



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

Институт по обща и неорганична химия Българска академия на науките

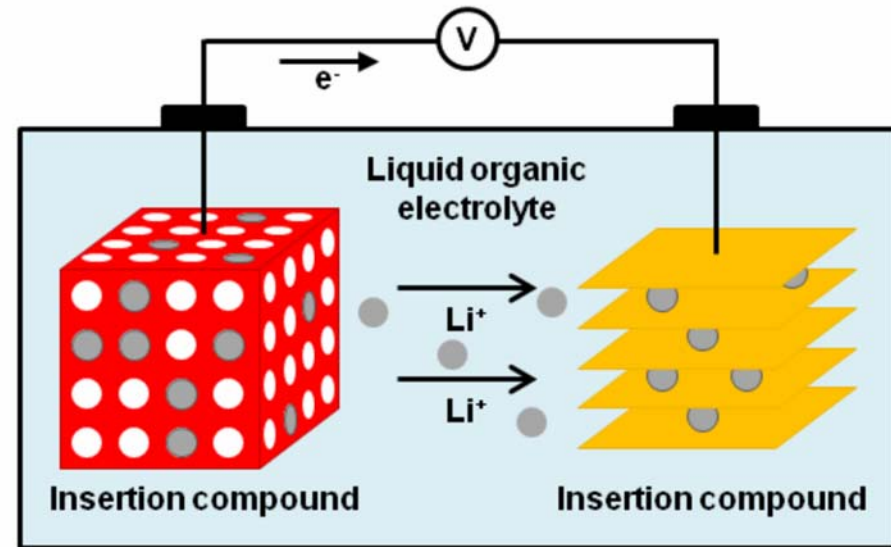
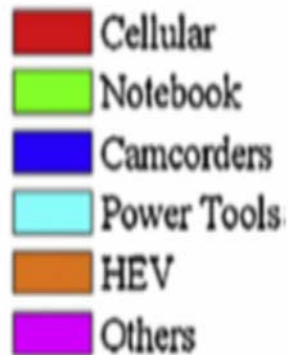
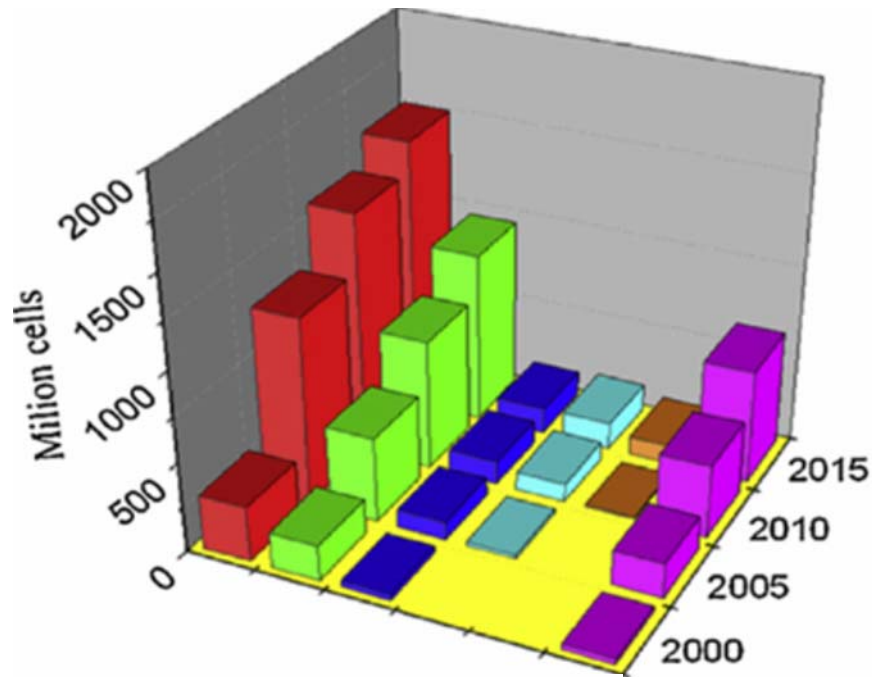


Натриеви фосфо-оливини като катодни материали за литиеви и натриеви йонни батерии

Докторант
Таня Бояджиева

Научни ръководители:
доц. д-р Виолета Колева
проф. д-р Радостина Стоянова

Литиево-йонни батерии



Катод и анод са интеркалационни съединения

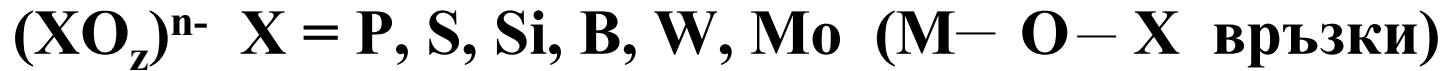
Католи : на основата на преходни метали

Co, Ni, Fe, Mn, V и др.

Аноди: графит и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

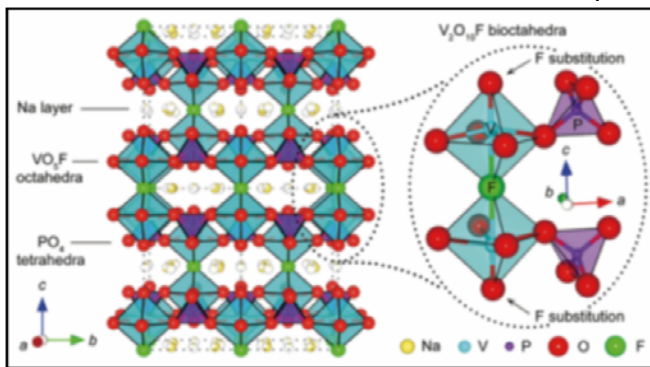
Електролит: LiPF_6 / EC : DMC

Полианионни съединения като катодни материали



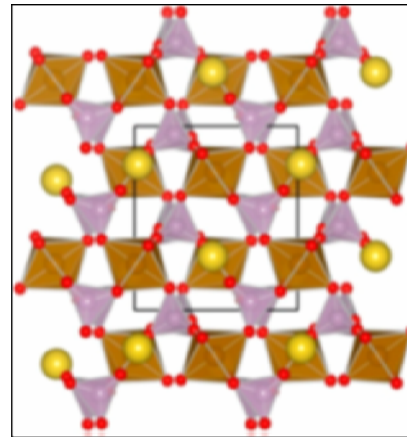
➤ **Фосфати:** LiMPO_4 ; LiVPO_4F ; $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; LiFeP_2O_7 ;

Флуоро-фосфати: $\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)\text{F}$



Young-Uk Park et al., *Scientific Reports* 2, 704, (2012)

Пирофосфати: $\text{M}'_2\text{M}''\text{P}_2\text{O}_7$



P. Barpanda et al., *Chem. Mater.*, 25, (2013)

➤ **Сулфати:** LiMgSO_4F , LiFeSO_4F ;

➤ **Борати:** LiFeBO_3 ; LiCoBO_3 ;

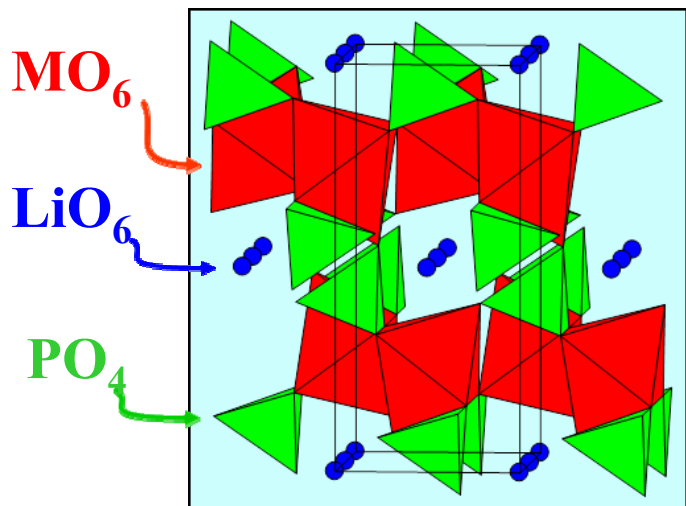
➤ **Силикати:** $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ и др.

