

ЛИТИРАНИ МАНГАНОВИ ОКСИДИ ПРИГОТВЕНИ ПО РАЗЛИЧНИ МЕТОДИ

Крум Банов^{1,*}, Р. Букурещлиева¹, Д. Иванова², Б. Банов¹

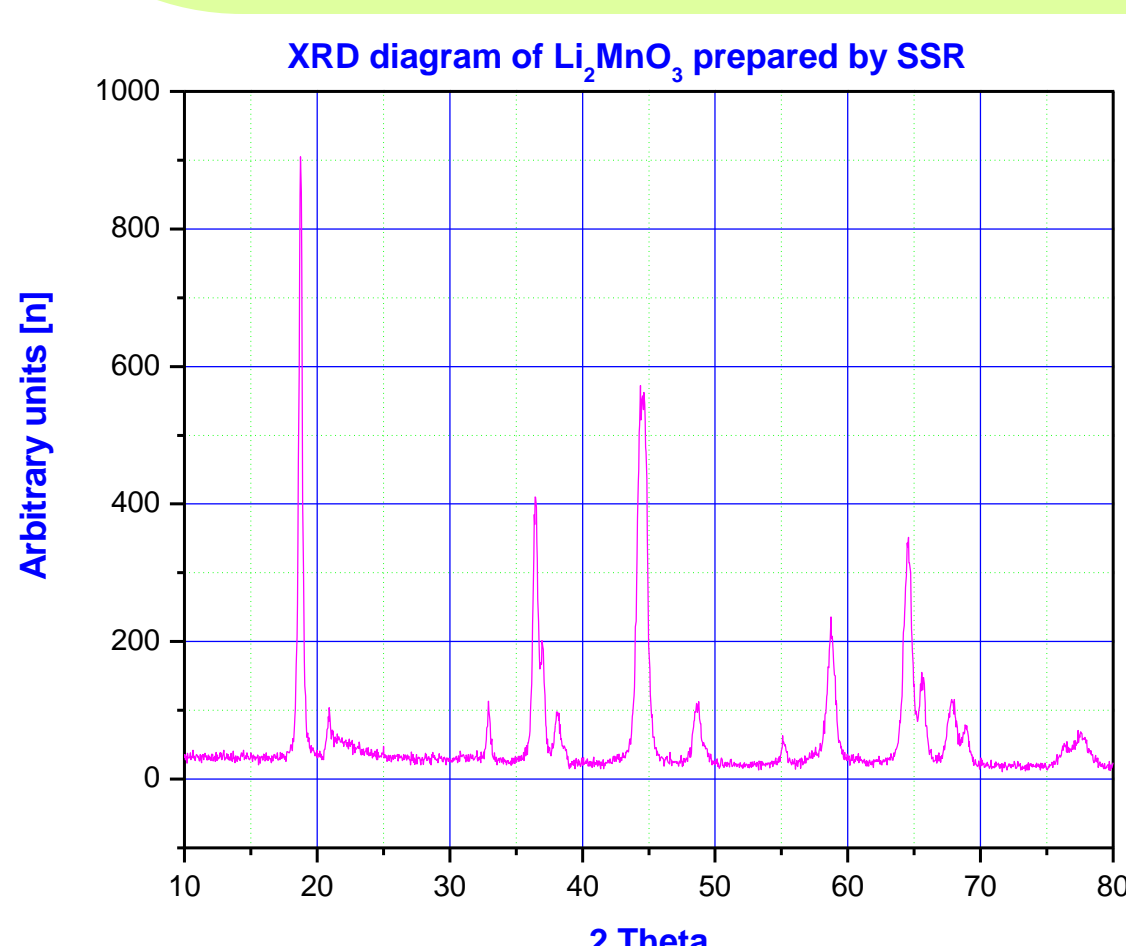
¹ *Институт по Електрохимия и Енергийни Системи, ИЕЕС-БАН, 1113 София, ул. „Акад. Г. Бончев“ бл.10*

² *Химикотехнологичен и Металургичен Университет, ХТМУ, 1756 София бул. „Кл. Охридски“ N:8*

