



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

Факултет по химични технологии

Катедра "Неорганични и електрохимични производства"

инж. Тодор Велков Петков

ТЕМА

**Получаване и охарактеризиране на електродни материали за литиево-
йонни батерии във воден електролит**

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.Технически науки, професионално направление 5.10 Химични
технологии (Химично съпротивление на материалите и защита от корозия)

Научни ръководители: проф. д-р Антон Момчилов
 доц. д-р Любомир Петков

Научно жури:

1. доц.д-р Людмил Фачиков - председател
2. проф.дхн Асен Гиргинов. - рецензент
3. проф.д-р Бранимир Банов - рецензент
4. проф.д-р Антон Момчилов
5. доц.д-р Катя Игнатова

София, 2018

Дисертационният труд е написан на 135 страници, съдържа 56 фигури и 8 таблици. Цитирани са 129 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „ Неорганични и електрохимични производства ”, състояло се на 15.02.2018 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 29.05.2018 г. от 14:00 часа в зала 335, сграда „ А ” на ХТМУ.

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

Увод

Литиево-йонните батерии са едни от най-използваните източници на електроенергия. Високата им енергийна плътност и голям енергиен капацитет, големият брой цикли, както и високото работно напрежение са безспорни предимства. Парадоксалното е, че тези характеристики са препятствието, което изисква специален електронен контрол за безопасната работа на литиево-йонната батерия. Въпреки многобройните изследвания, насочени към подобряване на безопасността на литиево-базираните батерии, и до ден днешен не липсват инциденти, както при пренасянето, така и при експлоатацията на тези системи. Едни от нашумелите случаи се произволното самозапалване в работен режим на батериите на няколко самолета Бойнг 787 „Dreamliner“, както и падането на транспортен самолет, пренасял литиево-йонни батерии. Последният пример е самозапалването на батерии на мобилните телефони на фирмата Samsung. Към момента има големи затруднения и с утилизацията на литиевите и литиево-йонните батерии. Процесът е много сложен и скъп и поради тази причина в някои държави тези батерии имат „отрицателна“ цена за вторично изкупуване. Очаква се въвеждане на екотакса при закупуването им. За сравнение оловно-киселите батерии, излезли от употреба, се рециклират до 98%, което също е едно от големите им предимства.

Тези и други инциденти интензифицираха изследванията в търсене на безопасна и екологично чиста литиево-йонна батерия.

В дисертацията е направено систематично и задълбочено изследване на поведението на няколко електродни материала за литиево-йонни батерии с воден електролит. Изследвани като положителните активни материали са LiCoO_2 и LiMn_2O_4 , а като активни материали за отрицателния електрод са изследвани $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$, LiV_3O_8 , Pb_3O_4 и LiMn_2O_4 . Тези материали показват добра стабилност във воден електролит и разликата в потенциалите им се намира в прозореца на електрохимична стабилност на водата. Електролитите, използвани за охарактеризирането им, са 6М воден разтвор на LiNO_3 и 2М воден разтвор на Li_2SO_4 . Физичните, структурните и електрохимичните свойства на тези електродни материали са охарактеризирани чрез разнообразни, адекватни и съвременни техники. Независимо от безспорните предимства на този тип химични източници на ток, те имат и някои недостатъци, които възпрепятстват реализацията им в реални батерии.

Цели и задачи

Цел на настоящия дисертационен труд е получаване и охарактеризиране поведението на активни материали, базирани на оксиди на преходни метали за литиево-йонни електрохимични системи с воден електролит, математично моделиране и верификация на стойността на капацитета след интегрирането на волт-амперните криви.

За изпълнение на целта на настоящата работа са поставени и изпълнени следните задачи:

1. Получаване на ванадиеви оксиди, литиево-манганооксиден шпинел, три оловен четири оксид и литиев кобалтат чрез различни начини на синтез.
2. Физико-химично охарактеризиране на получените съединения чрез:
 - Рентгеноструктурен анализ;
 - Сканираща електронна микроскопия;
 - Термогравиметричен и термодиференциален анализ;
 - Определяне на специфична повърхност по метода на Б.Е.Т.;
 - Енергийно-дисперсивна спектроскопия (EDS).
3. Електрохимичното им охарактеризиране като отрицателни и/или положителни активни материали във водни електролити в условията на реален елемент.

1. Експеримент

Литиевият триванадат е синтезиран по два метода. Първият е методът на Wadsley и в последствие автоклавно обработен в стоманен съд с вода за 24 часа, като водата и ванадатът не са в пряк контакт. След обработката материалът се суши 24 часа. Вторият метод на синтез е т.н. „синтез чрез мека химия“. Шест молни части двуванадиев пентаоксид се разтварят в 1М воден разтвор на оксалова киселина и след енергично разбъркване се добавят две молни части LiOH. Сместа се разбърква до получаване на наситен тъмно зелен цвят, обуславящ получаването на литиев триванадат. Така полученият разтвор се суши на 100 -110°C в продължение на 12 часа. Изсушеният материал се обработва термично на 400°C в продължение на 24 часа, след което

температурата се повишава до 500°C за 24 часа за получаване на първата проба. Част от материала е допълнително накален на 550°C за 24 часа за получаване на втората проба. Така получените проби са обработени във вибрационна топкова мелница за 1 час.

Синтезът на амониев триванадат ($\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$) се осъществява чрез нагриване на амониев метаванадат (NH_4VO_3) в муфелна пещ при температура 180°C в продължение на три денонощия. В пещта е осигурена принудителна конвекция на въздуха с дебит 120 - 150 l/h за отстраняване на редукционната атмосфера от получавания амоняк. Друга проба от амониев триванадат е синтезирана при температура от 180°C за 24 часа, като NH_4VO_3 предварително е смлян за 4 часа в топкова мелница както и е осъществено междинно смилане за 1 час на 20-тия час от синтеза.

Синтезът на три оловния четири оксид (Pb_3O_4) се осъществява: олово на прах се разтваря в смес от оцетна киселина и водороден пероксид с леко нагриване до получаване на черен разтвор, сместа се филтрува и филтратът се смесва стехиометрично с натриев хидроген карбонат, при което се получава бяла утайка от оловен дихидроокси дикарбонат (хидроцерузит). Утайката се суши на 200°C за един час и след това се налява на 430°C за четири часа с продухване на въздух.

Шпинелът LiMn_2O_4 се получава чрез твърдофазна реакция при нагриване на стехиометрична смес от химичен манганов диоксид (CMD) „Faradizer M“ на фирмата Sedema и- LiNO_3 (Merck) като източник на Li, като се използва температура от 700°C и време на синтез от 18 часа.

За получаването на чист LiCoO_2 по оптимизирания твърдофазен метод и по зол-гел метода са използвани съответно литиеви и кобалтови нитратни соли (LiNO_3 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Fluka). Стехиометрични количества от изходните съединения са механично хомогенизирани в топкова мелница в продължение на два часа.

При твърдофазния метод получената смес първоначално е обработена в пещ съответно при 450°C за 24 часа и след това допълнително смляна (хомогенизирана) в топкова мелница за два часа. Получената проба е налявана във въздушна атмосфера при 800°C за 24 часа .

При зол-гел метода литиевият и кобалтовият нитрати се разтварят в дестилирана вода и се смесват с воден разтвор на лимонена киселина. Лимонената киселина се

използва като желиращ агент при приготвянето на гела. Полученият разтвор се нагрява при 70-80°C с магнитно разбъркване до получаване на прозрачен розов разтвор. Водата се изпарява до получаване на вискозен прозрачен розов гел. Гелът се нагрява при 800°C в продължение на 8 часа.

За физико-химично охарактеризиране на получените съединения се използваха рентгеноструктурен анализ, сканираща електронна микроскопия, термогравиметричен и термодиференциален анализ, определяне на специфична повърхност по метода на (Б.Е.Т.), Енергийно-дисперсивна спектроскопия (EDS).

Електрохимично активните материали се изследваха на моделни електроди, чрез които се ограничават дифузионните затруднения, омовите загуби и „дишането“ и на реалните електроди, чрез които се изучаваше активната маса в условията на реален елемент. Използвани са двуелектронни и три електродни химични клетки със сравнителен електрод Ag/AgCl. Използваните електролити са 6M воден разтвор на LiNO₃ и 2M воден разтвор на Li₂SO₄.

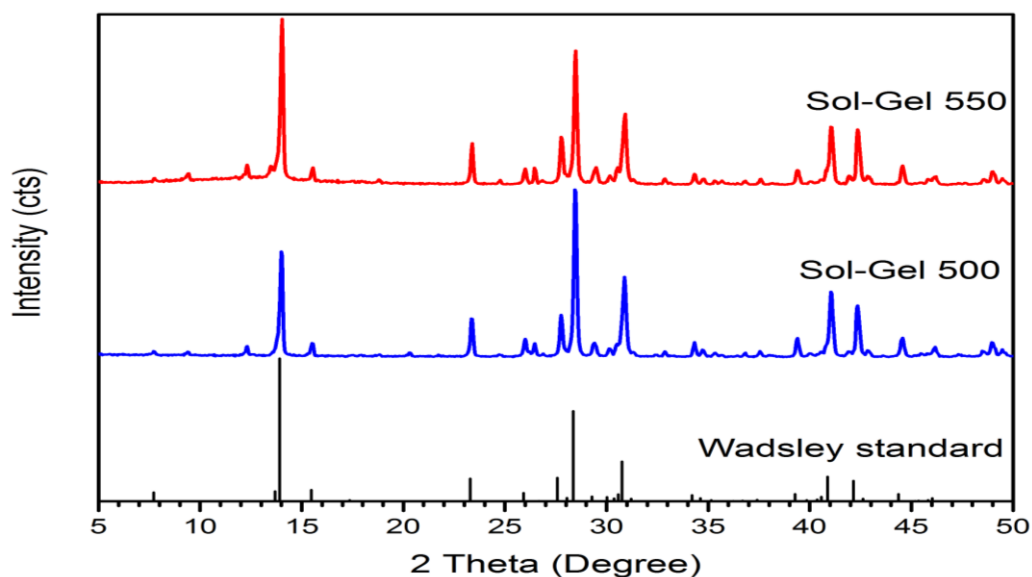
Електрохимичното изследване се извършваше чрез бавна потенциодинамична разгъвка и продължително циклиране в галваностатичен режим с различни токови плътности.