Предимства:

Висок потенциал; Висока плътност на енергията; Стабилност при циклиране

Фосфо – оливини: LiMPO_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$)

1997г. (LiFePO_4 - A. K. Padhi, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 1188)

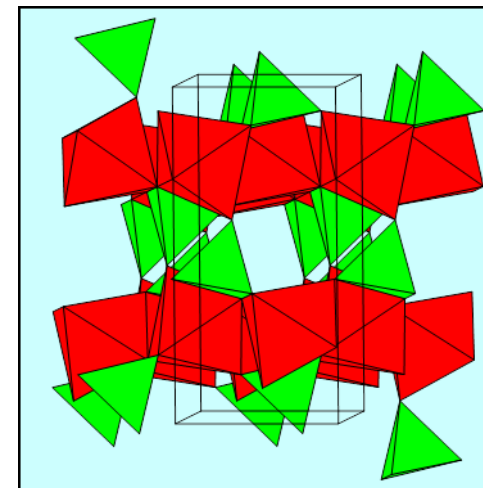


$\text{LiM}^{2+}\text{PO}_4$ (Pmna)

$-\text{Li}^+$ (charge)

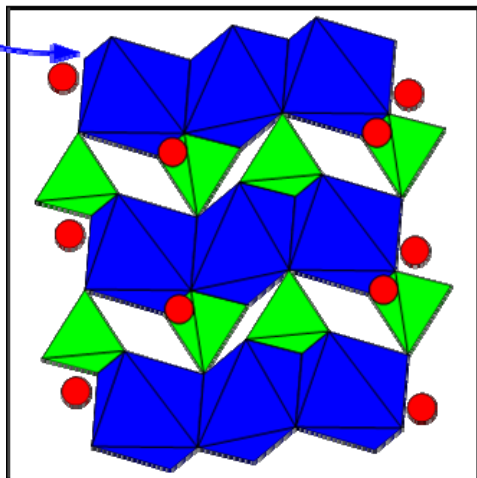


$+\text{Li}^+$ (discharge)



M^{3+}PO_4 (Pmna)

LiO_6



Редокси двойка $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$: $\text{Fe} < \text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni}$

Потенциал:

3.4 4.1 4.8 5.1 V



Плътност на енергията



Предимства на LiMPO_4

- Висок теоретичен капацитет (170 mAh/g)
- Висока стабилност при многократно циклиране
- Безопасност на системата в заредено състояние и висока температура
- Ниска цена (LiFePO_4 и LiMnPO_4) и екологична съобразеност

Недостатъци на LiMPO_4

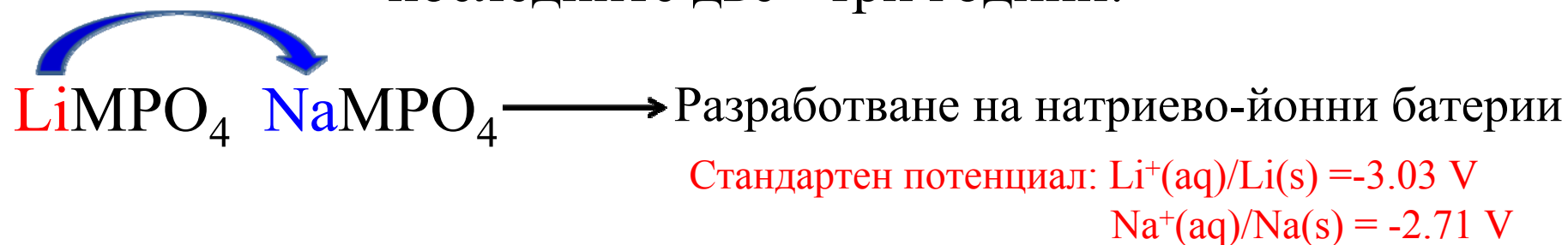
- Ниска йонна и електронна проводимост
- Дифузионно - лимитиран пренос на Li през границата $\text{LiM}^{2+}\text{PO}_4 / \text{M}^{3+}\text{PO}_4 \rightarrow$ понижаване на капацитета

Преодоляване на недостатъците

- Получаване на наноразмерни прахове - нискотемпературни методи за синтез
- Дотиране с йони с различна степен на окисление
- Получаване на нанокомпозити с електропроводящ материал

Основна тенденция в научните изследвания: търсене на икономически изгодни електродни материали

Основни насоки в развитието на научните изследвания през последните две - три години:



ПРОБЛЕМ

Термодинамично стабилните NaMPO₄ не кристализират в електрохимично активната оливинова структура

Разработването на методи на синтез на **натриеви фосфо-оливини** е предизвикателство и изисква прилагане на специфични методи

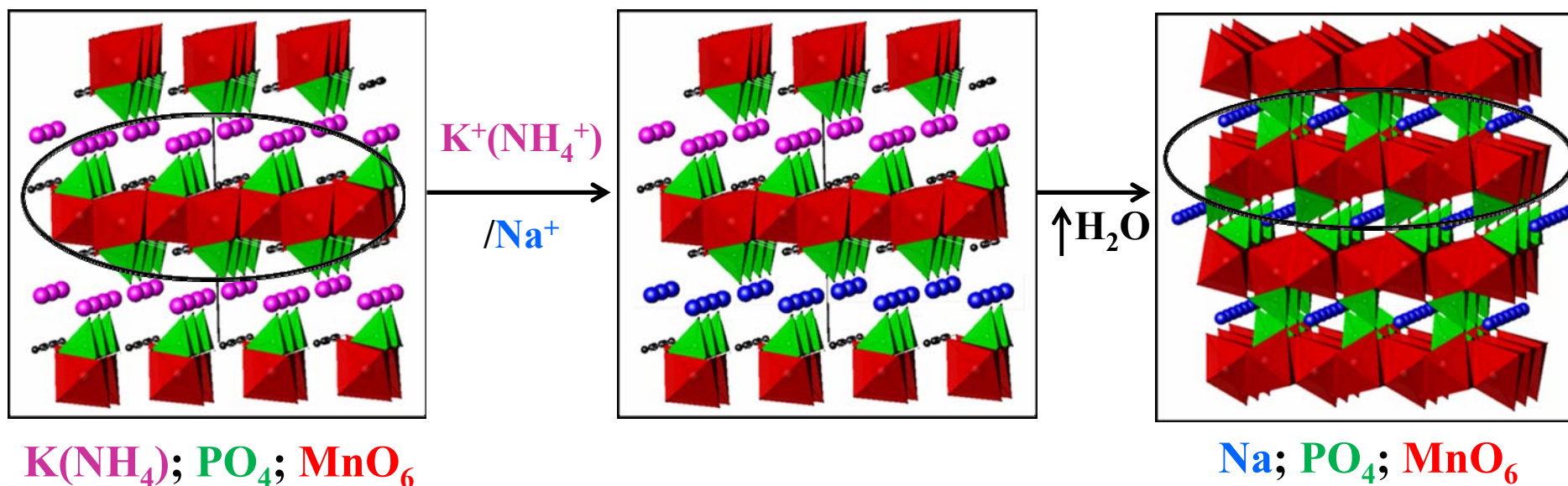
Цел: *Разработване на нови химични подходи за синтез на манганови и жлезни фосфо-оливини с подредена структура и контролирана морфология като катодни материали за алкални йонни батерии.*

NaMnPO_4 – оливин

Получаване на NaMnPO_4 с оливинова структура чрез йонен обмен

$\text{K}(\text{NH}_4)\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
дитмаритен тип