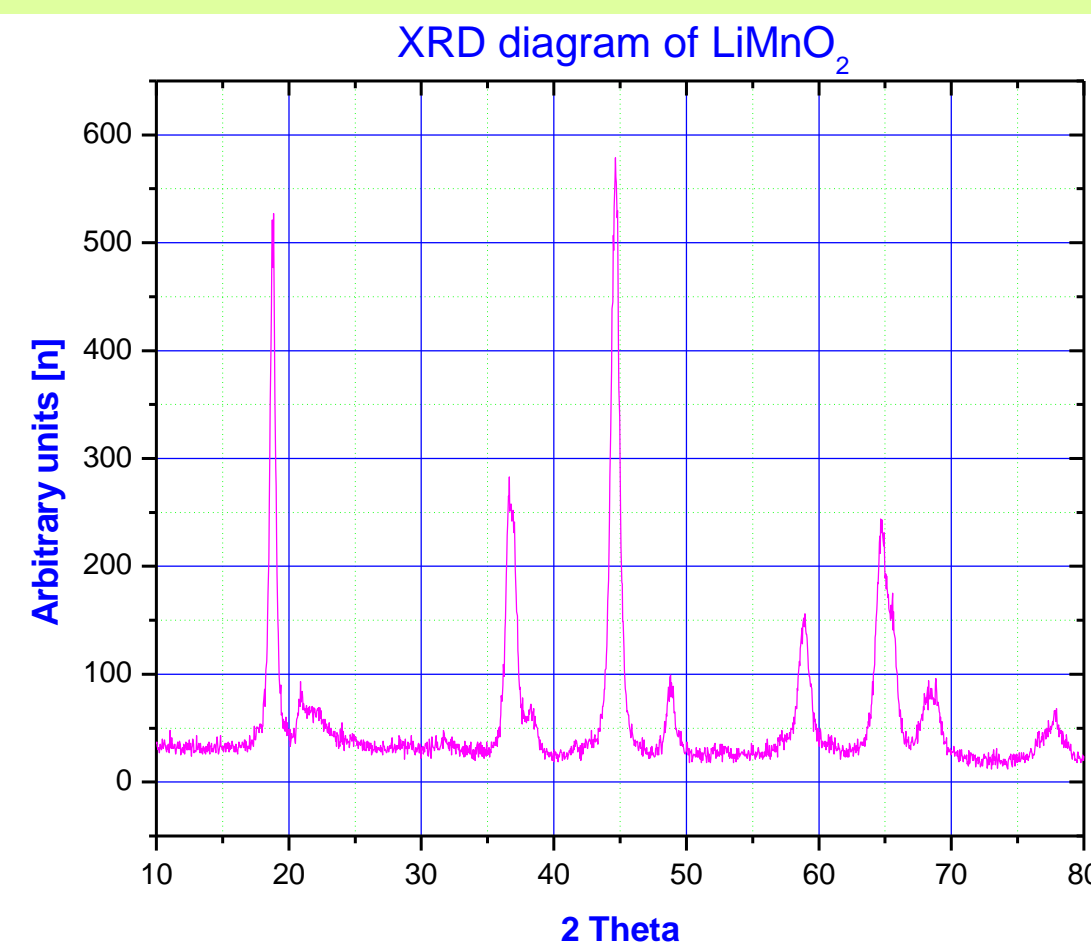
ВЪВЕДЕНИЕ Литиево йонните батерии (ЛИБ) са на пазара повече от 20 години, но те все още са обект на интензивни изследвания. Много групи по света водят интензивни изследвания с цел намаляване цената на активните електродни материали (АЕМ). Все повече изследователи обръщат внимание на АЕМ от типа на литиево железен фосфат LiFePO_4 , както и на катодните материали на база манган, като LiMn_2O_4 , LiMnO_2 или Li_2MnO_3 [1]. Новите регулаторни регламенти на ЕС налага нови правила, които принуждават изследователите да обърнат внимание към „зелени и екологични материали“, които да бъдат използвани в новите високо ефективни и лесно рециклируеми системи за енергия.

Цел на настоящото изследване е да бъдат синтезирани следните АЕМ LiMnO_2 и Li_2MnO_3 , като се използват два различни метода на изготвяне на АЕМ: твърдофазен, зол-гел и комбиниран зол-гел с последващо термично третиране при висока температура за кратко време.