2. Резултати

2.1. Отрицателни активни материали

LiV₃O₈

Рентгенограми на пробите, получени чрез зол-гел метода и накалени при 500°C (SG50) и 550°C (SG55), както и стандарта на Wadsley [25] са представени на фигура 17. LiV₃O₈ се получава още при 500°C, като индикацията за това е съвпадението на пиковете на пробата с възприетата за стандарт рентгенограма на Wadsley. Пробата, получена при 550°C, показва по-добра кристалинност от тази при 500°C. Автоклавната обработка води не само до пластични деформации на ванадатните кристали, но и до съществени непластични деформации, свързани с напукване и нацепване на частиците, което рефлектира в значително нарастване на специфичната им повърхност.



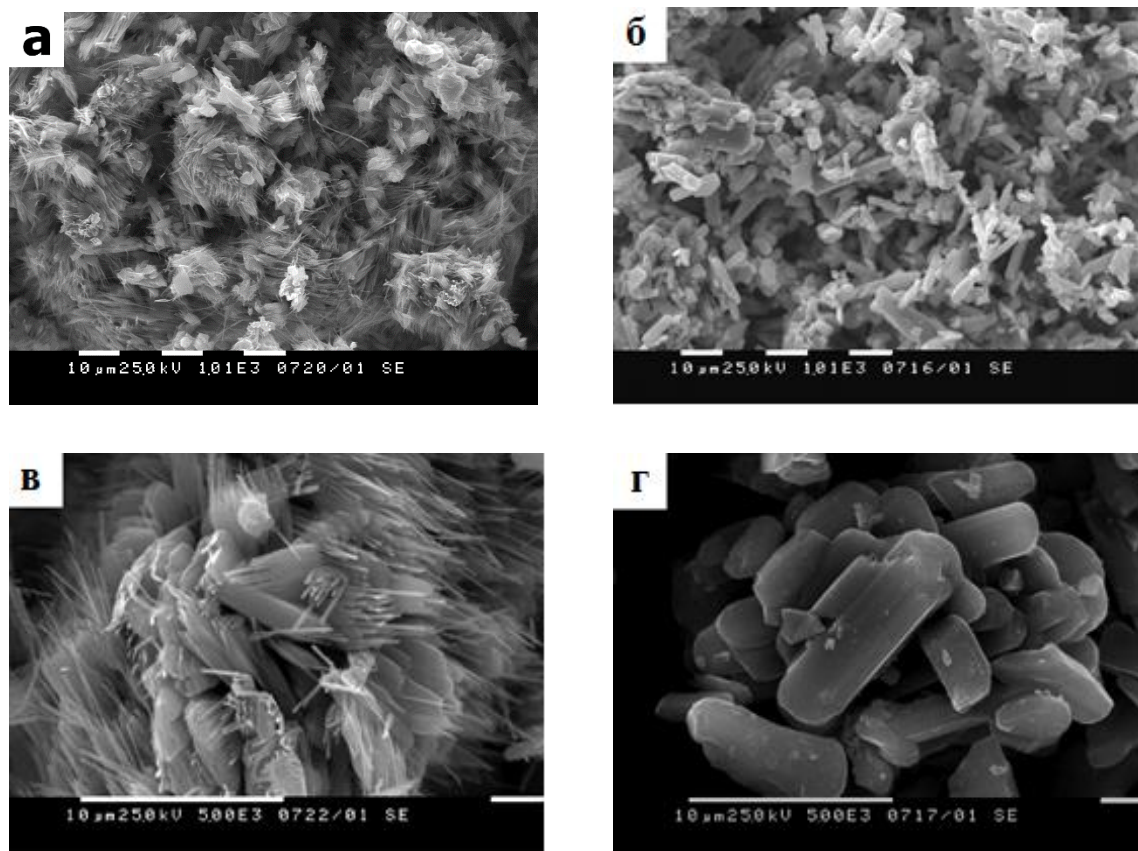
Фиг.1. Рентгенограми на синтезирания литиев триванадат по зол-гел метода и накален съответно при 500°C (SG50) и при 550°C (SG55), сравнен със стандарта на Wadsley.

Вследствие на хидротермалния процес, тези частици преминават в такива с игловидна форма, тъй като поради високото налягане, голямо количество водни молекули се внедряват и ги нацепват послойно. Проба SG50 показва подобна морфология на тънки пръчки, както и с игловидна форма (фиг. 2 а, в). Тези пръчки изглежда растат още 16 часа при 550 °C, образувайки по-големи блок-подобни частици/агломерати на пробата SG55 (фиг. 2 б, г). Сравнявайки ги с тези на ванадата след смилане, можем да отбележим, че частиците на проба SG55 са с много по-близки размери. Измерените специфични повърхности (СП) на пробите MP65 и MP65DR са съответно 1.1 и 11 m² g⁻¹, докато зол-гел пробите показват 1.5 m² g⁻¹ (SG50) и 1.1 m² g⁻¹ (SG55).

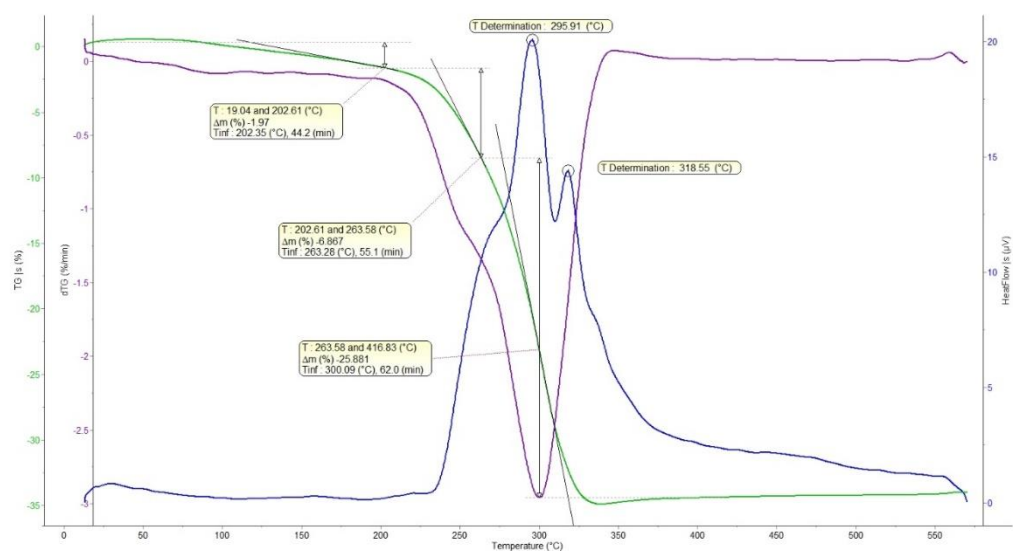
Направен е термогравиметричен и термодиференциален анализ на прекурсора, получен по зол-гел метода, т. е. непосредствено след сушенето на гела (фиг. 3). Първоначалната загуба на тегло в диапазона 20-200°C може да бъде приписана на малко количество кристална вода и/или адсорбирана влага в прекурсора. Голямата загуба на тегло се дължи на разлагането на оксаловата киселина и LiHC₂O₄.

Силните екзотермични пикове в диференциалната термограма при ~ 296 и ~ 319°C се дължат на изгарянето на въглерод и най-вероятно на окислението на ванадий (V⁴⁺ → V⁵⁺). До този момент ванадият се редуцира от V⁵⁺ до V⁴⁺ (образуващ VO²⁺ йон) от

оксаловата киселина по време на зол-гел процеса, което е неизбежно по време на разтварянето на V_2O_5 .



Фиг. 2. СЕМ микрографии на пробите SG50 (а и в) и SG55 (б и г).



Фиг. 3. Термогравиметричен и термодиференциален анализ на прекурсор от зол-гел метод за синтез на LiV_3O_8 .

Малкото увеличение на теглото на пробата след 330°C може да се свърже с поглъщане на кислород при продухването за завършване на синтеза на продукта (LiV_3O_8). Малкият пик при около 570°C най-вероятно се дължи на известно начално топене на пробата. Така бяха избрани две температури на синтез при 500°C (проба SG50) и 550°C (проба SG55).

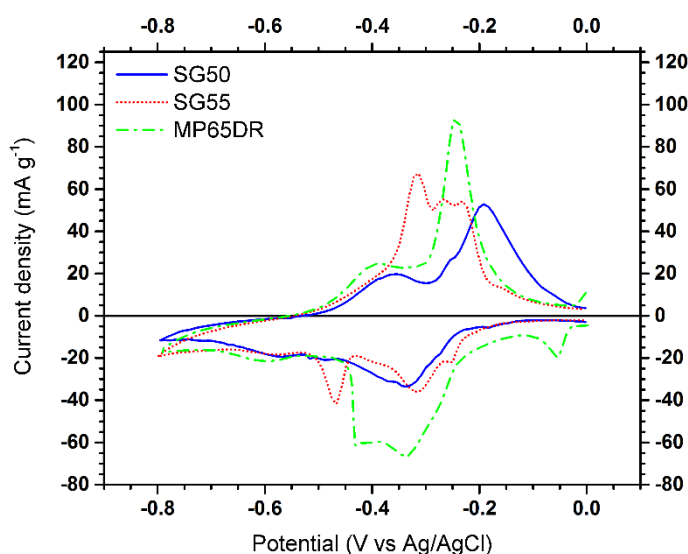
Таблица 1. Капацитети на LiV_3O_8 (проба MP65DR), (проба SG50) и (проба SG55) съответно при първи, втори и трети цикъл.

		1-ви цикъл	2-ри цикъл	3-ти цикъл
MP65DR 50 μV	q^-	123 mAh.g ⁻¹	71 mAh.g ⁻¹	62 mAh.g ⁻¹
	q^+	73 mAh.g ⁻¹	73 mAh.g ⁻¹	66 mAh.g ⁻¹
MP65DR 200 μV	q^-	27 mAh.g ⁻¹	-	-
	q^+	20 mAh.g ⁻¹	-	-
(SG55) 50 μV	q^-	92 mAh g ⁻¹	69 mAh g ⁻¹	-
	q^+	67 mAh g ⁻¹	68 mAh g ⁻¹	-
(SG50) 50 μV	q^-	64 mAh.g ⁻¹	-	-
	q^+	55 mAh.g ⁻¹	-	-

Първият капацитет на деинтеркалация е само 73 mAh.g⁻¹. Може да се предположи, че Li^+ се внедрява съвместно с някои от неговите солватирани водни молекули, като по този начин се напукват частиците и този процес води до голяма загуба на капацитет. Стойността на капацитета остава почти същата през следващите три полуцикъла. Работата на ванадата при 4 пъти по-висока скорост е съпроводена с промяна във вида на хистерезисната крива като пиковите на интеркалация и деинтеркалация не са така ясно отчетливи, което се дължи на поляризацията на електрода от по-високите скорости. Стойностите на капацитета на триванадата намаляват драстично на 27.3 mAh.g⁻¹ при внедряване на литиеви йонни и 20.7 mAh.g⁻¹ при екстракция. Всичко това ясно показва, че обратимото внедряване на Li^+ в литиевия три ванадат не е бърз процес, което означава, че ванадатът не може да се използва за високи скорости на циклиране.

