

**AGH**

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Faculty of Physics and Applied Computer Science

---

Praca doktorska

**Michał Rybski**

**Badania teoretyczne struktury  
elektronowej i zjawisk  
elektrochemicznych w materiałach na  
baterie jonowe**

Dziedzina: Nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: Nauki fizyczne

Promotor: **prof. dr hab. inż. Janusz Tobała**

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,  
Wdział Fizyki i Informatyki Stosowanej,  
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej.

**Kraków, 2023**



**Oświadczenie autora rozprawy:**

Oświadczam, świadomy(-a) odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem(-am) osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem(-am) ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

**Oświadczenie promotora rozprawy:**

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy



Składam szczególne podziękowania dla :

1. Promotora, prof. dr hab. inż. Janusza Tobiły, za przekazaną wiedzę, oraz cierpliwość i nieocenioną pracę przy pisaniu rozprawy.
2. Pracowników i doktorantów Katedry Fizyki Materii Skondensowanej, za tworzenie przyjemnej i twórczej atmosfery pracy.
3. Rodzinie za udzielone wsparcie podczas moich studiów doktoranckich.
4. Pracę dedykuję mojej dziewczynie Sylwii, która nieustannie mnie motywuje.



# Spis treści

<b>1</b>	<b>Cel i zawartość pracy</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Magazynowanie energii elektrycznej</b>	<b>11</b>
2.1	Klasyfikacja systemów magazynujących energię elektryczną . . . . .	11
2.2	Rozwój technologii baterii Li-ion i Na-ion . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Budowa i zasada działania baterii Li-ion oraz Na-ion</b>	<b>18</b>
3.1	Reakcje konwersji . . . . .	19
3.2	Stopowanie . . . . .	19
3.3	Proces interkalacji/deinterkalacji . . . . .	20
3.4	Model termodynamiczny procesu interkalacji . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Elektronowy model interkalacji</b>	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>Struktura elektronowa w fizyce ciała stałego</b>	<b>24</b>
5.1	Teoria funkcjonału gęstości DFT . . . . .	24
5.2	Równania Kohna-Shama . . . . .	26
5.3	Przybliżenie LDA . . . . .	27
<b>6</b>	<b>Podstawy fizyczne metody KKR-CPA</b>	<b>27</b>
6.1	Formalizm Funkcji Greena i jej własności w teorii rozpraszania wielokrotnego . . . . .	28
6.1.1	Funkcja Greena w mechanice kwantowej . . . . .	28
6.1.2	Związek funkcji Greena z gęstością stanów . . . . .	29
6.2	Operator rozpraszania . . . . .	31
6.3	Funkcja Greena elektronu w potencjale periodycznym . . . . .	32
6.4	Macierz rozpraszania <i>single-site</i> . . . . .	34
6.5	Ścieżkowy operator rozpraszania w teorii wielokrotnego rozpraszania oraz równanie sekularne KKR . . . . .	35
6.6	Funkcja Greena KKR-CPA . . . . .	38
6.6.1	Przybliżenie koherentnego potencjału CPA . . . . .	39
6.6.2	Formalizm Millsa . . . . .	40
6.7	Szczegóły obliczeń <i>ab initio</i> . . . . .	42
<b>7</b>	<b>Układy Li(NiCoMnOCu)O<sub>2</sub></b>	<b>44</b>
7.1	Ewolucja struktury elektronowej Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> w procesie deinterkalacji . . . . .	45
7.2	Wpływ domieszki Ni oraz Mn na strukturę elektronową LiCoO <sub>2</sub> . . . . .	48
7.3	Własności strukturalne, transportowe oraz elektrochemiczne dla Li <sub>x</sub> Ni <sub>0.65</sub> Co <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.1</sub> oraz Li <sub>x</sub> Ni <sub>0.55</sub> Co <sub>0.35</sub> Mn <sub>0.1</sub> . . . . .	51
7.4	Struktura elektronowa Li <sub>x</sub> Ni <sub>0.65</sub> Co <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.1</sub> oraz Li <sub>x</sub> Ni <sub>0.55</sub> Co <sub>0.35</sub> Mn <sub>0.1</sub> . . . . .	53
7.5	Struktura elektronowa a własności transportowe i elektrochemiczne Li <sub>x</sub> Ni <sub>0.55</sub> Co <sub>0.35</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> oraz Li <sub>x</sub> Ni <sub>0.65</sub> Co <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	62
7.6	Wpływ domieszki Cu na strukturę elektronową i własności elektrochemiczne w układzie Li <sub>x</sub> Ni <sub>0.58</sub> Co <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.1</sub> Cu <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	65
7.7	Podsumowanie układów Li-jonowych . . . . .	70
<b>8</b>	<b>Układy Na(FeCoMnMg)O<sub>2</sub></b>	<b>72</b>
8.1	NaFe <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	73
8.1.1	Własności strukturalne i elektrochemiczne układu NaFe <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	73
8.1.2	Struktura elektronowa i własności elektrochemiczne NaFe <sub>0.3</sub> Co <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	76

8.2	$\text{NaFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ . . . . .	80
8.2.1	Struktura elektronowa i własności elektrochemiczne $\text{NaFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ . . .	80
8.3	$\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ . . . . .	83
8.3.1	Struktura elektronowa i własności elektrochemiczne $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$	83
8.4	Podsumowanie układów Na-jonowych . . . . .	88
<b>9</b>	<b>Wnioski końcowe</b>	<b>89</b>
<b>10</b>	<b>Załącznik A</b>	<b>92</b>



# 1 Cel i zawartość pracy

Rewolucja przemysłowa, która miała miejsce na przełomie XIX i XX wieku, odegrała kluczową rolę w kształtowaniu dzisiejszego dorobku cywilizacyjnego ludzkości oraz otworzyła drogę do dalszego postępu technologicznego i społecznego. Skutki tego rozwoju mają również negatywne konsekwencje dla środowiska naturalnego i zmian klimatycznych. Wraz z rozwojem przemysłu i wzrostem konsumpcji, wzrosła emisja gazów cieplarnianych, co mogło przyczynić się do globalnego ocieplenia. Ponadto, niezrównoważone wykorzystanie zasobów naturalnych, w tym szybkie tempo wydobycia surowców, takich jak ropa naftowa, gaz ziemny, rudy metali czy inne minerały, prowadzi do ich wyczerpywania i niszczenia środowiska naturalnego. Można zauważyć, że w ostatnich latach zwiększyła się globalna świadomość tych problemów i ich wpływu na naszą planetę. Środowisko naturalne jest coraz bardziej zagrożone, a efekty zmian klimatycznych są coraz bardziej zauważalne. W związku z tym rośnie potrzeba podjęcia działań na rzecz ochrony środowiska, redukcji emisji gazów cieplarnianych i zrównoważonego wykorzystania zasobów naturalnych.

W rozwiązaniu wspomnianych problemów cywilizacyjnych akumulatory elektryczne mogą okazać się niezwykle pomocne. Na szczególną uwagę zasługują tutaj ogniwa powszechnie już stosowane litowo-jonowe (Li-ion) oraz stosunkowo mniej znane sodowo-jonowe (Na-ion), które znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach naszego życia lub stanowią będą kluczowy element dla ekspansji technologii mobilnych, elektryfikacji transportu i magazynowania energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych. W miarę postępu technologicznego i dalszego rozwoju baterii, ich znaczenie w ekologicznej przyszłości będzie nadal wzrastać, a to powoduje, że stały się one przedmiotem intensywnych badań naukowych oraz szczególnie w ostatnich latach stanowią centrum zainteresowania wielu grup eksperymentalnych i teoretycznych na całym świecie.

Należy podkreślić, że nie uzyska się bardziej efektywnego procesu wytwarzania i eksploatacji baterii Li-ion i Na-ion bez głębszego zrozumienia zjawisk zachodzących w materiałach katodowych, gdyż to właśnie one stanowią najpoważniejszą barierę w poprawie parametrów użytkowych ogniw litowych/sodowych, takie jak gęstość energii i mocy, stabilność, właściwości transportowe. Nowoczesne projektowanie potencjalnie przydatnych materiałów katodowych w systemach bateryjnych wymaga interdyscyplinarnego podejścia z zakresu chemii, fizyki ciała stałego oraz inżynierii materiałowej. Jak się okazuje, znajomość kwantowego mechanizmu zjawisk fizycznych zachodzących wewnątrz baterii jest kluczowa przy próbie zrozumienia i udoskonalenia działania tych urządzeń, a obliczenia struktury elektronowej umożliwiają nie tylko teoretyczną interpretację obserwowanych przebiegów krzywych ładowania/rozładowywania ogniwa, ale też mogą ukierunkowywać dalsze badania eksperymentalne poprzez prognozowanie nowych rozwiązań materiałowych.

Głównym celem pracy doktorskiej były teoretyczne badania wybranych układów katodowych baterii Li-jonowych i Na-jonowych należących do rodziny tlenków metali przejściowych, w oparciu o obliczenia z wykorzystaniem zaawansowanych metod elektrodynamiki kwantowej. Obliczenia struktury elektronowej zostały wykonane w ramach jednej z dobrze ugruntowanych technik DFT (ang. *density functional theory*) jaką jest w pełni samouzgodniona metoda funkcji Greena KKR (od nazwisk twórców J. Korringi, W. Kohna i N. Rostokera). Niemniej ze względu na występowanie nieporządku chemicznego praktycznie na wszystkich nierównoważnych węzłach krystalograficznych badanych układów, tj. wakansji na Li/Na, nieporządku na pozycjach metali przejściowych oraz wakansji na pozycji O, niezbędne było uwzględnienie tych defektów w obliczeniach, co umożliwiło dobrze ugruntowane w literaturze przybliżenie koherentnego potencjału CPA (ang. *coherent potential approximation*) połączone z metodą KKR. Badania struktury elektronowej rozważanych materiałów katodowych posłużyły jako narzędzie do interpretacji wyników pomiaru parametrów elektrochemicznych baterii jonowych, w szczególności charakteru krzywej rozładowania, stabilności chemicznej katody oraz właściwości transporto-

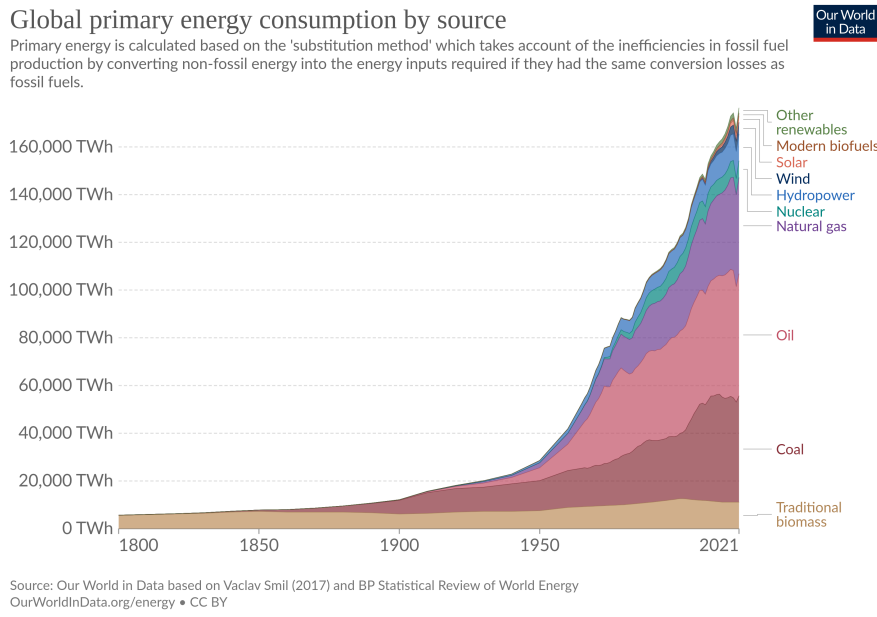
wych. Prace teoretyczne były prowadzone w bliskiej współpracy z grupą eksperymentalną z Wydziału Energetyki i Paliw AGH, kierowanej przez prof. dr hab. inż. Janinę Molendę.

Praca składa się zasadniczo z trzech części. Część teoretyczna zawierająca rozdziały 2-4 pracy zawiera krótkie wprowadzenie do współczesnych systemów magazynowania energii elektrycznej ze szczególnym uwzględnieniem technologii baterii Li-ion oraz Na-ion. W kolejnym rozdziale opisano budowę i zasadę działania ogniw jonowych w oparciu o model termodynamiczny oraz model elektronowy. Rozdział 5 zawiera krótkie wprowadzenie do teorii funkcjonału gęstości DFT w przybliżeniu lokalnej gęstości. Rozdział 6 przedstawia skrótowe ujęcie kwantowej teorii wielokrotnego rozpraszania oraz opis równań kwantowych prowadzących do metody KKR dla układów uporządkowanych oraz metody KKR-CPA w ramach przybliżenia koherentnego potencjału, które bezpośrednio zostały zaimplementowane w kodach numerycznych, wykorzystywanych do obliczeń *ab initio* w pracy doktorskiej.

Druga część rozprawy, zawierająca rozdziały 7 oraz 8, prezentuje najważniejsze rezultaty teoretyczne rozprawy, w miarę możliwości porównywane z danymi eksperymentalnymi, które były m.in. przedmiotem wspólnych publikacji z grupą doświadczalną z WEiP AGH. Przedstawione zostały wyniki obliczeń struktury pasmowej materiałów katodowych baterii Li-jonowych  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz Na-jonowych  $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  oraz  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ . Główny nacisk w przeprowadzonej analizie został położony na badanie wpływu nieporządku chemicznego na własności elektronowe oraz interpretację eksperymentalnie obserwowanych własności transportowych i elektrochemicznych, w świetle obliczeń KKR-CPA. Ostatnia część pracy zawiera podsumowanie otrzymanych rezultatów.

## 2 Magazynowanie energii elektrycznej

Dostęp do niezawodnej, taniej i czystej energii jest kluczowym czynnikiem napędzającym rozwój społeczno-gospodarczy oraz postęp technologiczny. Szczególną rolę odgrywa tutaj energia elektryczna. Dzisiaj trudno sobie wyobrazić świat bez elektryczności, ponieważ jest ona niezbędna do funkcjonowania wielu aspektów naszego życia codziennego. Elektryczność jest używana do oświetlenia, zasilania urządzeń elektronicznych, napędu pojazdów elektrycznych, a także w wielu gałęziach przemysłu. Rewolucja przemysłowa jaka miała miejsce w XIX i XX wieku sprawiła, że zapotrzebowanie na energię elektryczną nieustannie rośnie, a wszelkie prognozy sugerują zwiększenie jej konsumpcji w kolejnych latach - Rys.1.

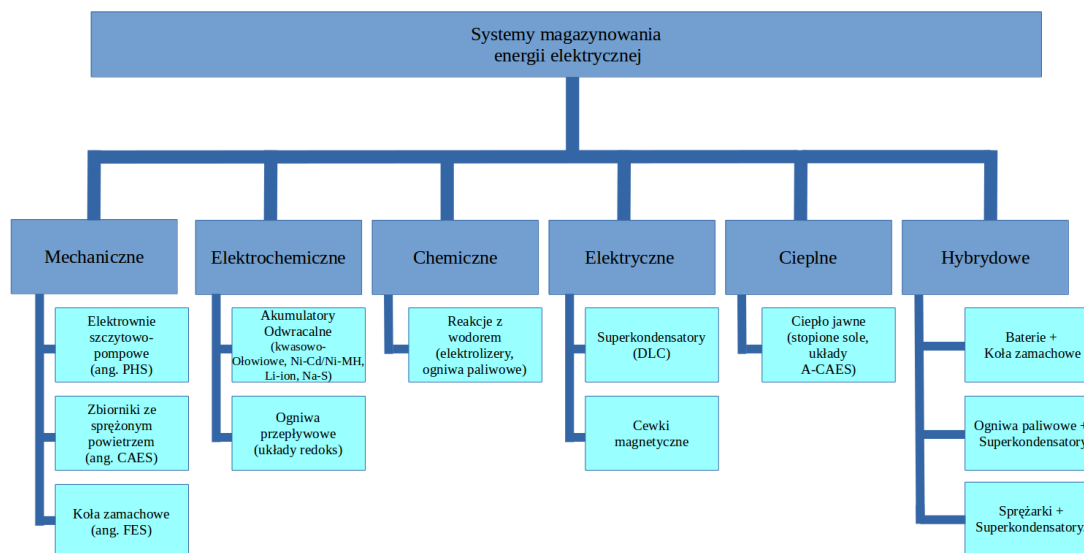


Rysunek 1: Zużycie energii elektrycznej [TWh] w latach 1800-2021. Wykres pochodzi z [8].

Paliwa kopalne, takie jak węgiel, ropa naftowa i gaz ziemny, są nadal dominującym źródłem energii na świecie i stanowią około 80% całkowitej produkcji [2]. Jednak ich wydobywanie, obróbka oraz spalanie wiąże się z silną degradacją oraz zanieczyszczeniem środowiska naturalnego, które stosunkowo niedawno postrzegane jest jako największe zagrożenie dla ludzkości [4],[5]. Aby zapobiec katastrofie ekologicznej międzynarodowe porozumienia, takie jak Porozumienie Paryskie w ramach Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie Zmiany Klimatu, mają na celu ograniczenie emisji gazów cieplarnianych i zmniejszenie globalnego ocieplenia. Wszystkie państwa członkowskie zobowiązują się do określonych celów redukcji emisji i podejmują wspólne działania na rzecz ochrony klimatu [6]. W 2011 roku Unia Europejska w ramach unijnego pakietu energetyczno-klimatycznego postanowiła do roku 2050 obniżyć emisję gazów cieplarnianych o 80-95%. Główna strategia opiera się na przejściu w stronę odnawialnych źródeł energii, takich jak energia słoneczna, wiatrowa, wodna, geotermalna oraz jądrowa. Jednocześnie, aby móc efektywnie korzystać z dobrodziejstw elektryczności, niezbędne jest wybudowanie odpowiedniej infrastruktury umożliwiającej przesyłanie oraz magazynowanie energii elektrycznej na duże odległości.

### 2.1 Klasyfikacja systemów magazynujących energię elektryczną

Opracowanie jak najbardziej wydajnych magazynów energii jest istotne dla skutecznego zarządzania i wykorzystania energii elektrycznej. Obecnie, nadwyżki energii wytwarzane przez



Rysunek 2: Klasyfikacja systemów magazynowania energii elektrycznej. Na podstawie [9], [10].

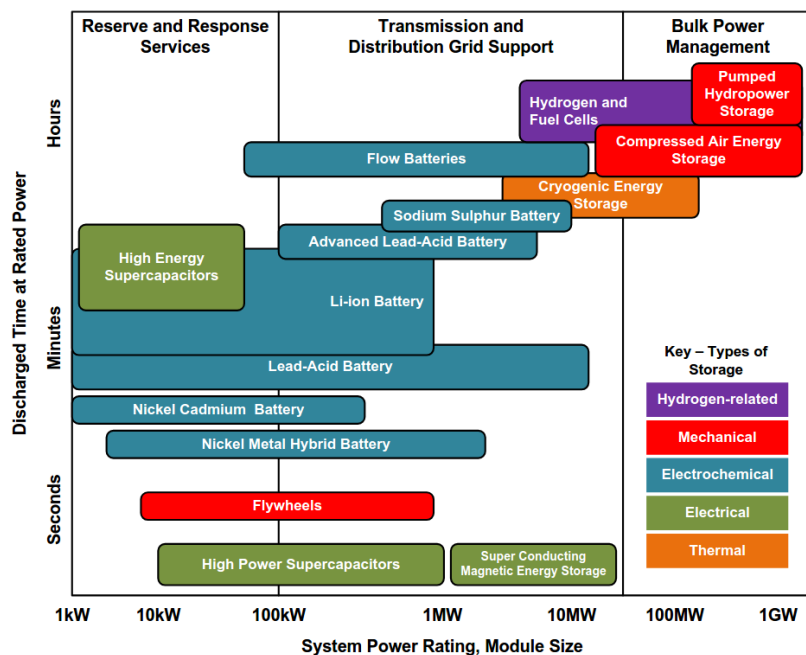
Tabela 1: Porównanie najważniejszych paramterów istniejących systemów magazynowania energii. Na podstawie [2], [3].

Technologia Systemu	Wydażność [%]	Żywoćność w latach	Gęstość energii [Wh/l]	Cena za kWh [\$/kWh]	
Elektrownie Szczytowo-Pompowe	70-87	30-60	0.5-2	5-100	
Zbiorniki ze sprężonym powietrzem	40-70	20-40	2-6+	2-120	
Koła zamachowe	90-95	15-20	20-80	1000-14000	
Pompy ciepła	30-60	5-30	80-500	3-60	
Superkondensatory	84-97	10-30	10-30	300-2000	
Ogniwa paliwowe (wodorowe)	20-66	5-20+	500-3000	2-15	
Akumulatory	Pb	63-80	5-15	50-90	50-400
	Li-ion	75-97	5-16	150-500	600-3800
Elektrochemiczne	Na-S	75-85	10-20	150-300	300-500
	Ni-Cd	60-83	3-20	15-80	400-2400

konwencjonalne elektrownie węglowe są tracone, ponieważ nie mają możliwości jej magazynowania. Elektrownie wiatrowe i słoneczne napotykaą na ograniczenia związane z warunkami atmosferycznymi, co prowadzi do przerw w produkcji energii elektrycznej. Dzięki magazynom energii elektrycznej możliwe jest gromadzenie nadwyżek energii w okresach intensywnej produkcji, na przykład w przypadku silnego wiatru lub pełnego nasłonecznienia, i uwolnienie jej w momencie, gdy popyt na energię przekracza bieżącą produkcję.

Wykorzystywane obecnie systemy magazynowania energii można podzielić na pięć grup, według schematu przedstawionego na Rys.2. Warto zauważyć, że wybór odpowiedniego systemu magazynowania energii zależy od wielu czynników, takich jak pojemność, wydajność, koszty, dostępność surowców, lokalizacja oraz specyficzne wymagania wybranego rozwiązania. Każdy system ma swoje wady i zalety, dlatego ważne jest dostosowanie go do konkretnych potrzeb energetycznych - Rys.3. Najwyższą mocą znamionową charakteryzują się elektrownie szczytowo-pompowe oraz zbiorniki ze sprężonym powietrzem. Te dwa systemy są najczęściej stosowanymi magazynami energii elektrycznej i stanowią ok. 85% światowego rynku, w drugiej kolejności mamy pompy ciepła oraz ogniwa elektrochemiczne[14]. Porównanie najważniejszych parametrów istniejących systemów magazynowania energii przedstawia Tabela 1.

Ze względu na dynamiczny rozwój mobilnych urządzeń elektrycznych coraz szerszym za-



Rysunek 3: Czas rozładowania w funkcji mocy znamionowej w istniejących systemach magazynowania energii. Wykres pochodzi z [13].

interesowaniem cieszą się ogniwa elektrochemiczne. Ze względu na rodzaj reakcji chemicznych zachodzących w ogniwie, a także charakter źródła energii dla tych reakcji wyróżniamy:

- Ogniwa paliwowe - działają na zasadzie kontrolowanego utleniania paliwa z bezpośrednią zamianą energii chemicznej na energię elektryczną. Ogniwa paliwowe wykorzystują utleniacz, najczęściej tlen lub powietrze, podawane na katodę oraz reduktor, taki jak wodór, podawany na anodę. W reakcji chemicznej między utleniaczem a reduktorem, energia chemiczna zawarta w paliwie jest uwolniona i przekształcana w energię elektryczną [11].
- Ogniwa pierwszego rodzaju - znane również jako ogniwa pierwotne, działają na zasadzie nieodwracalnych reakcji chemicznych i są przeznaczone do jednorazowego użytku. Są produkowane w gotowej do użycia formie i można je jedynie rozładować. Do tej grupy należą m.in. ogniwa Li-air, ogniwo Volty [12].
- Ogniwa odwracalne - ogniwa tego rodzaju można wielokrotnie naładować i wykorzystywać, co czyni je bardziej ekonomicznymi i ekologicznymi niż ogniwa pierwszego rodzaju.

Pośród ogniw odwracalnych można wyróżnić akumulatory kwasowo-ołowiowe, niklowo-kadmowe (Ni-Cd), niklowo-wodorkowe (Ni-MH) oraz litowo-jonowe (Li-ion). Akumulatory kwasowo-ołowiowe charakteryzują się wieloma zaletami. Są stosunkowo tanie oraz odznaczają się wysoką sprawnością rzędu 80-90% [15]. Jednak akumulatory kwasowo-ołowiowe mają również pewne ograniczenia. Są stosunkowo ciężkie i mają dużą objętość. Ponadto odznaczają się dość niską gęstością energii na jednostkę objętości. Dodatkowym problemem jest też obecność toksycznego ołowiu.

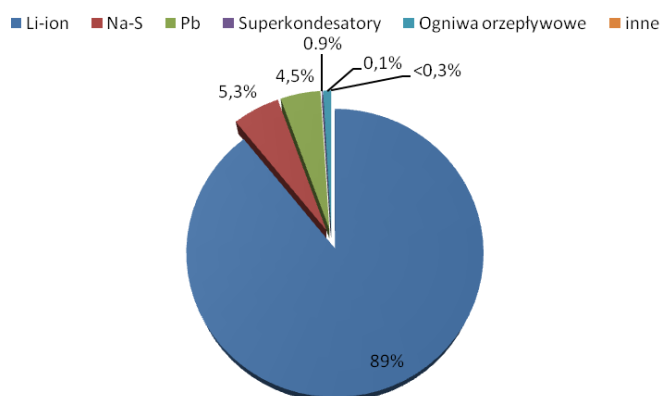
Akumulatory Ni-Cd oraz Ni-MH znalazły swoje zastosowanie w zasilaniu drobnych urządzeń elektronicznych. Są one narażone na tzw. efekt pamięciowy, który pojawia się, gdy proces ładowania rozpocznie się zanim ogniwo zostanie całkowicie rozładowane. W rezultacie układ traci swoją pierwotną pojemność. Zdecydowanie najlepszymi parametrami odznaczają się baterie Li-ion. Charakteryzują się lepszą wydajnością jak też większą grawimetryczną (na jednostkę masy) i wolumetryczną (na jednostkę objętości) gęstością energii. Ponadto baterie Li-jonowe są wolne

Tabela 2: Porównanie parametrów pracy akumulatorów elektrochemicznych. Na podstawie [16],[17].

Rodzaj ogniwa	Gęstość energii [Wh/kg]	Napięcie znamionowe	Efekt pamięci	Temperatura pracy	Liczba cykli	Cena za kWh [\$/kWh]
Ni-Cd	40-60	1.2 V	Wysoki	-20°C - 50°C	600-3000	250-350
Ni-MH	70-95	1.2 V	Niski	-20°C - 50°C	200-300	200-350
Kwasowo-ołowiowy	20-100	12 V	brak	30°C - 40°C	500-2000	120-150
Li-Ion	100-130	3.6 - 4.2 V	brak	-20°C - 50°C	150-250	200

od efektu pamięci, mając równocześnie niski współczynnik samorozładowania oraz mogą pracować w szerokim zakresie temperatur. Porównanie najważniejszych parametrów wspomnianych ogniw elektrochemicznych przedstawia Tabela 2.

Rozwój samochodów elektrycznych i innych środków transportu napędzanych bateriami przyczynił się do wzrostu popytu na baterie jako systemy magazynowania energii. Wśród nich najważniejszą rolę odgrywają akumulatory litowo-jonowe, które praktycznie zdominowały rynek systemów bateryjnych stanowiąc  $\sim 90\%$  jego wartości - Rys.4.



Rysunek 4: Procentowy udział stosowanych ogniw elektrochemicznych w roku 2020. Prawie 90% rynku stanowiły baterie Li-jonowe. Na podstawie [3].