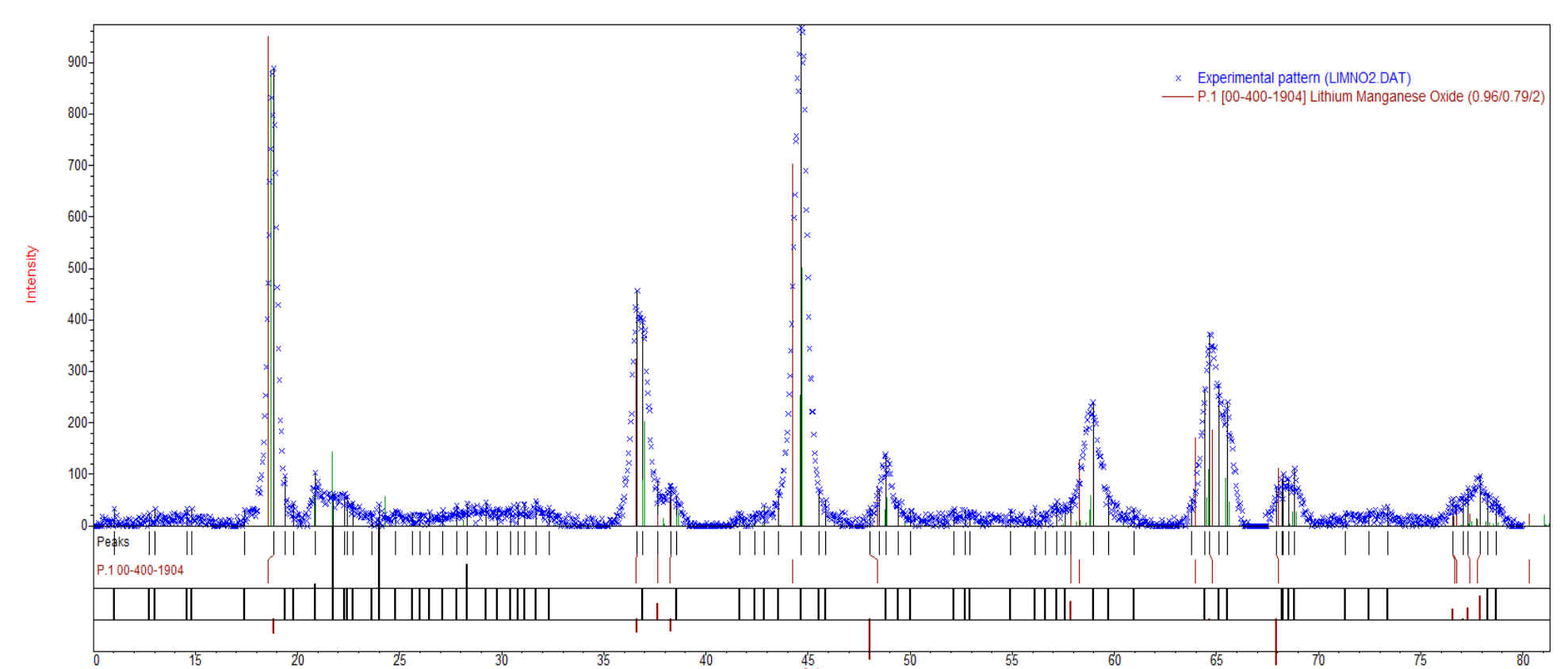
Провежданите изследвания са насочени към получаване на АЕМ с контролирани параметри: размер на частиците, специфична повърхност и висока кристалност. Най-малки размери на частиците са получени по зол-гел технология, като техния размер е от 50-80nm. По комбинирания метод на зол-гел с последващо термично третиране при висока температура за кратко време размерите достигат 150-250nm, но частиците притежават висока кристалинност. Така получените частици са физикохимично охарактеризирани при използването на: XRD, BET, живачна порометрия, SEM и EDX анализи. Стандартните моделни електроди представляват АЕМ смесен с ТАВ в отношение 1:1. За подобряване на електрохимичните характеристики при високи скорости на заряд разряд е използван композитен електрод изготвен от въглероден композит ВК за сметка на част от опроводяващата добавка СВ. Използваната пропорция е 50% АЕМ и 40% ТАВ+10%ВК. Получените електроди се наричат композитни КЕ. Използваният електролит е LiPF_6 в $\text{EC:DMS}=1:1$. Тестовите електроди са изготвени по две различни технологии, „суха“ и „мокра“. При мократа технология съотношенията са 70% АЕМ, 20% проводима добавка СВ и 10% свързващо вещество PVdF. Електрохимичните тестове са проведени в моделни три електродни клетки АЕМ, а резултатите са съпоставени с реални клетки тип CR2032. Тестовия протокол е СС с контрол на зарядното и разрядното напрежение, както следва: за LiMnO_2 от 2V – 4.5V и за Li_2MnO_3 от 2V- 4.4V. Използвания режим е 0.1C а получените капацитети са както следва: за LiMnO_2 е 215 mAh g^{-1} на първия разряд (75% от теоретичния), като за Li_2MnO_3 това е 252 mAh g^{-1} при 458 mAh g^{-1} теоретичен. Така получените капацитети са по-високи от цитираните в литературата които за LiMnO_2 е 140 mAh g^{-1} , а за Li_2MnO_3 , малко под 180 mAh g^{-1} . Трябва да се отбележи, че добрите резултати се дължат, както на комбинирания метод на синтез, така и на използването на **новата технология за изготвяне на композитни електроди, КЕ**. Резултатите са показани на графиките.