NaMnPO_4 - оливин



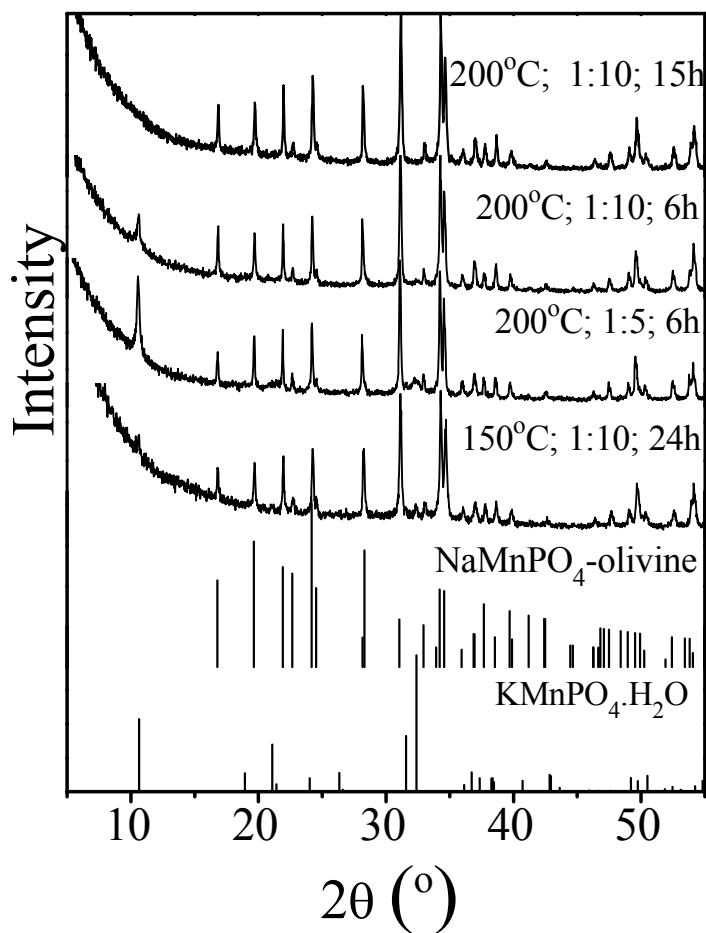
Структурното подобие е предпоставка за по-лесна трансформация на дитмаритен тип структура → оливинов тип структура при обмен на K^+/NH_4^+ с Na^+

Реакции на йонен обмен: $T = 75 - 250^{\circ}\text{C}$;

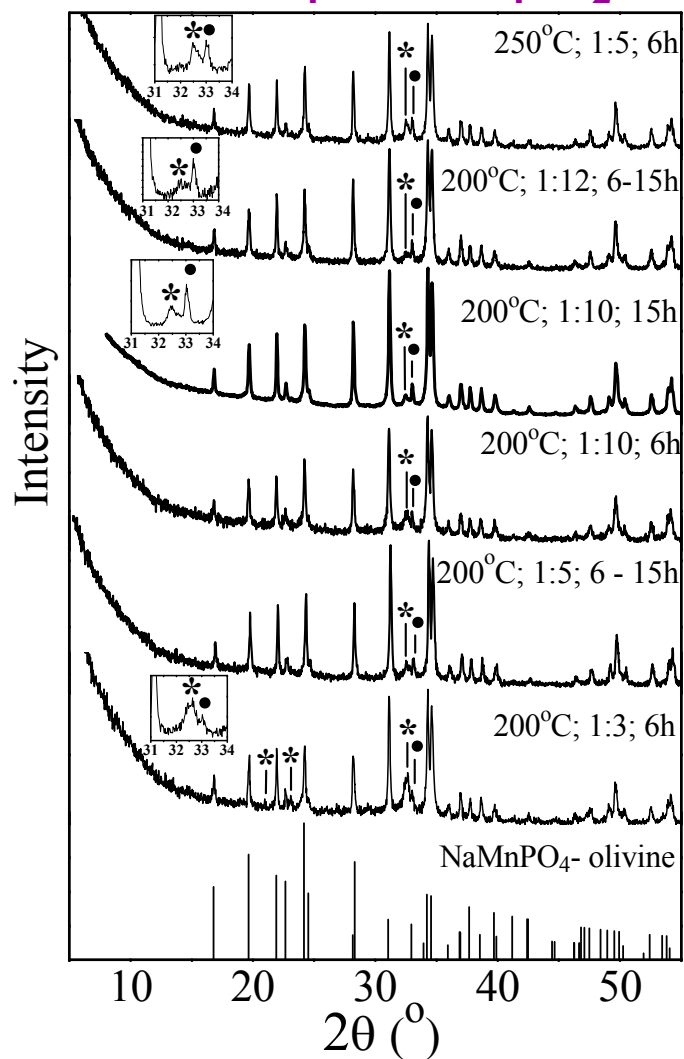
Молно съотношение: 1:2 – 1:12;

Продължителност: 6 – 48h

от $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



от $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Най – добри
УСЛОВИЯ:

NaMnPO_4

$T = 200^{\circ}\text{C}$

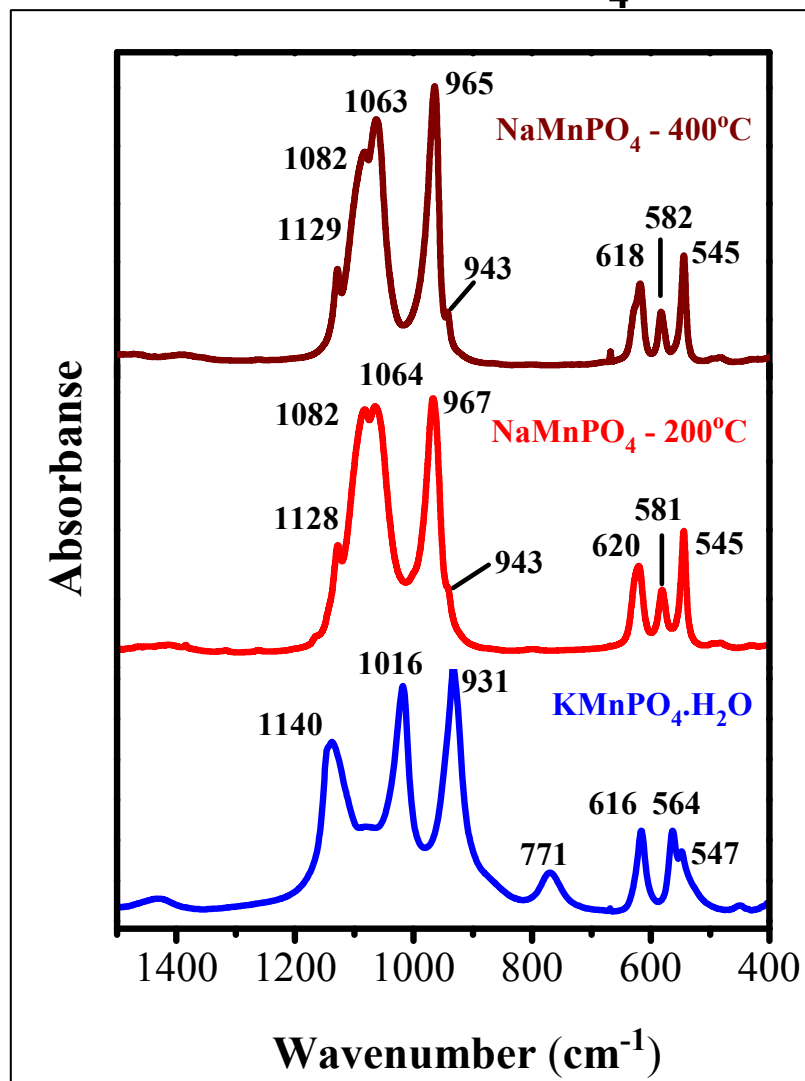
МОЛНО
СЪОТНОШЕНИЕ

1:10

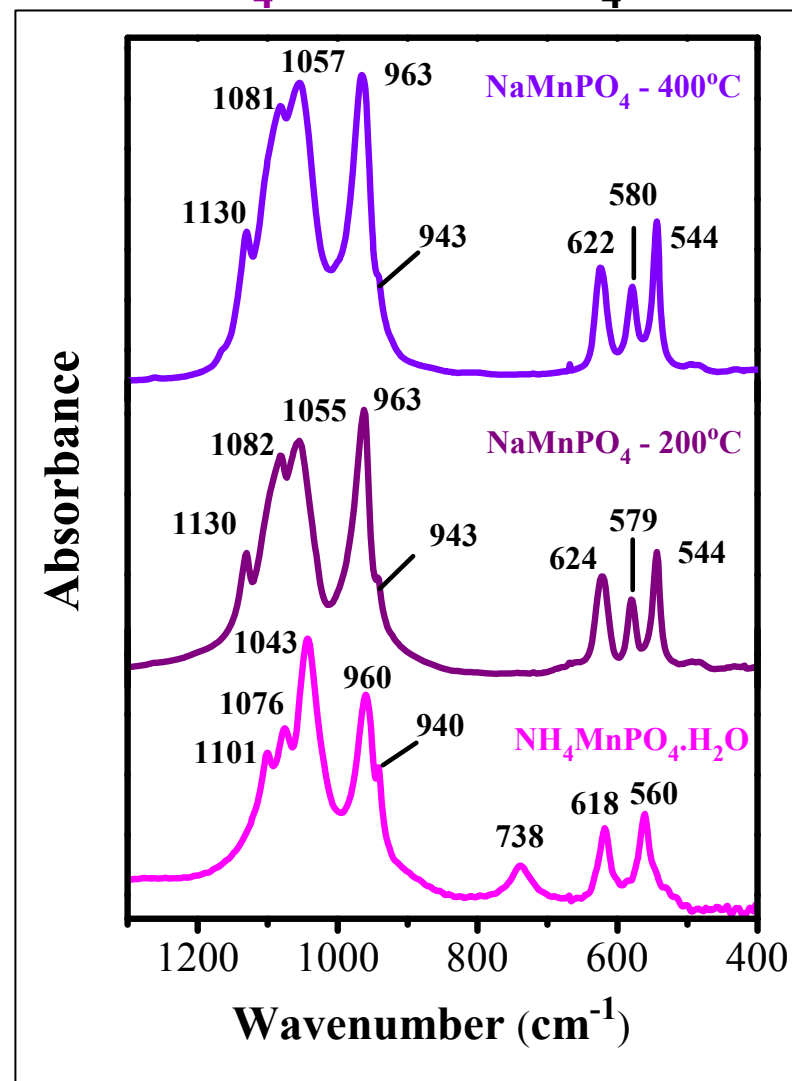
синтез 15 h

Структурно охарактеризиране

K - NaMnPO₄

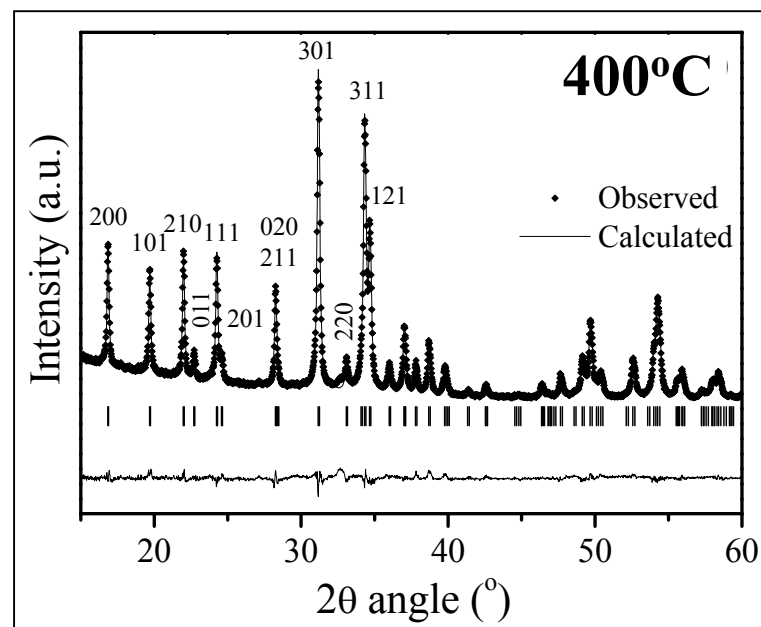
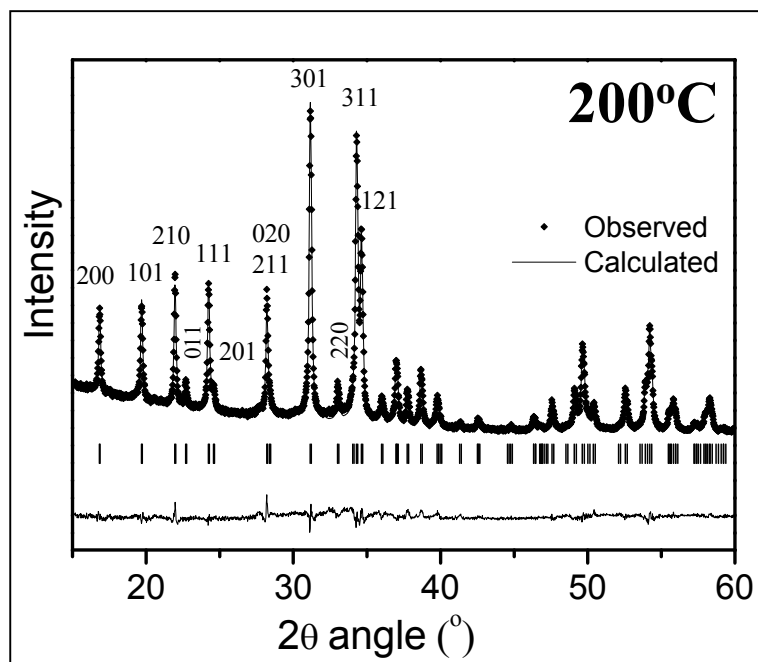


NH₄ - NaMnPO₄



- *Добре изкристализирала оливинова фаза с бездефектна структура, която остава стабилна до 400°C.*

K - NaMnPO₄

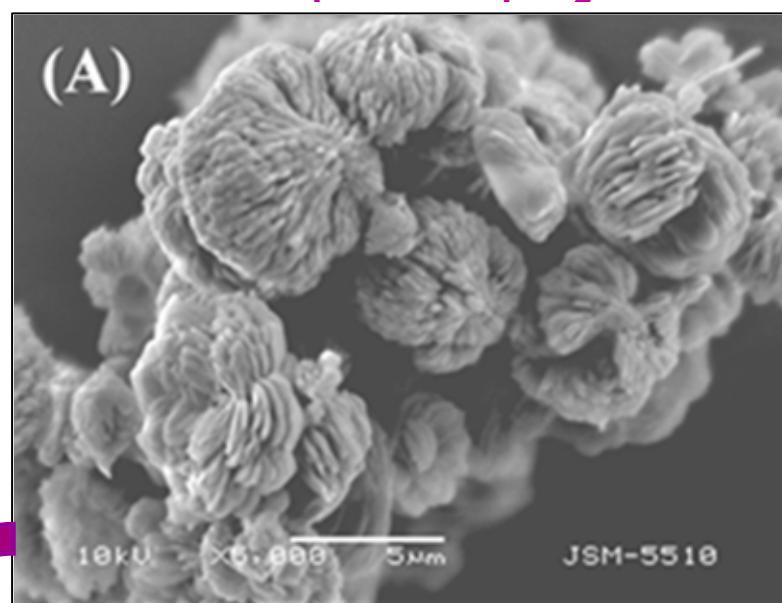
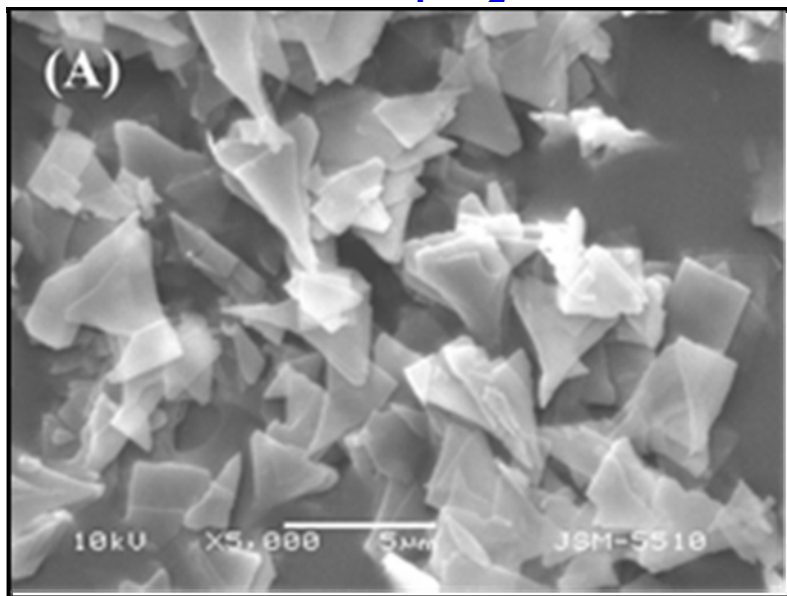