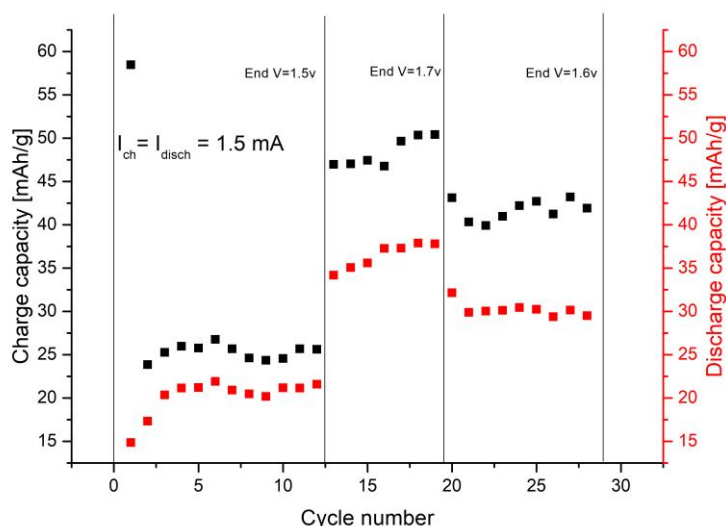
Пробата SG55 притежава капацитет от 92.68 mAh.g⁻¹ и 69.92 mAh.g⁻¹, съответно за първото и второто литиране. Получените съответни капацитети по време на делитирането са 67,50 mAh.g⁻¹ и 68,42 mAh.g⁻¹. Въпреки по-високия първоначален капацитет на внедряване на литиеви йони, следващите капацитети са почти еднакви, което говори за равновесен процес като намаляването му е бавно, над 90% от капацитета се запазва при втория цикъл. За пробата SG50 капацитетът на интеркалиране е 64 mAh.g⁻¹, а капацитетът на деинтеркалиране е 55 mAh.g⁻¹, съответно е по-нисък от този на пробата SG55. Стойности на капацитетите във водния електролит, са много по-ниски в сравнение с техните органични еквиваленти (20-50% по-ниски).

На фигура 4 са сравнени CV-та на изследваните литиеви три ванадати. Всички пикове на внедряване на Li⁺ в структурата на LiV₃O₈, наблюдавани в органичния електролит, изглежда се сливат в един широк пик, с два върха при -0.43 и -0.33 V срещу Ag / AgCl, при тестовите на проба MP65DR във воден електролит. По подобен начин SG50 показва един широк катоден пик (-0.34 V срещу Ag / AgCl) за разлика от SG55, показващ три разграничени пика при -0.25, -0.31 и -0.47 V срещу Ag / AgCl.



Фиг.4. CV на пробите SG50, SG55 и MP65DR при скорост на циклиране 50 $\mu\text{V s}^{-1}$ във воден електролит в потенциален прозорец от 0 до -0.8 V срещу Ag/AgCl сравнителен електрод.

Кривите на окисление на SG50 и MP65DR също са с подобна форма, с по два пика съответно при -0.35 и -0.19 V срещу Ag / AgCl (SG50) и -0.39 и -0.25 V срещу Ag / AgCl (MP65DR). SG55 показва три анодни пика (-0.31, -0.27 и -0.23), които се сливат в един общ по време на процеса на деинтеркалация.

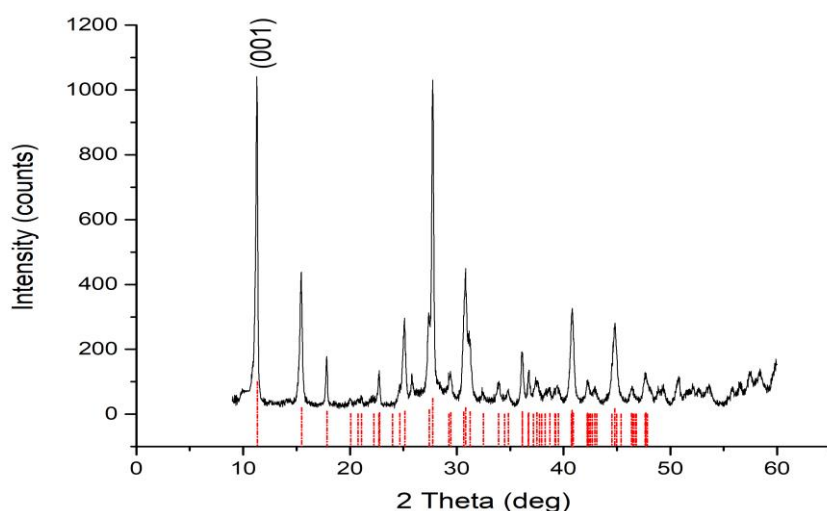


Фиг. 5. Електрохимично изследване в галваностатичен режим на LiV_3O_8 , синтезиран по твърдофазен метод при температура 550°C при сила на тока 1.5 mA и различни крайни напрежителни разлики б).

Направени са няколко електрохимични изследвания на литиево-йонни системи с воден електролит в галваностатичен режим. На фигура 5 е показан опит с LiMn_2O_4 , използван за положителен електрод и LiV_3O_8 , използван като активен материал за отрицателен електрод в 6M воден разтвор на LiNO_3 при зарядно/разряден ток 1.5 mA. Елементът е зареждан до различни потенциални разлики - съответно до 1.5V, 1.6V и 1.7V. При работа на елемента до 1.5V се забелязва най-висока ефективност, като капацитетите са около 25 mAh.g^{-1} и ефективността е 80%. При повишаване на потенциалната разлика до 1.6V и 1.7V, ефективността рязко пада до 60% поради съпътстващи процеси на разлагане на водата. При циклиране на елемента до 1.5 V системата работи в електрохимичния прозорец на стабилност на водата.

2.1.1 Изследване на амониев триванадат $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$

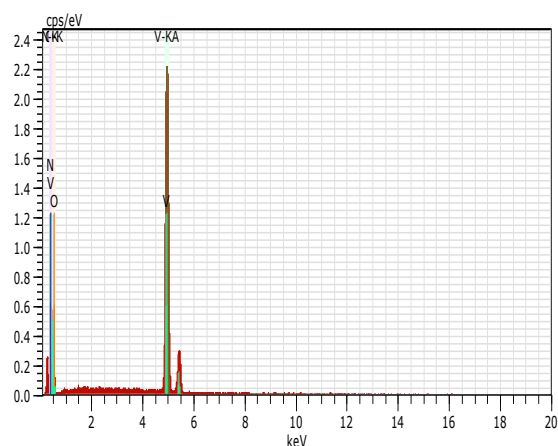
Фигура 6 илюстрира рентгенограмата на $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$. За сравнение е дадена карта на стандарта (JCPDS card no. 088-1473) на $(\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8)$. Както се вижда, всички дифракционни линии съвпадат с тези от картата, която се отнася за моноклинна кристална фаза $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$. Няма пикове от други фази, което показва, че продуктът е с висока чистота. Също се забелязва много понижената относителна интензивност на пика (001), което предполага по-малка кристалинност и размер на частиците, в сравнение с тези от стандартната карта 88-1473. Това вероятно е предпоставка за по-добра способност за внедряване/извличане на Li^+ , тъй като конвенционалното подреждане на кристала би довело до по-дълъг дифузионен път за Li^+ .



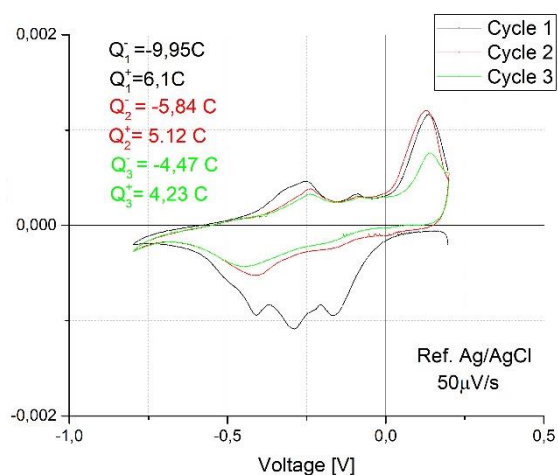
Фиг.6. Ренгенограма на $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$, синтезиран от амониев мета ванадат чрез „изпушване“ при 290°C.

Елементният анализ показва наличие само на азот, ванадий и кислород. Забелязва се равномерно разпределение на елементите по повърхността на пробата, като ванадият и кислородът са с по-голяма концентрация, отколкото концентрацията на азота, което стехиометрично отговаря на формулата на амониевия триванадат и ни дава основание да

смятаме, че почти цялото количество от амониевия мета ванадат е преминало в амониев три ванадат по време на синтеза.



Фиг. 7. EDS анализ на повърхността на амониевият триванадат.

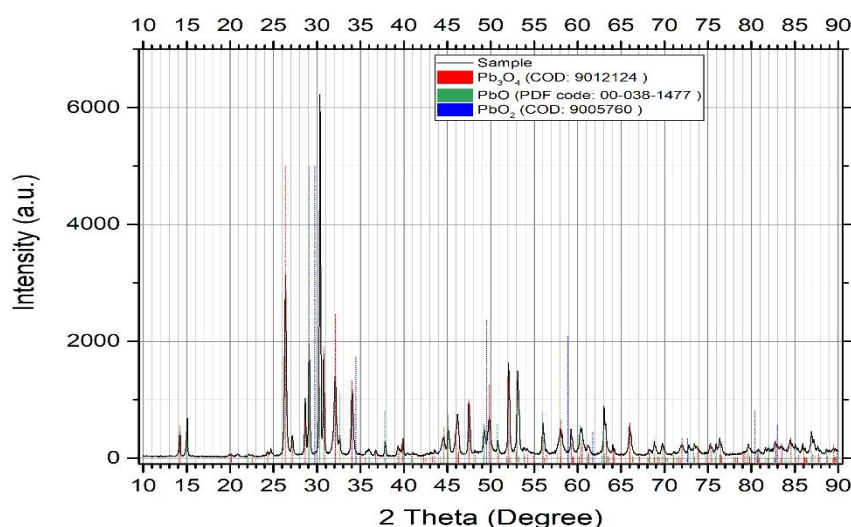


Фиг. 8. CV диаграми на $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$, смлян преди синтеза за 4 часа в LiNO_3