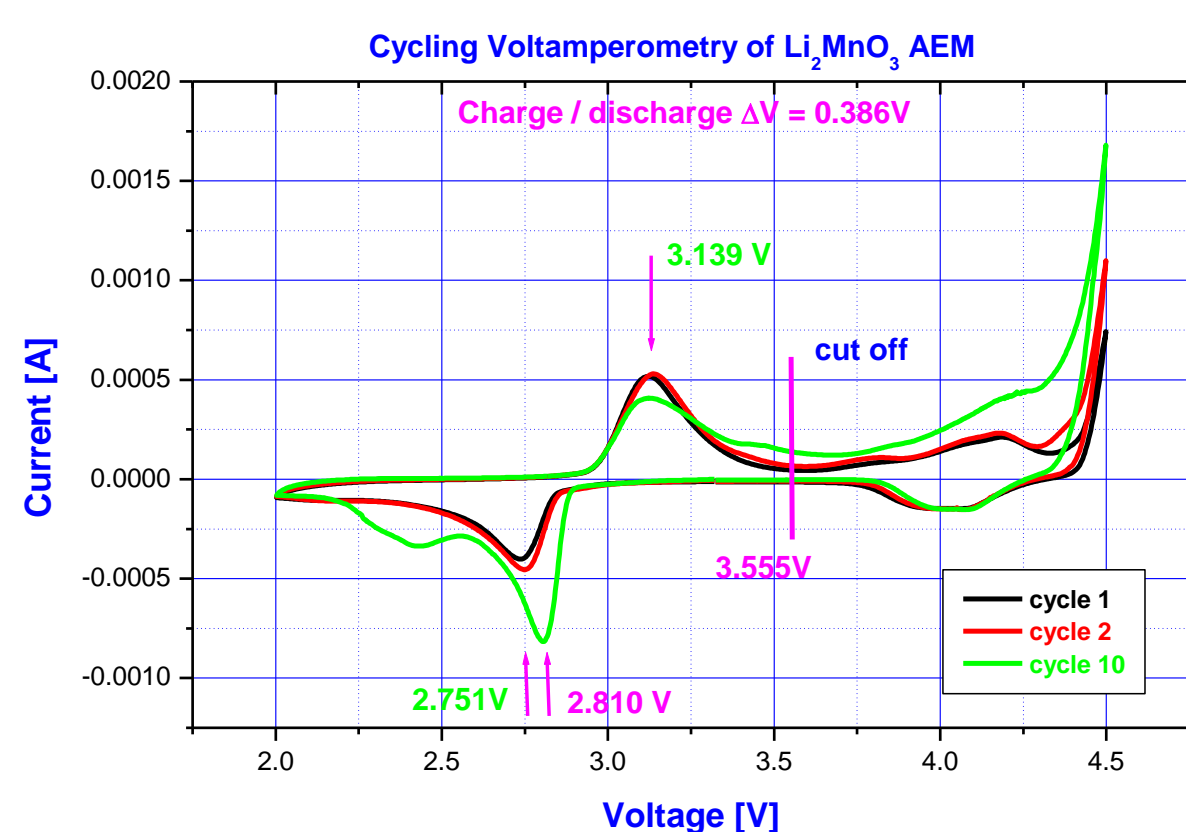
XRD на Li_2MnO_3 получен чрез SSR



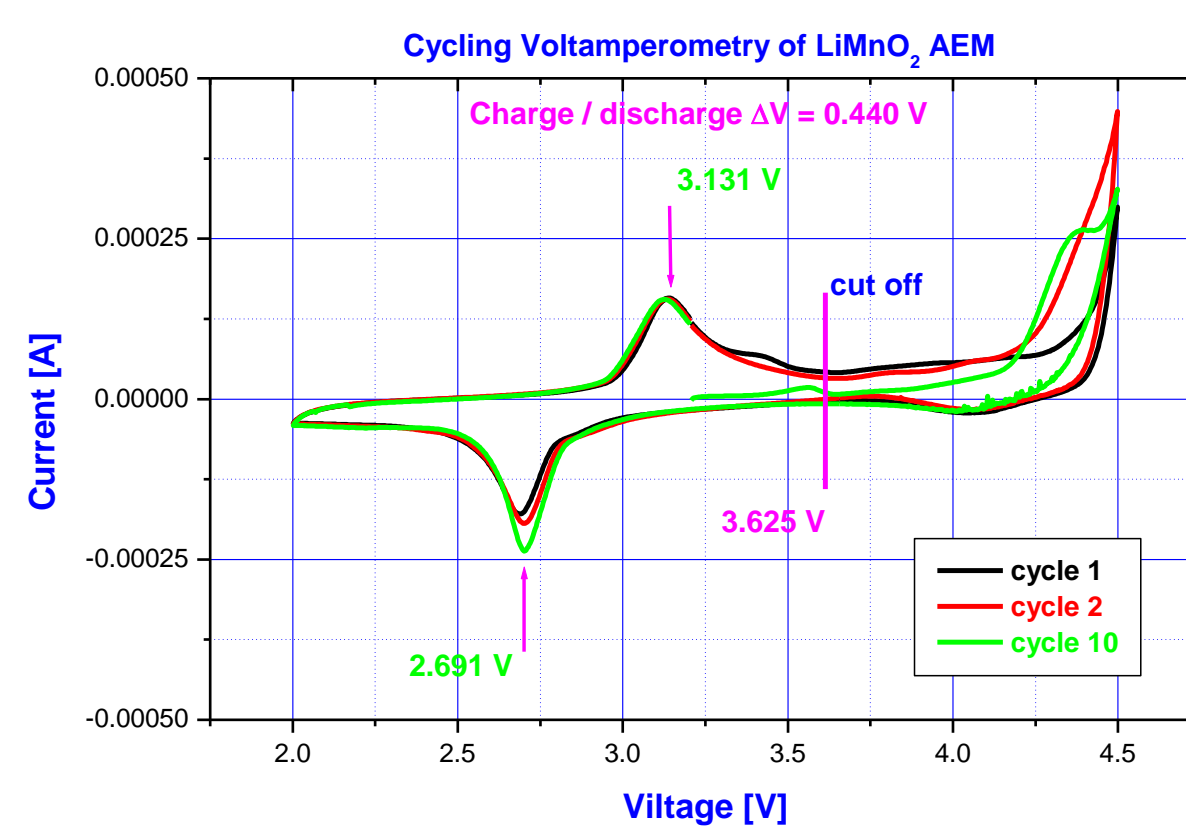