## 2.2 Rozwój technologii baterii Li-ion i Na-ion

W latach 70. XX wieku nastąpił gwałtowny rozwój tzw. konsumenckiej elektroniki użytkowej. W tym okresie pojawiła się szeroka gama popularnych urządzeń elektronicznych, takich jak np. zegarki elektroniczne, aparaty fotograficzne czy zabawki, które wymagały systemów zasilania o dobrej wydajności, niewielkich rozmiarach i przystępnej cenie. W konsekwencji popyt na nowoczesne i wydajne baterie znacznie wzrósł. Pierwsze prace nad ogniwami litowymi pojawiły się w roku 1976 kiedy to zaproponowano dwusiarczek tytanu  $TiS_2$  w charakterze materiału katodowego w układzie  $Li|Li^+|Li_xTiS_2$  z metalicznym litem jako anodą. Ogniwo pracowało w zakresie napięć od 2.5V do 1.5 dla koncentracji litu  $1 \leq x \leq 0$  [18]. Pomimo obiecujących perspektyw produkcji komercyjnej, układ ostatecznie okazał się niestabilny pod względem elektrochemicznym i temperaturowym i szybko został wycofany z użytku ze względów bezpieczeństwa[19]. Przyczyną wadliwego funkcjonowania tego ogniwa okazał się metaliczny lit,

Tabela 3: Parametry elektrochemiczne komercyjnych materiałów katodowych. Na podstawie [24]

Rodzaj katody	Struktura	Pojemność teoretyczna [mAhg <sup>-1</sup> ]	Pojemność komercyjna [mAhg <sup>-1</sup> ]	Gęstość [gcm <sup>-3</sup> ]	Gęstość energii [Wh kg <sup>-1</sup> ]	Napięcie Pracy [V]
LiCoO <sub>2</sub>	warstwowa	274	190-215	3,9	740	3,9
LiNi <sub>0,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>2</sub>	warstwowa	275	210	3,2	800	3,8
L <sub>x</sub> iNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	warstwowa	279	200-210	3,4	760	3,8
Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> O <sub>2</sub>	warstwowa	-	250	2,7	900	3,6
LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	warstwowa	275	160-185	3,4	610	3,8
LiFePO <sub>4</sub>	oliwin	170	160	2,3	540	3,4
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	spinel	148	110	3,2	410	4

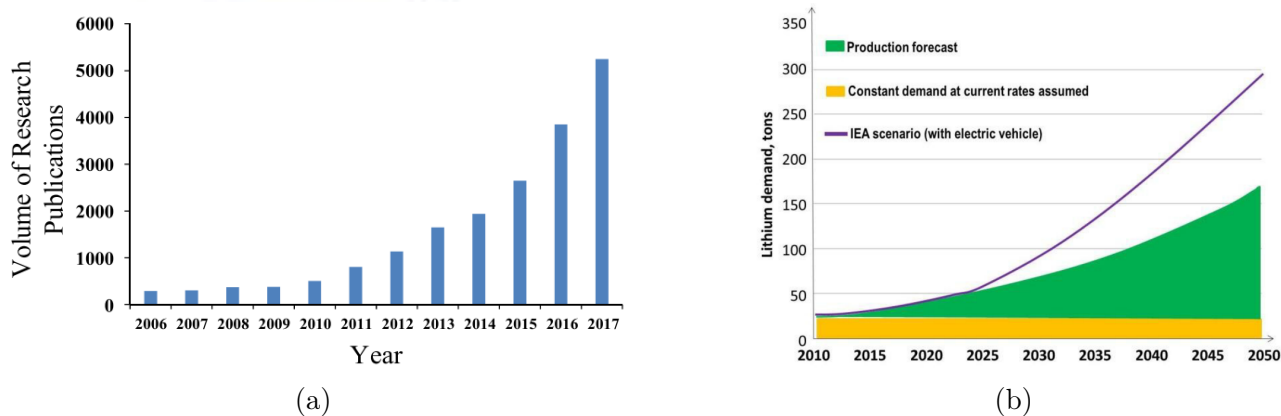
w którym stwierdzono niepożądane zjawisko narastania dendrytów na powierzchni litu podczas ładowania ogniwa prądem o wysokiej gęstości [20]. Problem ten częściowo rozwiązano dzięki odpowiednio dobranym elektrolitom polimerowym, zapewniającym bezpieczny przepływ jonów Li<sup>+</sup> w okolicach anody, niemniej nie udało się zapewnić odpowiednio wysokich standardów bezpieczeństwa niezbędnych do produkcji komercyjnej. W konsekwencji prace badawcze prowadzone były w kierunku zastąpienia metalicznego litu bardziej niezawodną i bezpieczniejszą elektrodą. Zastąpienie czystego litu stopem litowo-glinowym było pierwszą udaną próbą rozwiązania tego problemu, jednakże otrzymane w ten sposób ogniwo wykazywało znacznie mniejszą moc oraz pojemność wyjściową. Rewolucyjnym pomysłem okazała się koncepcja ogniwa, w którym anoda w swej strukturze nie posiada atomów Li pełniąc rolę "zbiornika" Li<sup>+</sup> (ang. *lithium sink*), zaś katoda stanowi źródło Li<sup>+</sup> (ang. *lithium source*). W 1980 roku zespół naukowców pod przewodnictwem J. Goodenougha zaproponował nowy typ materiału katodowego opartego na warstwowym tlenku litowo-kobaltowym Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Układ ten odznaczał się wysokim napięciem pracy sięgającym ~ 4V oraz dość dużą wartością gęstości energii ~ 1.1 Whg<sup>-1</sup> [21]. W 1991 roku japońska firma Sony wprowadziła na rynek baterię "Sony 18650" z materiałem katodowym opartym na Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> oraz anodą w postaci grafitu. Układ od razu wzbudził masowe zainteresowanie i odegrał kluczową rolę w rozwoju przemysłu elektroniki mobilnej. W 2019 J. Goodenough, M. Whittingham oraz A. Yoshino za swe prace nad rozwojem baterii Li-ion zostali uhonorowani najwyższym odznaczeniem naukowym w postaci Nagrody Nobla w dziedzinie chemii [22].

Komercyjny sukces układu Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> był impulsem do poszukiwań nowych materiałów katodowych w bateriach Li-jonowych opartych na tlenkach metali przejściowych LiMO<sub>2</sub> (M = Mn, Ni), będących tańszym i mniej toksycznym odpowiednikiem Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Duże powodzenie zyskał też spinel litowo-manganowy Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ze względu na niski koszt oraz brak obecności uciążliwego dla środowiska i drogiego pierwiastka (Co) w swojej strukturze [23]. W 1997 roku J. Goodenough zaproponował fosforan litowo-żelazowy o strukturze oliwinu Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>, gdyż materiał ze względu na większą dostępność, niską cenę oraz wysoką stabilność chemiczną i termiczną, wydawał się idealnym kandydatem na komercjalizację. Stwierdzono jednak, że układ ten posiada jednowymiarowe kanały dyfuzji, które stają się niedrożne w skutek defektów punktowych w postaci obecności atomów Fe w podsieci Li, oraz bardzo niskie przewodnictwo elektryczne (10<sup>-9</sup> S/cm w temperaturze pokojowej). Te dwa efekty znacząco obniżają jego pojemność teoretyczną oraz w konsekwencji efektywność pracy.

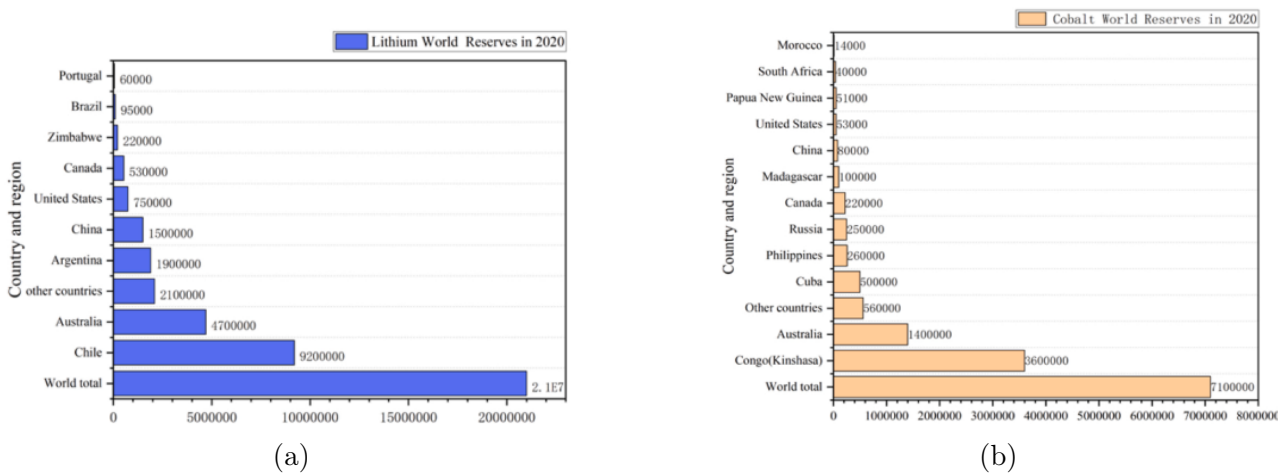
Dużą poprawę właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych udało się uzyskać w tlenkach warstwowych zawierających dwa lub więcej metali przejściowych takich jak Li<sub>x</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>,



$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  [24]. Również podstawienie atomami Li w podsięci metalu przejściowego dało zaskakująco pozytywne wyniki. Katody o wzorze chemicznym  $\text{Li}[\text{Li}_y(\text{Mn}_{1-z}\text{M}_z)_{1-y}]\text{O}_2$  mogą pracować przy napięciu  $\sim 4.7\text{V}$  osiągając pojemność rzędu  $250\text{mAhg}^{-1}$ . Tabela 3 prezentuje porównanie najważniejszych parametrów użytkowych wybranych materiałów katodowych. W związku ze wzrastającą koniecznością kompleksowego gospodaro-



Rysunek 5: (a) Wzrost liczby publikacji związanych z tematyką baterii Li-ion w ostatnich latach. (b) Prognoza dotycząca produkcji litu (obszar zielony) w porównaniu do zapotrzebowania na lit (obszar żółty) oraz uwzględniająca przewidywany popyt na baterie do zasilania pojazdów elektrycznych (linia fioletowa). Wykresy pochodzą odpowiednio z [27], [28].



Rysunek 6: Złóża litu (a) oraz kobaltu (b) na świecie. Rysunek pochodzi z [29].

wania szybko kurczącymi się konwencjonalnymi zasobami energetycznymi oraz intensywnym rozwojem elektrycznych pojazdów nowej generacji zainteresowanie technologią baterii Li-ion gwałtownie wzrosło. Prowadzone są na szeroką skalę badania mające na celu jej ulepszenie. Rysunek 5(a), co powoduje, że trend ten jest bezpośrednio zauważany w sektorze przemysłowym. W rezultacie, światowe zasoby litu są nadmiernie eksploatowane, aby sprostać rosnącemu zapotrzebowaniu na konieczność przemieszczania się (przenośna elektronika, samochody elektryczne i hybrydowe [29]) oraz proponuje się zrównoważone rozwiązania w sektorze energetycznym (tzw. sieci [30]). Intensywna eksploatacja litu ma potencjalne skutki dla środowiska, gdyż proces wydobywania litu może prowadzić do zanieczyszczenia wody i gleby oraz degradacji krajobrazu. Ponadto wytwarzanie ogniw Li-ion wiąże się z wykorzystaniem innych cennych surowców i energii. Nawet przy zachowaniu najwyższych standardów bezpieczeństwa szacuje

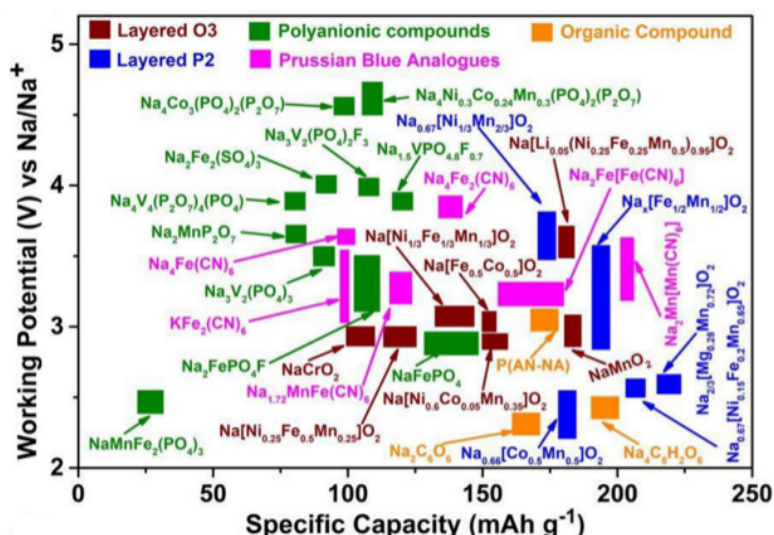


Tabela 4: Zestawienie właściwości fizykochemicznych Li oraz Na.

Właściwości	Li	Na
Masa molowa [g/mol]	6,94	23
Promień jonowy [Å]	0,76	1,02
Pojemność grawimetryczna [mAhg <sup>-1</sup> ]	3829	1165
Potencjał standardowy [V]	-2,71	-3,04
Zawartość w skorupie ziemskiej [%]	0.17	2.3
Cena [\$/tonę]	6500	200

się, że w niedługim czasie światowe rezerwy Li i tak nie wystarczą, aby zaspokoić podaż na baterie Li-ion - Rys.5 (b). Podobne prognozy dotyczą drugiego ważnego pierwiastka jakim jest Co, którego zapotrzebowanie tylko w samej Unii Europejskiej do końca 2030 wzrośnie czterokrotnie. Sytuacji nie sprzyja też lokalizacja naturalnych źródeł Li oraz Co - Rys. 6. Złoża litu w Europie są znikome (~ 3% licząc Rosję), a większość naturalnych zasobów litu znajduje się w krajach Ameryki Południowej (Chile, Argentyna), a ~ 7% w Chinach. Jeśli chodzi o Co to większość jego złóż znajduje się w Demokratycznej Republice Konga (~ 50%). Warto też zauważyć, że światowa produkcja baterii Li-ion zależy w głównej mierze od krajów, w których sytuacja polityczna nie należy do stabilnych. Dzisiejsze technologie związane z recyklingiem Li i Co z surowców wtórnych nie są jeszcze na tyle wydajne ekonomicznie oraz procesowo, aby zapewnić wystarczająco dużą podaż. Wstępnie szacuje się, że 11-12% zapotrzebowania na kobalt, 7-8% na lit w 2030 roku i odpowiednio 15-18%, 9-11% w 2035 roku będzie można uzyskać dzięki odzyskowi, przy założeniu recyklingu w zamkniętym obiegu [31].

Wobec tych niesprzyjających prognoz, trwają prace nad ekwiwalentnymi materiałami katodowymi, w których zawartość Li i Co byłaby zdecydowanie niższa lub udałoby się je zastąpić pierwiastkami bardziej rozpowszechnionymi. Materiały te zaliczane są do technologii *post-lithium-ion* i należą do niej głównie ogniwa Li-S [33] i Li-air [12] oraz ogniwa M-ion, gdzie M=(Na, K, Mg, Ca, Al). Pośród tych ostatnich największą popularnością cieszą się baterie Na-ion.



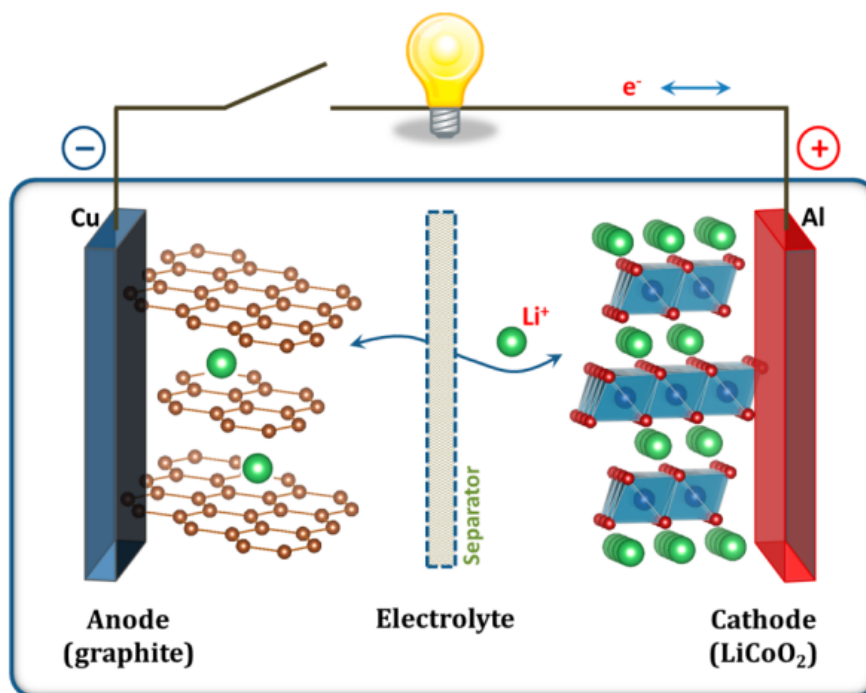
Rysunek 7: Porównanie parametrów elektrochemicznych komercyjnych katod w bateriach Na-ion. Rysunek pochodzi z [38].

Sód w porównaniu z litem jest pierwiastkiem powszechnie występującym na Ziemi w postaci różnych złóż soli, takich jak chlorek sodu (NaCl) czy azotan sodu (NaNO<sub>3</sub>), oraz jonów Na<sup>+</sup>

zawartych w wodach morskich i innych zbiornikach wodnych. Według szacunków, zasoby sodu są na tyle obfite, że nie stanowią aktualnie problemu pod względem dostępności [34]. Prace nad ogniwami Na-ion rozpoczęły się w latach 70. równoległe z bateriami Li-ion i miały podobny przebieg. Na początku badano możliwości układu  $\text{NaTiS}_2$  [35], a następnie w latach 80. tlenek sodowo-kobaltowy  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Większy rozmiar (promień jonowy w koordynacji sześciokrotnej) oraz masa molowa jonu sodu  $\text{Na}^+$  od jonu  $\text{Li}^+$  negatywnie wpływają na kinetykę reakcji elektrochemicznych w ogniwie, co prowadzi do niższej efektywności i wydajności baterii -Tabela.4.. Ogniw Na-ion są jednak co raz bardziej popularną technologią stosowaną w w wielkoskalowych systemach magazynowania energii. Na Rys.7 znajdziemy porównanie współczesnych materiałów katodowych w bateriach Na-ion.

### 3 Budowa i zasada działania baterii Li-ion oraz Na-ion

Ogniw typu Li-ion i Na-ion są rodzajem ogniw elektrochemicznych, które wykorzystują procesy redoks (redukcja-utlenianie) do generowania energii elektrycznej w sposób odwracalny. Ładowanie ogniwa następuje na skutek przyłożenia zewnętrznego źródła prądu. Rozładowanie zachodzi na skutek samorzutnej reakcji, gdy ogniwo pracuje w zamkniętym obwodzie elektrycznym. Ogniwa składają się z trzech podstawowych elementów: elektrody ujemnej (anody), elektrody dodatniej (katody) i elektrolitu. Zarówno anoda jak i katoda powinny posiadać zdolność przewodzenia elektronów. Pomiedzy elektrodami umieszczony jest elektrolit, który charakteryzuje się tylko przewodnictwem jonowym. Jego główną rolą jest umożliwienie migracji jonów pomiędzy elektrodami, co równocześnie wymusza przepływ elektronów przez zewnętrzny obwód elektryczny, gdzie wykonywana jest praca -Rys.8. Dodatkowym elementem wchodzącym

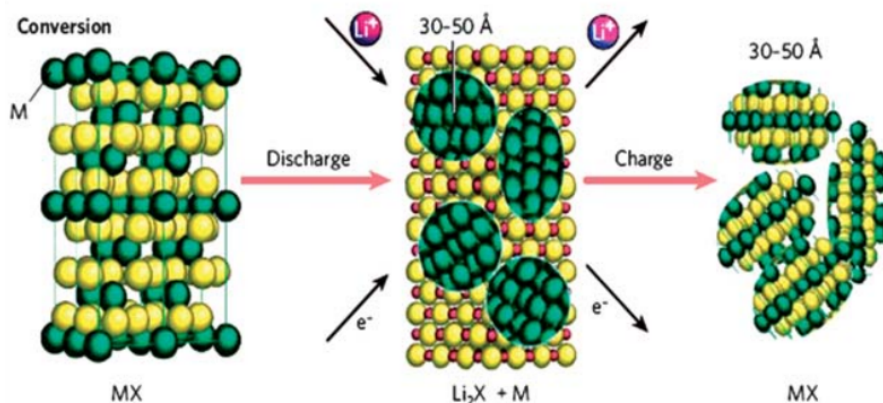


Rysunek 8: Schemat i zasada działania ogniwa Li-ion. Wykres pochodzi z [39].

w skład ogniw elektrochemicznych są separatory, które umieszcza się między elektrodami, a ich głównym zadaniem jest zapobieganie zwarciom elektrycznym wewnątrz ogniwa. Jednocześnie separatory powinny umożliwiać swobodny przepływ jonów, a ich budowa powinna odznaczać się jak najmniej przewodnością [40].

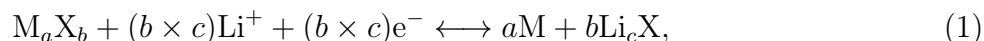
Reakcje elektrochemiczne materiałów elektrodowych można ogólnie podzielić na trzy kategorie: reakcję konwersji, stopowania oraz proces interkalacji (deinterkalacji) [41], [42]. Podstawą większości obecnie stosowanych baterii litowo-jonowych są ogniwa pracujące właśnie w oparciu o proces interkalacji (deinterkalacji).

### 3.1 Reakcje konwersji



Rysunek 9: Schemat działania reakcji konwersji chemicznej zachodzącej na katodach. Wykres pochodzi z [39].

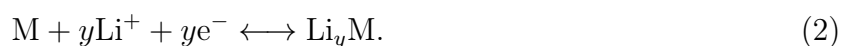
W bateriach litowo-jonowych reakcja konwersji odnosi się do procesu, w którym substancja aktywna na elektrodzie ulega przemianie chemicznej podczas ładowania i rozładowywania. W trakcie ładowania, materiał elektrodowy reaguje z jonami litu, tworząc nowe fazy o określonym składzie chemicznym, często o strukturze krystalicznej odmiennej od pierwotnej. Podczas rozładowywania, zachodzi odwrotna reakcja, a substancja aktywna zostaje odtworzona do postaci (struktury) wyjściowej - Rys.9. Reakcja przebiega następująco:



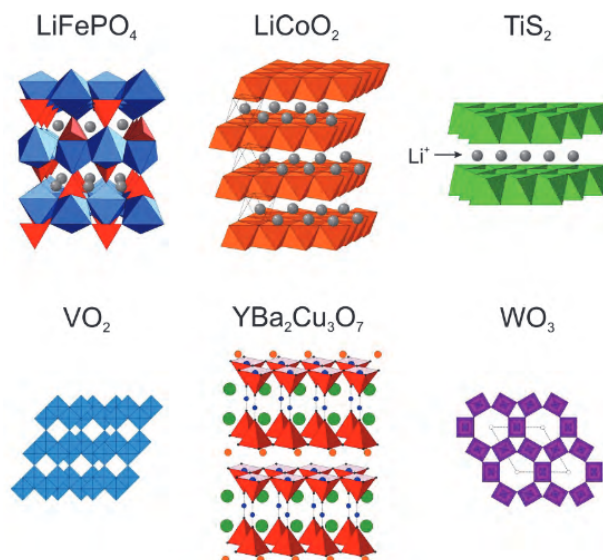
gdzie  $M = (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, \dots)$  oznacza metal przejściowy, a  $X=(F, O, P, N, S, H, \dots)$  - niemetal. Reakcje konwersji mogą zapewnić wyższą gęstość energii niż reakcje interkalacji, jednak często prowadzą do istotnych degradacji elektrody (jako skutek znaczących zmian objętościowych) i zmniejszenia ilości cykli.

### 3.2 Stopowanie

Reakcja stopowania zachodząca podczas procesu ładowania/rozładowywania odnosi się do reakcji litu z pierwiastkami grupy IV i V ( $M= Si, Ge, Sn, Sb, \dots$ ) [44], której produktem końcowym jest nowy związek międzymetaliczny stanowiący stop lit-metal:



W reakcji stopowania odnotowuje się największe zmiany objętościowe elektrod (zwykle ponad 100%), prowadzące do nieodwracalnych zmian strukturalnych w materiale anodowym, co skutkuje skróceniem żywotności baterii.



Rysunek 10: Struktury krystaliczne wybranych materiałów katodowych, w których możliwy jest proces interkalacji jonów alkalicznych. Wykres pochodzi z [45].

### 3.3 Proces interkalacji/deinterkalacji

W omawianych reakcjach konwersji oraz stopowania struktura krystaliczna elektrod ulega zasadniczej modyfikacji, co prowadzi do jej mechanicznej degradacji. Efektywność procesu interkalacji wymaga, aby przechowywanie jonów metalu alkalicznego w matrycy materiału katodowego nie wpływało negatywnie na jej budowę wewnętrzną. Jest to właściwie możliwe tylko wtedy, gdy jony litu/sodu ulokują się w wolnych przestrzeniach krystalograficznych. Puste przestrzenie, tworzące tzw. ścieżki szybkiej dyfuzji, muszą być odpowiedniej wielkości, tak aby proces wnikania i dyfuzji jonów zachodził jak najbardziej swobodnie. Migracja jonów litu/sodu z anody odbywa się poprzez dyfuzję w elektrolicie. Jednocześnie, zewnętrznym obwodem elektrycznym, dociera ekwiwalentna liczba elektronów, które zaczynają się wbudowywać się w strukturę elektronową materiału katodowego, zajmując nieobsadzone stany elektronowe przy poziomie Fermiego ( $E_F$ ) [46]. Można zatem uznać, mając świadomość, że praca baterii jest skomplikowanym zjawiskiem termodynamiczno-elektrochemicznym, że proces interkalacji zależy przede wszystkim od struktury krystalicznej oraz struktury elektronowej katody. Rys.10 przedstawia przykładowe struktury krystaliczne, w których może zachodzić proces interkalacji.

Interkalacja jonów może przebiegać zasadniczo na dwa sposoby. Jeżeli układ posiada odpowiednio wysokie przewodnictwo elektronowe oraz jonowe, to mamy do czynienia z tzw. mechanizmem jednofazowym, w którym interkalacja zachodzi poprzez dyfuzję, na skutek gradientu koncentracji jonów metalu alkalicznego. W tej sytuacji dochodzi do wyrównania się stężenia jonów litu/sodu w całej objętości materiału katodowego oraz minimalizacji strat polaryzacyjnych podczas ładowania i rozładowywania ogniwa.

Jeżeli proces interkalacji nie odbywa się za pomocą dyfuzji cząstek, to interkalację określamy jako tzw. wielofazową, która związana jest z występowaniem dwóch faz, odpowiednio bogatej i ubogiej w jony litu/sodu. Układy działające w oparciu o interakcję wielofazową charakteryzują się występowaniem tzw. *plateau* potencjału na krzywej ładowania [47].

### 3.4 Model termodynamiczny procesu interkalacji

Głębsze zrozumienie właściwości fizyko-chemicznych i zachowań elektronowych materiałów katodowych w procesie rozładowywania oraz ładowania ogniwa pozwala na lepsze zrozumienie

procesu interkalacji i deinterkalacji. W latach 80-tych udało się opracować model zjawiska interkalacji w materiałach o strukturze  $AMX_2$  (A- metal alaliczny, M-metal przejściowy, X-niemetal, np. O). Zakładał on, że chemisorbcja interkalowanych atomów ściśle zależy od entropii konfiguracyjnej wolnych przestrzeni krystalograficznych, w których mogą lokować się jony metalu alkalicznego oraz entalpii będącej wynikiem oddziaływania warstw  $MX_2$  [48]. Model opiera się na poniższym równaniu:

$$\mu_A = RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + z\omega\theta + F(\mu_e(x) - \mu_e(0)) + B \frac{dc}{dx} + \text{const}, \quad (3)$$

gdzie:

- R – uniwersalna stała gazowa [J/K·mol],
- F – stała Faradaya [C],
- T - temperatura [K],
- $\theta$  - stopień obsadzenia luk krystalograficznych w strukturze,
- $\omega$  - energia oddziaływania pomiędzy interkalowanymi jonami [eV],
- $\mu_A$  - potencjał chemiczny interkalowanych atomów,
- $\mu_e(x) - \mu_e(0)$  - różnica potencjału chemicznego elektronów w funkcji stopnia interkalacji,
- B - stała rozszerzalności sieci,
- $\frac{dc}{dx}$  - szybkość zmian stałej sieciowej c struktury w procesie interkalacji,
- z - liczba koordynacyjna interkalowanych atomów.

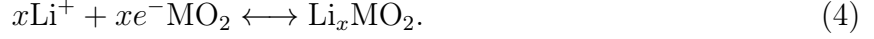
W ramach modelu opisanego równaniem 3 zakłada się, że entalpia procesu zależy od ekspansji struktury (wyraz  $B \frac{dc}{dx}$ ) oraz zmiany potencjału chemicznego elektronów  $\mu_e(x)$  będącej bezpośrednim wynikiem wzrostu gęstości stanów elektronowych w okolicach energii Fermiego na skutek jonów oraz elektronów absorbowanych przez materiał katodowy. Wyraz  $z\omega\theta + F$  uwzględnia wzajemne odpychanie interkalowanych jonów.

Model termodynamiczny ma jednak swoje ograniczenia. Po pierwsze niezbędna jest znajomość stopnia obsadzenia dostępnych luk krystalograficznych w funkcji koncentracji interkalowanych atomów. Po drugie model nie uwzględnia wpływu zmian gęstości stanów elektronowych materiału katodowego podczas procesu interkalacji przez co zawodzi np. przy opisie pracy ogniw o schodkowych krzywych ładowania/rozładowywania.