Когато при синтеза на $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ изходното вещество амониев мета ванадат се смели във вибрационна топкова мелница, електрохимичните характеристики на продукта от амониев три ванадат рязко се подобряват. Въпреки че първоначалният капацитет на внедряване на литиеви йонни в кристалната решетка намалява от 146 mAh.g^{-1} на 110 mAh.g^{-1} от хистерезиса на кривите при първо литиране, може да се заключи, че процесът на внедряване се улеснява при втората проба, което може да се

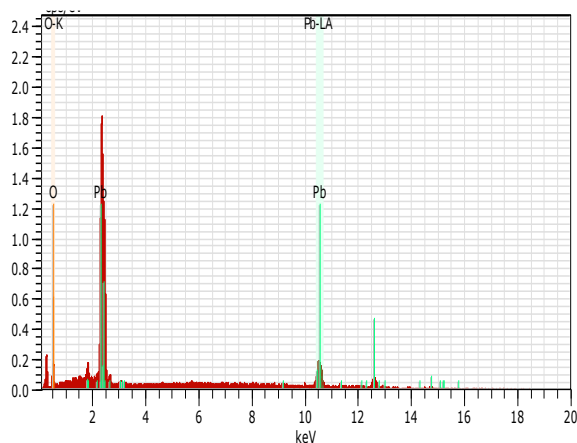
обясни с намаляване на размера на частиците на втория синтез. Също така първоначалният отдаден капацитет се повишава на 68 mAh.g^{-1} от 48 mAh.g^{-1} , откъдето нараства и ефективността. Капацитетите в следващите цикли запазват по-високите си стойности за разлика от необработения механично материал, като отдаденият капацитет на 3-ти цикъл е равен на първоначалния капацитет на несмляния материал

2.1.2. Изследване на Pb_3O_4

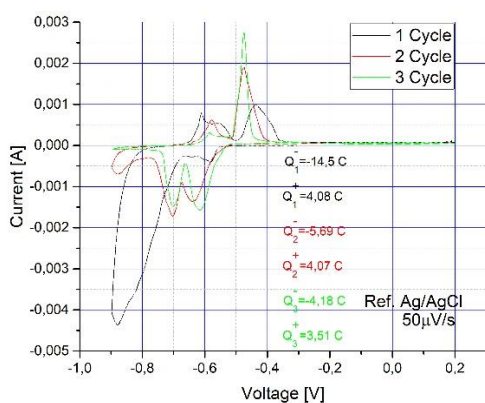


Фиг. 9. Рентгенограма на Pb_3O_4

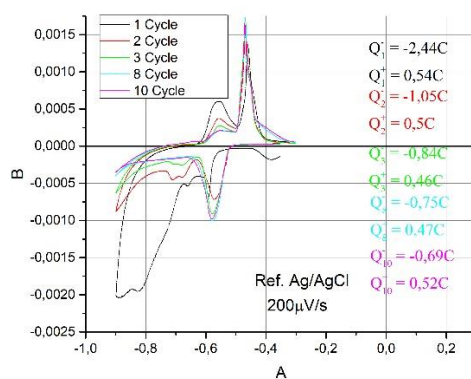
Фигура 9 изобразява рентгеновата дифракционна характеристика (XRD) на синтезирания продукт. Както може ясно да се види, основната фаза на пробата се приписва на оловно-оксидна фаза с висока кристалност, която принадлежи на Pb_3O_4 . Пробата е смес от Pb_3O_4 и PbO и въпреки това електрохимичното представяне е добро. Сравняването на пиковите от картата на PbO_2 с тези от пробата показва, че последният не се синтезира. Основният пик (30.359 2theta) на пробата не съвпада с основния пик на нито един от стандартите, но това може да е породено от израстване на кристалите по равнина 200 вместо 111 (PbO). Рентгенограмата на оловния оксид (PbO) има пик на сходна позиция (30.299 2Θ , hkl 200), но интензитетът е 24,5% от основния пик (29.072 2Θ).



Фиг. 10. EDS анализ на повърхността на оловния миниум.



а)



б)

Фиг.11. Разпределение на капацитета в зависимост от потенциала за Pb_3O_4 в 2М воден разтвор на Li_2SO_4 и скорост на циклиране $50\mu\text{V/s}$ а) и в 2М воден разтвор на Li_2SO_4 и скорост на циклиране $200\mu\text{V/s}$ б)

EDS анализът (фиг. 10) на повърхността на пробата доказва наличието само на оловни и кислородни атоми, като оловните са разпределени равномерно по повърхността, кислородните са неравномерно разпределени, но това е нормално поради факта, че миниумът е смесен оксид с несиметрично подредени кристали и различна големина на частиците.

Електрохимичното поведение на Pb_3O_4 в Li_2SO_4 е показано на фигура 11 . На волтамограмата на опита с воден електролит със сол Li_2SO_4 се забелязват два отчетливи пика с еднаква големина на 2-ри и 3-ти полуцикъл на интеркалиране на Li^+ съответно около -0.6V и -0.7V , докато при опита с LiNO_3 има един по-малък при -0.6V и един доста по-голям при -0.7V . При екстракция на Li^+ при сулфата има два пика, докато при нитрата има три пика, като тези при сулфата са изместени с близо 0.1V в по-отрицателна посока. Полученият необратим пик при -0.9V (фиг. 11 б) може да се обясни с получаването на сложни хидратирани олово-оксидно-сулфатни комплекси, което е известно при приготвянето на пастите за оловни акумулатори. Затова при първото литиране на минимума в Li_2SO_4 се получава значително по-голям капацитет от другите, което се наблюдава и при ванадатите в същия електролит. Капацитетът на внедряване на Li^+ при сулфата е 4 пъти по-голям от този на екстракция (193 и 54 mAh.g^{-1}), за сравнение тази разлика при нитрата е 2 пъти по-малка, като тенденцията при нитрата се запазва и при следващите цикли, докато при сулфата капацитетите на внедряване и екстракция почти се изравняват (76 и 54 mAh.g^{-1}) за втори цикъл и (55 и 47 mAh.g^{-1}) за трети цикъл. Като при манганоксидния шпинел процесът на внедряване на Li^+ е по-лесен в сулфата и поляризацията на електродите е по-малка, двата процеса на внедряване и екстракция на Li^+ се балансират в следващите два цикъла.

Капацитетите на интеркалиране при нитрата във всички цикли са 2 пъти по-високи от капацитетите на деинтеркалиране съответно (137 и 65.6 mAh.g^{-1}) за първи цикъл, (152 и 81 mAh.g^{-1}) за втори цикъл и (146 и 70 mAh.g^{-1}) за трети цикъл. Независимо от природата на електролита не се наблюдава отделяне на водород, поради високото свръхнапрежение на отделяне върху оловни оксиди. Затова, че не се отделя водород, говори и самата форма на пика. Едно разумно обяснение е обратима адсорбция на йони върху електрода (както при т.н. суперкондензатори) или необратимо внедряване на лития в структурата.

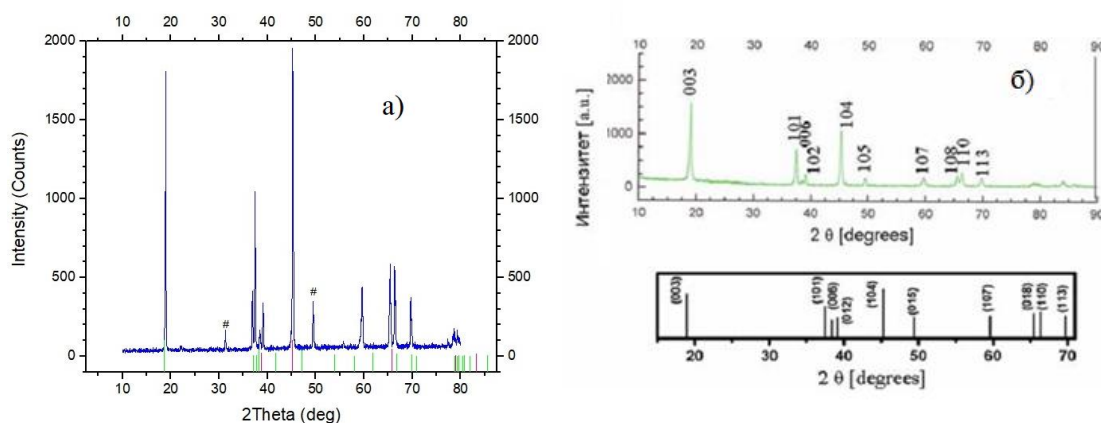
При по-висока скорост на циклиране на Pb_3O_4 в Li_2SO_4 от $200\mu\text{V}$ (фиг. 11 б) не се наблюдава изместване на пика(овете) на интеркалация и деинтеркалация, като те остават почти на същите потенциали и при двете скорости на разгъвка. Това показва, че има обратим процес на внедряване на литиевите йони. За сметка на това, изменението на скоростта 4 пъти намалява капацитета 8 пъти ($\sim 11 \text{ mAh.g}^{-1}$ инт. и 7 mAh.g^{-1} деинт.), което

се обяснява с факта, че процесът на внеряване е бавен (скоростоопределящ), т.е. един такъв елемент не би могъл да работи при високи скорости на циклиране.

2.2. Положителни активни материали

2.2.1. Получаване и охарактеризиране на LiCoO_2 като положителен активен материал за Li-ion батерии с воден електролит

На фигура 12 са представени рентгеновите дифрактограми на съединенията получени съответно по зол-гел метод(а) и (б) твърдофазен метод.



Фиг. 12. Рентгенограми на (а) LiCoO_2 получен от нитратни прекурсори по зол-гел метод и наляван при 800°C за 8 часа; (б) LiCoO_2 получен по твърдофазен метод наляван на 800°C за 24 часа. За сравнение е даден рентгеновият спектър на стандартен LiCoO_2 (JCPDS 50-0653).

При използването на зол-гел метод, образуването на хексагонална фаза от LiCoO_2 се осъществява при синтеза температура от 800°C и за по-малък период, от 8 часа. Малките допълнителни пикове при $2\theta = 27.70$ и при $2\theta = 36.87$, които се наблюдават в рентгеновия спектър на тази проба (фиг. 38 а), се дължат на онечиствания от Co_2O_3 и Co_3O_4 съответно.