XRD на LiMnO_2 получен чрез SG&SSR



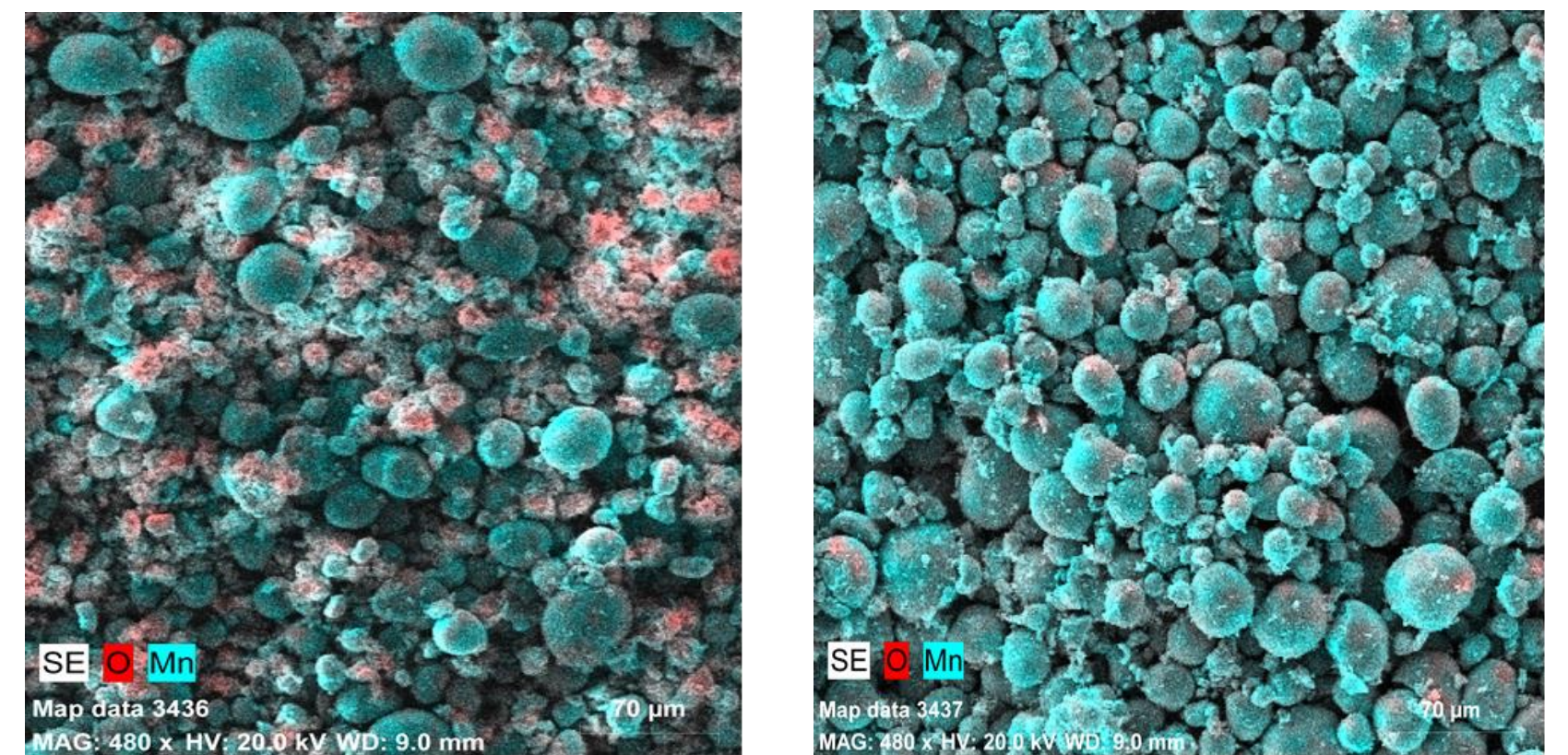
Анализ на фазите на LiMnO_2 получен чрез комбиниран SG&SSR