	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
K-NaMnPO ₄ -200	10.5280(2)	6.3208(2)	4.9851(1)	331.744(17)
K-NaMnPO ₄ - 400	10.5177(3)	6.3143(1)	4.9874(2)	331.228(22)
N-NaMnPO ₄ - 200	10.5275(5)	6.3232(3)	4.9843(3)	331.798(29)
N-NaMnPO ₄ - 400	10.5180(3)	6.3165(2)	4.9884(1)	331.418(21)
NaFe _{0.07} Mn _{0.93} PO ₄ – натрофилит P. B. Moore, <i>Am. Mineral.</i> , 1972	10.523(5)	6.312(3)	4.987(2)	331.2
Nazar et al., <i>Chem. Mater.</i> , 2011	10.5578(3)*	6.3359(2)*	4.9966(2)*	334.24(2)*

$\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

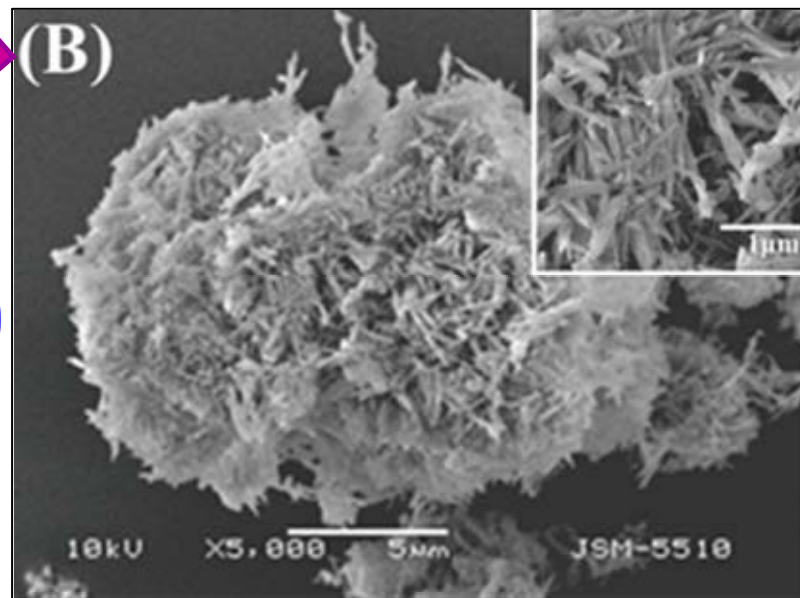
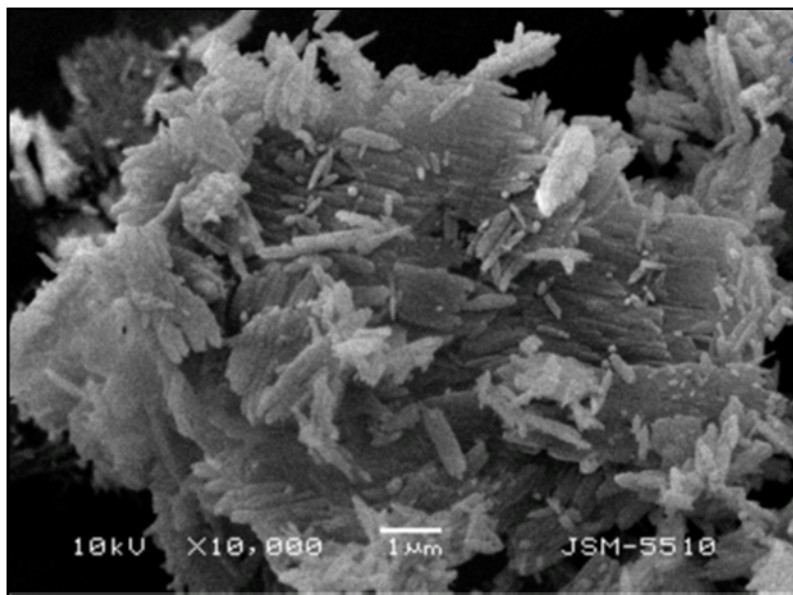
Морфология