## 4 Elektronowy model interkalacji

Okazuje się, że chemiczny sposób wyjaśnienia kluczowych zjawisk zachodzących w stosowanych materiałach katodowych jest niewystarczający, gdyż nie tłumaczy źródeł diametralnie różnego charakteru krzywych ładowania/rozładowania baterii. W szczególności nie daje odpowiedzi dlaczego np. w układzie  $Na_xCoO_2$  obserwuje się schodkową krzywą rozładowania, podczas gdy w  $Li_xCoO_2$  ta krzywa jest ciągła/monotoniczna. W 1986 J. Molenda zaproponowała elektronowy model interkalacji jonów metali alkalicznych w strukturze tlenków warstwowych  $AMO_2$  (A-metal alkaliczny, M-metal przejściowy, X-niemetal, np. O)[46].

Rozpatrzmy następujący proces interkalacji jonów litu



Napięcie ogniwa uzależnione jest od potencjałów elektrochemicznych katody oraz anody i wynosi

$$\mu_{\text{Li}}(\text{katoda}) - \mu_{\text{Li}}(\text{anoda}) = -nFE_{SEM}, \quad (5)$$

gdzie  $\mu_{\text{Li}}(\text{katoda})$ ,  $\mu_{\text{Li}}(\text{anoda})$  oznaczają wartość potencjału chemicznego odpowiednio materiału katodowego oraz anodowego,  $n$  oznacza liczbę elektronów biorących udział w reakcji (dla ogniwa litowego  $n = 1$ ),  $F$  - stałą Faradaya ( $F = eN_A \sim 96485$  C/mol, gdzie  $e$ - ładunek elektronu,  $N_A$ - liczba Avogadro), a  $E_{SEM}$  jest siłą elektromotoryczną ogniwa (SEM). Jeśli przyjmiemy stały potencjał anody (np. dla metalicznego litu) wtedy równanie 5 możemy zapisać w postaci

$$\mu_{\text{Li}}(\text{katoda}) = -eE_{SEM}. \quad (6)$$

Oznacza to, że zmiana indukowanej siły elektromotorycznej ogniwa SEM, zależy wyłącznie od zmiany potencjału chemicznego litu na katodzie  $\Delta SEM = \Delta\mu_{\text{Li}}(\text{katoda})$ . W związku z tym, że w procesie interkalacji (deinterkalacji) migracji jonu towarzyszy przemieszczanie się elektronu,  $\Delta\mu_{\text{Li}}(\text{katoda})$  będzie pochodziła od zmian potencjału chemicznego jonów litu  $\mu_{\text{Li}^+}$  oraz elektronów  $\mu_{e^-}$  zgodnie z równaniem

$$\Delta\mu_{\text{Li}}(\text{katoda}) = \mu_{\text{Li}^+} - \mu_{e^-}. \quad (7)$$

Wartość potencjału chemicznego jonów litu  $\mu_{\text{Li}^+}$  można oszacować za pomocą tożsamości Nersta [49]:

$$\mu_{\text{Li}^+} = \mu_{\text{Li}^+}^0 + k_B T \ln a_{\text{Li}^+} \quad (8)$$

gdzie  $a$  oznacza aktywność jonów litu,  $k_B$  stałą Boltzmanna, a  $\mu_{\text{Li}^+}^0$  potencjał chemiczny jonów litu w stanie początkowym. Aktywność jonów litu zależy bezpośrednio od koncentracji jonów  $[\text{Li}^+]$ . Wtedy zmiana potencjału katody  $\Delta\mu_{\text{Li}}(\text{katody})$  pomiędzy procesem końcowym ( $f$ ) a początkowym ( $i$ ) wynosi

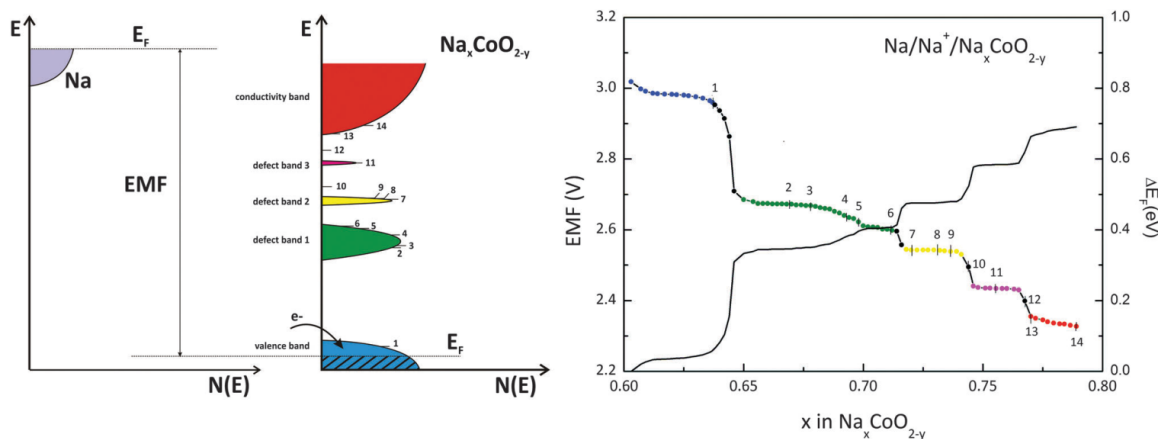
$$\Delta\mu_{\text{Li}^+} = k_B T \ln \frac{[\text{Li}^+]_f}{[\text{Li}^+]_i}, \quad (9)$$

gdzie  $[\text{Li}^+]_f$ ,  $[\text{Li}^+]_i$  oznaczają koncentrację jonów litu odpowiednio w stanie końcowym i początkowym. Wartość tej zmiany jest rzędu  $k_B T \sim 0.025$ eV, podczas gdy zmiana potencjału chemicznego elektronów jest rzędu  $\sim 1$ eV, co pozwala uznać, że  $\Delta\mu_{\text{Li}^+} \ll \Delta\mu_{e^-}$  (znak minus został umieszczony przy symbolu elektronu dla podkreślenia przeciwnego charakteru jego ładunku do ładunku jonu). Zatem zmiany SEM ogniwa są skorelowane ze zmianami elektronowego potencjału chemicznego, co w rezultacie łączy się z funkcją gęstości stanów elektronowych (DOS - *density of states*) materiału katodowego. Warto zauważyć, że elektrony docierające do katody wskutek interkalacji jonów, zajmują dostępne (niezajęte) stany elektronowe przy poziomie Fermiego i efektywnie go przesuwają w sposób zależny od funkcji gęstości stanów. Zatem w ramach tego modelu zakładamy, że zmiany siły elektromotorycznej można interpretować poprzez analizę zmian potencjału chemicznego elektronów. Idąc dalej w ramach powyższych przybliżeń można uznać zmiany SEM jako bezpośrednio związane ze zmianami wartości energii Fermiego w procesie interkalacji (deinterkalacji), tj.  $\Delta SEM \approx \Delta\mu_{e^-} \approx \Delta E_F$ . W efekcie, gdy proces interkalacji przebiega bez pojawiania się przemian fazowych, kształt krzywej rozładowywania powinien bezpośrednio odzwierciedlać elektronową strukturę pasmową materiału katodowego - Rys.11.

Nie jest zatem zaskoczeniem, że znajomość struktury elektronowej dla możliwie realistycznego modelu układu ciała stałego (z uwzględnieniem nieporządku chemicznego, dodatkowych



defektów jak np. wakansje na pozycjach Li czy O) obrazującego materiał katodowy, staje się podstawową informacją, umożliwiającą nie tylko interpretację na gruncie teoretycznym (elektrodynamiki kwantowej) obserwowanych przebiegów krzywych ładowania (rozładowania) baterii, ale też może być bezpośrednim źródłem inspiracji i narzędziem poszukiwań nieznanymi mechanizmami oraz zachowań elektronowych, odpowiedzialnych za poprawę własności elektrochemicznych baterii jonowych.



Rysunek 11: Korelacja pomiędzy krzywą rozładowywania a strukturą elektronową materiału katodowego  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Wykres pochodzi z [50].

## 5 Struktura elektronowa w fizyce ciała stałego

### 5.1 Teoria funkcjonału gęstości DFT

Każdy kryształ zbudowany jest z jonów atomowych, które są ułożone w taki sposób, że tworzą w całej objętości system uporządkowany, zajmując ściśle określone miejsca zwane węzłami sieci krystalicznej oraz elektronów, które mogą się w tej sieci poruszać. Aby teoretycznie móc określić własności materiałów krystalicznych należy rozwiązać (w przybliżeniu nie-relatywistycznym) kwantowe równanie Schrödingera i znaleźć pełną postać funkcji falowej  $\Psi_{full}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_{el}}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{at}})$ , gdzie  $N_{el}$ ,  $N_{at}$  oznaczają odpowiednio liczbę elektronów oraz jąder atomowych, z których zbudowany jest kryształ, a  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{R}_j$  to położenie odpowiednio  $i$ -tego elektronu oraz  $j$ -tego jądra atomowego. Wartość  $N_{el}$ ,  $N_{at}$  jest rzędu liczby Avogadro, co oznacza, że pełna funkcja falowa zależy od przynajmniej  $\sim 10^{23}$  parametrów. Użycie klasycznych metod do rozwiązania takiego zagadnienia, z góry skazane jest na porażkę, ze względu na ograniczone zasoby mocy obliczeniowej oraz czasu jakim dysponujemy. Z pomocą przychodzi nam teoria funkcjonału gęstości DFT (ang. *density functional theory*), pozwalająca wyznaczyć strukturę elektronową badanego kryształu w stanie podstawowym redukując problem do układu równań jednocząstkowych [58].

Aby uprościć opis układu wielociałowego należy zauważyć, że zarówno masy jak i rozmiary jąder atomowych są dużo większe od masy i wielkości elektronu, co oznacza, że w stosunku do ruchu elektronu jądra poruszają się znacznie wolniej. Przybliżenie Born-Oppenheimera [59] polega na odseparowaniu ruchu lekkich elektronów od ruchu ciężkich jonów atomowych, które w stanie podstawowym uznajemy za nieruchome<sup>1</sup>. W konsekwencji postać pełnej funkcji falowej  $\Psi_{full}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_{el}}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{at}})$  kryształu, możemy zapisać jako iloczyn funkcji falowych dla składowych elektronowej oraz jąder atomowych, tzn:

$$\Psi_{full}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_{el}}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{at}}) = \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_{el}}) \times \Psi_{at}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{at}}). \quad (10)$$

W ramach tego przybliżenia, kryształ jest układem jonów oddziałujących ze sobą potencjałem kulombowskim oraz poruszających się elektronów, które oddziałują wzajemnie również kulombowsko, jak też z jądrami atomowymi znajdującymi się w węzłach sieci krystalicznej. W stanie podstawowym funkcja falowa  $\Psi_{at}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_{at}})$  opisująca zachowanie się jąder atomowych jest stała, a do pełnego opisu kryształu wystarczy wyznaczyć część elektronową  $\Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_{el}})$ . W konsekwencji takiego przybliżenia zapominamy o wzajemnym odpychaniu pomiędzy poszczególnymi jądrami atomowymi, zaś oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronami i jądrami uwzględniamy w postaci potencjału zawierającego tylko współrzędne elektronowe. Hamiltonian kryształu  $\hat{H}$  można teraz przedstawić w postaci sumy operatorów energii kinetycznej elektronów  $\hat{T}$ , energii potencjalnej oddziałujących elektronów  $\hat{U}_{el}$  oraz energii potencjalnej oddziaływania pomiędzy elektronami a jądrami atomowymi  $\hat{V}$  w postaci <sup>2</sup>

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}. \quad (11)$$

Formalna postać poszczególnych operatorów w równaniu (11) zapisana w atomowym układzie jednostek ( $e^2 = 2$ ,  $2m_e = 1$ ,  $\hbar = c = 1$ , jednostką energii jest 1Ry = 13.6eV, a jednostką długości jest promień Bohra  $a_B=0.529 \text{ \AA}$ ) wygląda następująco

<sup>1</sup>W praktyce przyjmujemy, że atomy w sieci krystalicznej drgają wokół węzła sieciowego, w którym się znajdują.

<sup>2</sup>W całkowitym rozrachunku należy uwzględnić dodatkowy stały człon odpowiadający energii potencjalnej oddziałujących jąder.



$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \frac{2Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}, \quad (12)$$

$$\hat{U} = \sum_{i \neq j}^{N_{el}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (13)$$

$$\hat{T} = - \sum_{i=1}^{N_{el}} \nabla_i^2, \quad (14)$$

gdzie  $Z_j$  oznacza liczbę atomową  $j$ -tego jądra atomowego znajdującego się w węzle sieci krystalicznej.

Pomimo uproszczonej formy hamiltonianu (11) należy pamiętać, że elektronowa funkcja falowa zależy od wektorów położenia wszystkich elektronów, a jej obliczenie dalej jest niewykonalne. Jednakże w 1964 roku P. Hohenberg i W. Kohn [60] podali dwa twierdzenia, pozwalające efektywnie rozwiązać problem teoretycznego opisu kryształu, w których centralną rolę pełni nie funkcja falowa, ale bardziej fizyczna wielkość, jaką jest gęstość elektronowa  $n(\mathbf{r})$  definiowana jako wartość oczekiwana operatora  $\hat{n}(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \psi \rangle, \quad (15)$$

gdzie  $|\psi\rangle$  jest stanem własnym układu wielocząstkowego zapisanym w notacji Diraca, a operator  $\hat{n}(\mathbf{r})$  przyjmuje postać

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{el}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (16)$$

**Twierdzenie Hohenberga-Kohna 1** *Gęstość elektronowa  $n(\mathbf{r})$  jednoznacznie określa niezdegenerowany stan podstawowy wieloelektronowego układu kwantowego znajdującego się pod działaniem zewnętrznego potencjału  $v_{ext}(\mathbf{r})$ . Energia jest funkcjonatem gęstości elektronowej w postaci*

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

gdzie  $F[n(\mathbf{r})]$  jest sumą funkcjonatów energii kinetycznej elektronów i energii oddziaływania pomiędzy elektronami, a  $v_{ext}(\mathbf{r})$  jest potencjałem, którego źródłem są m.in. jądra atomowe znajdujące się w węzłach sieci krystalicznej.

**Twierdzenie Hohenberga-Kohna 2** *Jeżeli w układzie wieloelektronowym liczba cząstek jest stała, to funkcjonał energii całkowitej  $E[n(\mathbf{r})]$  przyjmuje najmniejszą wartość dla energii stanu podstawowego.*

Wbrew pozorom wprowadzenie pojęcia gęstości przestrzennej ładunku elektronu  $n(\mathbf{r})$  do opisu podstawowego stanu kwantowego kryształu jest dosyć intuicyjne. W tym opisie o układzie składającym się z wielu punktowych naładowanych cząstek myślimy teraz jak o chmurze elektronowej zawierającej objętościową gęstość ładunkową, co jest spójne z zasadą nieoznaczoności Heisenberga zakładającej, że poruszającemu się elektronowi nie możemy jednoznacznie przypisać położenia (w kierunku ruchu), ani wyznaczyć jego trajektorii, gdyż jest on rozmyty w przestrzeni. Drugie twierdzenie Hohenberga-Kohna, pozwala na znalezienie  $n(\mathbf{r})$  poprzez minimalizację funkcjonału  $E[n(\mathbf{r})]$  np. poprzez zastosowanie metody wariacyjnej. Należy zauważyć,

że gęstość elektronowa  $n(\mathbf{r})$  jest zależna tylko od trzech zmiennych<sup>3</sup>, co znacznie upraszcza problem z punktu widzenia obliczeń numerycznych. Teoria Kohna-Shama nie była jednak wolna od akcentów krytycznych. Przede wszystkim nie jest znana jawna postać funkcjonału  $F[n(\mathbf{r})]$ , który jest niezbędny do wyznaczenia energii stanu podstawowego  $E[n(\mathbf{r})]$ . Problem ten rozwiązano w 1965 r. przez W. Kohna i L. Shama [61] wprowadzając tzw. równania Kohna-Shama.

## 5.2 Równania Kohna-Shama

Główną ideą Kohna i Shama jest przedstawienie funkcjonału  $F[n(\mathbf{r})]$  w postaci sumy energii kinetycznej elektronów swobodnych  $T[n]$ , energii wzajemnego odpychania elektronów  $U_H[n(\mathbf{r})]$  oraz pewnej energii wymiennie-korelacyjnej  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  (ang. *exchange correlation energy*)

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n] + U_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (17)$$

gdzie

$$U_H[n(\mathbf{r})] = \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (18)$$

Źródłem energii wymiennie-korelacyjnej  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  są czysto kwantowe oddziaływania wielociałowe nieuwzględnione w przybliżeniu jednocząstkowym, będące konsekwencją zasady Pauliego [62]. W efekcie otrzymujemy równanie

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n] + U_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (19)$$

Korzystając z drugiego twierdzenia Hohenberga-Kohna na minimalizację funkcjonału względem  $n(\mathbf{r})$  uzyskujemy wyrażenie

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ext}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (20)$$

Dokonując operacji różniczkowania funkcjonalnego (20) przyjmie postać

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc} + v_{ext} \quad (21)$$

gdzie wyrażenie

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (22)$$

definiujemy jako potencjał wymiennie-korelacyjny. Z fizycznego punktu widzenia formuła (21) opisuje ruch swobodnych elektronów w potencjale efektywnym  $v_{eff}$  w formie

$$v_{eff} = 2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc} + v_{ext}, \quad (23)$$

co w praktyce sprowadza problem wieloczątkowej funkcji falowej do rozwiązania układu jednocząstkowych równań Schrödingera [58]

$$[-\nabla^2 + v_{eff}]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \quad (24)$$

Funkcje falowe  $\phi_i(\mathbf{r})$  w równaniu (24) nazywa się orbitalami Kohna-Shama i opisują stan kwantowy wirtualnej cząstki posiadającej ładunek równy ładunkowi elektronu oraz masę efektywną

<sup>3</sup>W przypadku oddziaływań magnetycznych należy uwzględnić spinowy stopień swobody elektronu i wtedy liczba zmiennych się podwaja.

różną od masy elektronu [63]. Takie kwazicząstki nie istnieją w rzeczywistości, lecz jak pokazano w pracy [61] można im nadać fizyczną interpretację, żądając by spełniały warunek

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi(\mathbf{r})|^2. \quad (25)$$

Równania (21), (24), (25) nazywamy równaniami Kohna-Shama i rozwiązujemy w sposób samouzgodniony. Przy uwzględnieniu spinu elektronu, równanie (24) przekształca się w macierzowe równanie Pauliego, którego rozwiązaniem są spinory  $\phi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \phi_+(\mathbf{r}) \\ \phi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ . Teorię funkcjonału gęstości DFT daje się rozszerzyć na przypadek skończonej temperatury [64].

Powyższy formalizm jest dokładny i jednoznaczny względem  $n(\mathbf{r})$ , jeżeli znana jest postać energii wymiennie-korelacyjnej  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ . W rzeczywistości nie znamy ogólnej postaci funkcjonału, odpowiedzialnego za oddziaływania wielociałowe, przez co tracimy informacje co do kwantowej natury układu. Niezbędne jest dokonanie pewnego przybliżenia  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , które pozwoli w zadowalający sposób opisać układ rzeczywisty. Jest to możliwe, mając na uwadze, że energia wymiennie-korelacyjna ma zazwyczaj mniejszą wartość od energii kinetycznej i potencjalnej elektronów, i przy próbie jej aproksymacji nie popełniamy zbyt wielkiego błędu.

### 5.3 Przybliżenie LDA

Pierwszym i stosunkowo najczęściej stosowanym przybliżeniem energii wymiennie-korelacyjnej  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  jest przybliżenie lokalnej gęstości (ang. *local density approximation*), w którym zakładamy, że  $n(\mathbf{r}) = \text{const}$ . Przybliżenie takie jest słuszne dla wolno zmieniających się gęstości elektronowych, jednakże, jak pokazała praktyka, z dość dużym powodzeniem może być stosowane w opisie układów niejednorodnych, zakładając ich jednorodność w nieskończenie małej objętości[65]. W tym przybliżeniu energie wymiennie-korelacyjną zapisujemy w postaci sumy energii pochodzących od efektów korelacji  $\epsilon_c[n]$  oraz wymiany  $\epsilon_x[n]$

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_c[n] + \epsilon_x[n]. \quad (26)$$

Istnieje wiele metod aproksymacji tych dwóch wielkości. Wartość energii wymiany  $\epsilon_x(n)$  można wyliczyć analitycznie [66] lub przybliżyć przy użyciu metody Hartree–Focka [67] otrzymując

$$\epsilon_x[n] = -\alpha n^{\frac{1}{3}}. \quad (27)$$

Oszacowanie energii korelacji jest zadaniem dużo trudniejszym. W literaturze można znaleźć szereg formuł analitycznych[71][72][73], będących rezultatami rachunków kwantowych oraz metody Monte Carlo. Przybliżenie lokalnej gęstości posiada jednak swoje realne ograniczenia. Po pierwsze LDA nie radzi sobie z opisem układów, w których występują silne korelacje między elektronami. Po drugie w przybliżeniu LDA widać wyraźną tendencję do zawyżania energii kohezji oraz jonizacji kryształów, a w przypadku układów półprzewodnikowych do zaniżania wartości przerwy energetycznej. Odpowiedzią na ograniczenia w opisie struktury elektronowej stanu podstawowego, wynikające z przybliżenia LDA, było powstanie szeregu bardziej zaawansowanych podejść do opisu potencjału wymiennie-korelacyjnego jak np. GGA, LDA+U, GW, DMFT, etc [68],[70],[69].

## 6 Podstawy fizyczne metody KKR-CPA

Metoda Korringi-Kohna-Rostokera (KKR) jest jedną z dobrze ugruntowanych technik elektrodynamiki kwantowej, która umożliwia wyznaczenie struktury elektronowej kryształów, czyli

układów charakteryzujących się symetrią translacyjną, poprzez wyznaczenie właściwej funkcji Greena  $GF$ , (ang. *Green Function*) dla rozważanego systemu krystalicznego. Akronim tej metody pochodzi od nazwisk jej twórców Jana Korringi[74] oraz Waltera Kohna i Normana Rostokera[75], którzy niezależnie od siebie zaproponowali rozwiązanie równania Schrödingera w oparciu o tzw. teorię rozpraszania wielokrotnego MST (ang. *multiply scattering theory*), będącą zaawansowaną techniką elektrodynamiki kwantowej. Znajomość funkcji Greena badanego układu pozwala w pełni opisać stan kwantowy, w którym się on znajduje. Interesującym wynikiem jest fakt, że wszystkie interesujące nas obserwacje, dają się wyrazić bezpośrednio w postaci funkcji Greena, co stanowi o jej unikatowości na tle innych metod rozwiązywania równania Schrödingera. W badaniu struktury elektronowej rzeczywistych kryształów często trzeba brać pod uwagę defekty związane z zaburzeniem periodyczności potencjału. W przypadku takich układów możliwe jest użycie funkcji Greena np. w przybliżeniu koherentnego potencjału CPA (ang. *coherent potential approximation*). Aby dobrze zrozumieć główną ideę tej metody niezbędne będzie wprowadzenie formalizmu  $GF$ . Szczegółowy opis można znaleźć w [51]-[56]. W tym rozdziale podamy najważniejsze wyniki wynikające z teorii KKR-CPA.

## 6.1 Formalizm Funkcji Greena i jej własności w teorii rozpraszania wielokrotnego

### 6.1.1 Funkcja Greena w mechanice kwantowej

Rozważmy dowolny operator  $\hat{L}$ , który działa na abstrakcyjny wektor stanu  $|\phi\rangle$  w następujący sposób

$$\hat{L}|\phi\rangle = |\psi\rangle. \quad (28)$$

Operator Greena definiujemy jako operator odwrotny  $\hat{G} = \hat{L}^{-1}$  spełniający równanie

$$|\psi\rangle = \hat{G}|\phi\rangle. \quad (29)$$

Wybierając odpowiednią ortonormalną bazę  $|r\rangle$  możemy zapisać

$$\langle r|\phi\rangle = \langle r|\hat{G}|\psi\rangle = \langle r|\hat{G}|r\rangle\langle r|\psi\rangle = \int G(r, r')\psi(r')dr', \quad (30)$$

gdzie  $G(r, r')$  są elementami macierzowymi operatora  $\hat{L}^{-1}$  w reprezentacji  $|r\rangle$ , a  $\langle r|\phi\rangle$  i  $\langle r|\psi\rangle$  oznaczają funkcje zmiennej  $r$ , odpowiednio  $\phi(r)$  oraz  $\psi(r)$ .

Rozpatrzmy stacjonarne równanie Schrödingera w postaci operatorowej

$$(E - \hat{H})|n\rangle = 0 \quad (31)$$

Dla niezależnego od czasu równania Schrödingera, definiujemy operator Greena  $\hat{G}$  niezależny od czasu w następujący sposób

$$\hat{G} = (E - \hat{H})^{-1} \quad (32)$$

Operator GF można wyrazić w bazie stanów własnych operatora  $\hat{H}$  dla równania Schrödingera  $|\psi_i\rangle$ . Pamiętając, że w stosunku do funkcji falowych powinny być spełnione następujące warunki

$$\sum_{i=1} |\psi_i\rangle\langle\psi_i| = \hat{I}, \quad (33)$$

$$\hat{H}\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (34)$$

gdzie  $\epsilon_i$  to rzeczywista wartość własna hamiltonianu, GF przybiera następującą postać

$$\hat{G} = (E - \hat{H})^{-1} \sum_{i=1} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_{i=1} \frac{|\psi_i\rangle \langle \psi_i|}{E - \epsilon_i}. \quad (35)$$

W reprezentacji położeniowej operator GF można zapisać jako

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \langle \mathbf{r} | \hat{G} | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{i=1} \frac{\psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}')}{E - \epsilon_i}. \quad (36)$$

Wzór (36) oznacza, że funkcja Greena ma bieguny w punktach, w których elektron posiada energie własne  $\epsilon_i$ . Dodatkowo postać funkcji Greena nie zależy wyłącznie od operatora różniczkowego  $\hat{H}$ , lecz również od warunków brzegowych narzucanych na funkcje własne  $\langle r | \psi_i \rangle$ . Zauważmy, że przechodząc z energią na płaszczyznę zespoloną, można uniknąć problemów z biegunami funkcji Greena, w których nie jest ona określona. Przejście na płaszczyznę Gaussa dokonujemy za pomocą transformacji

$$E = \lim_{\eta \rightarrow 0^\pm} \epsilon \pm i\eta. \quad (37)$$

Definiujemy tzw. graniczne operatory Greena  $\hat{G}^+(\epsilon)$  i  $\hat{G}^-(\epsilon)$  w następujący sposób

$$\hat{G}^\pm(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^\pm} \hat{G}(\epsilon \pm i\eta), \quad (38)$$

które w połączeniu z (35) przyjmują postać

$$\hat{G}^+(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon + i\eta - \hat{H}}, \quad (39)$$

$$\hat{G}^-(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - i\eta - \hat{H}}. \quad (40)$$

Analogicznie definiujemy graniczne reprezentacje funkcyjne operatorów  $\hat{G}^+(\epsilon)$  oraz  $\hat{G}^-(\epsilon)$  w przestrzeni położeń

$$\hat{G}^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^\pm} \sum_{k=1} \frac{\psi_k(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}')}{\epsilon \pm i\eta - \epsilon_k}, \quad (41)$$

gdzie zmieniony został indeks sumowania  $i \rightarrow k$ , aby wykluczyć niejednoznaczność wynikającą z faktu, że  $i$  jest liczbą urojona.

Wykorzystując fakt, że  $\hat{G}^\pm$  są swoimi sprzężeniami zespolonymi, tzn.  $\hat{G}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = [\hat{G}^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon)]^*$  otrzymujemy zależność

$$\hat{G}^+ - \hat{G}^- = 2\text{Im}(\hat{G}^+), \quad (42)$$

która łączy nieciągłość funkcji Greena podczas jej przechodzenia przez oś rzeczywistą z wartością jej części urojonej.