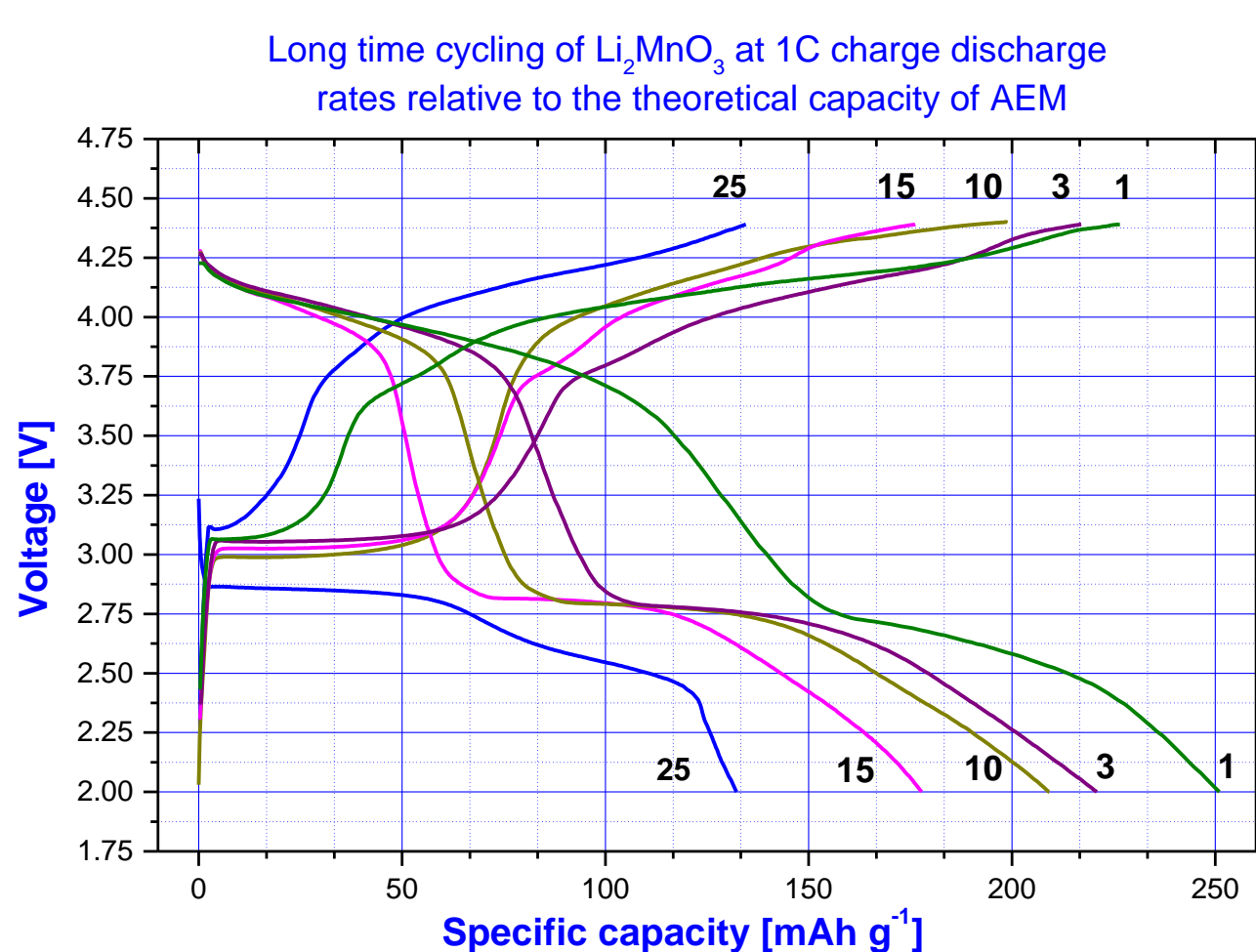
CV разгъвка на Li_2MnO_3 получен по SG&SSR