$\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



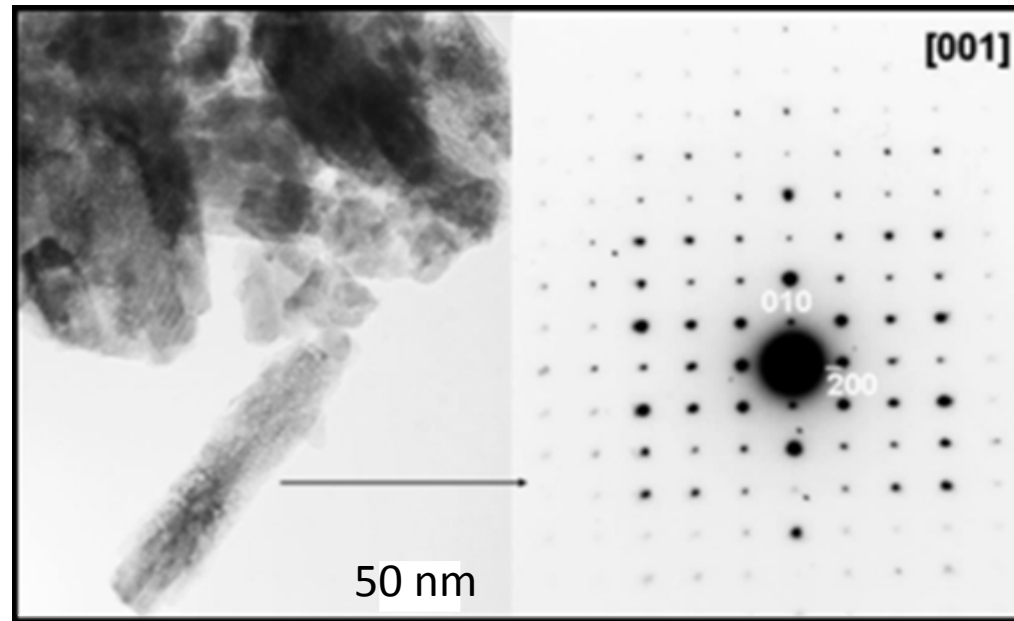
NaMnPO_4 200°C

NaMnPO_4 200°C



1- 3 µm
100-150 nm

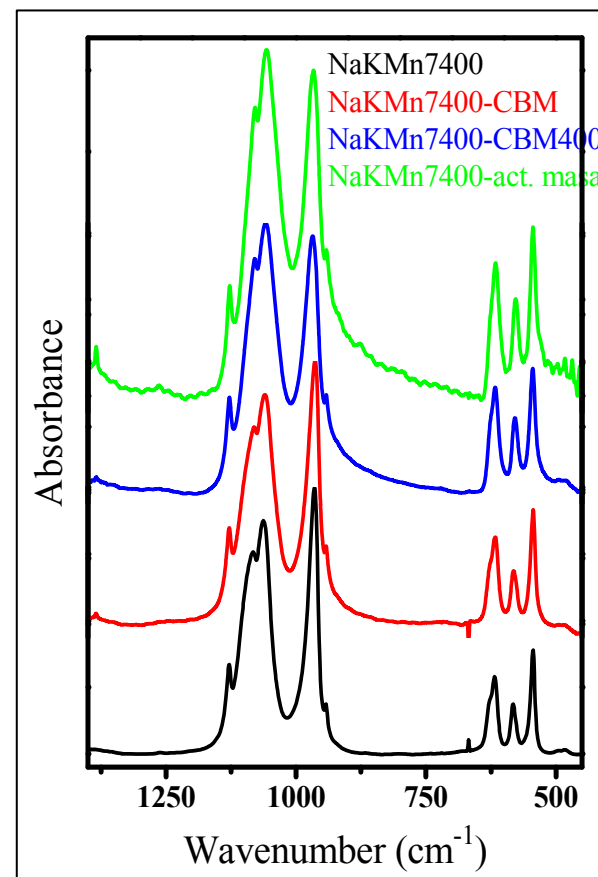
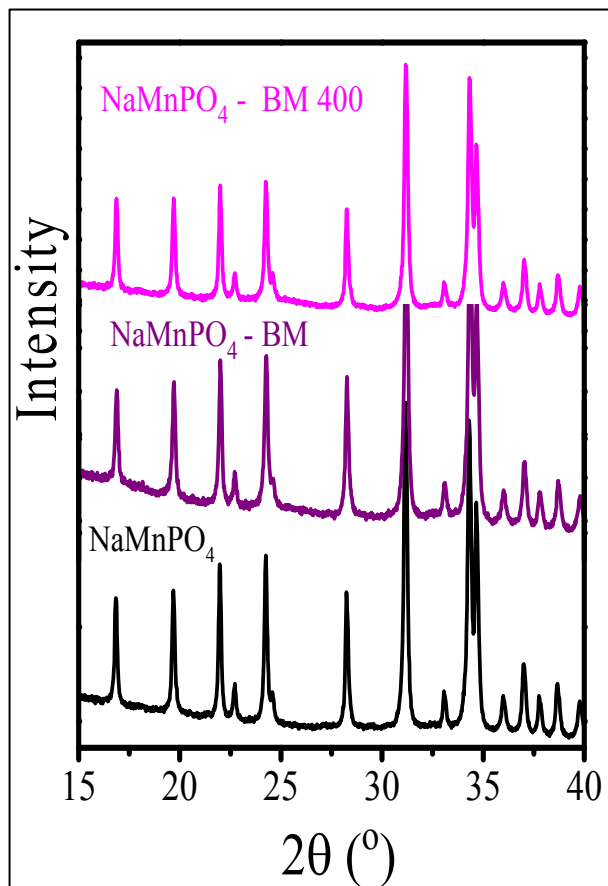
TEM



Пръчки до 300 nm дълги и
частици с размери до 50 nm

Електрохимични изследвания на NaMnPO_4

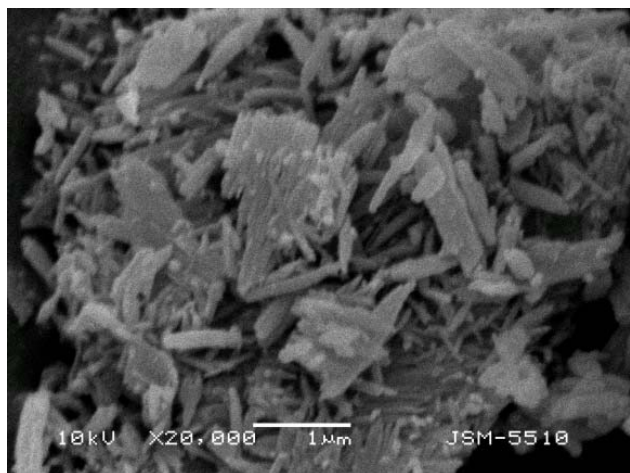
❖ Получаване на композити от типа NaMnPO_4/C



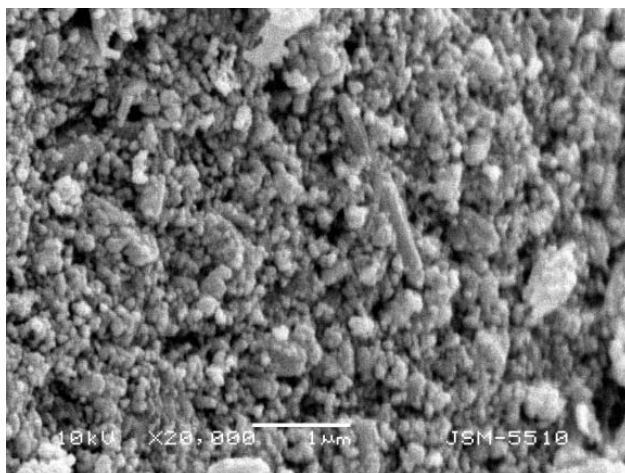
	D (nm)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	V (\AA^3)
K-NaMn400	60 nm	10.5177(3)	6.3143(1)	4.9874(2)	331.228(22)
K-NaMn400/C	53 nm	10.5173(4)	6.3175(3)	4.9896(2)	331.530(27)