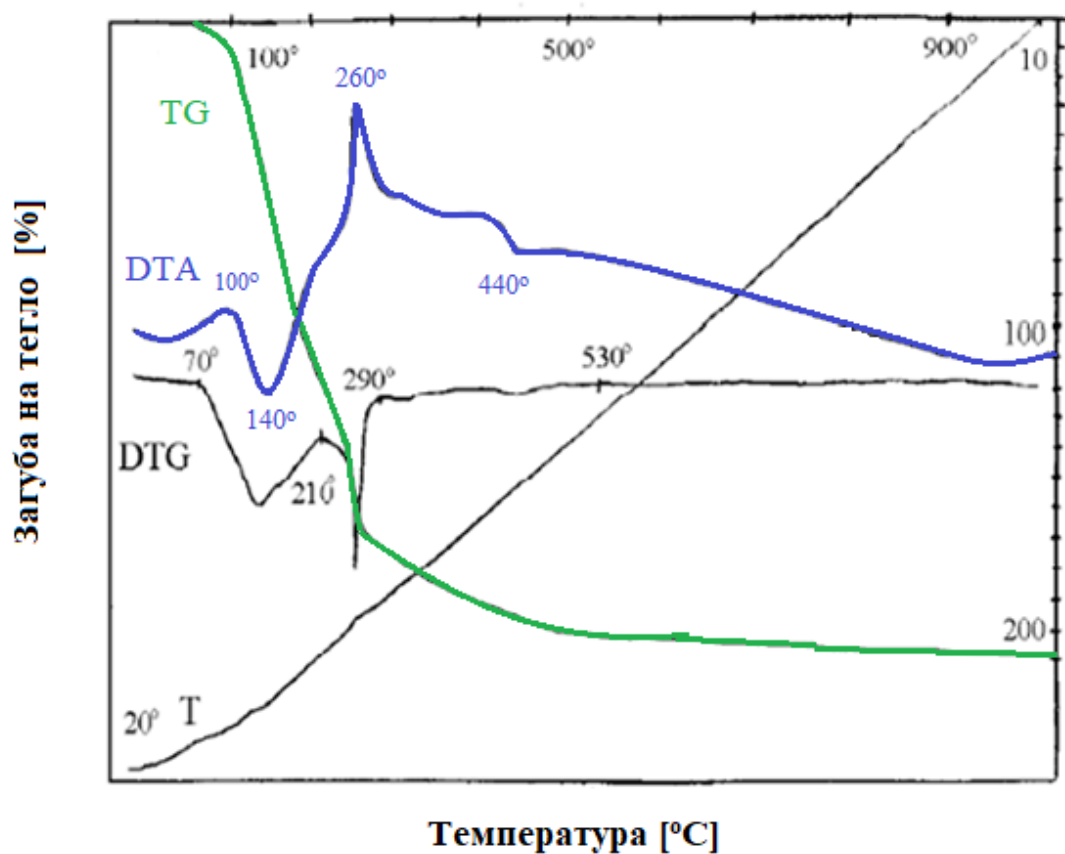
Присъствието на примеси от Co_3O_4 предполага загуба на Li при синтеза на високите температури. Параметрите на кристалната решетка и обемът на елементарната

клетка за всяка проба са изчислени чрез индексирание на пиковите с хексагонална решетка.

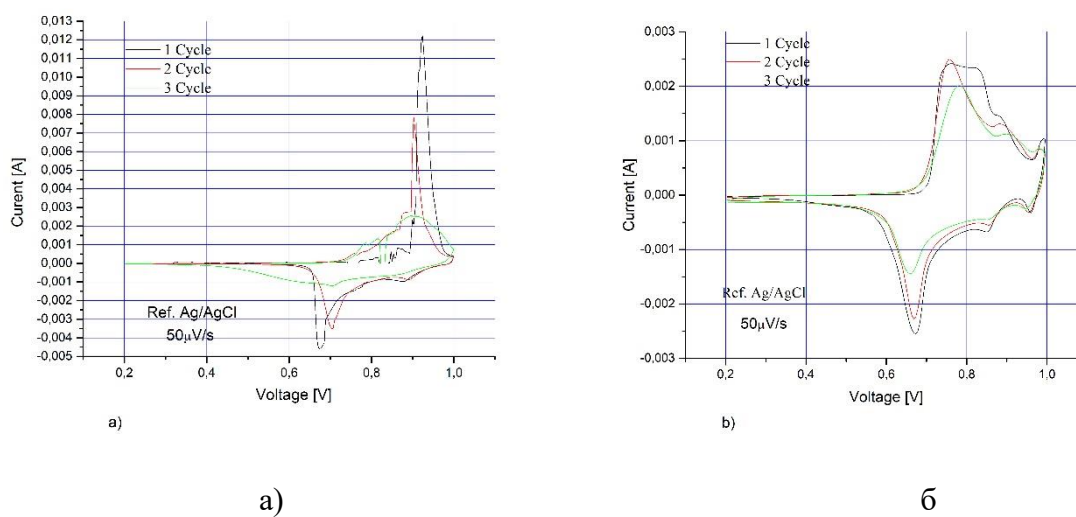
За установяване на оптималната температура за термична обработка, необходима за получаване на LiCoO_2 , аморфният виолетов гел получен по зол-гел метода описан в експерименталната част е подложен на TGA/DTA анализ. Резултатът от анализа е представен на фиг. 13.

Загубата на тегло започва при 70°C с освобождаването на алкохол и абсорбирана вода. При по-високи температури формираният в експерименталните условия комплекс Li-Co-цитратен гел се разлага. Термичният ефект при 260°C е свързан с изгарянето на органичния остатък, получен в резултат на разлагането на комплекса. В същата температурна област се разлагат и внесените чрез прекурсорите нитрати. Някои термични ефекти при температури по-високи от 500°C могат да бъдат отпадени на структурно освобождаване на OH групи и формиране на LiCoO_2 . В таблица 6 са обобщени съответните термични ефекти.

На фигура 14 а) е показана бавната потенциодинамична разгъвка на LiCoO_2 синтезиран по зол-гел метод, сканиране $50 \mu\text{V/s}$. При първия цикъл на синтезирания по зол-гел метода активен материал се наблюдават пик на делитиране при около 0.92 V и пик на литиране при около 0.67 V . Тези стойности на потенциала са типични за представения активен материал. Изглежда, че първият пик на делитиране не е самостоятелен пик. Съгласно литературни данни той се състои от три различни близки един до друг пикове. При втория цикъл стойностите на потенциала за пиковите на делитиране и литиране са съответно $0,9$ и $0,7 \text{ V}$. Стойността на потенциала на пика на делитиране при втория цикъл е по-ниска в сравнение с тази на първия, а тази на литиране е по-висока. Намалването на поляризационната разлика на втори цикъл най-вероятно се дължи на преподреждане на структурата след първото литиране, т.е. енергията за обратимото вграждане на Li^+ е по-малка. Процесът продължава и по време на третия цикъл, тъй като стойността на потенциала за третия цикъл на пика на делитиране е $0,9 \text{ V}$, но пикът вече не е толкова силно изразен, както и пикът на литиране.



Фиг. 13. TGA/DTA криви на първоначалния LiCoO_2 -прекурсор.



Фиг. 14. Бавна потенциодинамична разгъвка на LiCoO_2 , синтезиран по зол-гел метод (а) и синтезиран по твърдофазен метод (б) във воден електролит от LiNO_3

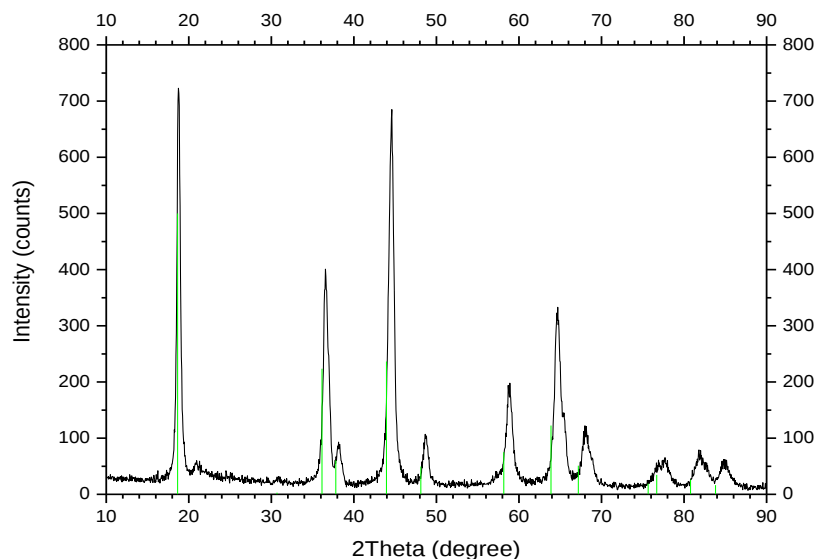
Изчисленият специфичен капацитет на литиевия кобалтат от зол-гел синтеза по време на първото делитиране е 115 mAh.g^{-1} , докато специфичният капацитет по време на литиране е 99 mAh.g^{-1} за същия цикъл. Във втория и третия цикъл капацитетите на делитиране са съответно 99 и 92 mAh.g^{-1} , а отдадените капацитети са 89 и 85 mAh.g^{-1} . За сравнение, капацитетите на материала, синтезиран по твърдофазен метод, за първи цикъл са съответно 46 mAh.g^{-1} и 29 mAh.g^{-1} като за втори и трети са съответно (50 и 39 mAh.g^{-1}) и (51 и 40 mAh.g^{-1}). Въпреки по-ниските стойности на капацитета твърдофазният синтез показва по-устойчива работа докато другият материал е по-нестабилен, което най-вероятно се дължи на частична деструкция на материала. Известно е, че ако делитирането се продължи до потенциал 4.5V спрямо Li/Li^+ за достигане на теоретичния капацитет ($\sim 274 \text{ mAh.g}^{-1}$), настъпва колапс на структурата и тя става електрохимично неактивна. Имайки предвид потенциала на Ag/AgCl ($\sim 0.29\text{V}$) и факта, че делитирането се води до 1.0V , процесът на делитиране е воден до около 1.29V и това да допринася за спада на капацитета. Въпреки това зол-гел синтезът достига до около 70% от най-добрите практически стойности.

2.2.2. Получаване и охарактеризиране на LiMn_2O_4 като положителен активен материал за литиево-йонни батерии с воден електролит

Предходният ни опит показва, че шпинел с най-добро електрохимично поведение се получава ако за изходни вещества се използват химичен манганов диоксид (CMD) и литиев нитрат. Затова тези материали бяха избрани за изследване на електрохимичните характеристики на шпинела в зависимост от условията на синтез.

Фигура 15. показва рентгенограмата на пробата LiMn_2O_4 , имаща шпинелна структура без никакви фази на онечистване, които принадлежат към Fd3m кубична кристална система (ICSD, номер 087775). Рентгенограмата недвусмислено показва, че е получен шпинел LiMn_2O_4 при температура 700°C за 18 часа. Очевидните предимства на материалите с по-висока специфична повърхност ни подтикнаха да потърсим условия за получаване на продукт с по-висока специфична повърхност. Една такава възможност подсказват резултатите от предишни опити в комбинация с факта, че най-подходящият температурен интервал е в границите $600 - 800^\circ\text{C}$.