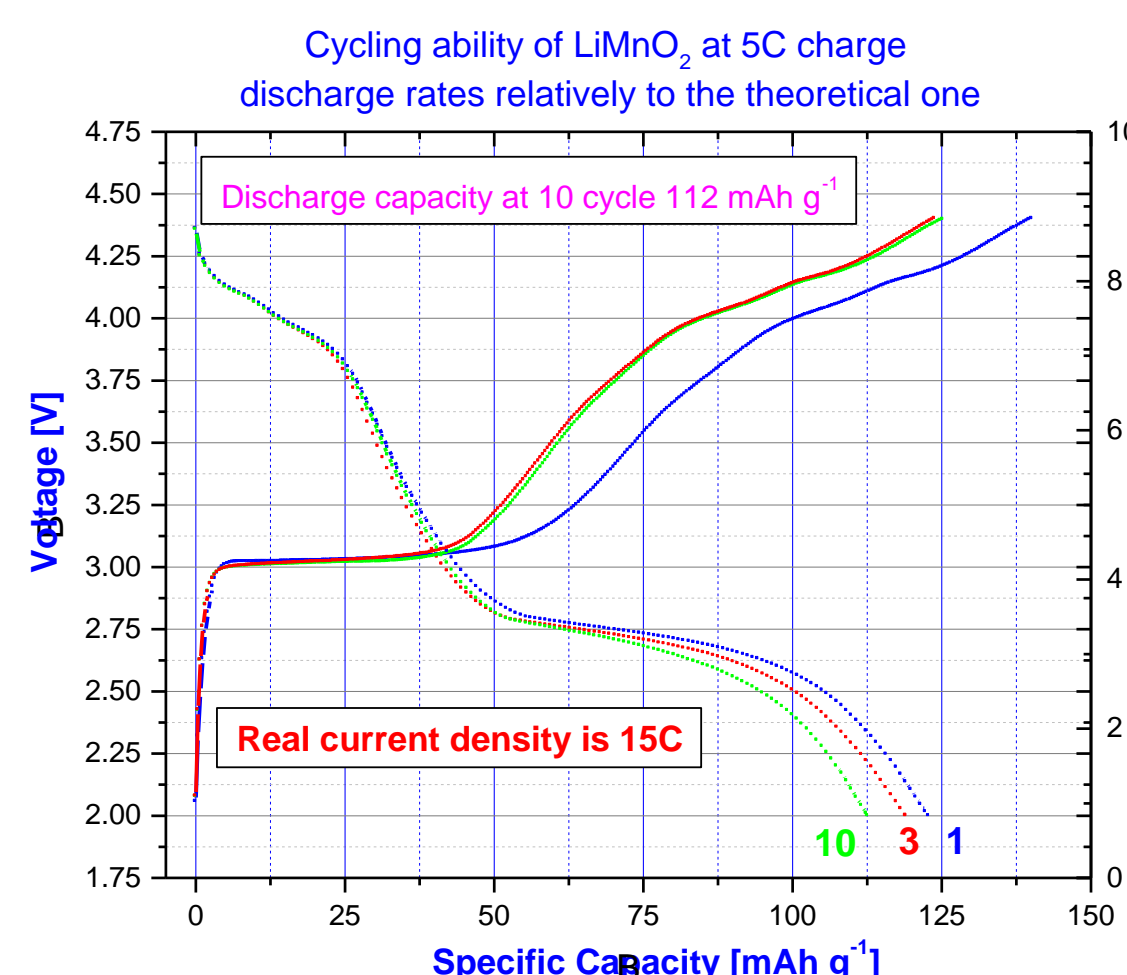
CV разгъвка на LiMnO_2 получен по SG&SSR