### 6.1.2 Związek funkcji Greena z gęstością stanów

Zastanówmy się w jaki sposób mając daną funkcję Greena uzyskać z niej informację o gęstości stanów wyrażonej w postaci sumy  $\delta$ -Diraca

$$n(\epsilon) = \sum_{k=1} \delta(\epsilon - \epsilon_k). \quad (43)$$

gdzie wielkość  $n(\epsilon)$  określa liczbę stanów kwantowych przypadających na jednostkę energii. Funkcję  $\delta$ -Diraca możemy zdefiniować na płaszczyźnie zespolonej w postaci [76]

$$\delta(t, \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta|\omega|} e^{i\omega t} d\omega = \frac{1}{\pi} \frac{\eta}{\eta^2 + t^2}, \quad (44)$$

a równanie (44) rozdzielić dwa człony w postaci

$$\delta_-(t, \epsilon) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 e^{-\epsilon|\omega|} e^{i\omega t} d\omega = \frac{-i}{2\pi} \frac{1}{t - i\epsilon}, \quad (45)$$

$$\delta_+(t, \eta) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} e^{-\eta|\omega|} e^{i\omega t} d\omega = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{t + i\eta}, \quad (46)$$

Definiujemy operator  $P(t, \epsilon)$  działający na dowolną funkcję  $f(t)$  w następujący sposób

$$P(t, \eta)f(t) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(t)t}{t^2 + \eta^2} dt = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(t)}{t} dt. \quad (47)$$

gdzie  $P$  oznacza wartość główną całki. Łącząc (44), (47) z (45) oraz (46) otrzymujemy wyrażenia symboliczne na  $\delta_{\pm}(t, \eta)$  w postaci

$$\delta_-(t, \eta) = \frac{1}{2}\delta(t) + \frac{i}{2\pi}P, \quad (48)$$

$$\delta_+(t, \eta) = \frac{1}{2}\delta(t) - \frac{i}{2\pi}P. \quad (49)$$

Funkcje Greena  $G^+$  oraz  $G^-$  możemy zapisać jako

$$\hat{G}^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^-} \sum_{k=1} \frac{\psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')}{\epsilon - i\eta - \epsilon_k} = \sum_{k=1} \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}') \left( \frac{P}{E - E_k} - \frac{\pi}{i} \delta(E - E_k) \right), \quad (50)$$

$$\hat{G}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_{k=1} \frac{\psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}')}{\epsilon + i\eta - \epsilon_k} = \sum_{k=1} \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}') \left( \frac{P}{E - E_k} + \frac{\pi}{i} \delta(E - E_k) \right). \quad (51)$$

Odejmując równanie (51) od równania (50) oraz korzystając z (42) otrzymujemy

$$\hat{G}^+ - \hat{G}^- = 2i\text{Im}\hat{G}^+ = -2i\pi \sum_{k=1} \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r}') \delta(E - E_k). \quad (52)$$

Obliczając sumę po wszystkich elementach diagonalnych  $\int \text{Im}\hat{G}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) d\mathbf{r}$  oraz korzystając z (43) otrzymujemy bezpośredni związek pomiędzy funkcją Greena a gęstością stanów elektronowych na jednostkę energii w postaci

$$n(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im}\hat{G}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) d\mathbf{r} = -\frac{1}{\pi} \text{Tr}[G^+(E)]. \quad (53)$$

Jeżeli założymy, że dla rzeczywistego układu gęstość stanu  $n(\epsilon)$  ma być dodatnia dla każdego  $\epsilon$ , to zgodnie z(53) część urojona funkcji Greena nie może przyjmować wartości dodatniej tzn.

$$\text{Im}G^+(E) \leq 0. \quad (54)$$

Posiadając informacje na temat gęstości stanów elektronowych  $n(\epsilon)$  można wyznaczyć kolejną charakterystyczną wielkość układu elektronowego, a mianowicie energię Fermiego ( $E_F$ , ang. *Fermi energy*). Wartość  $E_F$  może zostać obliczona poprzez całkowanie funkcji gęstości stanów oraz stosując przy tym odpowiedni warunek graniczny

$$N = 2 \int_{-\infty}^{E_F} n(\epsilon) d\epsilon, \quad (55)$$

gdzie  $N$  oznacza liczbę elektronów w kryształ, a czynnik 2 jest wynikiem degeneracji spinowej elektronów.

## 6.2 Operator rozpraszania

Rozważmy na początku cząstkę swobodną, dla której hamiltonian jest określony za pomocą poniższego wyrażenia

$$\hat{H}_0 = -\nabla^2. \quad (56)$$

Postać operatora funkcji Greena dla tego swobodnie poruszającego się obiektu zgodnie z definicją 32 jest następująca

$$\hat{G}_0 = (E - \hat{H}_0)^{-1}. \quad (57)$$

Rozważmy następnie ruch elektronu pod wpływem zewnętrznego zaburzenia, formalnie przedstawionego za pomocą operatora potencjału  $\hat{V}$ . Nowy hamiltonian można zapisać w postaci  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ , a operator funkcji Greena dla tak zdefiniowanego hamiltonianu wyraża się wzorem

$$\hat{G} = (E - \hat{H})^{-1} = (E - \hat{H}_0 - \hat{V})^{-1}. \quad (58)$$

Wykorzystując (57) równanie (58) można przekształcić do postaci

$$\begin{aligned} \hat{G} &= (E - \hat{H}_0 - \hat{V})^{-1} = \hat{G}_0(E - \hat{H}_0)(E - \hat{H}_0 - \hat{V})^{-1} = \\ &= \hat{G}_0 \left( \frac{E - \hat{H}_0 - \hat{V} + \hat{V}}{E - \hat{H}_0 - \hat{V}} \right) = \hat{G}_0 (\hat{1} + \hat{V}\hat{G}). \end{aligned} \quad (59)$$

Równanie (59) jest formą samouzgodnionego równania Dysona dla hamiltonianu  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  i można przekształcić je w postać nieskończonego szeregu

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0\hat{V}\hat{G}_0 + \dots \quad (60)$$

Ponieważ równanie (60) ma charakter rekurencyjny, co w praktyce utrudnia precyzyjne wyznaczenie ścisłej funkcji Greena  $\hat{G}(E)$ , wprowadzamy pomocniczy operator rozpraszania  $\hat{T}(E)$  w następujący sposób

$$\hat{T}(E) = \hat{V} + \hat{V}\hat{G}(E)\hat{V}. \quad (61)$$

Analizując postać równania (61) można zauważyć, że operator  $\hat{T}(E)$  posiada bieguny w tych samych miejscach, co bieguny  $\hat{G}(E)$ , czyli w punktach odpowiadających wartościom własnym hamiltonian  $\hat{H}$ . W związku z tym, zamiast dążyć do identyfikacji biegunów operatora funkcji Greena, wystarczy skupić się na punktach, w których operator rozpraszania  $\hat{T}(E)$  traci swoją analityczność. Z perspektywy obliczeń numerycznych, takie podejście jest dużo prostsze i bardziej praktyczne. W tym celu, analogicznie jak dla operatora  $\hat{G}(E)$  (38) definiujemy graniczne operatory rozpraszania

$$\hat{T}^\pm(\epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^\pm} \hat{T}(\epsilon \pm i\eta). \quad (62)$$

Również funkcję falową  $|\psi\rangle$  cząstki z hamiltonianem  $\hat{H}$  można zapisać w terminach operatora Greena cząstki swobodnej  $\hat{G}_0$ , funkcji falowej cząstki swobodnej  $|\phi\rangle$  oraz operatora potencjału  $\hat{V}$ . W tym celu napiszmy najpierw odpowiednie równania Schrödingera

$$(E - \hat{H}_0)|\phi\rangle = 0, \quad (63)$$

$$(E - \hat{H}_0)|\psi\rangle = \hat{V}|\psi\rangle. \quad (64)$$

Dokonując prostego przekształcenia otrzymujemy

$$|\psi\rangle = (E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{V}|\psi\rangle = \hat{G}_0\hat{V}|\psi\rangle. \quad (65)$$

Powiedzieliśmy, że gęstość stanów zależy jedynie od dodatniego granicznego operatora Greena  $\hat{G}_0^+$ . Zastępując więc  $\hat{G}_0 \rightarrow \hat{G}^+$  w (65) i żądając, by nierozproszony stan cząstki przechodził w stan cząstki swobodnej, tj.  $|\psi\rangle \xrightarrow{\hat{V} \rightarrow 0} |\phi\rangle$  otrzymujemy samouzgodnione równanie wiążące stany rozproszone na potencjale  $\hat{V}$  ze stanami niezaburzonymi swobodnej w postaci

$$|\psi^+\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi^+\rangle. \quad (66)$$

Równanie (66) nosi nazwę równania Lippmanna-Schwingera, które w reprezentacji położeniowej przyjmuje postać

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (67)$$

Zależność stanów rozproszonych cząstki można wyrazić wyłącznie za pomocą stanów niezaburzonych. Dokonujemy następującego przekształcenia

$$|\psi^+\rangle = \hat{G}^+ (\hat{G}^+)^{-1} |\psi^+\rangle = \hat{G}^+ \hat{G}_0^+ (\hat{1} + \hat{V} \hat{G}^+) |\psi^+\rangle = \hat{G}_0^+ (\hat{G}^+)^{-1} |\psi^+\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi^+\rangle, \quad (68)$$

które można zapisać w postaci

$$|\psi^+\rangle - \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi^+\rangle = \hat{G}_0^+ (\hat{G}^+)^{-1} |\psi^+\rangle. \quad (69)$$

Wykorzystując (66) lewą stroną równania (69) zastępujemy stanem niezaburzonym otrzymując

$$|\phi\rangle = \hat{G}_0^+ (\hat{G}^+)^{-1} |\psi^+\rangle, \quad (70)$$

z którego od razu wynika zależność

$$|\psi^+\rangle = \hat{G}^+ (\hat{G}_0^+)^{-1} |\phi\rangle. \quad (71)$$

Korzystając z definicji dodatniego granicznego operatora Greena otrzymujemy

$$|\psi^+\rangle = (\hat{1} + \hat{G}^+ \hat{V}) |\phi\rangle. \quad (72)$$

Równanie Lippmanna-Schwingera możemy zapisać wykorzystując zdefiniowany w (62) dodatni graniczny operator rozpraszania, co w rezultacie daje

$$|\psi^+\rangle = (\hat{1} + \hat{G}_0^+ \hat{T}^+) |\phi\rangle. \quad (73)$$

### 6.3 Funkcja Greena elektronu w potencjale periodycznym

W poprzednim rozdziale stwierdzono, że aby w pełni scharakteryzować stan kwantowy cząstki rozproszonej na potencjale zewnętrzny  $V$  wystarczy znajomość jej funkcji Greena  $\hat{G}(E)$ , lub operatora rozpraszania  $\hat{T}(E)$ , przy te dwie wielkości można wyrazić za pomocą operatora potencjału zewnętrznego  $\hat{V}$  oraz funkcji Greena cząstki swobodnej  $\hat{G}_0^+$ , którą spróbujemy wyznaczyć analitycznie. W reprezentacji położeniowej funkcja Greena swobodnej cząstki jest równa

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon + i\eta) = \langle \mathbf{r} | \hat{G}_0^+ | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | (\epsilon - \hat{H}_0 + i\eta)^{-1} | \mathbf{r}' \rangle = \sum_k \frac{\langle \mathbf{r} | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}' \rangle}{\epsilon - \epsilon_n + i\eta} \quad (74)$$

Korzystając z relacji dyspersji dla cząstki swobodnej  $\epsilon_n = \mathbf{k}^2$  oraz wiedząc, że w reprezentacji położeniowej funkcja falowa cząstki swobodnej jest falą płaską, tzn.  $\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  dostajemy

$$G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = (2\pi)^3 \int \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{\epsilon - \mathbf{k}^2 + i\eta} d\mathbf{k}. \quad (75)$$



Przechodząc do współrzędnych sferycznych i całkując po kątach, a następnie korzystając z twierdzenia o residuach otrzymujemy funkcję Greena dla cząstki swobodnej w postaci

$$G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (76)$$

gdzie  $\kappa = \sqrt{\epsilon}$  spełnia relację dyspersji dla cząstki swobodnej.

Symetria translacyjna układu krystalicznego wymusza wprowadzenie periodycznych warunków brzegowych dla ścisłej funkcji Greena, które w oparciu o twierdzenie Blocha, można wyrazić w następujący sposób

$$\hat{G}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_k, \mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k) \hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (77)$$

Na podstawie (77) i (76) funkcję Greena dla cząstki swobodnej można zapisać w postaci

$$\hat{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} \sum_k \frac{\exp(i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{R}_k|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{R}_k|} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k), \quad (78)$$

lub używając wektorów sieci odwrotnej, takich że  $\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{R}_k = 2\pi m$ , gdzie  $m$  oznacza liczbę całkowitą

$$\hat{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{\Omega} \sum_k \frac{\exp(i(\mathbf{K}_k + \mathbf{k}) \cdot |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{R}_k|} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_k), \quad (79)$$

gdzie  $\Omega$  oznacza objętość komórki Wignera-Seitza.

Rozpatrzmy następnie ruch elektronu w sieci krystalicznej. W przybliżeniu jednocząstkowym efektywny potencjał elektronowy będzie sumą  $N$  niezależnych potencjałów  $v_i(\mathbf{r}_i)$ , który zależy wyłącznie od wzajemnej odległości elektron-atom (centrum rozpraszające). W ramach metody KKR, celem uproszczenia problemu, używa się przybliżenia *muffin-tin* (MT) (80), które opiera się na idei, że efektywny potencjał jest sumą nieprzekrywających się, sferycznych potencjałów zlokalizowanych w węzłach struktury krystalicznej. Zakłada się również, że potencjał jest niezerowy jedynie w sferach MT o promieniu  $R_i^{MT}$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_i(r_i), & |\mathbf{r}_i| \leq R_i^{MT} \\ 0, & |\mathbf{r}_i| > R_i^{MT}. \end{cases} \quad (80)$$

Operator potencjału definiujemy analogicznie jak w (80). Korzystając z (62) otrzymujemy wyrażenie na dodatni graniczny operator rozpraszania dla układu krystalicznego w postaci

$$\hat{T}^+(\epsilon) = \sum_{i=1} \left( \hat{v}_i + \hat{v}_i \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{T}^+(\epsilon) \right) = \sum_{i=1} \hat{Q}_i^+(\epsilon), \quad (81)$$

gdzie w (81) zdefiniowaliśmy  $\hat{Q}_i^+(\epsilon)$  - operator rozpraszania elektronu na danym węźle  $i$  sieci krystalicznej przy uwzględnieniu rozprożeń wielokrotnych. Możemy go przekształcić do postaci

$$\begin{aligned} \hat{Q}_i^+(\epsilon) &= \hat{v}_i + \hat{v}_i \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{T}^+(\epsilon) = \hat{v}_i + \hat{v}_i \hat{G}_0^+(\epsilon) \sum_{i=1} \hat{Q}_i^+(\epsilon) = \\ &= \hat{v}_i + \hat{v}_i \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{Q}_i^+(\epsilon) + \hat{v}_i \hat{G}_0^+(\epsilon) \sum_{j \neq i} \hat{Q}_j^+(\epsilon), \end{aligned} \quad (82)$$

z której automatycznie otrzymujemy

$$\hat{Q}_i^+(\epsilon) = \left( \hat{1} - \hat{v}_i \hat{Q}_i^+(\epsilon) \right)^{-1} \hat{v}_i \left( \hat{1} + \sum_{j \neq i} \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{Q}_j^+(\epsilon) \right). \quad (83)$$

Załóżmy, że w naszym układzie krystalicznym mamy tylko jeden atom rozpraszający. Wtedy postać dodatniego granicznego operatora rozpraszania redukuje się do pojedynczego wyrazu, który nazwiemy operatorem rozpraszania *single-site* i oznaczmy  $\hat{t}_i^+(\epsilon)$ . Operator ten spełnia równanie

$$\hat{t}_i^+(\epsilon) = \left( \hat{1} - \hat{v}_i \hat{G}_0^+(\epsilon) \right)^{-1} \hat{v}_i. \quad (84)$$

Wstawiając (84) do (83) oraz (81) operatory  $\hat{Q}_i^+(\epsilon)$  oraz  $\hat{T}_i^+(\epsilon)$  możemy wyrazić za pomocą operatora *single-site* oraz propagacji swobodnej odpowiednio

$$\hat{Q}_i^+(\epsilon) = \hat{t}_i^+(\epsilon) + \sum_{j \neq i} \hat{t}_i^+(\epsilon) \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{Q}_j^+(\epsilon), \quad (85)$$

oraz

$$\begin{aligned} \hat{T}_i^+(\epsilon) &= \sum_{i=1} \left( \hat{t}_i^+(\epsilon) + \sum_{j \neq i} \hat{t}_i^+(\epsilon) \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{Q}_j^+(\epsilon) \right) = \\ &= \sum_i \hat{t}_i^+(\epsilon) + \sum_{j \neq i} \hat{t}_i^+(\epsilon) \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{t}_j^+(\epsilon) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} \hat{t}_i^+(\epsilon) \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{t}_j^+(\epsilon) \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{t}_k^+(\epsilon) + \dots \end{aligned} \quad (86)$$

Analogicznie funkcja Greena może być rozwinięta w szereg względem operatora rozpraszania *single-site*, która w postaci uwikłanej przyjmuje postać

$$\hat{G}_i^+(\epsilon) = \hat{G}_0^+(\epsilon) + \hat{T}_i^+(\epsilon) \hat{G}_0^+(\epsilon) \hat{T}_i^+(\epsilon). \quad (87)$$

Kombinacja (86) i (87) ma następującą interpretację fizyczną. Stan rozproszony elektronu poruszającego się w potencjale efektywnym będącym sumą  $N$  niezależnych potencjałów pochodzących od centrów rozpraszających (atomów) jest wynikiem superpozycji rozproszeń odpowiednio 1-krotnych, 2-krotnych, ...,  $N$ -krotnych.

## 6.4 Macierz rozpraszania *single-site*

Z punktu widzenia rachunków numerycznych, bardzo ważnym aspektem jest wybór odpowiedniej bazy, względem której będziemy przedstawiać funkcje falowe stanów rozproszonych oraz elementy macierzowe operatora rozpraszania. Oczywiście jest, że reprezentacji możemy dokonać w dowolnej ortonormalnej bazie funkcji w przestrzeni Hilberta, jednakże ze względu na sferyczną symetrię potencjału MT naturalnym wyborem będą harmoniki sferyczne  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ , odpowiedzialne za symetrię kątową oraz funkcje Bessela  $j_l(r)$  i Neumanna  $n_l(r)$ , których kombinacja jest rozwiązaniem radialnego równania Schrödingera dla potencjałów typu  $\sim \frac{1}{r^m}$ . Wiemy, że dla cząstki swobodnej funkcja falowa jest falą płaską, a funkcja Greena ma postać (76).

Rozważmy elektron w postaci fali płaskiej, którego stan kwantowy jest jednoznacznie wyznaczony przez jego wektor falowy  $|\mathbf{k}\rangle$ . Funkcja falowa oraz funkcja Greena w reprezentacji pędowej wygląda odpowiednio

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_L i^l j_l(\kappa r) Y_l(\mathbf{r}) Y_l^*(\mathbf{k}), \quad (88)$$

$$\langle \mathbf{r} | \hat{G}_0^+(E) | \mathbf{r}' \rangle = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \sum_L Y_l(\mathbf{r}) g_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (Y_l(\mathbf{r}), Y_l(\mathbf{r}')) Y_l^*(\mathbf{k}), \quad (89)$$

gdzie  $L = (l, m)$ ,  $\kappa = \sqrt{E}$ , a

$$g_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \kappa [j_l(\kappa r_{<}) n_l(\kappa r_{>}) - i j_l(\kappa r) n_l(\kappa r')], \quad (90)$$

gdzie  $r_< = \min(r, r')$ , a  $r_> = \max(r, r')$ . Aby znaleźć funkcję falową elektronu rozproszonego na pojedynczym potencjale  $v_i(r)$  korzystamy z całkowitej postaci równania Lippmanna-Schwingera

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}', \mathbf{k})d\mathbf{r}', \quad (91)$$

które w alternatywny sposób można zapisać za pomocą macierzy rozpraszania  $t$

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \phi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \int_{\Omega} \int_{\Omega} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, E)t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}', \mathbf{k})d\mathbf{r}'\phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{k})d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \quad (92)$$

gdzie  $t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1 | \hat{t} | \mathbf{r}_2 \rangle = \langle \mathbf{r}_1 | v [\hat{1} - \hat{G}_0^+ v]^{-1} | \mathbf{r}_2 \rangle$  jest operatorem rozpraszania na pojedynczym atomie w reprezentacji położeniowej. Wykonując odpowiednie przekształcenia otrzymujemy [76], [77]

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_L i^l \psi_l(r) Y_l(\mathbf{r}) Y_l^*(\mathbf{k}), \quad (93)$$

gdzie

$$\psi_l(r) = j_l(\kappa r) + \int_0^{r_m} \int_0^{r_m} g_l(r, r_1) t(r_1, r_2) j_l(\kappa r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (94)$$

oraz

$$t(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_L Y_l(\mathbf{r}) t_l(r, r') Y_l^*(\mathbf{r}'). \quad (95)$$

Dokonując odpowiedniej transformacji Fouriera, operator *single-site* w reprezentacji pędowej przyjmuje postać

$$t(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = 16\pi^2 \sum_L Y_l(\mathbf{k}_1) t_l(k_1, k_2) Y_l^*(\mathbf{k}_2), \quad (96)$$

gdzie macierz operatora  $t_l(k_1, k_2)$  wyraża się poprzez

$$t_l(k_1, k_2) = \int_0^{r_m} \int_0^{r_m} j_l(k_1 r_1) t(r_1, r_2) j_l(k_2 r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 \quad (97)$$

Elementy diagonalne macierzy  $t_l(k_1, k_2)$ , odniesione do stałej energii  $k_1 = k_2 = \kappa = \sqrt{\epsilon}$  (tzw. *on the energy shell*) są związane z przesunięciem fazowym  $\delta_l$   $l$ -tej (stany o symetrii  $s, p, d, \dots$ ) fali parcjtalnej poprzez relację

$$t_l(\kappa, \kappa) = -\frac{\exp(i\delta_l) \sin \delta_l}{\kappa} \quad (98)$$

i opisują funkcję falową stanu rozproszonego w obszarze  $r \gg r_m$

$$\psi_l(r) = j_l(\kappa r) - i\kappa h_l^+(\kappa r) t_l(\kappa, \kappa), \quad (99)$$

gdzie  $h_l^+(\kappa r) = j_l(\kappa r) + in_l(\kappa r)$  jest funkcją Hankel'a.

## 6.5 Ścieżkowy operator rozpraszania w teorii wielokrotnego rozpraszania oraz równanie sekularne KKR

Celem uproszczenia równania opisującego rozpraszanie elektronu na wielu centrach rozpraszających można wprowadzić tzw. ścieżkowy operator rozpraszania  $\tau^{ij}(\epsilon)$  (ang. *path scattering*

operator), opisujący rozpraszanie fali od węzła  $i$  do węzła  $j$ , w którym zawarta jest informacja na temat rozproszeń wielokrotnych. Definiujemy go w następujący sposób

$$\tau^{ij} = t_i(\epsilon)\delta_{ij} + t_i(\epsilon) \sum_{m \neq n} \hat{G}_0^+(\epsilon)\tau^{jm}(\epsilon). \quad (100)$$

Przy pomocy ścieżkowego operatora rozpraszania możemy wyrazić operatory  $\hat{Q}_i(\epsilon)$  oraz  $\hat{T}(\epsilon)$  w następujący sposób

$$\hat{Q}_i(\epsilon) = \sum_j \tau^{ij}(\epsilon), \quad (101)$$

$$\hat{T}(\epsilon) = \sum_{i,j} \tau^{ij}(\epsilon). \quad (102)$$

Ścieżkowy operator rozpraszania  $\tau^{ij}(\epsilon)$  posiada dwie ważne własności. Po pierwsze w przybliżeniu potencjału krystalicznego *muffin-tin* operator  $\tau^{ij}(\epsilon)$  posiada taką samą symetrię sferyczną jak potencjał każdego z centrów rozpraszających, tzn. jego działanie ogranicza się tylko do obszaru wewnątrz odpowiednich sfer MT, tj.

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\tau}^{ij}(\epsilon) | \mathbf{r}' \rangle = \begin{cases} \tau^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \epsilon) & , \quad (r_i \leq R_i^{MT} \wedge r_j \leq R_j^{MT}) \\ 0 & , \quad \neg (r_i \leq R_i^{MT} \wedge r_j \leq R_j^{MT}). \end{cases} \quad (103)$$

Drugą bardzo ważną własnością jest to, że bieguny ścieżkowego operatora rozpraszania występują dokładnie w tych samych miejscach co bieguny pełnego operatora rozpraszania. W konsekwencji bieguny funkcji Greena, znajdują się w tych samych miejscach co bieguny ścieżkowego operatora rozpraszania, co z praktycznego punktu znacznie upraszcza ich znalezienie. Dokonując transformacji Fouriera, podobnie jak dla operatora *single-site*, operator  $\tau^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \epsilon)$  można wyrazić w reprezentacji pędowej jako kombinację odpowiednich funkcji sferycznych otrzymując

$$\tau^{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \epsilon) = 16\pi^2 \sum_{L,L'} Y_L(\mathbf{k}) \tau_{L,L'}^{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \epsilon) Y_{L'}(\mathbf{k}'). \quad (104)$$

gdzie  $\tau_{L,L'}^{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \epsilon)$  jest macierzą ścieżkowego operatora rozpraszania w reprezentacji pędowej. Można wykazać, że elementy diagonalne  $\tau_{L,L'}^{ij}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \epsilon)$  tzn. takie, że  $k = k' = \kappa = \sqrt{\epsilon}$ , spełniają równanie

$$\tau_{L,L'}^{ij}(\kappa, \kappa, \epsilon) = t_i^j(\kappa, \kappa) \left[ \delta_{ij}^{LL'} + \sum_{mL''} B_{LL''}^{im}(\kappa) \tau_{L''L'}^{mj}(\kappa) \right], \quad (105)$$

gdzie  $t_i^j(\kappa)$  to przesunięcie fazowe określające asymptotyczną postać fali rozproszonej na pojedynczym atomie (98), a macierz  $B_{LL''}^{im}(\kappa)$  jest w postaci

$$B_{LL''}^{im}(\kappa, \kappa) = -4\pi\kappa i \sum_{L''} i^{l-l''-l''} h_{l''}^+(\kappa R_{nm}) Y_L(\mathbf{R}_{nm}) C_{LL''}^{L'}, \quad (106)$$

gdzie  $C_{LL''}^{L'} = \int Y_L(\hat{k}) Y_{L'}(\hat{k}) Y_{L''}^*(\hat{k})$  to współczynniki Gaunta, a  $\mathbf{R}_{nm} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$  jest wektorem łączącym atom  $n$  z atomem  $m$ . Zgodnie z równością (106) można stwierdzić, że  $B_{LL''}^{im}(\kappa)$  zależy wyłącznie od geometrii sieci krystalicznej. Z kolei macierz  $t_i^j(\kappa, \kappa)$  jest zdeterminowana przez rodzaj atomów znajdujących się w sieci krystalicznej. Uwzględniając periodyczne warunki brzegowe, wynikające z symetrii translacyjnej kryształu, elementy diagonalne ścieżkowego operatora rozpraszania można wyrazić za pomocą wektorów sieci odwrotnej wykonując sieciową transformację Fouriera. W rezultacie uzyskujemy

$$\tau_{L,L'}^{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa, \epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{ij}] \tau_{LL'}^{i-j}(\kappa, \kappa), \quad (107)$$

gdzie  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$  opisuje wzajemne położenie atomu  $n$  i  $m$ ,  $N$  – oznacza liczbę atomów w sieci krystalicznej, a  $\mathbf{q}$  jest wektorem odwrotnym w pierwszej strefie Brillouina. Dokonując pewnych przekształceń możemy wyznaczyć ostateczne równanie na  $\tau_{LL'}^{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa, \epsilon)$  w postaci

$$\tau^{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa, \epsilon) = [t^{-1}(\kappa, \kappa) - B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)]^{-1}. \quad (108)$$

Wyznaczenie biegunów ścieżkowego operatora rozpraszania jest jednoznaczne z zerowaniem się następującego wyznacznika

$$\det [t^{-1}(\kappa, \kappa) - B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)] = 0 \quad (109)$$

Równanie (109) nazywane jest równaniem sekularnym KKR i jest podstawą wyznaczania biegunów funkcji Greena, co w konsekwencji służy do obliczania energetycznych relacji dyspersji elektronów  $E(\mathbf{k})$ . Ze względu na to, że macierz  $B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$  zależy wyłącznie od geometrii sieci krystalicznej, a ta jest stała i nie zmienia się w kolejnych iteracjach obliczeń samouzgodnionych, wystarczy wyznaczyć ją tylko raz w pierwszej iteracji.

Korzystając z własności funkcji Greena

$$\hat{G}^+(\epsilon) = \hat{V}^{-1} \hat{T}^+(\epsilon) \hat{V}^{-1} - \hat{V}^{-1} \quad (110)$$

oraz zależności  $\hat{T}$  od  $\hat{\tau}$  (102), można wyprowadzić pełną funkcję Greena w reprezentacji położeniowej, która w ostatecznie przyjmuje postać

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \epsilon) = -i\kappa \sum_{LL'} Z_L^i(\mathbf{r}_i, \epsilon) \tau_{LL'}^{ij}(\epsilon) Z_{L'}^j(\mathbf{r}'_j, \epsilon) - Z_L^i(\mathbf{r}_i, \epsilon) J_{L'}^j(\mathbf{r}'_j, \epsilon) \delta_{ij}^{LL'} \quad (111)$$

gdzie

$$Z_L(\mathbf{r}, \epsilon) = \kappa n_l(\kappa r) - \kappa \tan^{-1}(\delta_l) j_l(\kappa r) \quad (112)$$

nosi nazwę rozproszonego równania Schrödingera, a

$$J_L(\mathbf{r}, \epsilon) = j_l(\kappa r) Y_L(\mathbf{r}) \quad (113)$$

jest częścią nieregularną o wartościach rzeczywistych i nie jest brana pod uwagę podczas wyznaczania gęstości stanów.