Средният радиус на кристалите, образуващи частиците на синтезирания продукт, определен от електронномикроскопските снимки (фиг. 16) е в много добро съгласие с изчисления от данните за специфичната повърхност и плътността на шпинела LiMn_2O_4 .



Фиг. 15. Рентгеноструктурен анализ на проба LiMn_2O_4 , синтезирана при 700°C за 18 часа

Установено е, че пробата синтезирана при температура 700°C LiMn_2O_4 е съставена от частици с добре развити октаедрични форми. В допълнение, много малки квазисферични частици също могат да бъдат наблюдавани на Фиг. 16. Въпреки това, външната част на тази квазисферична LiMn_2O_4 частица е била еволюирана до много малки полиедрени частици, което предполага по-добро електрохимично действие.

Използвайки 6M LiNO_3 като електролит и Ag/AgCl като сравнителен електрод и скорост на сканиране от $50\ \mu\text{Vs}^{-1}$, първият пик на екстракция на Li^+ йони се появява при $0,92\text{V}$ и съответният пик на внедряване се намира на $0,9\text{V}$. Вторият пик на екстракцията е при 1.05V и пикът на внедряване е 1.05V . Наблюдаваната разлика между двата пика е само $20\text{-}30\text{ mV}$, което означава, че процесите са в почти равновесни (Фиг. 17 а). Фигура 17 б) показва същия експеримент, при скорост на сканиране от $200\ \mu\text{V s}^{-1}$. Наблюдава се, че разликата между пиковите на екстракция и внедряване е с около 50mV по-малка при скорост на разгъване $50\ \mu\text{V.s}^{-1}$ от тази при $200\ \mu\text{V s}^{-1}$. Това се дължи на 4 пъти по-голямата скорост на разгъване на потенциала. От тази малка разлика може да се заключи, че процесът на обратима интеркалация на лития е много по-бърз отколкото при ванадата.



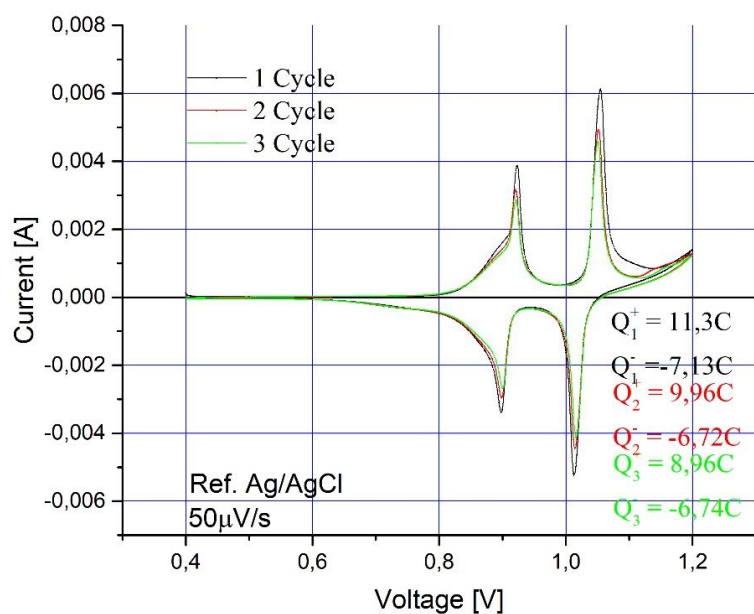
Фиг. 16. СЕМ микрография на LiMn_2O_4 синтезиран по твърдофазен метод при температура 700°C за 18 часа.

Специфичните капацитети в двата водни електролитът са почти един и същи като този в нитрата е малко по-висок съответно 99 mAh.g^{-1} и 94 mAh.g^{-1} , което е около 80% от теоретичния капацитет на материала. Това също потвърждава, че нитратът е електролита с по-добри качества.

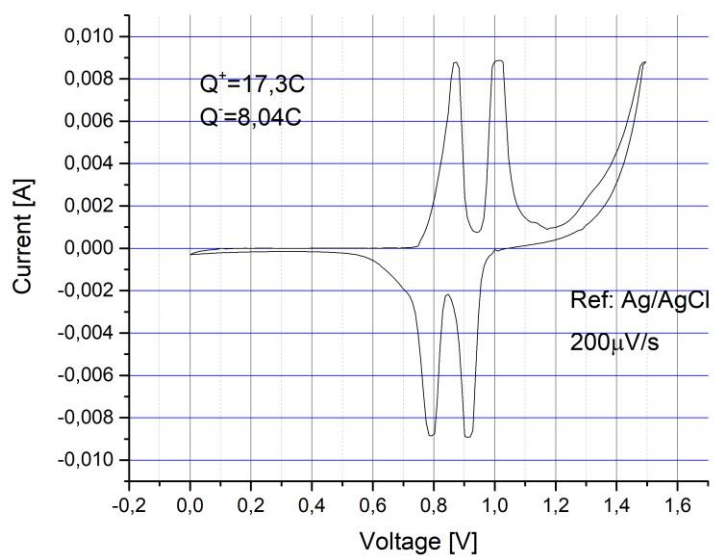
Литиевият нитрат позволява 4 пъти по-висока скорост на циклиране и въпреки това материалът остава стабилен (капацитетът се запазва същият) за разлика от работата в сулфата. При повишаване на скоростта в сулфат се наблюдава деструкция на материала. Материалът работи в прозореца на електрохимична стабилност на водата като отделянето на O_2 започва след 1.2 волта, измерени срещу сравнителен електрод Ag/AgCl и противоелектрод от литиев триванадат.

Манганооксидният LiMn_2O_4 шпинел има две разрядни плата на 3 и на 4 волта срещу Li/ Li^+ , двете плата са в прозореца на електрохимична стабилност на водата. Поради тези причини може да бъде използван и като положителен и като отрицателен активен материал за литиево-йонна система с воден електролит.

Резултатите от тези експерименти са показани на фигура 18. Представените волтамограми са в потенциалния прозорец между 0.2 и -0.6 V срещу Ag/AgCl сравнителен електрод във воден разтвор на литиев нитрат. Съответно единият експеримент е осъществен с LiCoO_2 , използван за положителен активен материал (фиг. 18 а), а другият е реализиран като симетрична електрохимична система – и двата електрода са с LiMn_2O_4 шпинел (фиг. 18 б).

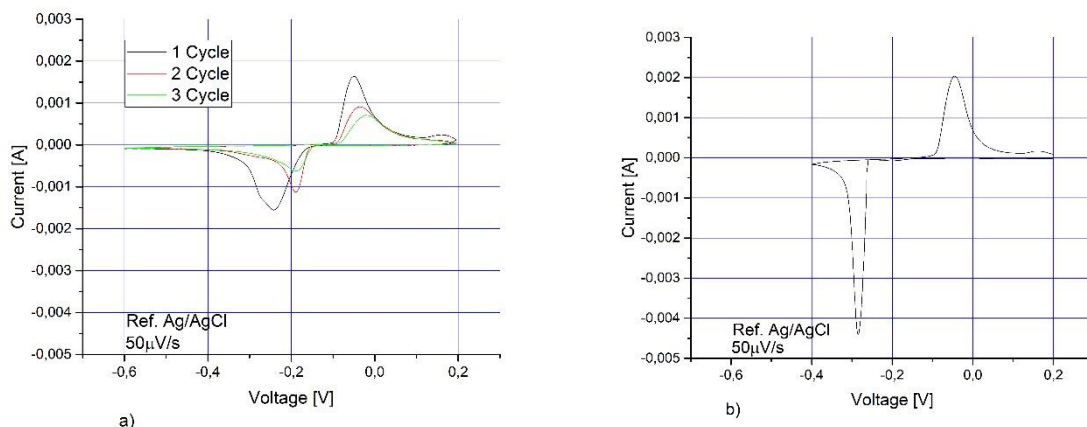


a)



б)

Фиг. 17. Разпределение на диференциалния капацитет в зависимост от потенциала за LiMn_2O_4 , получен от CMD и LiNO_3 във воден разтвор на LiNO_3 , при скорост на циклиране 50 $\mu\text{V/s}$ а) и при скорост 200 $\mu\text{V s}^{-1}$ б).



Фиг. 18. Циклични волтамограми на LiMn_2O_4 изследван като отрицателен активен материал във воден разтвор на LiNO_3 и противоелектрод LiCoO_2 а) и противоелектрод LiMn_2O_4 б).

Капацитетите на литиране/делитиране от първи цикъл на клетката с кобалтат, използван за противоелектрод, са (40 и 32 mAh.g^{-1}), а на втори и трети са съответно (26 и 21 mAh.g^{-1}) и (21 и 17 mAh.g^{-1}). В симетричната клетка капацитетът на литиране на шпинела е 49 mAh.g^{-1} , а отдаденият капацитет е 41 mAh.g^{-1} .

3. Приложение на численото интегриране за пресмятане стойностите на капацитета на активния материал

От резултатите в таблица 2. е очевидно, че при скорост от 200 mV/s и време на точка от 45 s пресметнатата стойност на капацитета по МНМК с полином от нулева степен е по – близка до истинската стойност на капацитета отколкото интегрираната стойност.

При един и същ материал (редове 6, 7, 8, 9 и 10 таблица 2) и при ниска скорост на циклиране (50 μV/s) при по – малък брой точки е по – подходящо да се използва интегрирането на кривата отколкото МНМК. Като цяло при положителни материали по – добри резултати се получават, ако опитът се провежда с брой точки около 500 и точките да се записват през интервал от 40 s до 60 s . Тогава интегрирането е по–подходящ метод за получаване на по–близки резултати до реалните. При отрицателните материали е по–подходящо да се използва МНМК. При увеличаване броя на точките грешката в

стойностите на времето расте и, въпреки че приближаването на кривата е с по-малка грешка, интегрирането не дава по-добри резултати от МНМК.