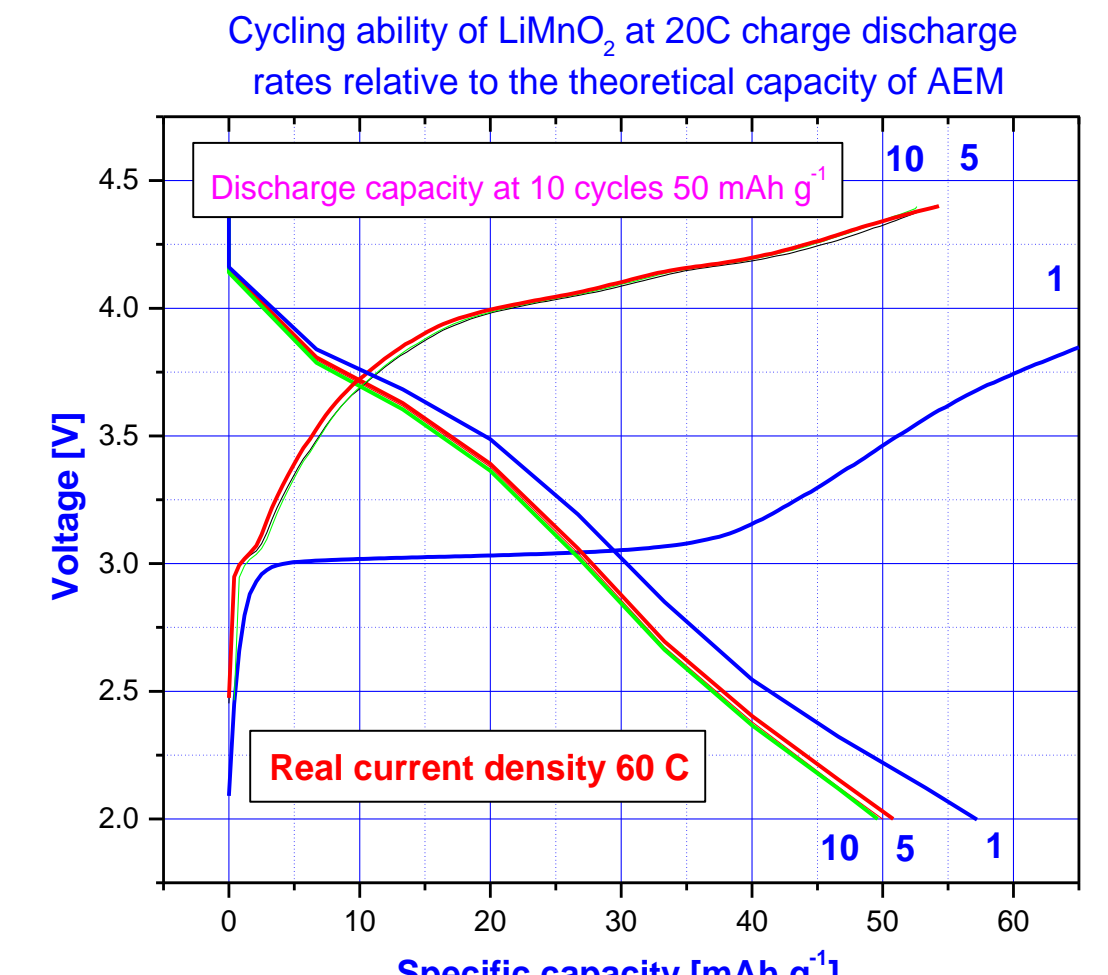
EDX & SEM анализ на Li_2MnO_3 (A) и LiMnO_2 (B)



Циклируемост на Li_2MnO_3 при 1C



Циклируемост на композитен електрод от LiMnO_2 при 5C теор. което съответства на реално 15C



Циклируемост на композитен електрод на LiMnO_2 при 20C теор. което съответ. на реално 60C, отдаван капацитет 50 mAh g^{-1} еквивалентен на 200 F g^{-1} (3000 mA g^{-1})

БЛАГОДАРНОСТИ: Проведените изследвания са частично подкрепени финансово от Българското министерство на Образованието и Науката по национална програма „Е Плюс“ – „Ниско въглеродна енергетика за транспорта и дома“, проект D01-214/2018, „Националната пътна карта“, (2017-2023), за изграждане на споделена изследователска инфраструктура, изследователска програма „Съхранение на Енергия и Водород“, НИСЕБЕ, D01-160/28.08.18 и изследвания проведени по НОИР „Център по Компетентност-ХИТМОБИЛ“, „Технологии и системи за генериране, съхранение и потребление на чиста енергия“, BG05M20P001-1.002-0014-C01. За кореспонд. E-mail: k.banov@iees.bas.bg

ИЗВОДИ

1. Комбинирането на различни техники за изготвяне на АЕМ, позволява да бъдат получени АЕМ с предварително зададени (в определени граници) параметри.
2. АЕМ на базата на манганови оксиди са перспективни ЕМ за ново поколение ЛИБ, отговарящи на новите Европейски изисквания.
3. Получените АЕМ на база манганови оксиди притежават високи специфични характеристики и в комбинация с използване в композитни електроди КЕ перспективни хибридни ЕМ за ЛИБ от ново поколение работещи при високи токови натоварвания.
4. Използването на композитни електроди КЕ позволява решаването на много технологични предизвикателства пред съвременните ЛИБ