Numeryczne wyznaczanie funkcji Greena przy użyciu macierzy  $B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$  jest silnie utrudnione, ponieważ wartości własne  $\lambda(E)$  obliczone z równania 109 charakteryzują się dużą nieliniowością przy przejściu przez oś energii, co utrudnia dokładne ich określenie za pomocą standardowych algorytmów interpolacyjnych. Dodatkowym problemem jest też możliwość pojawienia się fałszywych miejsc zerowych będącymi wartościami własnymi macierzy  $B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$ , co szczególnie widać jeśli wyznacznik 109 zapisać w nieco innej, ale równoważnej postaci:

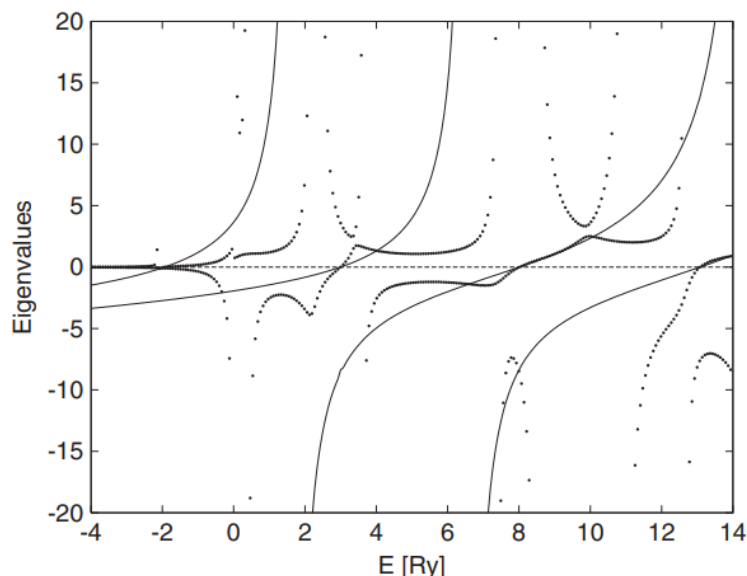
$$\det [t^{-1}(\kappa, \kappa) - B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)] = \det [t^{-1}(\kappa, \kappa)] \det [B_{\mathbf{q}}^{-1}(\kappa, \kappa) - t(\kappa, \kappa)] \det [B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)]. \quad (114)$$

Problemy te można znacząco ograniczyć, zapisując macierz KKR w nowej postaci, przy pomocy macierzy  $P_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$  [57]

$$\det [P_{\mathbf{q}}^{-1}(\kappa, \kappa)] = 0, \quad (115)$$

która prowadzi do niemal liniowych i monotonicznie rosnących wartości własnych w funkcji energii - Rys.12. Ścisły opis formalizmu KKR oraz metody wyznaczania funkcji Greena w oparciu o macierz  $P_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$  można znaleźć w pracy [57]. Metoda ta jest zaimplementowana w pakietach obliczeniowych wykorzystanych przez autora pracy.

Przedstawiony powyżej formalizm KKR pozwala na wyznaczenie szeregu wielkości fizycznych charakteryzujących układ krystaliczny. W szczególności możemy uzyskać gęstość stanów



Rysunek 12: Zależność wartości własnych od energii dla macierzy KKR w oparciu o macierz  $B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$  (linia przerywana) oraz macierz  $P_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$ . Wykres pochodzi z pracy [57].

elektronowych, gęstości ładunkowe oraz spinowe. Struktura elektronowa pozwala w prosty sposób uzyskać kształt pasm energetycznych, gęstości stanów całkowite, atomowe i parcjalne, energii całkowitej, etc. Metodę KKR można uogólnić na przypadek wystąpienia polaryzacji spiniowej [54] poprzez rozszerzenie formalizmu Kohna-Shama i uwzględnienie spinowego stopnia swobody elektronów (ang. *spin-polarized DFT*). W podejściu tym efektywny potencjał  $v_{eff}$  jest uzależniony od kierunku spinu, i w konsekwencji uzyskujemy niezależnie gęstość elektronową dla spinów zorientowanych "górze"  $|\uparrow\rangle$  oraz "w dół"  $|\downarrow\rangle$ , a wspólnym odniesieniem tych dwóch podukładów elektronowych na skali energii jest poziom Fermiego. Obliczenia z DFT z polaryzacją spinową są skutecznym narzędziem w badaniach nad własnościami magnetycznymi układów krystalicznych, np. poprzez analizę momentów magnetycznych, pól nadsubtelnych, magnetycznych czynników kształtu, kolinearnych struktur magnetycznych, etc. Możliwe jest także wyjście poza przybliżenie *muffin-tin*, w ramach którego zakładamy sferyczność potencjału efektywnego, co prowadzi do obliczeń struktury elektronowej z tzw. pełnym potencjałem (FP-KKR, ang. *Full Potential KKR*).

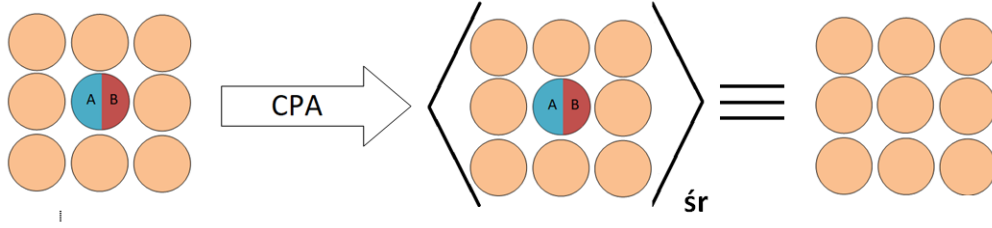
## 6.6 Funkcja Greena KKR-CPA

Do tej pory przedstawienie metod obliczeń struktury elektronowej ograniczyliśmy wyłącznie do układów charakteryzujących się dyskretną symetrią translacyjną, natomiast wiele materiałów takiej symetrii nie wykazuje. Realna struktura materiałów nie jest periodyczna i zwykle odbiega od symetrii idealnej, gdzie granicznym przypadkiem, są materiały amorficzne czy ciekłe kryształy, w których symetria translacyjna zanika. Intencjonalne zaburzenie symetrii strukturalnej różnych materiałów, często prowadzi do nowych i interesujących fizycznie własności (stopy metali, domieszkowane półprzewodniki). W rzeczywistości wszystkie struktury charakteryzują się pewnym nieporządkiem, gdyż nawet kryształy wyhodowane laboratoryjnie odznaczają się w mniejszym lub większym stopniu różnego rodzaju defektami, które nie sposób całkowicie wyeliminować. Takie nieidealne materiały, nazywamy materiałami nieuporządkowanymi, przy czym w układach materii skondensowanej wyróżniamy dwa rodzaje nieporządku: kompozycyjny (chemiczny) i strukturalny (topologiczny).

W materiałach chemicznie nieuporządkowanych nie zmienia się przestrzenne uporządko-

wanie centrów rozpraszających, istnieje jednak możliwość obsadzenia dowolnego węzła sieci krystalicznej różnymi atomami. W najprostszym przypadku jedną pozycję krystalograficzną mogą zajmować atomy dwóch różnych pierwiastków, przy czym prawdopodobieństwo obsadzenia zależy od ich koncentracji. W intensywnie badanych ostatnio stopach o wysokiej entropii konfiguracyjnej HEA (ang. *High Entropy alloys*) [78] ta sama pozycja może być obsadzana przez kilka a nawet kilkanaście atomów różnych pierwiastków.

Przybliżenie koherentnego potencjału CPA pozwala na obliczenie struktury elektronowej materiałów wykazujących nieuporządkowanie chemiczne. Główną ideą modelu CPA jest znalezienie sposobu, aby przywrócić dyskretną symetrię translacyjną układu niezaburzonego. Dokonuje się tego wprowadzając abstrakcyjne "atomy efektywne", które są źródłem odpowiednio uśrednionego (koherentnego) potencjału krystalicznego (Rys.13).



Rysunek 13: Schemat przedstawiający koncepcję przybliżenia CPA dla nieuporządkowanego stopu dwuskładnikowego  $A_xB_{1-x}$ . Koła jasne przedstawiają węzły sieci wypełnione wirtualnymi atomami CPA odpowiedzialnymi za koherentny potencjał efektywny.

Przybliżenie CPA pokazuje jak dokładnie zdefiniować ten efektywny potencjał [79]. Przywrócenie symetrii translacyjnej pozwala na użycie metody KKR, która w przybliżeniu koherentnego potencjału nosi nazwę KKR-CPA. Do obliczenia struktury elektronowej układów nieuporządkowanych niezbędne jest znalezienie funkcji Greena  $\hat{G}^{CPA}$ , ścieżkowego operatora  $\hat{\tau}^{CPA}$  rozpraszania oraz potencjału efektywnego  $v_{eff}^{CPA}$ . Formalizm KKR-CPA jest dość rozbudowany i szczegółowe przedstawienie go wykracza poza zakres pracy, stąd zostanie podany w dużym skrócie.

### 6.6.1 Przybliżenie koherentnego potencjału CPA

Rozważmy nieuporządkowany chemicznie dwuskładnikowy stop substytucyjny  $A_xB_y$ , gdzie  $x$  i  $y$  oznaczają koncentrację odpowiednich składników stopowych, przy czym żądamy żeby  $x + y = 1$ . Dla takiego zapisu  $x$  i  $y$  określają odpowiednio prawdopodobieństwo obsadzenia węzła sieci krystalicznej przez atom  $A$  oraz atom  $B$ . Aby przywrócić symetrię translacyjną układ nieuporządkowany zastępujemy średnim medium CPA, który będzie odtwarzał rozproszenie układu nieuporządkowanego  $A_xB_y$  za pomocą uśrednionego potencjału efektywnego  $\langle V \rangle$ . Pierwsze próby znalezienia postaci  $\langle V \rangle$  opierały się na prostym uśrednieniu w postaci

$$\langle V \rangle = xV_A + (1 - x)V_B. \quad (116)$$

Przybliżenie to daje w miarę poprawne wyniki, pod warunkiem, że potencjały  $V_A$  i  $V_B$  zbytnio się nie różnią, zatem z powyższych względów zawodzi w przypadku obliczeń struktury elektronowej w obecności defektów w postaci wakansji (co jest przedmiotem tej rozprawy).

Przybliżenie CPA zakłada, że rozpraszanie związane z nieuporządkiem chemicznym znika, jeżeli węzeł jest zajęty wyłącznie przez atom  $A$  lub atom  $B$ . Oznaczając  $\langle v \rangle_i(\mathbf{r}) = v_i^{CPA}(\mathbf{r})$ , oraz mając na uwadze, że rozpraszanie dla pojedynczego potencjału koherentnego na pojedynczym węźle można scharakteryzować za pomocą operatora *single-site*

$$\hat{t}_i^{CPA} = v_i^{CPA} \left( \hat{1} - \hat{G}_0 v_i^{CPA} \right)^{-1} \quad (117)$$

warunek CPA możemy przedstawić w postaci następującego równania

$$x (v_i^A - v_i^{CPA}) \left[ \hat{1} - \hat{G}^{CPA} (v_i^A - v_i^{CPA}) \right]^{-1} + y (v_i^B - v_i^{CPA}) \left[ \hat{1} - \hat{G}^{CPA} (v_i^B - v_i^{CPA}) \right]^{-1} = 0, \quad (118)$$

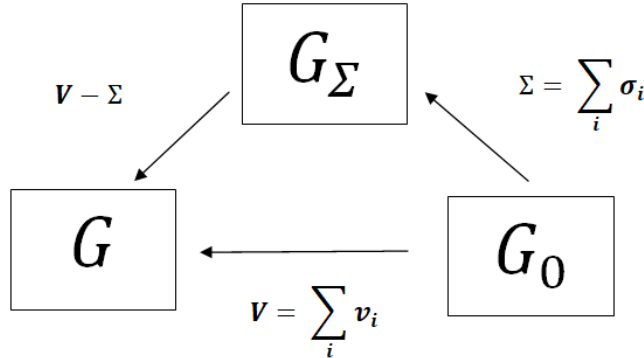
gdzie  $\hat{G}^{CPA} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{T}^{CPA} \hat{G}_0$  jest funkcją Greena periodycznej sieci złożonej z atomów CPA. Warunek CPA można oczywiście rozszerzyć na nieporządek  $n$ -elementowy na tym samym węźle, jak też na przypadek kilku węzłów z obecnością niezależnego nieporządku chemicznego w ramach tego samego układu (np. stop  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_{2-\delta}$ , gdzie nieporządek pojawia się na wszystkich pozycjach krystalograficznych wyjściowego układu uporządkowanego  $\text{LiCoO}_2$ ). Dla prostoty będziemy się ograniczać jednak do stopu  $A_xB_y$ .

### 6.6.2 Formalizm Millsa

Funkcję Greena CPA  $\hat{G}^{CPA}$  można wyprowadzić w ramach formalizmu Millsa [80] w przybliżeniu *single-site*. Załóżmy, że poszukujemy efektywnego ośrodka, złożonego z pseudo-atomów CPA znajdujących się w węzłach sieci krystalicznej, czyli takiej przestrzeni  $\Sigma$  (opisanej odpowiednio potencjałem  $\Sigma$ , funkcją Greena  $\hat{G}_\Sigma$  oraz operatorem rozpraszania  $\hat{T}_\Sigma$ ), której własności będą odpowiadały uśrednionemu zachowaniu realnego kryształu. Jeżeli przez  $\hat{G}$  oznaczymy funkcję Greena realnego kryształu, a przez  $\hat{G}_0$  funkcję Greena swobodnego elektronu, to warunek ten możemy matematycznie zapisać w postaci równania

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}_\Sigma. \quad (119)$$

Schematycznie relacje pomiędzy tymi przestrzeniami obrazuje (Rys. 14).



Rysunek 14: Relacja pomiędzy propagatorami cząstek w przestrzeni realnego kryształu -  $\hat{G}$ , uśrednionej przestrzeni CPA -  $\hat{G}_\Sigma$  oraz przestrzeni cząstki swobodnej -  $\hat{G}_0$

Używając równania Dysona (59) jesteśmy w stanie powiązać  $\hat{G}_0$ ,  $\hat{G}$  oraz  $\hat{G}_\Sigma$  następującymi relacjami

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 V \hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{T}_V \hat{G}, \quad (120)$$

$$\hat{G}_\Sigma = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \Sigma \hat{G}_\Sigma = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{T}_\Sigma \hat{G}_0, \quad (121)$$

$$\hat{G} = \hat{G}_\Sigma + \hat{G}_\Sigma \Sigma \hat{G} = \hat{G}_\Sigma + \hat{G}_\Sigma \hat{T}_{V-\Sigma} \hat{G}_\Sigma. \quad (122)$$

Z równań Dysona otrzymujemy operator rozpraszania  $\hat{T}_{V-\Sigma}$  w postaci

$$\hat{T}_{V-\Sigma} = \left[ 1 - (V - \Sigma) \hat{G}_\Sigma \right]^{-1} (V - \Sigma). \quad (123)$$

Przestrzeń  $\Sigma$  możemy powiązać z rzeczywistą przestrzenią za pomocą macierzy

$$v_M = \begin{pmatrix} \hat{v} & v' \\ v' & \tilde{v} \end{pmatrix} \quad (124)$$



gdzie

$$\hat{v} = c_A V_A + c_B v_B, \quad (125)$$

$$\tilde{v} = \sqrt{c_B} v_A + \sqrt{c_A} v_B, \quad (126)$$

$$v' = \sqrt{c_A c_B} (v_a - v_B). \quad (127)$$

Potencjał CPA można teraz zdefiniować w postaci

$$v^{CPA} = \hat{v} + v' \hat{M} v', \quad (128)$$

gdzie operator  $\hat{M}$  w przybliżeniu *single-site* przyjmuje formę

$$\hat{M} = \left( \hat{G}_{CPA}^{-1} + t_c + \hat{t} \right) \quad (129)$$

gdzie  $\hat{G}_{CPA}$  oznacza funkcję Greena dla ośrodka CPA, która po żmudnych przekształceniach przybiera formę

$$\hat{G}_{CPA}^{-1} = -\frac{(t_A - t_c)(t_B - t_C)}{t_c - \hat{t}}, \quad (130)$$

gdzie

$$\hat{t} = c_A t_A + c_B t_B, \quad (131)$$

$$\tilde{t} = \sqrt{c_B} t_A + \sqrt{c_A} t_B, \quad (132)$$

$$t' = \sqrt{c_A c_B} (t_a - t_B). \quad (133)$$

W przybliżeniu *single-site* dla potencjału *muffin-tin* macierze rozpraszania przechodzą w macierze *on the energy shell*  $\hat{T}^{CPA} \rightarrow \tau^{CPA,ij}$ . Ich postać można wyrazić w następujący sposób

$$\tau_{LL'}^{CPA,ij}(\epsilon) = t_L^{CPA,i}(\epsilon) \delta_{ij} \delta_{LL'} + \sum_{L''} \sum_{m \neq i} t_L^{CPA,i}(\epsilon) B_{LL''}^{mj}(\epsilon) \tau_{L''L'}^{mj}(\epsilon). \quad (134)$$

Diagonalizacja (134) prowadzi do równości

$$\tau_{LL'}^{CPA,ij}(\epsilon, \kappa) = [t^{CPA}(\epsilon) - B(\epsilon, \kappa)]_{LL'}^{-1}. \quad (135)$$

Ponieważ w modelu CPA z góry zakładamy identyczne własności rozpraszające dla wszystkich węzłów to  $\tau_{-,nn} = \tau_{-,00}$ . Spróbujemy wyznaczyć ścieżkowy operator dla przypadku zamiany atomu CPA na dowolny atom  $A_x$  w węźle sieci krystalicznej wyznaczonym przez wektor  $\mathbf{R}$ . Zgodnie z modelem CPA, żądamy by rozpraszanie zniknęło, jeżeli węzeł jest zajęty przez jeden atom, tzn.

$$t^i = t^{CPA} + (t^{A_x} - t^{CPA}) \delta_{i0}. \quad (136)$$

Wstawiając (136) do (135) otrzymujemy

$$\tau_{LL'}^{A_x,00}(\epsilon) = \frac{\tau_{LL'}^{CPA,00}(\epsilon)}{1 - [t_{A_x}^{-1}(\epsilon) - t_{CPA}^{-1}(\epsilon)] \tau_{LL'}^{CPA,00}(\epsilon)}. \quad (137)$$

gdzie

$$\tau_{LL'}^{CPA,00}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{k \in BZ} \frac{1}{t_L^{CPA} - B_{LL'}(\epsilon, \kappa)}. \quad (138)$$

Warunek CPA w naturalny sposób wymusza relację

$$\tau_{LL'}^{CPA,00}(\epsilon) = x \tau_{LL'}^{A_x,00}(\epsilon) + (1-x) \tau_{LL'}^{B^{1-x},00}(\epsilon) \quad (139)$$

Funkcja Greena CPA przybiera postać

$$\hat{G}^{CPA} = x\hat{G}^A + (1-x)\hat{G}^B \quad (140)$$

gdzie  $\hat{G}^{A,B}$  oznacza funkcję Greena odpowiadającą odpowiednio atomowi A oraz atomowi B.

Zastosowanie przybliżenia CPA wymaga operowania na zespolonym potencjale krystalicznym, gdzie część rzeczywista jest odpowiedzialna za energię elektronu, a część urojona związana jest z szerokością rozmycia pasma energetycznego i czasem życia elektronu o określonej energii. W ramach formalizmu KKR-CPA można wyprowadzić uogólnioną formułę Lloyda[55], która z zupełnej pochodnej funkcji Greena CPA pozwala wyznaczyć spolaryzowane gęstości stanów oraz energie Fermiego  $E_F$  w układach nieuporządkowanych jak i układach uporządkowanych.

## 6.7 Szczegóły obliczeń *ab initio*

Obliczenia struktury elektronowej zostały wykonane za pomocą metody Korringi-Kohna-Rostokera dla układów uporządkowanych oraz w przybliżeniu koherentnego potencjału CPA dla układów z nieporządkiem chemicznym. Zastosowano pakiety numeryczne 'RKKR-SK', 'RCPA-SK' oraz 'KKRaBos', rozwijane przez ostatnie 40 lat w grupie nieżyjącego już prof. Stanisława Kaprzyka z Katedry Fizyki Materii Skondensowanej WFiIS AGH w Krakowie, we współpracy z grupą prof. Aruna Bansila z Northeastern University w Bostonie. Kod źródłowy samouzgodnionej metody KKR-CPA - autorstwa S. Kaprzyka - został zaadaptowany i przetestowany przez autora rozprawy pod kątem obliczeń struktury elektronowej materiałów katodowych do baterii jonowych. Warto podkreślić, że zaimplementowana metoda KKR-CPA jest w pełni analityczna, a spełniony warunek Herglotza dla urojonej części funkcji Greena gwarantuje fizyczną sensowność uzyskanych wartości gęstości stanów, które przy spełnieniu tego kryterium są dodatnie.

Dla układów uporządkowanych, zastosowano podejście z uwzględnieniem pełnej formy potencjału, co pozwoliło m.in. zbadać wpływ ograniczenia potencjału krystalicznego do części zależnej wyłącznie od promienia na końcowe wyniki. W przypadku układów nieuporządkowanych jednocząstkowy potencjał efektywny został przybliżony sferycznym potencjałem *muffin-tin*. Dobór promieni  $R_{MT}$ , został dobrany tak, aby sfery  $MT$  zajmowały możliwie największą objętość w komórce elementarnej (większy współczynnik upakowania generalnie pozytywnie wpływa na wiarygodność wyników, ale też przyspiesza uzyskanie wymaganej zbieżności obliczeń w cyklu samouzgodnionym). Część wymiennie-korelacyjna potencjału krystalicznego została wyznaczona w ramach przybliżenia lokalnej gęstości elektronowej i spinowej (LDA, LSDA) z parametryzacją Perdew-Wanga[81]. Dla układu  $\text{Na}_x(\text{Mn-Mg})\text{O}_2$  przy konstrukcji potencjału krystalicznego skorzystano z przybliżenia LSDA+U, z uwagi na konieczność uwzględnienia silnych korelacji elektronowych na orbitalach d-Co, co ma wpływ na stan podstawowy układu. Szukane wielkości fizyczne, zależne od orbitalnej liczby kwantowej, zostały rozwinięte względem stanów o symetrii  $l$ , tj. przyjęto  $l_{max} = 2$ . Cykl obliczeń samouzgodnionych został przerywany, żądając uźbieźnienia wartości ładunków atomowych na poziomie  $< 10^{-3}e$  oraz energii potencjalnej na poziomie  $< 1$  meV. Gęstość stanów elektronowych DOS została wyznaczona dla 800 punktów energii w zakresie od pasma walencyjnego do 1.5 – 2eV powyżej pasma przewodnictwa, wykorzystując metodę tetraedrów do całkowania w przestrzeni odwrotnej  $\mathbf{k}$  w obszarze nieredukowalnej części pierwszej strefy Brillouina. Siatkę punktów w przestrzeni odwrotnej budowano średnio z  $\sim 500$  punktów. Energia Fermiego  $E_F$  została precyzyjnie wyznaczona z uogólnionej formuły Lloyda z dokładnością poniżej 1 meV.

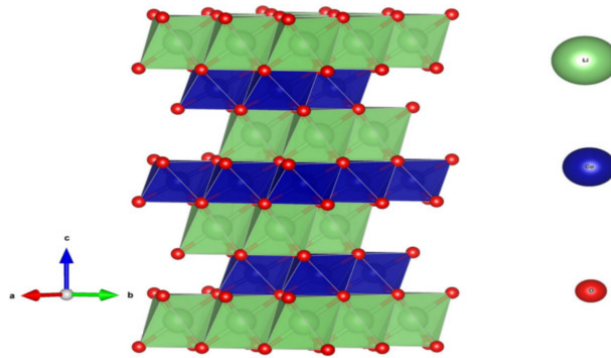
Wpływ procesów interkalacji oraz deinterkalacji na charakter znaku siły termoelektrycznej w wybranych układach został oszacowany poprzez analizę struktury elektronowej KKR-CPA oraz wartości jej pochodnej w okolicach energii Fermiego  $E_F$ , wykorzystując uproszczoną formułę Motta[94]. Poprzez Badanie krzywizny funkcji gęstości stanów pozwalało wnioskować o

wartości dodatniej termosiły, co odpowiada lokalizacji poziomu Fermiego w obszarze opadającego zbocza pasma walencyjnego, podczas gdy ujemna wartość współczynnika Seebecka związana jest z położeniem poziomu Fermiego na rosnącym z energią zboczu DOS pasma przewodnictwa. Podobnie, stwierdzenie czy nośniki prądu elektrycznego w materiale katodowym mają charakter  $p$ -dziurowy czy  $n$ -elektronowy było rozstrzygane na podstawie położenia energii Fermiego  $E_F$  w paśmie przewodnictwa lub walencyjnym, z pominięciem dokładniejszych obliczeń transportu elektronów.

Niewątpliwym novum w obliczeniach gęstości stanów nieuporządkowanych układów zawierających w swej strukturze metale przejściowe, było uwzględnienie możliwości rozszczepienia spinowego stanów elektronowych w przypadku spodziewanych zachowań magnetycznych. Ponadto, stosując metodę KKR-CPA w ramach tak zwanego modelu DLM (ang. *Disordered Local Moments*) [82],[83] możliwe było zbadanie wpływu nieporządku magnetycznego na kształt gęstości stanów elektronowych i związanych z nią wielkości fizycznych (jak np. krzywa rozładowania), co do pewnego stopnia pozwala zasymulować stan paramagnetyczny materiału. Tak uzyskane wyniki porównane z wynikami obliczeń z polaryzacją spinową dla różnych modeli uporządkowania magnetycznego (ferromagnetycznego, ferrimagnetycznego lub antyferromagnetycznego) dają wgląd w ewolucję struktury elektronowej przy zanikaniu uporządkowania magnetycznego (co obserwuje się w realnych układach magnetycznych ze wzrostem temperatury), bazując tylko na obliczeniach stanu podstawowego. Spinowo-spolaryzowane obliczenia KKR-CPA-DLM materiałów katodowych typu Li-ion oraz Na-ion zostały przeprowadzone (wedle najlepszej wiedzy autora) po raz pierwszy i być może znajdą zastosowanie w przyszłym projektowaniu coraz bardziej wydajnych baterii.

## 7 Układy $\text{Li}(\text{NiCoMnOCu})\text{O}_2$

Tlenki warstwowe o strukturze  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  posiadają jedne z najlepszych parametrów elektrochemicznych i transportowych spośród wszystkich komercyjnych materiałów katodowych i obecnie są najczęściej stosowanymi. Swoje rewelacyjne parametry użytkowe zawdzięczają warstwowej strukturze, w której dość swobodnie może zachodzić dwuwymiarowa dyfuzja jonów litu  $\text{Li}^+$  w przestrzeni pomiędzy warstwami jonów metalu przejściowego  $\text{M}^+$ , zajmującego pozycje oktaedryczne w sieci jonów tlenu  $\text{O}^{2-}$  - Rys 15.



Rysunek 15: Struktura krystaliczna tlenku  $\text{LiCoO}_2$ .

Atomy budujące oktaedry  $\text{MO}_6$  są połączone silnymi wiązaniami jonowo-kowalencyjnymi i tworzą stabilną płaszczyznę stanowiącą fundament struktury krystalicznej. Pierwszym tlenkiem ze strukturą warstwową, który został użyty jako materiał katodowy był  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Układ ten krystalizuje się w strukturze romboedrycznej  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , którą można opisać za pomocą grupy przestrzennej  $R\bar{3}m$ .  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cechuje dość duża pojemność teoretyczna  $\sim 280\text{mAhg}^{-1}$ , jednak ze względu na niekorzystny udział elektronów z pasma  $2p$  tlenu w procesie deinterkalacji dla  $x < 0.5$  wartość ta spada o połowę [84]-[86]. Niewątpliwą wadą tego materiału jest dość wysoka cena oraz toksyczność kobaltu. Kolejnym materiałem z tej grupy jest tlenek litowo-niklowy  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , który posiada taką samą strukturę typu  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  o symetrii  $R\bar{3}m$ . W stosunku do swojego poprzednika, ze względu na powszechność występowania niklu,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  cechuje się mniejszym kosztem wytworzenia, dodatkowo odznacza się wyższą odwracalną pojemnością. Układ ten posiada jednak istotne ograniczenia. W stosunku do  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  charakteryzuje się mniejszą stabilnością temperaturową, dodatkowo jony niklu mają tendencję do zajmowania pozycji krystalograficznych jonów litu osłabiając proces dyfuzji zachodzącej w wolnej przestrzeni między warstwami tlenków niklu[87],[88]. Powszechną praktyką poprawiającą właściwości elektrochemiczne układów  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  jest zastosowanie tlenku mieszanego  $\text{Li}_x(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$ . Pomimo tego, że tlenek  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  krystalizuje w strukturze o symetrii jednoskośnej  $C2/m$ , która jest niewielką deformacją struktury  $R\bar{3}m$  lub ortorombowej  $Pm\bar{m}n$ , to już stop  $\text{Li}_x(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$  - w odpowiednim zakresie stężeń - posiada już symetrię romboedryczną  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , korzystną z punktu widzenia kinetyki reakcji. Ponadto, obecność manganu w strukturze znacząco ogranicza proces mieszania jonów  $\text{Li}^+$  oraz  $\text{Ni}^+$  oraz wpływa pozytywnie na stabilność termiczną układu[89],[90].