Таблица 2

Материал	Скорост	Брой точки	Интервал (дължина)	Време на точка	Autolab 320		Интегриран		МНМК	
					Q ⁻ [C]	Q ⁺ [C]	Q ⁻ [C]	Q ⁺ [C]	Q ⁻ [C]	Q ⁺ [C]
LiV ₃ O ₈	50	652	1v (40 000s)	61s	4.74	4.95	4.75	4.99	4.768	4.99
LiV ₃ O ₈	200	220	1v (10 000s)	45s	2.50	1.25	2.42	1.52	2.475	1.493
NH ₄ V ₃ O ₈	50	654	1v (40 000s)	61s	5.07	3.92	5.055	3.903	4.998	3.924
Pb ₃ O ₄	50	654	1v (10 000s)	61s	10.6	5.63	10.54	5.64	10.66	5.646
LiMn ₂ O ₄	50	316	0.8v (32 000s)	101s	2.57	2.06	2.574	2.068	2.58	2.069
LiMn ₂ O ₄	50	456	0.7v (28 000s)	61s	7.92	9.82	7.948	9.828	7.95	9.876
LiMn ₂ O ₄	50	1498	0.8v (32 000s)	21s	7.13	11.3	7.132	11.26	7.132	11.29
LiMn ₂ O ₄	50	1498	0.8v (32 000s)	21s	6.72	9.96	6.714	9.43	6.715	9.458
LiMn ₂ O ₄	50	1498	0.8v (32 000s)	21s	6.74	8.96	6.336	8.935	6.337	8.961
LiMn ₂ O ₄	200	332	1.5v (15 000s)	45s	8.04	17.3	8.069	17.39	8.047	17.41
LiCoO ₂	50	524	0.8v (32 000s)	61s	8.7	10.1	8.702	10.12	8.803	10.14

Това показва, или че времето е лимитиращо, или че грешките се компенсират.

Изводи

1. Разработен е комбиниран метод на синтез на литиев триванадат - зол-гел, последван от SSR. Показано е, че пробите, получени по зол-гел - SSR (SG55 и SG50) са с по-добри характеристики от пробата от стопилка – хидротермална обработка (MP65DR). Установено е, че литиевите ванадати са относително нестабилни при дълго циклиране.
2. Разработен е оптимален метод за получаване на амониев триванадат чрез SSR. Като активен материал съединението отдава специфични капацитети, близки до тези на литиевите триванадати (110 mAhg^{-1} при интеркалация и 68 mAhg^{-1} при деинтеркалация). За разлика от литиевия триванадат материалът остава стабилен и не деструктира във водния електролит.
3. Синтезиран и изследван е триоловен тетраоксид като активен аноден материал за литиево-йонни системи с водни електролити. Материалът показва най-висок обратим капацитет в сравнение с ванадатите. Намерени са достоверни обяснения за разликата в капацитетите на интеркалация и деинтеркалация в случаите на използване с LiNO_3 и Li_2SO_4 .
4. Синтезиран и изследван е LiMn_2O_4 , като активен катоден материал във воден електролит, LiNO_3 и Li_2SO_4 . Шпинелът LiMn_2O_4 интеркалира/деинтеркалира Li^+ йони в прозореца на електрохимична стабилност на водата в разтвор с неутрално рН. Използването на шпинел като положителен активен материал в електролит с LiNO_3 и Li_2SO_4 отдава обратим специфичен капацитет съответно 99 mAh g^{-1} и 95 mAh g^{-1} (около 70% от теоретичния). Литиево манганоокисният шпинел беше изследван като аноден активен материал в система ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{LiCoO}_2$) 32 mAh.g^{-1} и ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$) (симетрична клетка) 41 mAh.g^{-1} в нитратен разтвор. Симетрична електрохимична система, базирана на манганов шпинел в електролит LiNO_3 , беше тествана за пръв път и показва добри резултати.
5. Литиевият кобалтат LiCoO_2 , получен по зол гел метод, показва по-добри характеристики от този получен по твърдофазен синтез. LiCoO_2 интеркалира/деинтеркалира Li^+ йони в прозореца на електрохимична стабилност на водата и отдава капацитети 99 mAh.g^{-1} в LiNO_3 и 79 mAh.g^{-1} в сулфатния разтвор.

6. Приложени са опростени математични модели за оценка на достоверността на CV капацитетите. При положителни материали и ниска скорост на сканиране ($50 \mu\text{V/s}$) с по – малък брой точки по-подходящ метод е интегрирането на кривата. При отрицателните материали МНМК е по-точен. Оптималният брой точки е около 500.

Приноси на дисертационния труд:

Разработени са оригинални методи за синтез на литиев триванадат (LiV_3O_8) и триоловен тетраоксид (Pb_3O_4).

За първи път амониевият триванадат ($\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$) и триоловен тетраоксид (Pb_3O_4) са изследвани за отрицателни активни материали за литиево-йонна батерия с воден електролит.

Изпитан е литиево-манганооксиден шпинел (LiMn_2O_4) като отрицателен активен материал в литиево-йонна симетрична електрохимична система $\text{LiMn}_2\text{O}_4|\text{6M воден LiNO}_3|\text{LiMn}_2\text{O}_4$.

Предложени математични подходи за оценка на достоверността на получените данни в зависимост от условията за провеждане на цикличната волтаметрия и е направена препоръка за оптимизиране на тези условия при провеждане на потенциодинамичните тестове.

Публикации, свързани с дисертационния труд

T. Petkov, T. Stankulov, K. Banov, and A. Momchilov, *The electrochemical behavior of LiV_3O_8 obtained via different syntheses as negative active material in aqueous Li-ion battery*, Bulgarian Chemical Communication **IF – 0.238** (приета за печат)

Резултати, докладвани на международни научни конференции

Ecology & Safety 23rd International Conference 8–12 June 2014, Elenite, Bulgaria, *Lithium-ion batteries with nontoxic active materials and green and inexpensive aqueous electrolytes*, **T. Petkov**, L. Petkov, T. Stankulov, A. Momchilov

Materials, Methods and Technologies 16th International Conference 11-15 June 2014, Elenite, Bulgaria, *Synthesis and characterization of negative electrode materials for Li-ion battery with water electrolyte*, **T. Petkov**, L. Petkov, T. Stankulov, A. Momchilov

Sixth Balkan Conference on Glass Science and Technology 01 – 04.10 2014 Nessebar, *Lithium conducting glass–ceramics separator for two electrolytes Li-ion batteries*, **T. Petkov**, L. Petkov, Ilian Popov, A. Momchilov

5th NATIONAL CONFERENCE with International Participation "Sofia Electrochemical Days 2015", *Synthesis and characterization of negative electrode materials for Li-ion battery with water electrolyte*, **T. Petkov**, L. Petkov, T. Stankulov, A. Momchilov

6th NATIONAL CONFERENCE with International Participation "Sofia Electrochemical Days 2017", *Electrochemical behaviour of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 in water electrolyte*, **T. Petkov**, S. Stankov, K. Banov, T. Stankulov, A. Momchilov

2nd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Ortahisar, Cappadocia, Turkey. – “Energy Storage Systems Based on Lithium Ion Batteries” - mESC-IS 2017, Banov Krum, **Petkov Todor**, Ivanova Dimka and Banov Branimir

2nd Int. Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Ortahisar, Cappadocia, Turkey. “5 Volts Cathode Materials for Advanced Lithium Ion Battery” - mESC-IS 2017 .Banov Krum, **Petkov Todor**, Ivanova Dimka and Banov Branimir –

Библиография:

- [1] J.M. Tarascon, and M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359.
- [2] D. MacArthur, in *Lithium Batteries: Science and Technology*, Nazri, G. A., and Pistoia, G. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston (2004) p. 701
- [3] C.J. Wen, and R.A.Huggins, *Journal Solid State Chem.* 37 (1981) 271.
- [4] M.S.Whittingham, *Journal of The Electrochemical Society*, 123 (1976), 315.
- [5] P. Voelker, "Trace Degradation Analysis of Lithium-Ion Battery Components". R&D. (2015)
- [6] S. J. An, J.Li, C. Daniel, D.Mohanty, S. Nagpure, D. L.Wood III, *Carbon* 105 (2016) 52.
- [7] С. М. Станков, "Синтез и охарактеризиране на въглеродно покрити и дотирани литиево ванадиеви фосфати като активни материали за литиево-йонни батерии", дисертация, Институт по електрохимия и енергийни системи "Акад. Евгени Будевски" - БАН, (2014).
- [8] P.G. Dickens, S.J.French, A.T. Hight, and M.F.Pye, , *Materials Research Bulletin*, 14 (1979) 1295.
- [9] B. Zacho-Christiansen, K.West and T.Jacobsen, *Solid State Ionics*, 9/10 (1983) 399.
- [10] J.P. Doumerc, M. Pouchard, 5IMLB, *Ext. Abstr*, p.439.
- [11] C. Delmas, S. Brethes, M. Menetrier, *Journal of power sources*, 34 (1991) 113.
- [12] Y. Sakurai, S. Okada, J.Yamaki, and T. Okada, *Journal of power sources*, 20 (1987) 173.
- [13]M. Nabavi, C. Sanchez, F. Taulelle, J. Livage, and A. De Guibert, *Solid State Ionics*, 28 (1988) 1183.
- [14] K. West, B. Zachau-Christiansen, M.J.L Ostergård,. and T. Jacobsen, *Journal of Power Sources*, 20 (1987) 165.
- [15] T. Miura, E. Sugiura, T. Kishi and T. Nagai, *Denki Kagaku*, 56 (1988) 413.
- [16] R. Baddour, J. Pereira-Ramos and R. Messina, *J. Electroanal. Chem.*, 277 (1990) 359.
- [17] Y. Sukurai, H. Ohtsuka and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 32.
- [18] G. Pistoia, S. Panero, M. Tocci, R. Moshtev and V. Manev, *Solid State Ionics*, 13 (1984) 12.
- [19] G. Pistoia, M. Pasquali, M. Tocci, V. Manev and R. Moshtev, *J. Power Sources*, 15 (1985) 13.
- [20] V. L. Piccotto, K. Adendorff, D. Liles and M. Thackeray, *Solid State Ionics*, 62 (1993) 297.
- [21] G. Pistoia, M. Pasquali and G. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2365.
- [22] T. Mijazaki, T. Ogino, Y. Masuda, H. Wada and T.Kawagoe, US Patent No. 5 013 (May 7, 1991) 620
- [23] M. Pasquali and G. Pistoia, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 1549

