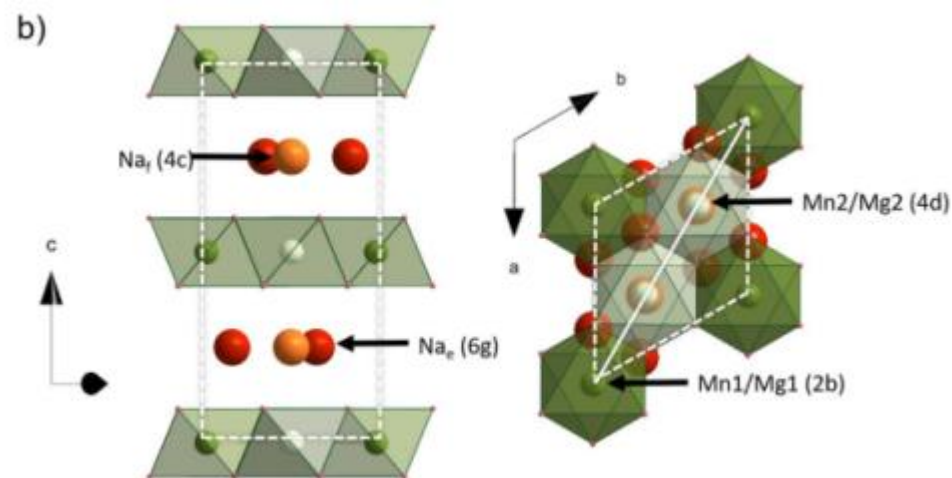
$\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$	$n_{\text{tot}}(E_F)$	$n_{\text{Fe}}(E_F)$	$n_{\text{Mn}}(E_F)$	$(1-y) \cdot n_{\text{Fe}}(E_F)$	$y \cdot n_{\text{Mn}}(E_F)$
$y = 0.4$	4.76	2.22	1.57	1.33	0.63
$y = 0.6$	3.59	1.13	1.29	0.45	0.77
$y = 0.7$	3.66	1.84	1.35	0.55	0.95
$y = 0.8$	4.72	2.18	2.16	0.44	1.73



Układ NaMnO_2 oraz $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$



Układ NaMnO_2 oraz $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$



W prowadzonych badaniach podjęto udaną próbę skorelowania uzyskanych wyników teoretycznych z właściwościami elektrochemicznymi badanych związków katodowych, analizując w szczególności charakter krzywej ładowania, elektronowe własności transportowe oraz stabilność strukturalną.

Zaproponowane podejście do interpretacji charakterystyk elektrochemicznych materiałów katodowych na gruncie obliczeń *ab initio*, może stanowić efektywne narzędzie teoretyczne przy projektowaniu ekologicznych (selektywny dobór pierwiastków) i bezpiecznych (stabilność w procesie deinterkalacji) materiałów stosowanych w nowoczesnych ogniwach jonowych.

We współpracy z :

WEiP, AGH:

J. Molenda,
A. Milewska,
D. Baster,
L. Kondracki,
B. Gędziowski,
K. Walczak,
G. Ważny,
W. Zając.

Instytut Fizyki Doświadczalnej, UW

R. Idczak,
R. Konieczny,
K. Idczak.

WFiIS AGH

J. Toboła