Głównym tematem tego rozdziału są obliczenia KKR-CPA struktury elektronowej dwóch związków  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ . Układy te odznaczają się bardzo wysokim nieuporządkowaniem chemicznym na wszystkich nierównoważnych pozycjach krystalograficznych. Uwzględnienie defektów punktowych w formie wakansji na pozycji jonu  $\text{Li}^+$  w pewnym przybliżeniu pozwoli przybliżyć zasadnicze zmiany struktury elektronowej w zachodzące w procesie ładowania/rozładowywania baterii. Obliczenia te mają swoje fizyczne

uzasadnienie. Przede wszystkim wyznaczenie parametrów użytkowych baterii, a w szczególności krzywej EMF (ang. *electromotive force*), wymaga dokładnych badań eksperymentalnych w całym zakresie działania baterii. Jest to wykonalne pod warunkiem przerwania w pewnym momencie procesu interkalacji/deinterkalacji, w którym koncentracja litu jest dobrze określona.

Uwzględnienie wakansji na pozycjach atomowych tlenu, jest naturalną konsekwencją pojawiania się tego rodzaju defektów w rzeczywistych tlenkach litowych metali przejściowych.

Wakansja na pozycji litu/tlenu została zasymulowana jako pusta sfera posiadająca taki sam promień  $R_{MT}$  co atom Li/O oraz zerowy ładunek (wirtualny atom o liczbie atomowej  $Z=0$ ).

Aby lepiej zobrazować wpływ domieszkowania na cechy struktury elektronowej układu, zaczniemy od opisanego gęstości stanów elektronowych układu uporządkowanego  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Następnie w miarę zwiększenia nieporządku chemicznego na pozycjach metalu przejściowego, będziemy śledzić zasadnicze zmiany własności elektronowych układu nieuporządkowanego w stosunku do struktury elektronowej układu wyjściowego  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .

## 7.1 Ewolucja struktury elektronowej $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ w procesie deinterkalacji

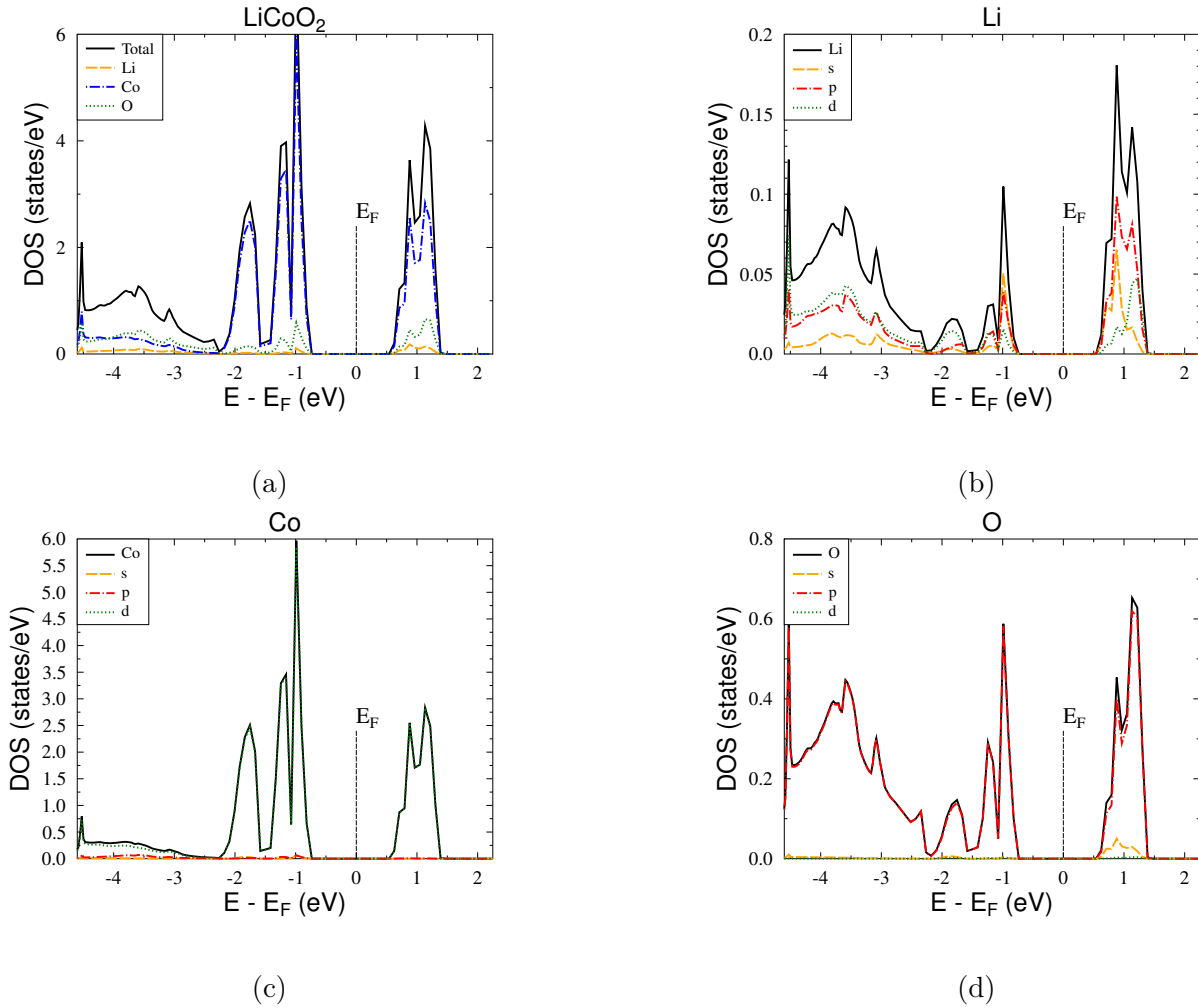
Obliczenia struktury elektronowej dla uporządkowanego układu  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  zostały wykonane dla komórki elementarnej o symetrii romboedrycznej  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . W obliczeniach zastosowano eksperymentalne wartości parametrów sieci - (Tabela 5).

Tabela 5: Stałe sieciowe układu  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Pozycje atomowe poszczególnych atomów: Li(0, 0, 0), Co(0, 0, 0.5), O(0, 0,  $\pm z$ ).

Związek	a=b [Å]	c [Å]	z
$\text{LiCoO}_2$	2.8143	14.058	0.1240

Rys.16 przedstawia funkcję całkowitej gęstości stanów (DOS) wraz z parcjalnymi wkładami pochodzącymi od atomów Li, Co oraz O. Wyraźnie widać, że główny udział w DOS mają orbitale  $d\text{-Co}$ , co jest spodziewane w przypadku metali przejściowych. W parcjalnych gęstościach stanów można zobaczyć mniejszy wkład od stanów  $p\text{-O}$  oraz pomijalnie mały od stanów  $(s, p)\text{Li}$  w obszarze pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Obliczenia KKR wyraźnie wskazują na półprzewodnikowy charakter materiału. Wyrażna separacja stanów walencyjnych i stanów przewodnictwa jest efektem silnej hybrydyzacji orbitali  $p\text{-O}$  oraz  $d\text{-Co}$ . Poziom energii Fermiego  $E_F$  znajduje się w przerwie energetycznej, której wartość została oszacowana na ok.  $E_g = 1.2\text{eV}$ . Należy pamiętać, że w ramach przybliżenia lokalnej gęstości obliczenia KKR-LDA będą miały tendencję zaniżania wartości przerwy energetycznych w stosunku do wartości eksperymentalnych. Główne pasma walencyjne zaczynają się dość głęboko, około 7 eV poniżej energii Fermiego. Przerwa energetyczna zaczyna się powyżej 9-tego pasma walencyjnego. Gęstość stanów elektronowych w okolicach dna pasma przewodzenia oraz szczytu pasma walencyjnego jest zdominowana przez silne piki pochodzące od stanów  $d\text{-Co}$ . Na Rys.17 porównano strukturę elektronową uporządkowanego układu  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  obliczoną w przybliżeniu nierelatywistycznym oraz semirelatywistycznym z pełną formą potencjału krystalicznego oraz z potencjałem sferycznym *muffin-tin* dla dwóch różnych potencjałów wymiennie-korelacyjnych. Obliczenia pokazują, że struktura elektronowa nie zmienia się zbyt przy uwzględnieniu efektów relatywistycznych w ramach przybliżeń LDA i GGA. Można zauważyć nieznaczne poszerzenie przerwy energetycznej w przypadku użycia potencjału sferycznego *muffin-tin* w stosunku do pełnego potencjału krystalicznego (FP), jednak zasadnicze cechy struktury elektronowej są zachowane.

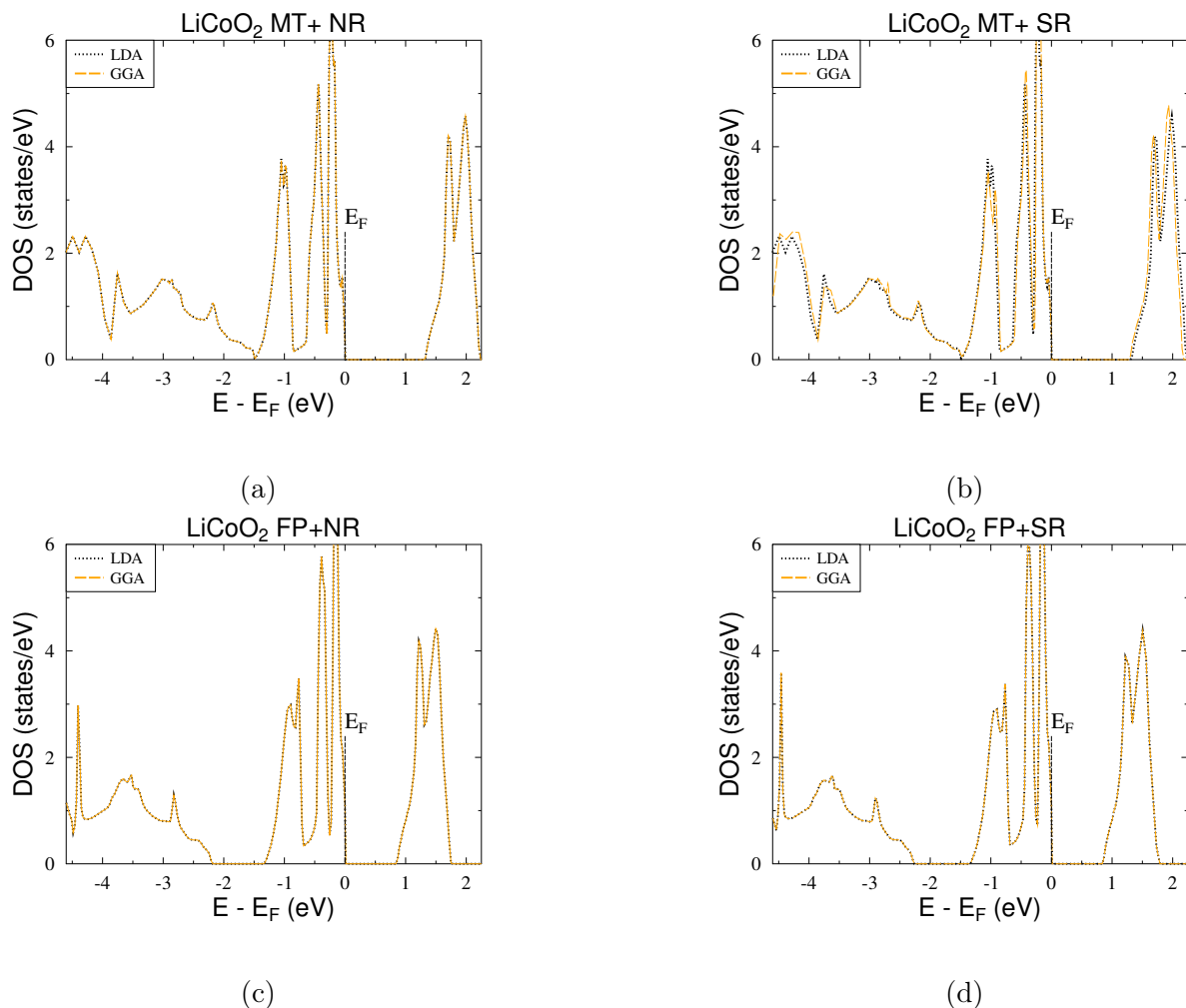
Rys.18 przedstawia gęstości stanów elektronowych  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  dla koncentracji litu wynoszącej odpowiednio  $x = 0.99$ ,  $x = 0.6$ ,  $x = 0.3$  oraz  $x = 0.1$ . Jak widać zmniejszenie koncentracji



Rysunek 16: Struktura elektronowa układu  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  wraz z wkładami parcjalnymi pochodzącymi od atomów Li, Co oraz O.

litu nie powoduje znaczącej modyfikacji struktury elektronowej. Dalej obserwowana jest wyraźna przerwa energetyczna o wartości ok.  $E_g = 1.2\text{eV}$  oraz silne piki stanów  $d\text{-Co}$  powyżej i poniżej tej przerwy. Wyraźną różnicę widać w położeniu poziomu Fermiego, który wraz ze spadkiem koncentracji litu przesuwa się coraz bardziej w głąb pasma walencyjnego, wskazując na metaliczny charakter układu, co znalazło potwierdzenie w badaniach eksperymentalnych przewodności elektrycznej (przejście metal-półprzewodnik)[92]. Oznacza to, że o strukturze elektronowej  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  decydują głównie wiązania atomowe pomiędzy atomami tlenu i kobaltu, będące wynikiem symetrii struktury krystalicznej. Zmiana konfiguracji elektronów litu gra tutaj drugorzędną rolę.

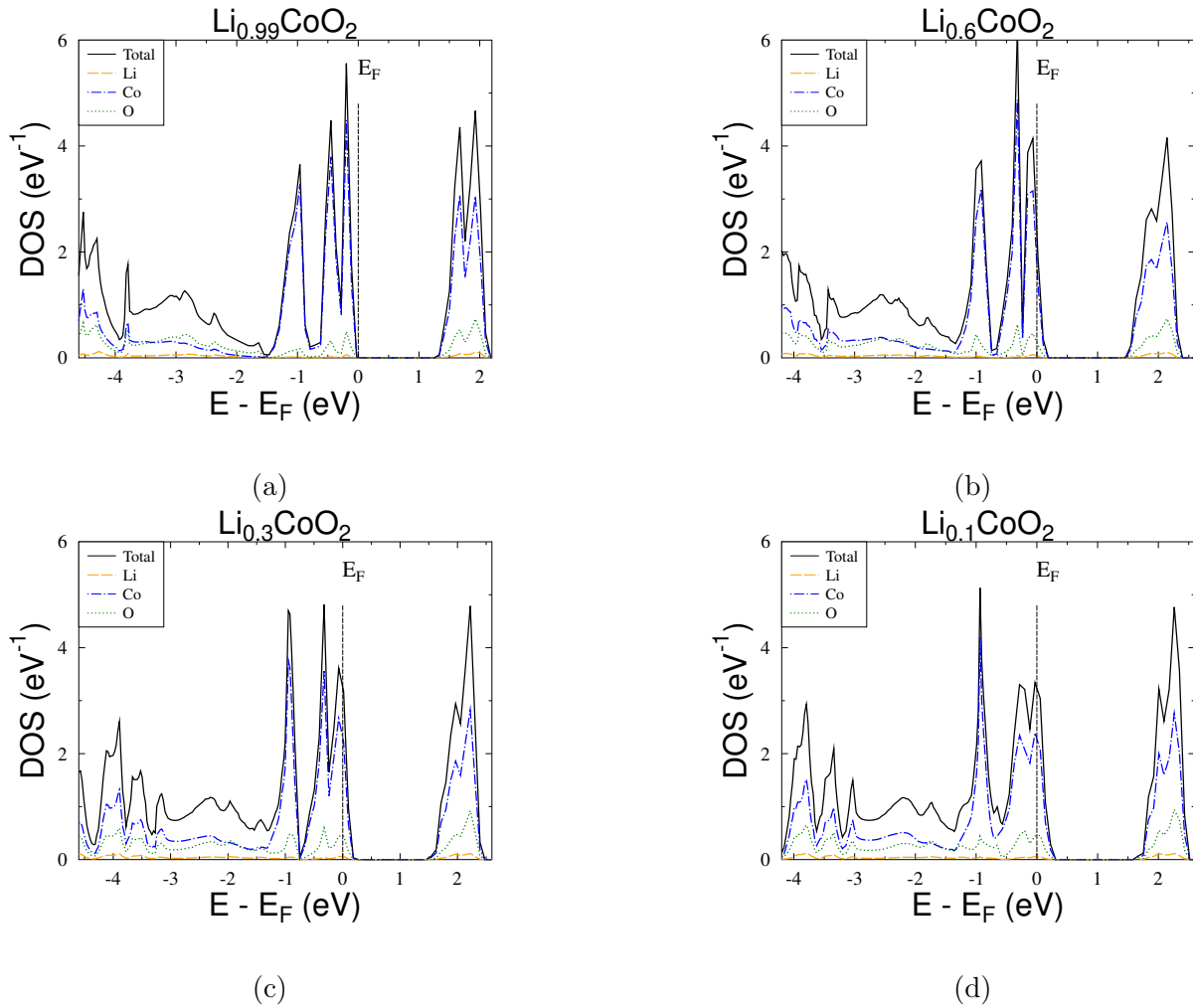
Wpływ wakansji tlenowych na charakter funkcji gęstości stanów elektronowych zbadano poprzez analizę struktury elektronowej niestechiometrycznego związku  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ . Wyniki obliczeń DOS układów  $\text{LiCoO}_{1.98}$  oraz  $\text{LiCoO}_{1.96}$  przedstawia Rys.19a oraz Rys.19b. Zasadniczą różnicą w porównaniu do poprzednich defektów (wakansje litowe) jest fakt, że wakansje tlenowe, zmniejszające faktyczną liczbę elektronów walencyjnych, ku zaskoczeniu nie zmieniają położenia poziomu Fermiego  $E_F$ , który pozostaje w przerwie energetycznej. Dla przypadku  $\delta = 0.02$  oraz  $\delta = 0.04$ , co odpowiada koncentracji wakansji tlenowych równych odpowiednio 1% i 2%, energia Fermiego znajduje się w przerwie energetycznej, więc układ powinien wykazywać własności półprzewodnikowe podobnie jak w układzie bez wakansji. Ma to związek z pojawianiem się dodatkowych stanów elektronowych w postaci małych pików umiejscowionych w przerwie



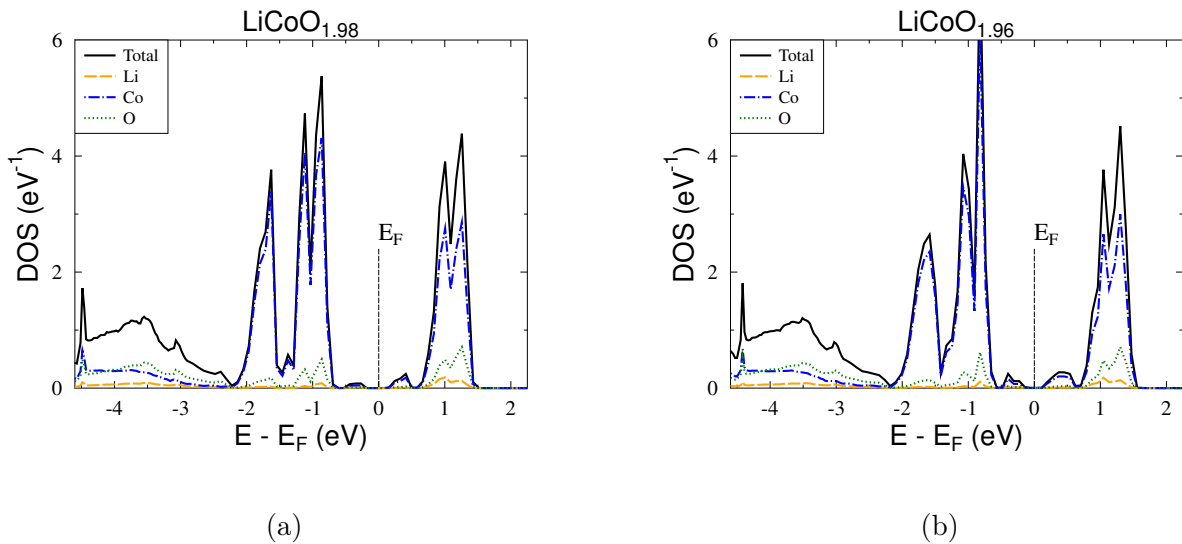
Rysunek 17: Porównanie całkowitej gęstości stanów (DOS) w układzie uporządkowanym  $\text{LiCoO}_2$  obliczonej w ramach różnych przybliżeń (NR i SR oznaczają odpowiednio przybliżenie nierelatywistyczne oraz semirelatywistyczne, LDA i GGA rodzaje przybliżeń potencjału wymiennie-korelacyjnego, FP i MT oznaczają wyniki uzyskane z pełną formą potencjału krystalicznego lub z potencjałem sferycznym *muffin-tin*).

energetycznej. Piki te zwiększają swoją wysokość oraz szerokość w miarę zwiększania się defektu, co przy większych stężeniach powinno prowadzić do zamykania się przerwy energetycznej. Dodatkowe gęstości elektronowe w przerwie energetycznej składają się głównie ze stanów  $d$ -Co, które powstają w wyniku modyfikacji geometrii oktaedru  $\text{CoO}_6$ , co w konsekwencji prowadzi do silnej modyfikacji rozkładu przestrzennego ładunku w strukturze krystalicznej.

Zaburzenia te, związane ze zmianą odległości pomiędzy atomami tlenu i kobaltu O-Co, skłoniły do przeprowadzenia obliczeń struktury elektronicznej dla różnych wartości parametru  $z$ , odpowiedzialnego za pozycję atomu tlenu w komórce elementarnej O  $-(0, 0, \pm z)$ . Przedstawione wyniki w postaci funkcji gęstości stanów (całkowitych oraz atomowych) układu  $\text{LiCoO}_2$  dla parametru  $z = 0.245$  oraz  $z = 0.255$  przedstawiają odpowiednio Rys.20a oraz 20b. W obu przypadkach układ dalej wykazuje własności półprzewodnikowe. Można jednak zauważyć, że parametr  $z$  wpływa znacząco na kształt stanów walencyjnych układu  $\text{LiCoO}_2$ . Zwiększenie wartości parametru  $z$  ma również konsekwencje w postaci zmniejszenia wartości przerwy energetycznej  $E_g$ .



Rysunek 18: Struktura elektronowa układu  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  dla koncentracji litu  $x = 0.99, 0.6, 0.3, 0.1$ .

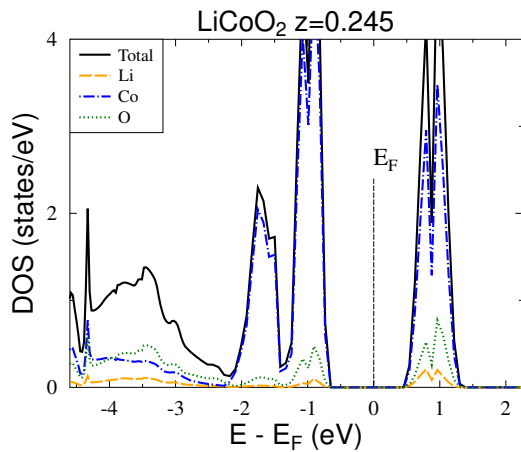


Rysunek 19: Struktura elektronowa  $\text{LiCoO}_{1.98}$  oraz układu  $\text{LiCoO}_{1.96}$ .

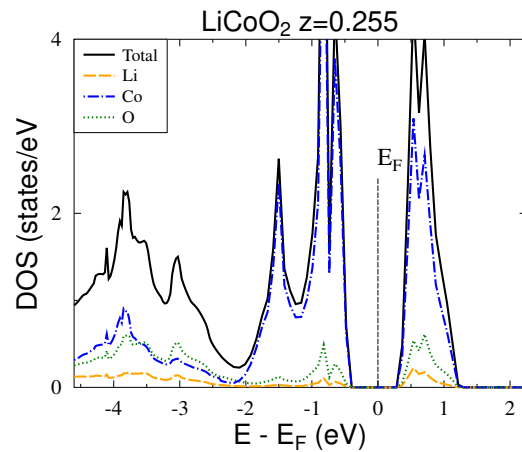
## 7.2 Wpływ domieszki Ni oraz Mn na strukturę elektronową $\text{LiCoO}_2$

W celu uchwycenia wpływu domieszkowania kobaltu atomami manganu oraz niklu w pierwszej kolejności przeprowadzono obliczenia struktury elektronowej układów uporządkowanych



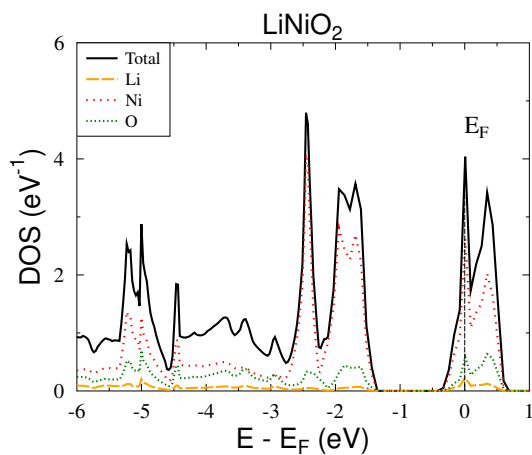


(a)

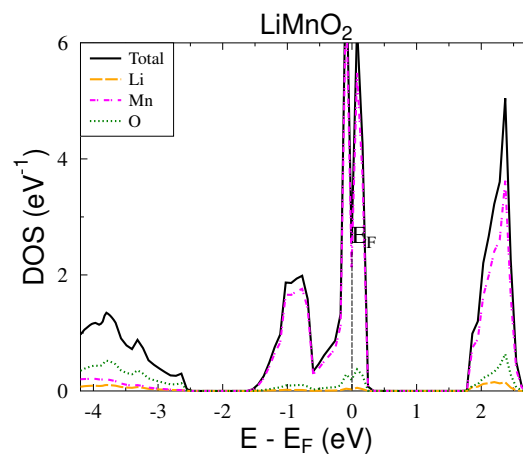


(b)

Rysunek 20: Struktura elektronowa  $\text{LiCoO}_2$  dla różnych wartości parametru  $z$  pozycjonującego atomy tlenu w komórce.



