

Streszczenie rozprawy doktorskiej
„Badania teoretyczne struktury elektronowej i zjawisk elektrochemicznych w materiałach na baterie jonowe”

Praca doktorska koncentruje się na teoretycznych badaniach układów katodowych baterii litowo-jonowych i sodowo-jonowych należących do rodziny warstwowych tlenków metali przejściowych. Analiza wybranych systemów bateryjnych została przeprowadzona w oparciu o obliczenia struktury elektronowej przy użyciu metody Korringi-Kohna-Rostokera (KKR). Ponieważ rzeczywiste układy często zawierają różne rodzaje defektów (wakansje na pozycjach Li/Na i O oraz nieporządek w strukturze metali przejściowych), które mogą znacząco wpłynąć na ich właściwości elektrochemiczne, niezbędne było uwzględnienie tych defektów w obliczeniach, co umożliwiło przybliżenie koherentnego potencjału CPA (ang. *Coherent Potential Approximation*) połączone z metodą KKR. Uzyskane wyniki w postaci elektronowych gęstości stanów posłużyły jako narzędzie do interpretacji wyników pomiaru parametrów elektrochemicznych baterii jonowych, w szczególności charakteru krzywej rozładowania, stabilności chemicznej katody oraz właściwości transportowych.

W zakresie warstwowych materiałów katodowych o strukturach zbliżonych do LiCoO_2 szczegółowo przebadano strukturę elektronową trzech układów: $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$. Obliczenia KKR-CPA względnej zmiany poziomu Fermiego w zależności od stężenia jonów Li w badanych układach, dobrze odtwarzają monotoniczny kształt oraz zakres zmienności krzywej OCV. Uzyskane wyniki teoretyczne dotyczące charakteru przewodnictwa elektrycznego oraz znaku siły termoelektrycznej są w dobrej zgodzie z danymi eksperymentalnymi. Na podstawie obliczeń parcjalnych DOS zasugerowano, że źródłem obserwowanej niestabilności strukturalnej układu $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ w zakresie $x_{\text{Li}} < 0.35$ jest zwiększony udział tlenu w gęstościach stanów w pobliżu energii Fermiego. Obliczenia KKR-CPA wyjaśniają poprawę własności transportowych w domieszkowanym miedzią układzie $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ w porównaniu do $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ poprzez istnienie silnego pików stanów d-Cu okolicach energii Fermiego.

W zakresie sodowych materiałów katodowych przeprowadzono obliczenia struktury elektronowej następujących układów: $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$, $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ oraz $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$. Obliczona względna zmiana energii Fermiego dla różnych faz wynosząca 0.18 eV dla $x_{\text{Na}} = 0.75$ dobrze odtwarza nie tylko jakościowo, ale też ilościowo, skokowy charakter zmian krzywej ładowania przy przejściu strukturalnym O3-P3 w układzie $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$. Obliczenia KKR-CPA-DLM struktury elektronowej układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ w stanie paramagnetycznym, a w szczególności analiza gęstości stanów w otoczeniu energii Fermiego pozwoliła częściowo wyjaśnić wzrost przewodnictwa elektrycznego wraz ze zwiększającą się koncentracją Mn. Ponadto obliczona względna zmiana energii Fermiego dobrze koreluje z wyznaczoną eksperymentalnie krzywą OCV. Obliczenia porównawcze metodą KKR-LDA+U z uwzględnieniem silnych korelacji elektronowych dla modeli uporządkowanych NaMnO_2 i $\text{NaMg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ oraz metodą KKR-CPA dla modeli z nieporządkiem chemicznym układu $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ pokazały, że dodanie Mg zwiększa aktywny udział tlenu w formowaniu struktury elektronowej układu, co częściowo wyjaśnia wzrost obserwowanego eksperymentalnie przewodnictwa elektrycznego w stosunku do układu NaMnO_2 .

Praca stanowi cenne narzędzie teoretyczne, które może być wykorzystane w dalszych badaniach nad materiałami katodowymi do baterii jonowych. Wnioski z pracy mogą przyczynić się do rozwoju bardziej wydajnych, ekologicznych i bezpiecznych baterii, co ma duże znaczenie dla rozwoju technologii elektroenergetycznych.