- [24] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen and S. Skaarup, *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 585.
- [25] A. Wadsley, *Acta Crystallographica*, 10 (1957) 261.
- [26] D. Wickham, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 27 (1965), 1939.
- [27] G. Pistoia, S. Panero, M. Tocci, R. Moshtev and V. Manev, *Solid State Ionics*, 13 (1984), 311.
- [28] M. Pasquali, G. Pistoia, V. Manev and R. Moshtev, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), 2454.
- [29] G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 281.
- [30] G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang and L. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2365.
- [31] R. Tossici, Marassi, M. Berrettoni, S. Stizza and G. Pistoia, *Solid State Ionics*, 57 (1992) 227.
- [32] B-Z. Lin, Liu S-X., *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 55, (1999) 1961.
- [33] Gavarri, J; Weigel, Dominique; Hewat, A. W., *Journal of Solid State Chemistry*. 23 (3–4), (1978), 327.
- [34] M. Yoshio, H. Nakamura, H. Noguchi, *Progress in Batteries & Battery Materials*, Vol.10 (1991)
- [35] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai., *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 769.
- [36] L. Li and G. Pistoia, *Solid State Ionics*, 47 (1991) 231.
- [37] M. Thackeray, A. de Kock, M. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn and D. Hoge, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 363.
- [38] D. Wickham and W. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 7 (1958) 351.
- [39] J. Hunter, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 142.
- [40] A. Mosbah, A. Verbaere and M. Tournoux, *Mat. es. Bull.*, 18 (1983) 1375.
- [41] T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 769.
- [42] K. Sekai, H. Azuma, A. Omaru, S. Fujita, T. Endo, K. Yamaura, S. Masniko, M. Yokogawa and Y. Nishi, *6th IMLB, Munster, Germany, May 1992, Ext. Abstr.* 108.
- [43] A. Ohta, H. Koshina, H. Okuno and H. Murai, *7-th IMLB, Boston, USA, May 1994, Ext. Abstr.* 7.
- [44] D. Guyomard and J. Tarascon, US Patent 5 192 629 (1993)
- [45] J. Tarascon, D. Guyomard and G. Baker, *J. Power Sources*, 43-44 (1993) 689.
- [46] M. Thackeray, P. Jonhson, L. de Picciotto, P. Bruce and J. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 179.
- [47] M. Thackeray, L. de Picciotto, A. de Kock, P. Jonhson, V. Nicholas and K. Adendorff, *J. Power Sources*, 21 (1987) 1.
- [48] T. Ohuku, H. Fukuda and T. Hirai, *Chemistry Express*, 2 (1987) 543.

- [49] M. Thackeray, W. David, P. Bruce and G. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 18 (1983) 461.
- [50] F. Lubin, A. Lecerf, M. Broussely and J. Labat, *J. Power Sources*, 34 (1991) 161.
- [51] Y. Hanx, L. Shengxian, and W. Zhiyuan, 5 *IMLB, Beijing, China*, (1990) 287.
- [52] T. Nohma, T. Saito, N. Furukawa and H. Ikeda, *J. Power Sources*, 26 (1989) 389.
- [53] W. Macklin, R. Neat, and R. Powell, *J. Power Sources*, 34 (1991) 39.
- [54] T. Nagaura, M. Yokokawa and T. Hashimoto, UK Patent Application GB 2 196 785 (1988)
- [55] V. Ezikyan, G. Ereiskaya, V. Talanov and O. Khodarev, *Elektrokhimiya*, 24 (1988) 1599.
- [56] B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Atlung, *Solid State Ionics*, 40/41(1990)580.
- [57] J. C. Clayton and D. J. de Smet, *J. Electrochem. Soc.*, 123, (1976) 1886.
- [58] J. Tarascon, E. Wang, F. Shokooki, W. McKinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2859.
- [59] J. Tarascon, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2864.
- [60] F. ShoKooki, J. Tarascon, B. Wilkens, D. Guyomard and C. Chang, *J. Electrochem. Soc.* 139, (1992) 1845.
- [61] D. Guyomard and J. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 937.
- [62] J. Tarascon, D. Guyomard, B. Wilkens, W. McKinnon and P. Barboux, *Solid State Ionics*, 57 (1992) 113.
- [63] P. Barboux, F. ShoKooki and J. Tarascon, US Patent 5135732 (1992).
- [64] P. Barboux, F. ShoKooki and J. Tarascon, US Patent 5211933 (1993).
- [65] J. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1221.
- [66] E. Rossen, C. Jones and J. Dahn, *Solid State Ionics* 57 (1992) 311.
- [67] R. Bittihn, R. Herr and D. Hoge, *J. Power Sources*, 43-44 (1993) 223.
- [68] G. Pistoia and G. Wang, *Solid State Ionics*, 66 (1993)
- [69] J. Bach, Pereira-Ramos, N. Baffier and R. Messina, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1301.
- [70] K. Mizushima, P. C. Jones, P.J. Wiseman & J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 15(1980) 783.
- [71] M. K. Van der Ven, Aydinol, and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 2975.
- [72] M. Antaya, K. Cearn, J. Preston, J. Reimers, R. Dahn, *J. Appl. Phys.*, 76 (5) (1994) 2799.
- [73] J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 139(1992) 2091.
- [74] T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994) 2972.
- [75] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, *J. Solid State Chem.*, 141(1998) 298.

- [76] R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 140(1993) 3365.
- [77] R. J. Gummow, D. C. Liles, M. M. Thackeray, *Mater. Res. Bull.*, 28 (1993) 235.
- [78] R. J. Gummow, D. C. Liles, M.M. Thackeray, W. I. F. David, *Mater. Res., Bull.*, 28(1993) 1177.
- [79] A. Honders, J. M. der Kinderen, A. H. van Heeren, J. H.W. de Wit, G. H. J. Broers, *Solid State Ionics*, 14(1984) 205.
- [80] A. Honders, J. M. der Kinderen, A. H. van Heeren, J. H. W.de Witt, G. H. J. Broers, *Solid State Ionics*, 15 (1985) 265.
- [81] P. Barboux, J. M. Tarascon, *J. Solid State Chem.*, 94 (1991) 227.
- [82] J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1862.
- [83] A. Marini, V. Berbenni, V. Massarotti, D. Capsoni, E. Antolini, *J. Solid State Chem.*, 116 (1995) 23.
- [84] J. M. Fernandez-Rodriguez, L. Hernan, J. Morales, J. L. Tirado, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988) 899.
- [85] E. F. Sitters, Basic research on MCFC corrosion and improved current density, CEC Contract J0U2-CT93-0286, January to July (1994).
- [86] J. R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal, *Solid State Ionics*, 44 (1990) 87.
- [87] A. Lagergren, B. Lundblad, B. Bergman, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2959.
- [88] P. Barboux, J. M. Tarascon, F. K. Shokoohi, *J. Solid State Chem.*, 94 (1991) 185.
- [89] M. Carewska, A. Di Bartolomeo, S. Scaccia, *Thermochim. Acta*, 269-270 (1995) 491.
- [90] B. Lundblad, B. Bergman, *Solid State Ionics*, 96 (1997) 173.
- [91] J. R. Dahn, E. W. Fuller, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 265.
- [92] M. Zhao, Q. Zheng, F. Wang, W. Dai, X. Song, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 3781.
- [93] G. J. Wang, N. H. Zhao, L. C. Yang, Y. P. Wu, H. Q. Wu, and R. Holze, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4911.
- [94] R. Ruffo Wessells, C., Huggins, R. A., & Cui, Y., *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 247.
- [95] C. Cheng, [Z.H. Li](#), X.Y. Zhan, Q.Z. Xiao, G.T. Lei, X.D. Zhou, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4627.
- [96] Z. Li, J. Yang, J. Wang, J. Tang, G. Lei, Q. Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 162 (2012) 44.
- [97] I. Stojković, N. Cvjetićanin, M. Mitrić, S. Mentus/ *Electrochimica Acta* 56 (2011) 6469.
- [98] J. Yan, J. Wang, H. Liu, Z. Bakenov, D. Gosselink, P. Chen, *Journal of Power Sources* 216 (2012) 222.
- [99] Y. Sun, S. Jiang, W. Bi, Changzheng Wu, Y. Xie, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8644.
- [100] J. Ni, W. Jiang, K. Yu, Y. Gao, Z. Zhu, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2122.

- [101] A. Caballero, J. Morales, O.A. Vargas, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 4318,
- [102] Волков В. Л., Фазы внедрения на основе оксидов ванадия, УНЦ АН СССР, 1987, 20.
- [103] V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, G. Pistoia, M. Pasquali, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 501.
- [104] P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten Gesell.*, 2 (1918) 98
- [105] A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, 56 (1939) 978.
- [106] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, 11 (1978) 102.
- [107] P. J. Haines (Ed.), *Principles of thermal analysis and calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2002).
- [108] Г. Крисчън, Дж.О'Рейли, Инструментален анализ, Университетско издателство "Св. Климент Охридски", София, 1998
- [109] Susan Swapp, University of Wyoming, *Geochemical Instrumentation and analysis*.
- [110] C. Julien and Z. Stoyanov (eds.), *Materials for Lithium-Ion Batteries*, (2000) 565.
- [111] D. Li, F. Lian, K.-C. Chou, *Rare Metals*, 31 (2012) 615.
- [112] S.D. Huang, Y. Shan, *Chem. Commun.* (1998) 1069.
- [113] B. Azambre, M.J. Hudson, O. Heintz, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 385.
- [114] S.P. Gabuda, S.G. Kozlova, V.V. Panov, S.B. Erenburg, N.V. Bausk, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A* 543 (2005) 184.
- [115] J.J. Lander, *J. Electrochem. Soc.* 95 (1949) 174.;
- [116] ILZRO Project LE82-84, Final Report Dec.31, 1971, p. 2/27
- [117] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1114.
- [118] H. J. Orman, P. J. Wiseman, *Acta Crystallogr.* C 40 (1984) 12.
- [119] R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David, S. Hull, *Mater. Res. Bull.*, 27 (1992) 327.
- [120] R. J. Gummow, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 681.
- [121] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, D. Larcher, L. C. Klein, *Solid State Ionics*, 84 (1996) 169.
- [122] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, and I. Honma, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 7444.
- [123] Y. B. Shim E.D. Jeong, M.S. Won., *Electrochem Soc. Proc.*, 18 (1997) 252.

- [124] M. Rossouw, A. De Kock, L. De Picciotto, M. Thackeray, W. David and R. Ibber Mat. Res. Bull. 25 (1990) 173
- [125] V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, A. Kozawa, *Journal of Power Sources*, 44 (1993) 551.
- [126] A. Momchilov, V. Manev, A. Nassalevska, A. Kozawa, *Journal of Power Sources* 41 (1993) 305.
- [127] H. M. Wu, J. P. Tu, Y. F. Yuan, X. T. Chen, J. Y. Xiang, X. B. Zhao, G. S. Cao, *J. Power Sources* 161 (2006) 1260.
- [128] C. H. Jiang, S. X. Dou, H. K. Liu, M. Ichihara, H. S. Zhou, *J. Power Sources* 172 (2007) 410
- [129] Й.А. Ангелова, Числени методи, „Авагар“, ISBN 954-427-550-9, (2004).