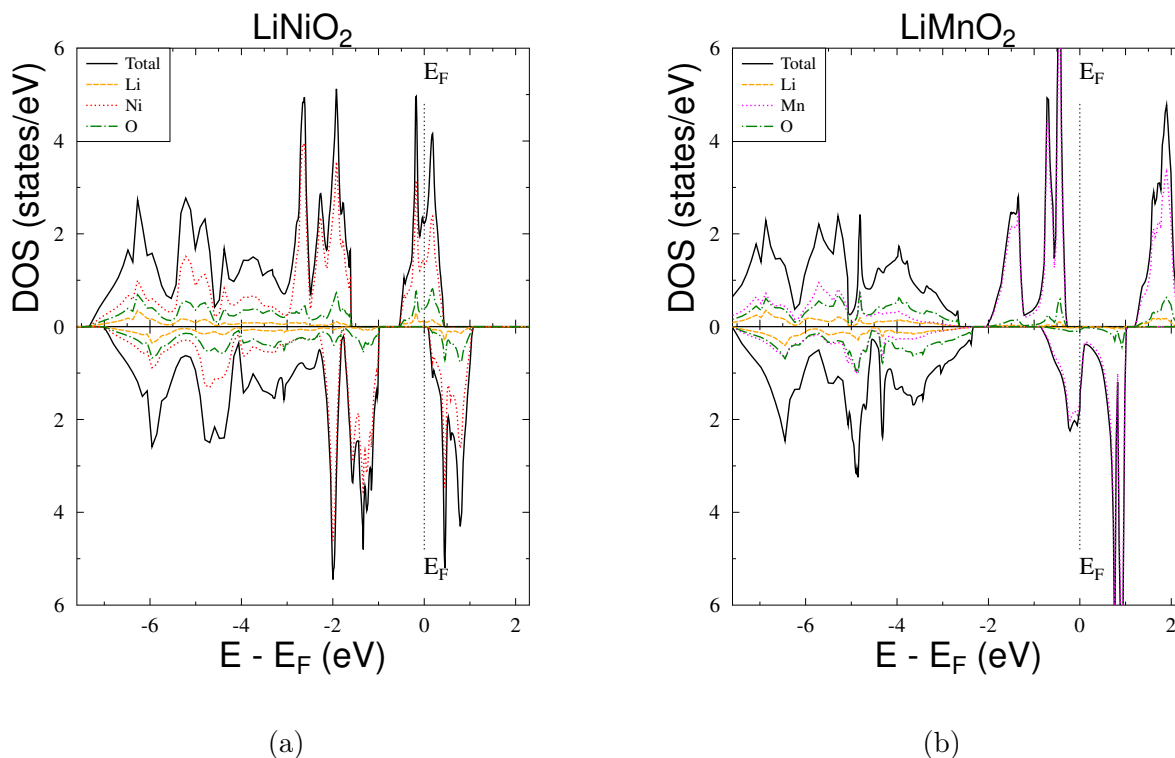
(a)



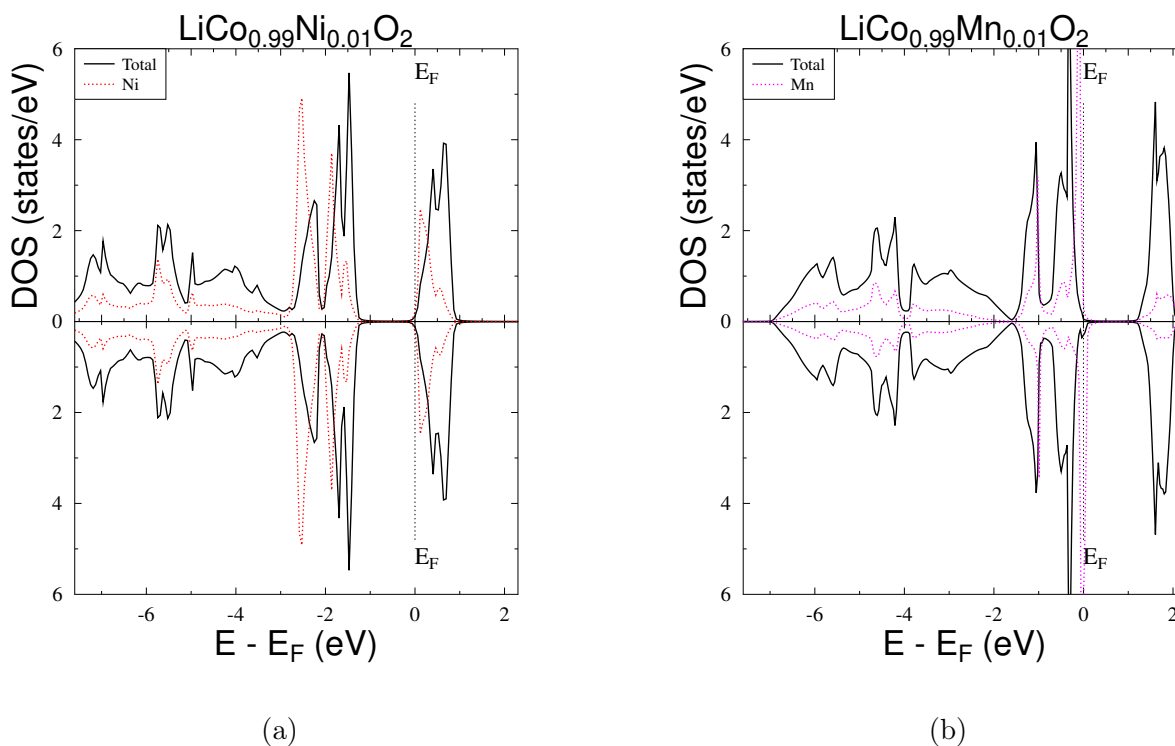
(b)

Rysunek 21: Struktura elektronowa  $\text{LiNiO}_2$  oraz układu  $\text{LiMnO}_2$  bez uwzględnienia polaryzacji spinowej dla hipotetycznej struktury krystalicznej typu  $\text{LiCoO}_2$ .

$\text{LiNiO}_2$  oraz  $\text{LiMnO}_2$ . Wstępne testy wykonano dla geometrii komórki elementarnej układu  $\text{LiCoO}_2$ . Należy jednak zaznaczyć, że  $\text{LiNiO}_2$  krystalizuje się w tej samej strukturze co  $\text{LiCoO}_2$ , (typ  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $R\bar{3}m$ ) ale z innymi parametrami stałych sieciowych, zaś  $\text{LiMnO}_2$  tworzy zupełnie inne struktury ( $C2/m$  oraz  $Pm\bar{m}n$ ), stąd uzyskane wyniki należy traktować jak dla faz hipotetycznych. Przeprowadzone obliczenia powyższych układów posłużyły jednak do przygotowania potencjałów krystalicznych odpowiednich domieszek Ni i Mn w układzie  $\text{LiCoO}_2$  pod kątem badań teoretycznych ich wpływu na strukturę elektronową układu wyjściowego. Rys.21a oraz 21b przedstawiają strukturę elektronową odpowiednio  $\text{LiNiO}_2$  oraz  $\text{LiMnO}_2$  obliczoną w konfiguracji romboedrycznej komórki elementarnej o symetrii  $R\bar{3}m$  i parametrach strukturalnych przedstawionych w Tabeli 5. Porównując uzyskane gęstości stanów (DOS) do związku  $\text{LiCoO}_2$ , można stwierdzić, że zasadnicza różnica wynika z położenia poziomu Fermiego względem przerwy energetycznej. Tlenek niklu charakteryzuje się energią Fermiego  $E_F$  znajdującą się w paśmie przewodnictwa, z uwagi na jeden elektron walencyjny więcej Ni w stosunku do Co. Trochę symetryczna sytuacja ma miejsce w związku z manganem, gdzie poziom Fermiego zo-



Rysunek 22: Struktura elektronowa  $\text{LiNiO}_2$  oraz  $\text{LiMnO}_2$  z uwzględnieniem polaryzacji spinowej.



Rysunek 23: Struktura elektronowa KKR-CPA  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$  oraz  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$  z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Wykres pochodzi z pracy [101].

staje przesunięty do stanów walencyjnych z uwagi na mniejszą liczbę elektronów Mn wobec Co. W obydwu przypadkach widać wyraźne odseparowanie pasma przewodnictwa od pasma walencyjnego, co jak już wspomnieliśmy wynika silnej hybrydyzacji stanów  $d$  metalu przejściowego i

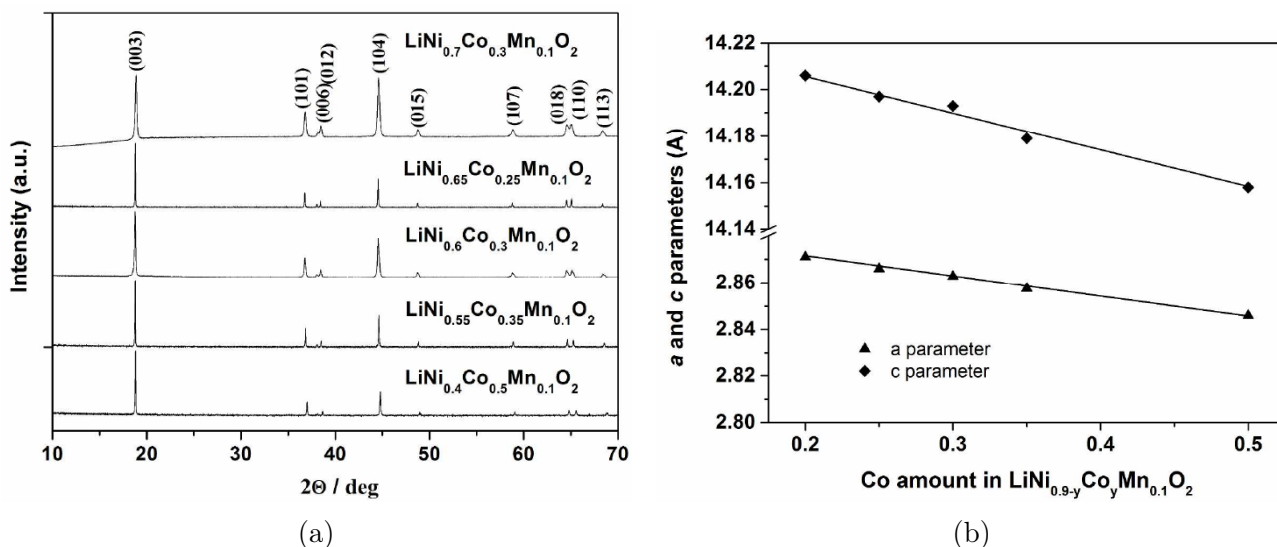
stanów  $p$  tleny. Szerokość przerwy energetycznej  $E_g$  dla  $\text{LiNiO}_2$  jest porównywalna z szerokością dla  $\text{LiCoO}_2$  i wynosi około 1.2eV. W przypadku  $\text{LiMnO}_2$  wartość ta jest większa, w przybliżeniu 1.9eV. Podobnie jak w przypadku układu referencyjnego  $\text{LiCoO}_2$  dno pasma przewodzenia oraz szczyt pasma walencyjnego tworzą ostre piki stanów  $d$  metalu przejściowego będące efektem przekrywania się orbitali  $d$  oraz  $p$ -O. Umieszczenie energii Fermiego w stosunku do przerwy energetycznej jest spodziewane, patrząc na efektywną ilość elektronów walencyjnych VEC (ang. *valence electron concentration*) dla układów  $\text{LiCoO}_2$  -  $\text{VEC}_{\text{LiCoO}_2}=18$ ,  $\text{LiNiO}_2$  -  $\text{VEC}_{\text{LiNiO}_2}=19$  oraz  $\text{LiMnO}_2$  -  $\text{VEC}_{\text{LiMnO}_2}=15$ . Większa wartość VEC powoduje przesunięcie energii Fermiego  $E_F$  w stronę pasma przewodnictwa, zmniejszanie VEC przesuwa poziom Fermiego w głąb pasma walencyjnego, co wskazuje na pewną zgodność uzyskanych wyników z modelem tzw. sztywnego pasma (ang. *rigid band*).

Warto zwrócić uwagę, że odpowiednio duża gęstość stanów w pobliżu poziomu Fermiego, może wpłynąć na tendencję elektronów do polaryzacji spinowej elektronów, co wiąże się z powstaniem lokalnego momentu atomowego i w konsekwencji zorientowanej magnetycznie struktury. W modelu pasmowym zakładamy, że jeśli gęstość stanów spełnia tak zwane kryterium Stonera, tj.  $I_d n_d(E_F) > 1$  (gdzie  $I_d$  jest parametrem Stonera, a  $n_d(E_F)$  gęstością stanów na jeden spin dla elektronów o energii Fermiego)[93], to korzystniejsze energetycznie jest pojawienie się lokalnego momentu magnetycznego. Analiza struktury elektronowej (bez polaryzacji spinowej)  $\text{LiNiO}_2$  oraz  $\text{LiMnO}_2$  skłoniła do przeprowadzenia obliczeń z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Rys. 22a oraz 22b przedstawiają strukturę elektronową układów  $\text{LiNiO}_2$  oraz  $\text{LiMnO}_2$  dla spinów zorientowanych w górę  $|\uparrow\rangle$  oraz w dół  $|\downarrow\rangle$ . Obliczenia KKR wyraźnie wskazują na istnienie stanu ferromagnetycznego w tych układach, który jest konsekwencją silnej polaryzacji spinowej stanów  $d$  metali przejściowych. W obu przypadkach widoczne jest rozsuniecie krzywych gęstości stanów dla dwóch kierunków spinu. Na podstawie analizy gęstości stanów można stwierdzić stan półmetalicznego ferromagnetyzmu w tych związkach. Obliczone całkowite momenty magnetyczne wynoszą  $\mu_{\text{LiNiO}_2} = 1\mu_B$  oraz  $\mu_{\text{LiMnO}_2} = 2\mu_B$  i wynikają z pojawienia się lokalnych momentów magnetycznych odpowiednio na atomach niklu oraz manganu. Mając w pamięci, że domieszkowanie kobaltu atomami niklu i manganu nie modyfikuje zbytnio głównych cech struktury elektronowej, a jedynie zmienia położenie poziomu Fermiego w zależności od VEC, przeprowadzono obliczenia KKR-CPA półprzewodnikowego układu  $\text{LiCoO}_2$  dla niewielkiej koncentracji domieszek Ni i Mn ( $\sim 1\%$ ), celem sprawdzenia czy momenty magnetyczne nadal się utrzymują na domieszkach. Struktura elektronowa układów  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$  oraz  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$  jest pokazana na Rys.23a oraz Rys.23b. Jak można było się spodziewać domieszka Ni przesuwa poziom Fermiego  $E_F$  w pobliże krawędzi pasma przewodnictwa. Gęstość stanów sugeruje jednak charakter półprzewodnikowy typu  $n$ , a atomy Ni nie posiadają momentu magnetycznego. Natomiast domieszka Mn powoduje, że poziom Fermiego przesuwa się w otoczenie silnego piku stanu  $d$ -Co na krawędzi pasma walencyjnego. W rezultacie obliczenia KKR-CPA z polaryzacją spinową wykazały moment magnetyczny domieszki Mn w układzie  $\text{LiCoO}_2$  ok.  $1.5\mu_B$ , co jest porównywalną wartością z momentem obliczonym w hipotetycznym związku  $R\bar{3}m$ - $\text{LiMnO}_2$ . Sugeruje to, że wartość momentu magnetycznego pojawiającego się na atomie Mn powinna zachować stałą wartość, tj.  $\mu_{Mn} = 1.5\mu_B$ , w układzie  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  dla  $0 \leq x \leq 1$ .

### 7.3 Własności strukturalne, transportowe oraz elektrochemiczne dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$

Jak wcześniej wspomniano tlenki litowe metali przejściowych  $\text{Li}_x(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$  należą do najczęściej stosowanych materiałów katodowych w bateriach Li-jonowych. Na podstawie przeglądu literatury oraz danych eksperymentalnych otrzymanych w grupie prof. J. Molendy, do badań

teoretycznych wyselekcjonowano następujące składy:  $\text{LiNi}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  dla  $y = 0.2, 0.25, 0.35, 0.5$ . Rentgenowska analiza strukturalna pokazała, że cała wszystkie te układy krystalizują w strukturze typu  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) - patrz Rys. 24a.



Rysunek 24: (a) Widmo XRD dla rodziny związków  $\text{LiNi}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$   $y = (0.2, 0.25, 0.35, 0.5)$ . (b) Parametry strukturalne  $a$  oraz  $c$  dla  $\text{LiNi}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$   $y = (0.2, 0.25, 0.35, 0.5)$ . Wykresy pochodzą z pracy [95].

Ewolucję parametrów sieciowych  $a$  oraz  $c$  w funkcji koncentracji Co przedstawia Rys. 24b. Można zauważyć, że podstawienie atomów Ni atomami Co prowadzi do zmniejszenia objętości komórki elementarnej, co można wytłumaczyć mniejszą wartością promienia jonowego  $\text{Co}^{3+} = 0.545\text{Å}$  w porównaniu z promieniem  $\text{Ni}^{3+} = 0.56\text{Å}$ . Ponadto można zauważyć, że w ramach tej samej struktury, przy zmianie zawartości kobaltu, zmiany parametrów sieciowych  $a$  oraz  $c$  zachodzą monotonicznie, zgodnie z prawem Vegarda. Układy  $\text{LiNi}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  wykazują podobne własności transportowe oraz elektrochemiczne, jednak dwa szczególne składy  $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$  oraz  $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$  wyróżniają się na tle pozostałych, posiadając najlepsze przewodnictwo elektryczne[95] i dalsza analizę tego układu ograniczymy do tych dwóch przypadków.

W celu określenia, jak się okazuje dość subtelnych, relacji pomiędzy własnościami transportowymi, elektrochemicznymi i termosilą, a strukturą elektronową w  $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$  oraz  $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$ , układy te zbadano eksperymentalnie w trakcie rozładowywania baterii, przy czym zawartość litu, w przerywanym procesie deinterkalacji, każdorazowo była dokładnie określana.

Szczegółowe wartości stałych sieci przy zmianie stężenia Li przedstawia Tabela 6. Wraz ze zmniejszeniem koncentracji litu stała sieci  $a$  zmniejsza swoją wartość na skutek reakcji redokso na Ni oraz Co ( $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+} + 2e^-$ ,  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+} + e^-$ ), zaś parametr  $c$  rośnie, co jest skutkiem zwiększenia oddziaływania kulombowskiego pomiędzy płaszczyznami  $(\text{Ni,Co,Mn})\text{O}_2$  występującymi w warstwowej strukturze tlenków litowych metali przejściowych. Ze względu na monotoniczną zmianę wartości stałych  $a$  oraz  $c$  deinterkalowane związki odzwierciedla zachowanie pierwotnej symetrii ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $R\bar{3}m$ ) w szerokim zakresie stężenia Li. Niemniej, dla zawartości litu  $x_{\text{Li}} < 0.4$  monotoniczność jest zaburzona -(Rys.39a, dokładniejsza analiza na końcu rozdziału), co wiąże się z niestabilnością struktury deinterkalowanych materiałów.

Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej oraz siły termoelektrycznej dla układów  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$  zostały przedstawione odpowiednio na Rys.25a i Rys.26b. Przewodność elektryczna maleje wraz ze spadkiem koncentracji litu w zakresie

Tabela 6: Eksperymentalne parametry sieci krystalicznej układów  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$  w funkcji koncentracji Li.

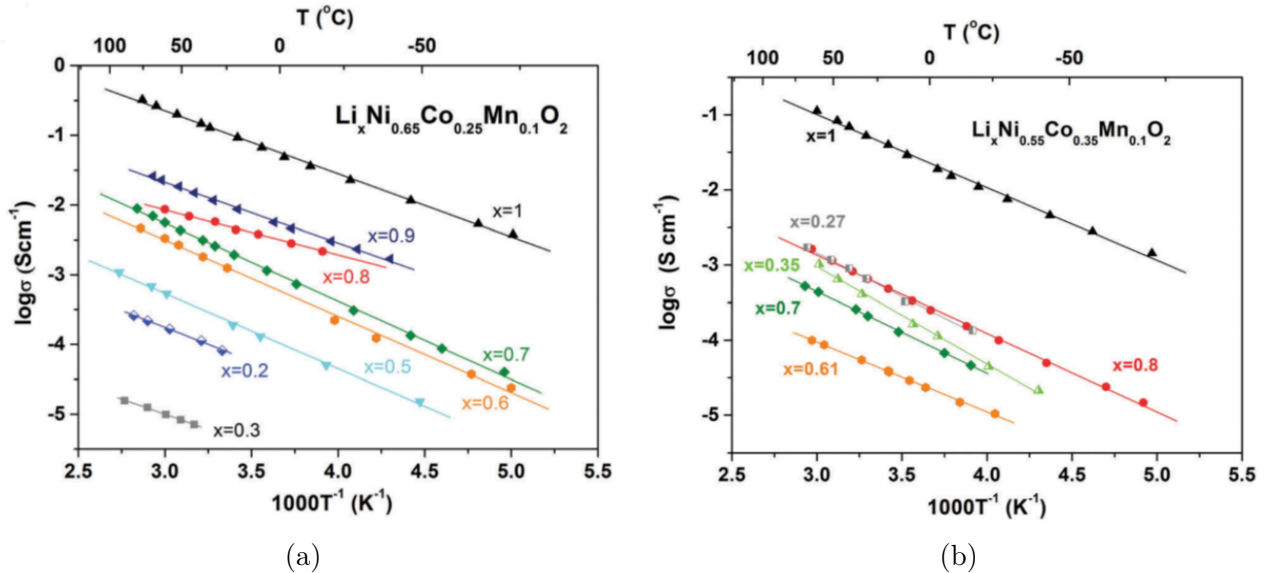
x	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$			$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$		
	a [Å]	c [Å]	z	a [Å]	c [Å]	z
1	2,8663	14,1958	0,2378	2,8663	14,1958	0,2378
0,9	2,8558	14,2254	0,2391	2,8558	14,2254	0,2391
0,8	2,8486	14,2989	0,2343	2,8486	14,2989	0,2343
0,7	2,8435	14,3535	0,2398	2,8435	14,3535	0,2398
0,6	2,8347	14,3873	0,2351	2,8347	14,3873	0,2351
0,5	2,8314	14,4203	0,2418	2,8314	14,4203	0,241
0,335	2,8186	14,4878	0,2329	2,8186	14,4878	0,2329
0,3	2,8225	14,4562	0,2405	2,8225	14,4562	0,2405
0,2	2,8149	14,4769	0,2387	2,8149	14,4769	0,2387

$0.3 \leq x_{Li} < 1.0$ , a później zaczyna rosnąć. W całym zakresie koncentracji litu energia aktywacji zawiera się w zakresie pomiędzy 0.15-0.30eV. W trakcie procesu deinterkalacji wyraźnie widoczna jest zmiana znaku termosily z dodatniej na ujemną dla  $0.6 < x_{Li} < 0.7$ , co sugeruje zmianę typu nośników przewodnictwa elektrycznego.

#### 7.4 Struktura elektronowa $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$

Rys.27 przedstawia całkowite oraz atomowe gęstości stanów DOS dla nieuporządkowanego związku  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$  dla  $x = 0.35, 0.55, 0.8, 1.0$ . Podobnie jak dla układu wyjściowego  $\text{LiCoO}_2$  (Rys.16a) widać wyraźne odseparowanie pasma przewodnictwa od pasma walencyjnego, co sugeruje, że nieporządek chemiczny w postaci domieszek Ni oraz Mn nie zmienia zasadniczych cech struktury elektronowej uporządkowanego związku wyjściowego. Wartość przerwy energetycznej wynosi około  $E_g = 1\text{eV}$  i nie zmienia się podczas procesu deinterkalacji. Położenie poziomu Fermiego związane jest z liczbą elektronów walencyjnych oraz obecnością przerwy energetycznej powyżej 9-tego pasma. Pamiętając, że  $\text{VEC}_{\text{LiCoO}_2} = 1(\text{Li}) + 9(\text{Co}) + 2 \times 4(\text{O}) = 18$  oraz mając na uwadze, że potencjały krystaliczne Ni, Mn oraz Co są do siebie zbliżone (co pokazały obliczenia KKR dla hipotetycznych struktur uporządkowanych  $\text{LiMnO}_2$  i  $\text{LiNiO}_2$ ), można spodziewać się, że poziom Fermiego  $E_F$  w układzie  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$  powinien wpadać w obszar przerwy energetycznej, jeżeli efektywna liczba elektronów walencyjnych  $\text{VEC}_{\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}} \sim 18$ . Istotnie, tę charakterystyczną własność struktury elektronowej znakomicie potwierdzają obliczenia KKR-CPA układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$ , z których wyraźnie wynika, że energia Fermiego  $E_F$  wchodzi w zakres przerwy energetycznej dla koncentracji  $x_{Li} = 0.65$  - Rys.27c.

Rzeczywiście, wynik ten potwierdza zgodność ze stężeniem  $x_{Li}$ , określonym na podstawie prostej reguły VEC: dla tego składu sumaryczna liczba elektronów walencyjnych VEC pochodzących od atomów Ni, Mn, Co oraz O wynosi 17.35 na komórkę elementarną, a brakujące 0.65 elektronu jest właśnie dostarczane przez deinterkalowany atom Li, stąd dla  $x_{Li} = 0.65$  należy spodziewać się "czystego" stanu półprzewodzącego. Dalsze zmniejszanie stężenia Li będzie powodowało przesuwanie poziomu Fermiego w stronę stanów walencyjnych. Można zauważyć, że dla  $x_{Li} = 0.35$  energia Fermiego zaczyna wpadać w okolice krawędzi pasma walencyjnego. Struktura elektronowa układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  wykazuje podobne cechy do tej uzyskanej w  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Zasadniczą różnicę widać w położeniu energii Fermiego względem przerwy energetycznej dla tej samej koncentracji litu, co jest zbieżne z warunkiem, że układ powinien wykazywać własności półprzewodnikowe dla  $x_{Li} = 0.55$ . Rys.28 przedstawia gęstość sta-

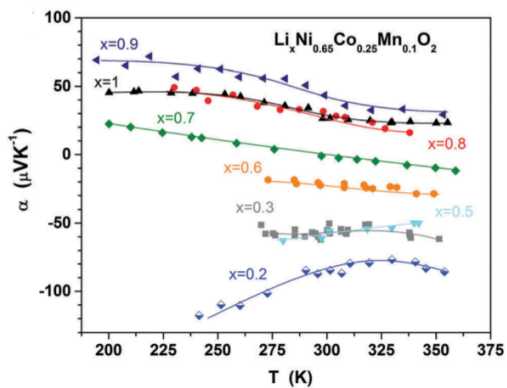


Rysunek 25: Eksperymentalna przewodność elektryczna w funkcji temperatury dla układów częściowo deinterkalowanych o kompozycji (a)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (b)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Wykresy pochodzą z pracy [95].

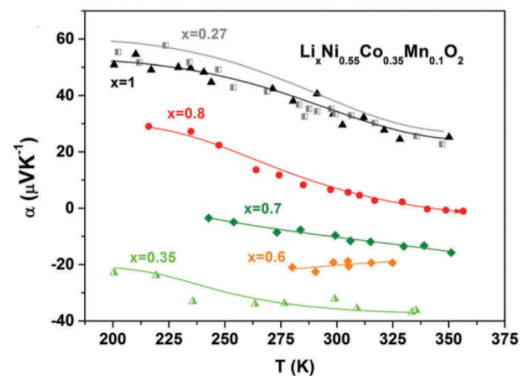
nów elektronowych dla  $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  ( $\text{VEC}=18$ ,  $E_F$  znajduje się wewnątrz przerwy energetycznej) oraz  $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  ( $\text{VEC}>18$ ,  $E_F$  znajduje się w paśmie przewodnictwa). Z analizy DOS widać, że w całym zakresie koncentracji litu, gęstość stanów elektronowych w obszarze przerwy energetycznej jest zdominowana przez stany o symetrii  $d$  pochodzące od atomów metali przejściowych ( $d\text{-Ni}$ ,  $d\text{-Co}$ ,  $d\text{-Mn}$ ) oraz stanów o symetrii  $p$  tlenu ( $p\text{-O}$ ). Tuż poniżej przerwy energetycznej, w pobliżu górnej krawędzi stanów walencyjnych największą intensywnością odznaczają się stany  $d\text{-Mn}$ , a następnie  $d\text{-Co}$  oraz  $d\text{-Ni}$ . Odmienną tendencję można zauważyć w zakresie energii powyżej przerwy, w okolicach dolnej krawędzi pasma przewodnictwa, gdzie wraz ze wzrostem liczby atomowej intensywność stanów  $d$  metali przejściowych zwiększa się. Efektywny wkład stanów  $d\text{-Ni}$ ,  $d\text{-Co}$  oraz  $d\text{-Mn}$  do gęstości stanów walencyjnych jest porównywalny, biorąc pod uwagę koncentracje poszczególnych metali przejściowych, podczas gdy stany przewodnictwa zależą głównie od stanów  $d\text{-Ni}$  - Rys.29.