❖ Морфология на NaMnPO_4/C композити

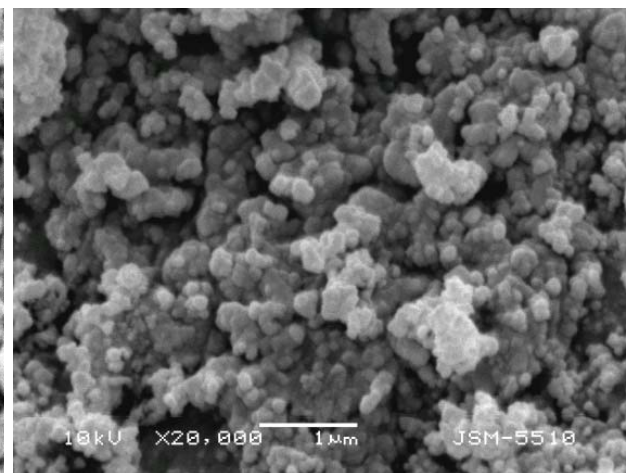
K- NaMnPO_4



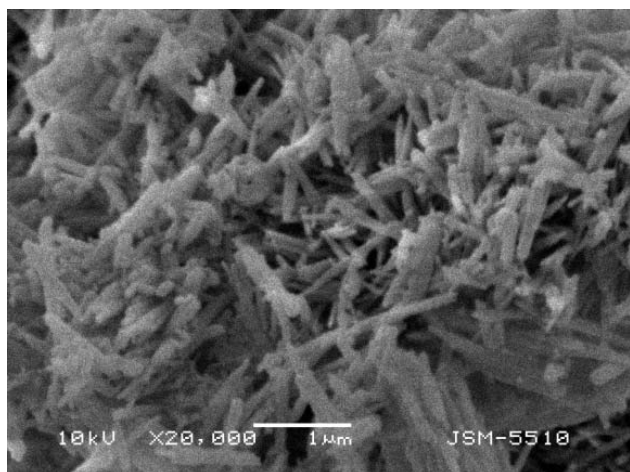
K- NaMnPO_4/C



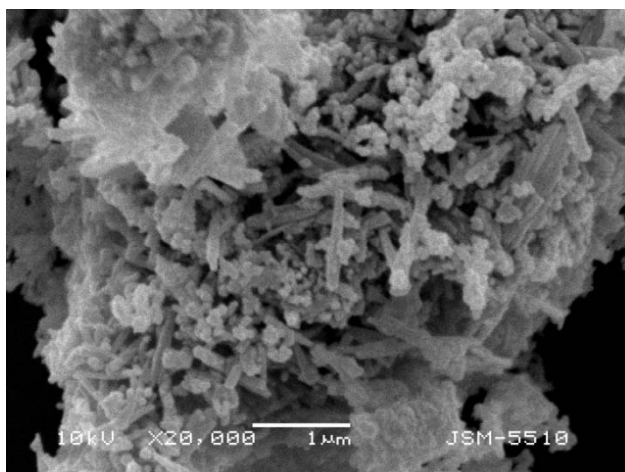
K- NaMnPO_4/C - 400°C



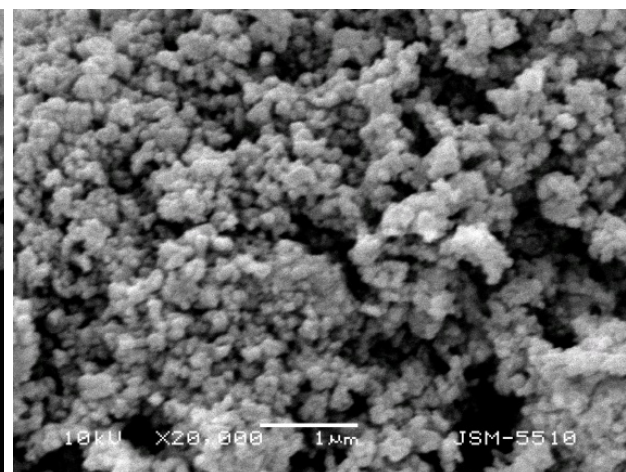
NH_4 - NaMnPO_4



NH_4 - NaMnPO_4/C

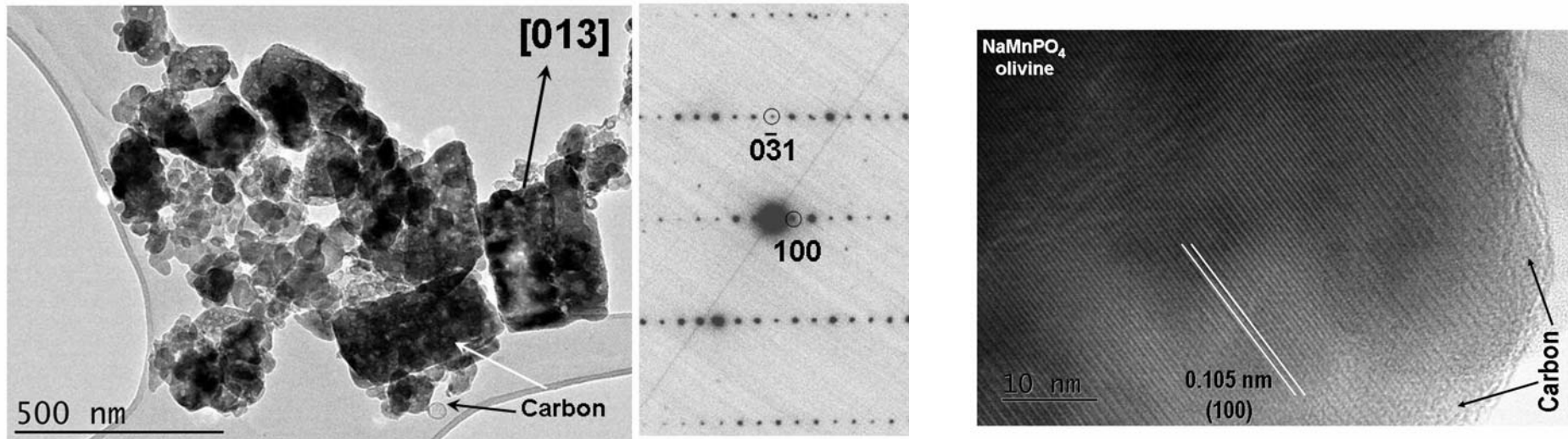


NH_4 - NaMnPO_4/C - 400°C

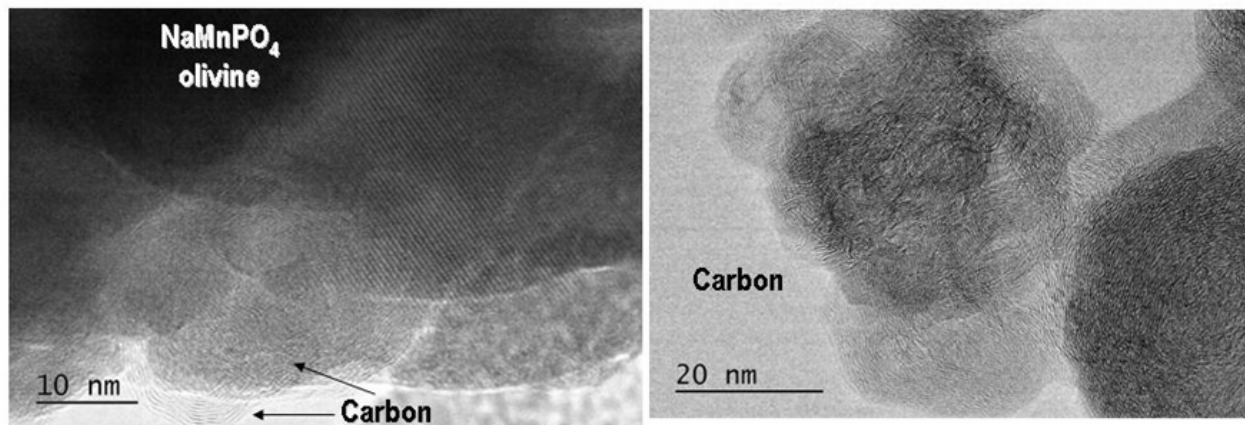


❖ TEM на композити NaMnPO_4/C

$\text{K-NaMnPO}_4/\text{C}$ - 400°C

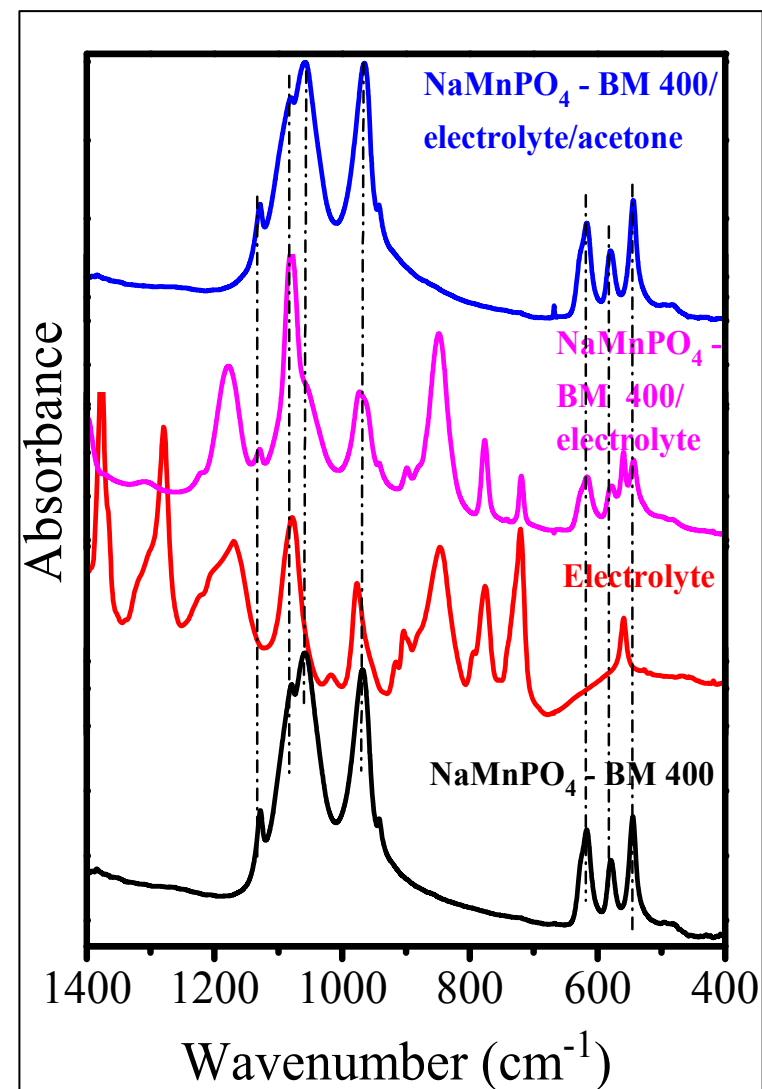
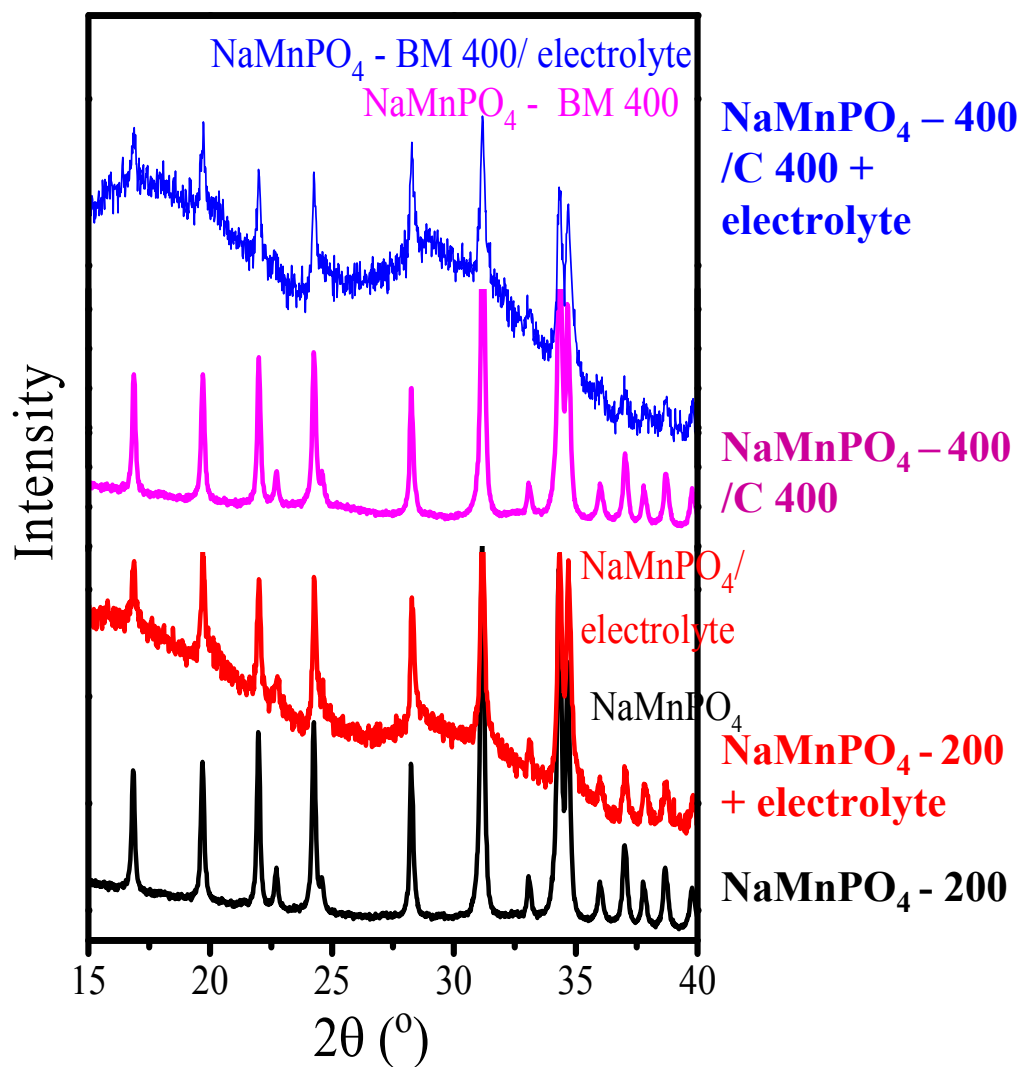


- Оливиновата структура се запазва непроменена;
- Част от въглеродните частици са в интимен контакт с оливиновите частици.



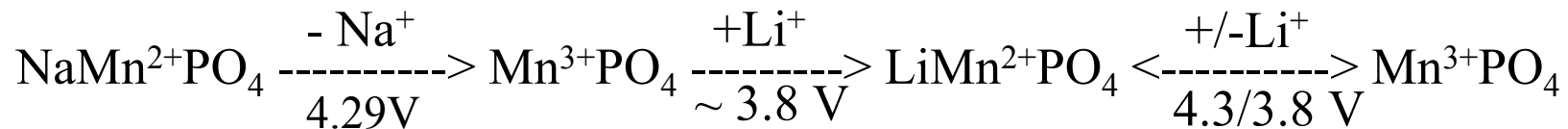
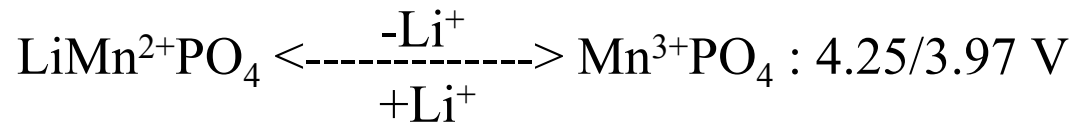
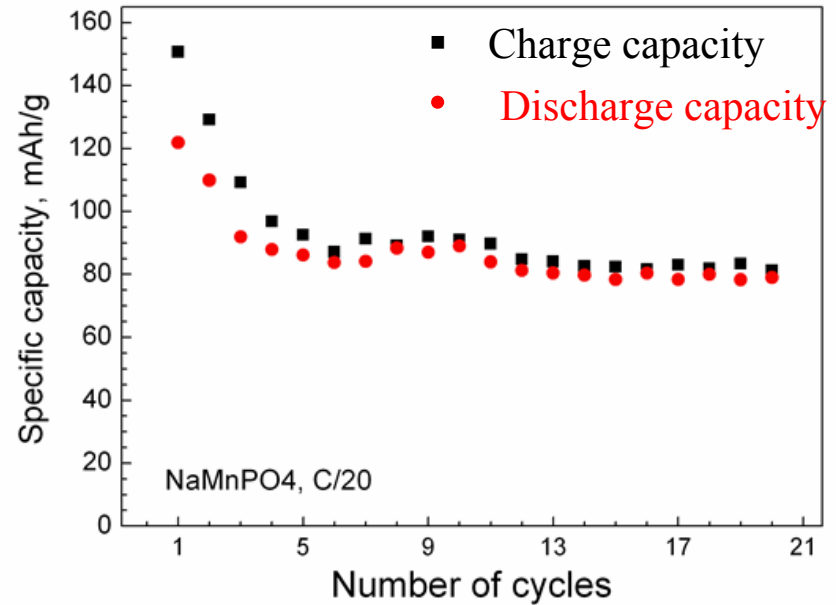
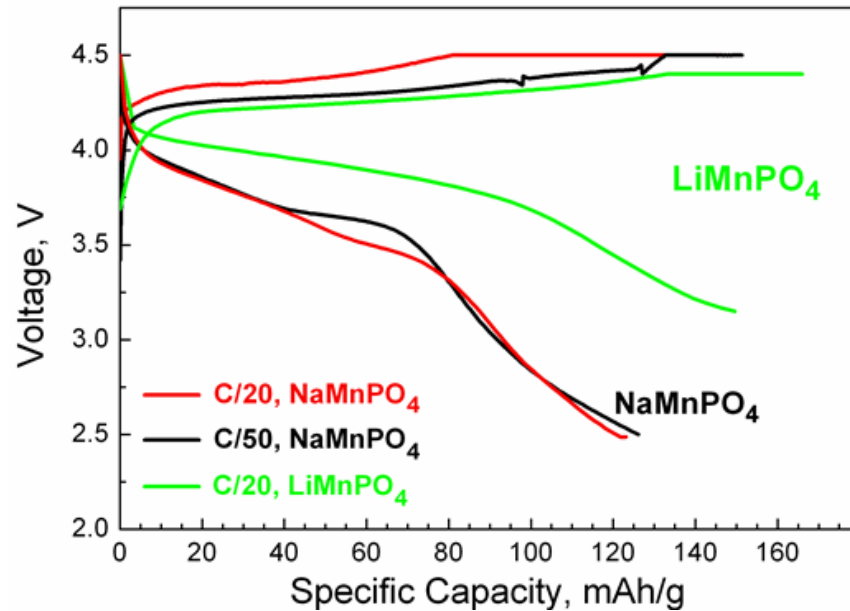
**Наблюдават се и
отделни въглеродни
частици**

❖ Стабилност на NaMnPO_4/C в електролитен разтвор $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DMC})$



- Не се наблюдава обмен на Na^+ от NaMnPO_4 с Li^+ от $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DMC})$ преди електрохимичната реакция.

Електрохимични изследвания



Теоретичен капацитет: 170.79 mAh/g LiMnPO₄



Европейски съюз



Европейски социален фонд

БЛАГОДАРНОСТИ:

ПРОЕКТ BG051PO001-3.3.06-0050:
„СЪЗДАВАНЕ НА ВИСОКОКВАЛИФИЦИРАНИ
СПЕЦИАЛИСТИ ПО СЪВРЕМЕННИ МАТЕРИАЛИ
ЗА ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА: ОТ ДИЗАЙН ДО
ИНОВАЦИИ”

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!