Obliczona wartość przerwy energetycznej wynosi około  $E_g = 0.8\text{eV}$  i w porównaniu z wyznaczoną eksperymentalnie energią aktywacji ( $\sim 0.2\text{eV}$ ) jest wartością zawyżoną, zwłaszcza jeśli weźmie się pod uwagę tendencję przybliżenia LDA do zaniżania przerwy energetycznej w materiałach półprzewodnikowych. Szereg danych eksperymentalnych wskazuje na obecność wakansji tlenowych w tych układach. Istotnie, obliczenia struktury elektronowej uwzględniające defekty w postaci wakansji na tlenie, istotnie pokazują, że tego typu zaburzenia struktury silnie modyfikują stany elektronowe w pobliżu przerwy energetycznej, co w materiałach tlenkowych  $\text{Li}_x(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$  może prowadzić do jej zamykania. Konieczność uwzględnienia wakansji tlenowych w obliczeniach struktury elektronowej  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$  ma jeszcze jedno bardzo ważne uzasadnienie. Jak już wspomniano, podczas procesu deinterkalacji energia Fermiego wraz z malejącą koncentracją Li systematycznie przesuwa się ze stanów przewodnictwa, poprzez przerwę energetyczną, aż do stanów walencyjnych. Stąd obecność dodatkowych stanów elektronowych pojawiających się w wyniku wakansji tlenowych, ma bezpośredni wpływ nie tylko na kształt DOS-ów, ale też liczbę elektronów w układzie. Przy deinterkalacji zmodyfikowane defektami stany elektronowe skanowane przez przesuwający się poziom Fermiego powinny znaleźć swoje odzwierciedlenie we własnościach transportowych i elektrochemicznych układu. Zmiany struktury elektronowej układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , przy uwzględnieniu wakansji  $\delta = 1\%$ ,



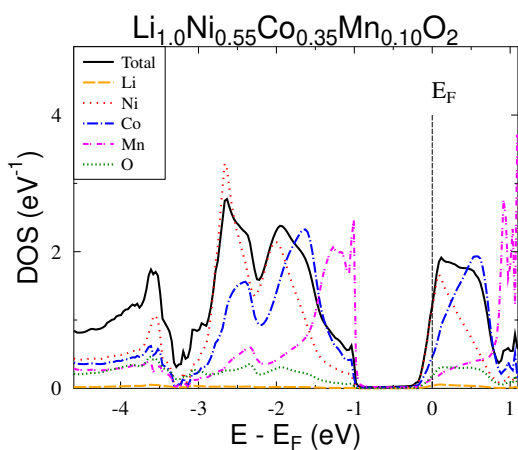


(a)

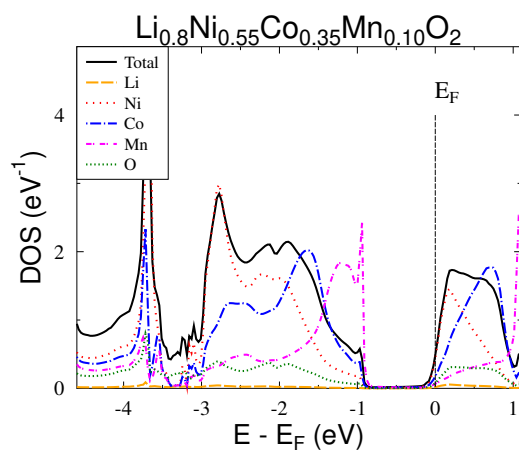


(b)

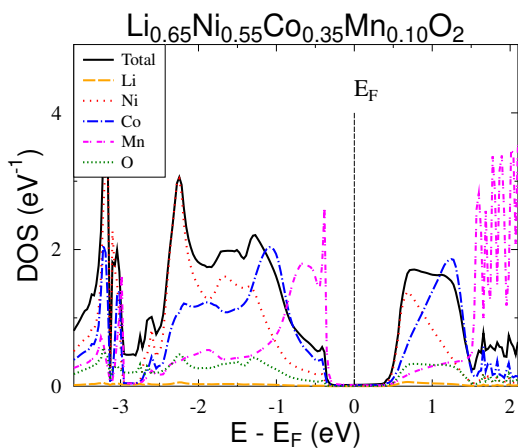
Rysunek 26: Eksperymentalna siła termoelektryczna w funkcji temperatury dla układów częściowo deinterkalowanych o składzie (a)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (b)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Wykresy pochodzą z pracy [95].



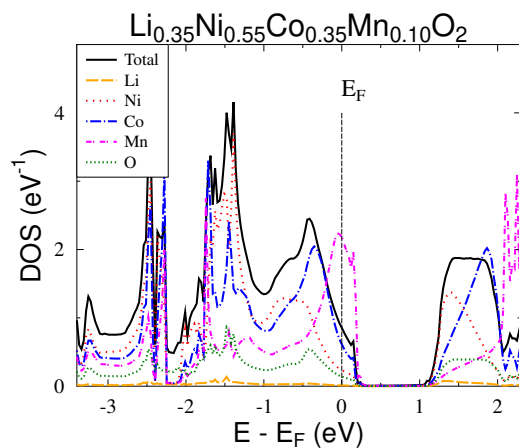
(a)



(b)



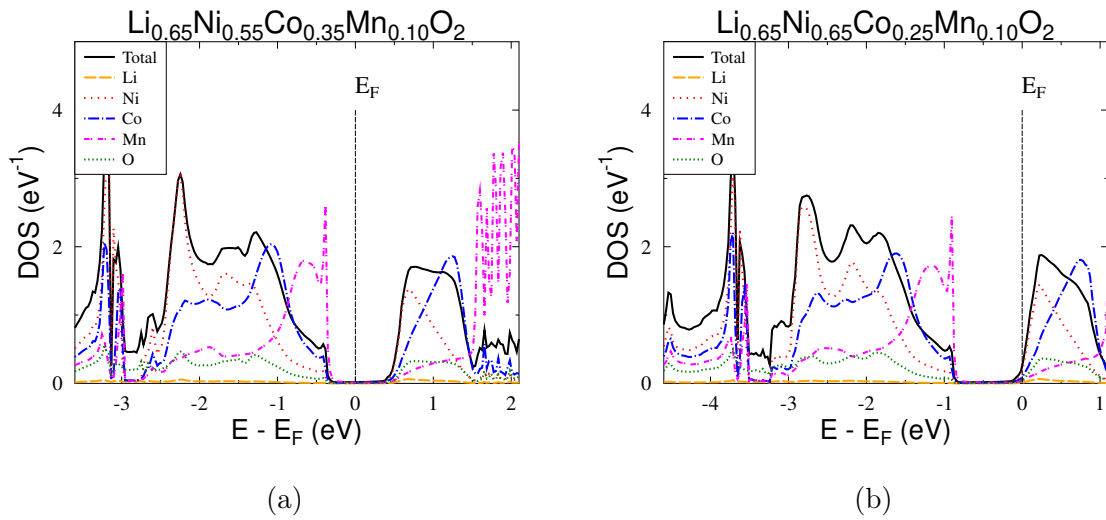
(c)



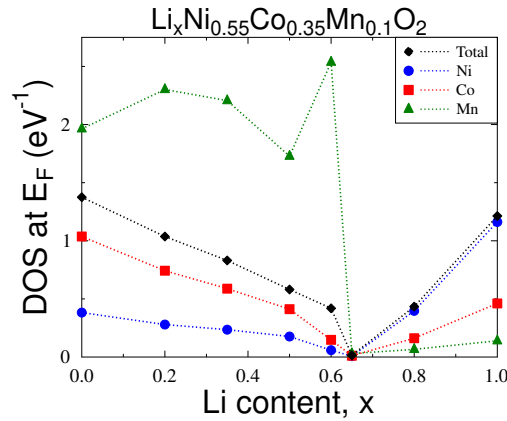
(d)

Rysunek 27: Struktura elektronowa dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  bez uwzględnienia polaryzacji spinowej w funkcji stężenia litu. Wykresy pochodzą z pracy [95].

podczas procesu deinterkalacji przedstawia Rys.30. Wielkość odstępstwa od stechiometrii na pozycji tlenowej została wyznaczona z badań termogravimetrycznych. Wartość  $\delta = 1 - 2\%$  to



Rysunek 28: Porównanie struktury elektronowej  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$  bez uwzględnienia polaryzacji spinowej.

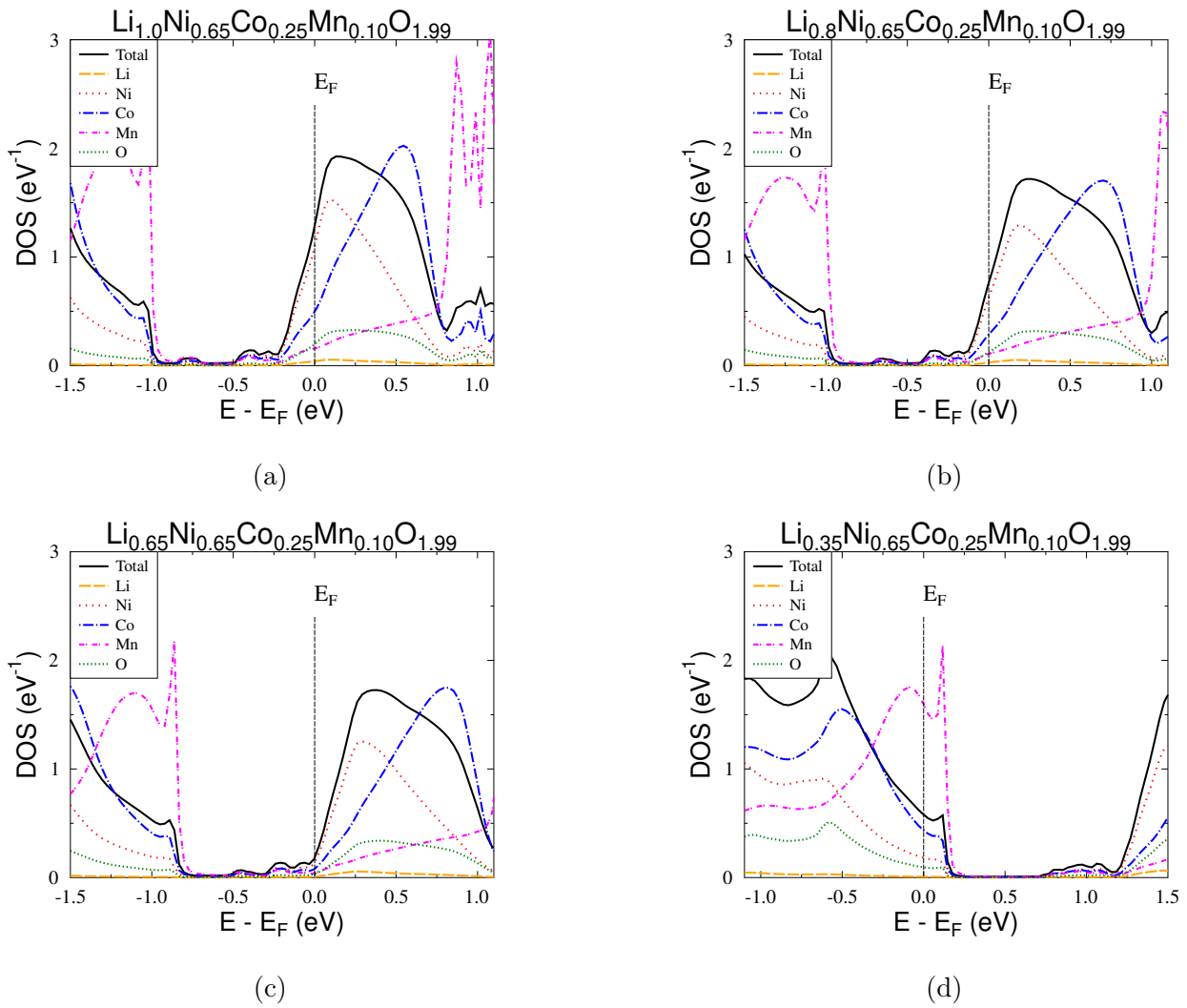


Rysunek 29: Gęstość stanów elektronowych poszczególnych atomów na poziomie Fermiego dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$  w funkcji koncentracji Li. Wykres pochodzi z pracy [101].

typowa wielkość niestechiometrii w tlenkach metali przejściowych, a zakres temperatur kiedy pojawia się niestechiometria znajduje się powyżej tzw. temperatury Tammana (  $1/2 - 2/3$  temperatury topnienia ). Dla większości tlenków są to temperatury powyżej  $600^\circ\text{C}$ , podczas gdy materiały te syntezuje się w temperaturze ok.  $850^\circ\text{C}$  [96].

Obliczenia KKR-CPA wykazały istnienie dodatkowych stanów elektronowych wewnątrz przerwy energetycznej w postaci trzech pików umiejscowionych na lewo od krawędzi pasma przewodzenia. Piki te nie są tak wyraźnie ostre w porównaniu do tych obliczonych w układzie  $\text{LiCoO}_{2-\delta}$  (Rys.19a), a ich rozmyty charakter jest głównie wynikiem nieuporządkowania chemicznego na pozycji metalu przejściowego, gdyż wakansja na pozycji O przede wszystkim powoduje silną perturbację sąsiadujących atomów metali przejściowych zdominowanych przez stany  $d$ . Istotnie, głównym źródłem dodatkowych pików są stany  $d\text{-Co}$ ,  $d\text{-Ni}$  oraz  $d\text{-Mn}$ , natomiast dość nietrywialnym wynikiem wydaje się to, że nie obserwuje się wkładu pochodzącego od stanów  $p\text{-O}$ , co sugeruje "wypychanie" tych stanów z krawędzi pasma przewodnictwa. Rys.31 przedstawia gęstość stanów elektronowych w  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_{2-\delta}$  dla  $x = (0.65, 0.35)$  z uwzględnieniem wakansji tlenowych  $\delta = 1\%$  oraz  $\delta = 2\%$ . Z obliczeń KKR-CPA można wy-

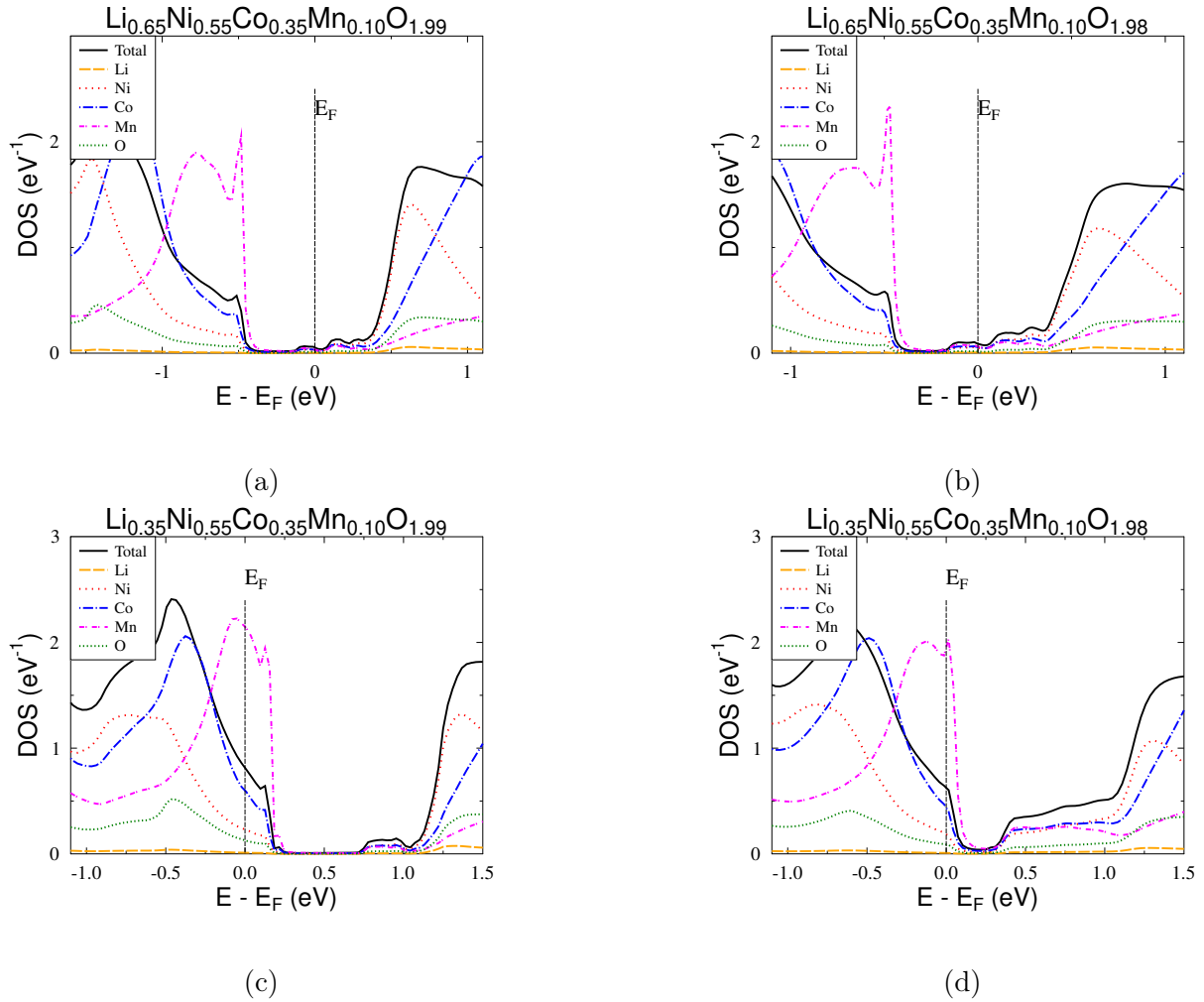




Rysunek 30: Struktura elektronowa  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  dla  $x = 1.0, 0.8, 0.65, 0.35$  z uwzględnieniem wakansji tlenowych  $\delta = 1\%$ . Celem uwypuklenia wpływu wakansji przedstawiono stany w pobliżu energii Fermiego.

wnioskować, że struktura elektronowa jest silniej modyfikowana dla małych koncentracji Li. Złożona odpowiedź układu nieuporządkowanego na obecność wakansji tlenowych powoduje, że trudnym jest oszacowanie wartości przerwy energetycznej dla układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{1.99}$ , można jednak jednoznacznie stwierdzić, że jest ona znacznie mniejsza w porównaniu z przerwą energetyczną wyliczoną dla  $\text{LiCoO}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  ( $\sim 1\text{eV}$ ), co jest bliższe eksperymentalnej wartości uzyskanej na podstawie energii aktywacji ( $\sim 0.2\text{eV}$ ).

Obecność stanów  $d$  metali przejściowych w postaci intensywnych pików w pobliżu krawędzi pasma przewodnictwa oraz pasma walencyjnego, powoduje, że analiza stanów elektronowych jest bardziej złożona, między innymi z tego względu na to, że metale  $3d$  mogą posiadać lokalne momenty magnetyczne. Rys.33 przedstawia ewolucję struktury elektronowej  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$  dla  $x = 0.8, 0.6, 0.335, 0.2$  obliczonej za pomocą metody KKR-CPA z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Dodanie kolejnego stopnia swobody w postaci porządku magnetycznego znacząco zmodyfikowało cechy struktury elektronowej. Przerwa energetyczna jest obecna w gęstości stanów tylko dla elektronów  $|\uparrow\rangle$  (charakter półprzewodnikowy), podczas gdy dla elektronów  $|\downarrow\rangle$  w okolicy energii Fermiego istnieje ciągły rozkład gęstości stanów (charakter metaliczny), co czyni nasz związek półmetalicznym ferromagnetykiem. Dla elektronów  $|\uparrow\rangle$  poziom Fermiego pozostaje w pobliżu przerwy energetycznej dla wszystkich wartości

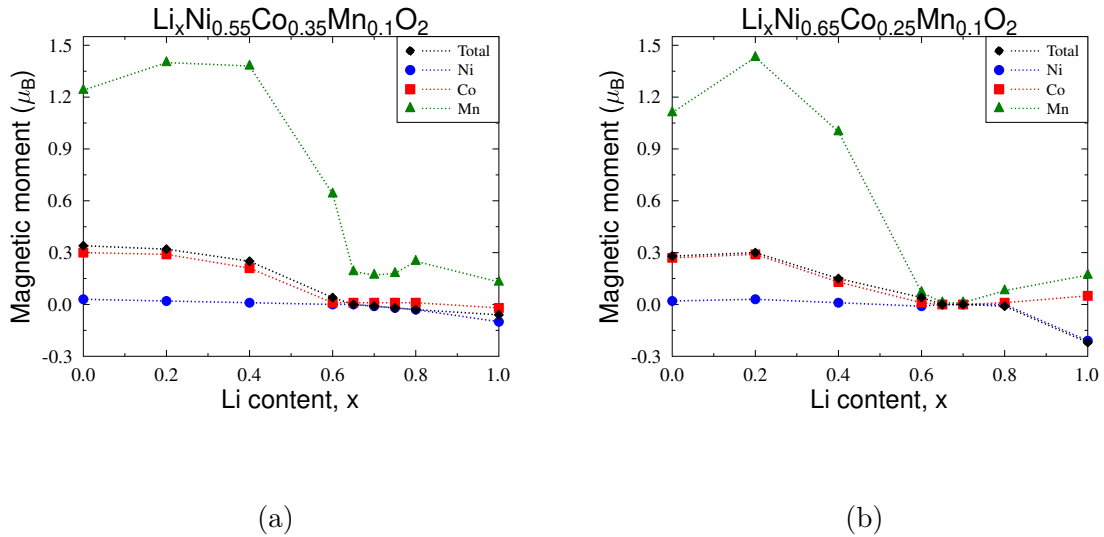


Rysunek 31: Struktura elektronowa  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  dla  $x = 0.65, 0.35$  z uwzględnieniem wakansji tlenowych  $\delta = 1\%$  oraz  $\delta = 2\%$ . Celem uwypuklenia wpływu wakansji przedstawiono stany w pobliżu energii Fermiego.

koncentracji litu, tylko nieznacznie przesuwając się od górnej krawędzi pasma walencyjnego do dolnej krawędzi pasma przewodnictwa w miarę wzrostu zawartości litu. Dla elektronów  $|\downarrow\rangle$  zależność struktury elektronowej od stężenia litu jest znacznie silniejsza, ponieważ energia Fermiego  $E_F$  przesuwa się z obszaru o gwałtownie malejącej wartości gęstości elektronowej ( $x_{\text{Li}} = 0.2$ ), poprzez pseudo-przerwę ( $x = 0.335, 0.6$ ), aż do osiągnięcia maksymalnej wartości gęstości elektronowej ( $x = 0.8$ ).

Rys.32 przedstawia zmiany całkowitego oraz atomowych momentów magnetycznych w  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  wraz ze zmianą stężenia litu (proces (de)interkalacji). W obu przypadkach obliczenia pokazały, że największy moment magnetyczny pojawia się na atomach Mn i wynosi około  $\mu_{\text{Mn}} \sim 1.5\mu_B$ , co jest uzasadnione ze względu na występowanie ostrych pików stanów  $d$ -Mn w strukturze elektronowej w okolicach krawędzi pasma walencyjnego. Wartość ta jednak zmienia się w zależności od stężenia litu, a charakter tej zmiany częściowo odzwierciedla gęstość stanów elektronowych Mn w okolicach energii Fermiego  $E_F$ , wyznaczonych w funkcji koncentracji  $x$  (Rys.29). Na podstawie obliczeń KKR-CPA wykazano istnienie małego momentu magnetycznego na atomach Co dla  $x_{\text{Li}} < 0.6$ , podczas gdy dla Ni obliczona wartość momentu magnetycznego oscyluje w granicach zera w całym zakresie rozważanych koncentracji Li i ma charakter raczej momentu indukowanego.

Analiza DOS dla  $\text{LiCoO}_2$  (Rys.19) wykazała, że stany elektronowe w pobliżu przerwy ener-

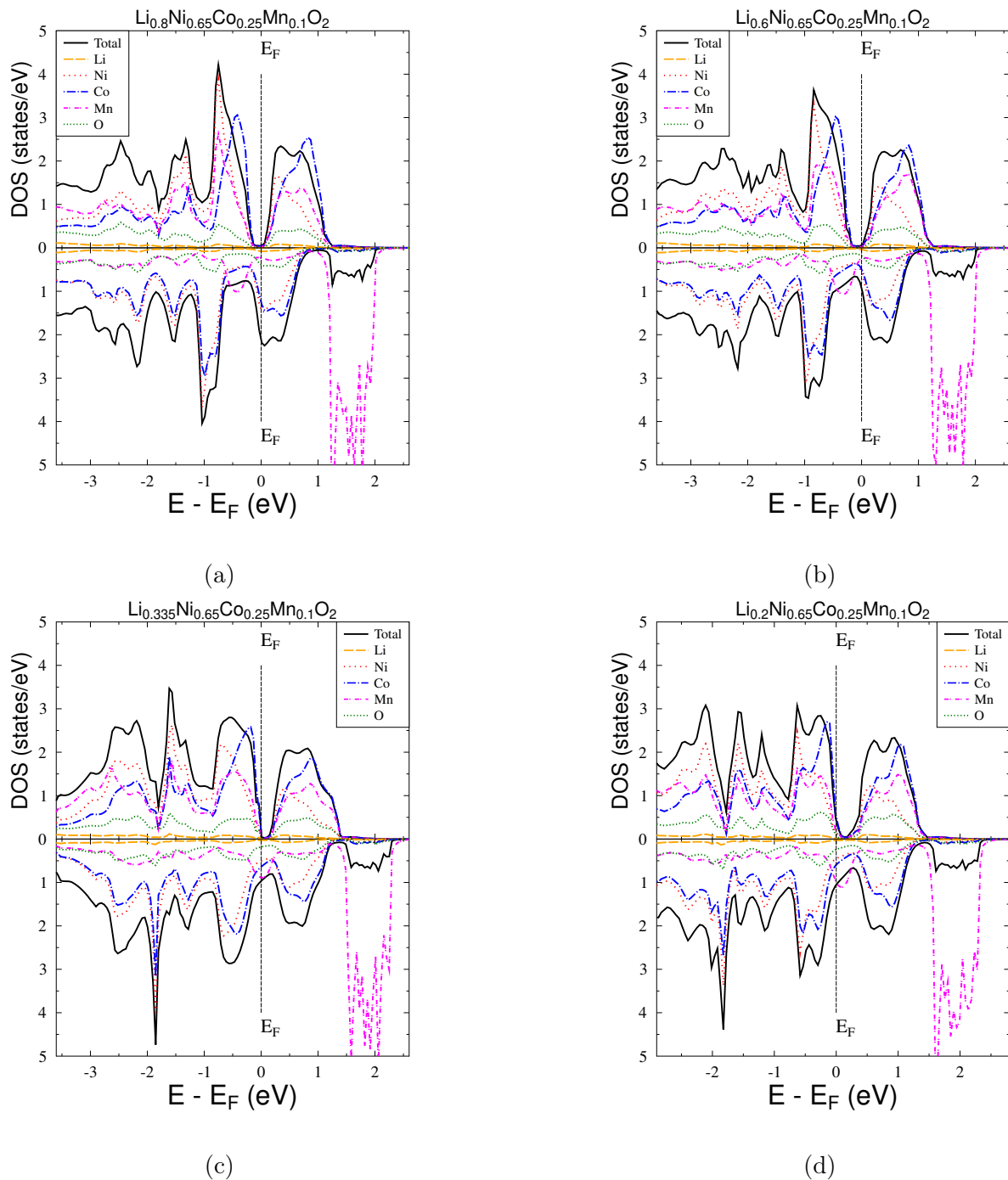


Rysunek 32: Wartość całkowitego oraz atomowego momentu magnetycznego w funkcji koncentracji litu dla (a)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz (b)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Wykres pochodzi z pracy [101].

getycznej podlegają silnej modyfikacji, jeżeli uwzględnić w obliczeniach deformację oktaedrów tlenowych  $\text{CoO}_6$  poprzez zmianę parametru  $z$ , odpowiedzialnego za położenie O w komórce elementarnej. Celem zbadania tego efektu w tak silnie nieuporządkowanym układzie jakim jest  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ , przeprowadzono obliczenia struktury elektronowej dla dwóch stężeń litu ( $x_{\text{Li}} = 0.335$  i  $x_{\text{Li}} = 0.80$ ) oraz trzech wartości parametru  $z$  (0.230, 0.235, 0.240). Wyniki obliczeń KKR-CPA przedstawia Rys.34. Można wyraźnie zauważyć, że zmiana parametru  $z$  (w zakresie wartości obserwowanych eksperymentalnie) prowadzi również do znacznych modyfikacji gęstości stanów w okolicach energii Fermiego  $E_F$ . Dla niskich koncentracji Li ( $x_{\text{Li}} = 0.335$ ), wzrost wartości  $z$  (wydłużenie oktaedrów tlenowych  $\text{MO}_6$ ) systematycznie poszerza przerwę energetyczną  $E_g$  dla elektronów  $|\uparrow\rangle$ , zaś dla elektronów  $|\downarrow\rangle$  gęstość stanów elektronowych tworzy szeroką dolinę w pobliżu  $E_F$ . Dla układu z wysoką zawartością Li ( $x_{\text{Li}} = 0.8$ ) przerwa energetyczna dla elektronów  $|\uparrow\rangle$  nie jest widoczna w DOS-ie dla  $z = 0.230$  i otwiera się dla wyższych wartości  $z$ . Dla elektronów  $|\downarrow\rangle$  poziom Fermiego  $E_F$  znajduje się w obszarze rosnącego zbocza gęstości stanów elektronowych. Porównanie dwóch przypadków skłania do wniosku, że zmiana parametru  $z$  (pozycja O w komórce elementarnej, a co za tym idzie odległość pomiędzy tlenem a atomami metali przejściowych) silniej wpływa na strukturę elektronową niż zmiana parametrów sieciowych  $a$  i  $c$  występująca podczas procesu deinterkalacji. Wzrost wartości parametru  $z$  ogranicza efekt polaryzacji gęstości stanów i prowadzi do zmniejszenia oddziaływań magnetycznych między atomami metali przejściowych. W konsekwencji uzyskuje się mniejszy moment magnetyczny na Ni. Moment magnetyczny na Mn jest zdecydowanie bardziej odporny na deformację oktaedrów  $\text{MO}_6$ .

Silna relacja pomiędzy uzyskiwanymi teoretycznie kształtem struktury elektronowej z jednej strony a własnościami magnetycznymi z drugiej, powinna być związana z całkowitą energią rozważanych modyfikacji badanych układów. Hipotezę tę potwierdzają obliczenia KKR-CPA układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ , w ramach których uzyskano minimum energii całkowitej w  $z \sim 0.231$  i  $z \sim 0.237$  odpowiednio przy koncentracjach  $x_{\text{Li}} = 0.335$  oraz  $x_{\text{Li}} = 0.80$ .

Podobną analizę energetyczną można przeprowadzić dla defektów punktowych w postaci nieporządku chemicznego na pozycji atomu metalu przejściowego w układzie  $\text{LiNi}_{0.9(1-y)}\text{Co}_{0.9y}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Szacowanie względnej stabilności krystalicznej struktury uzyskuje się w oparciu o porównanie

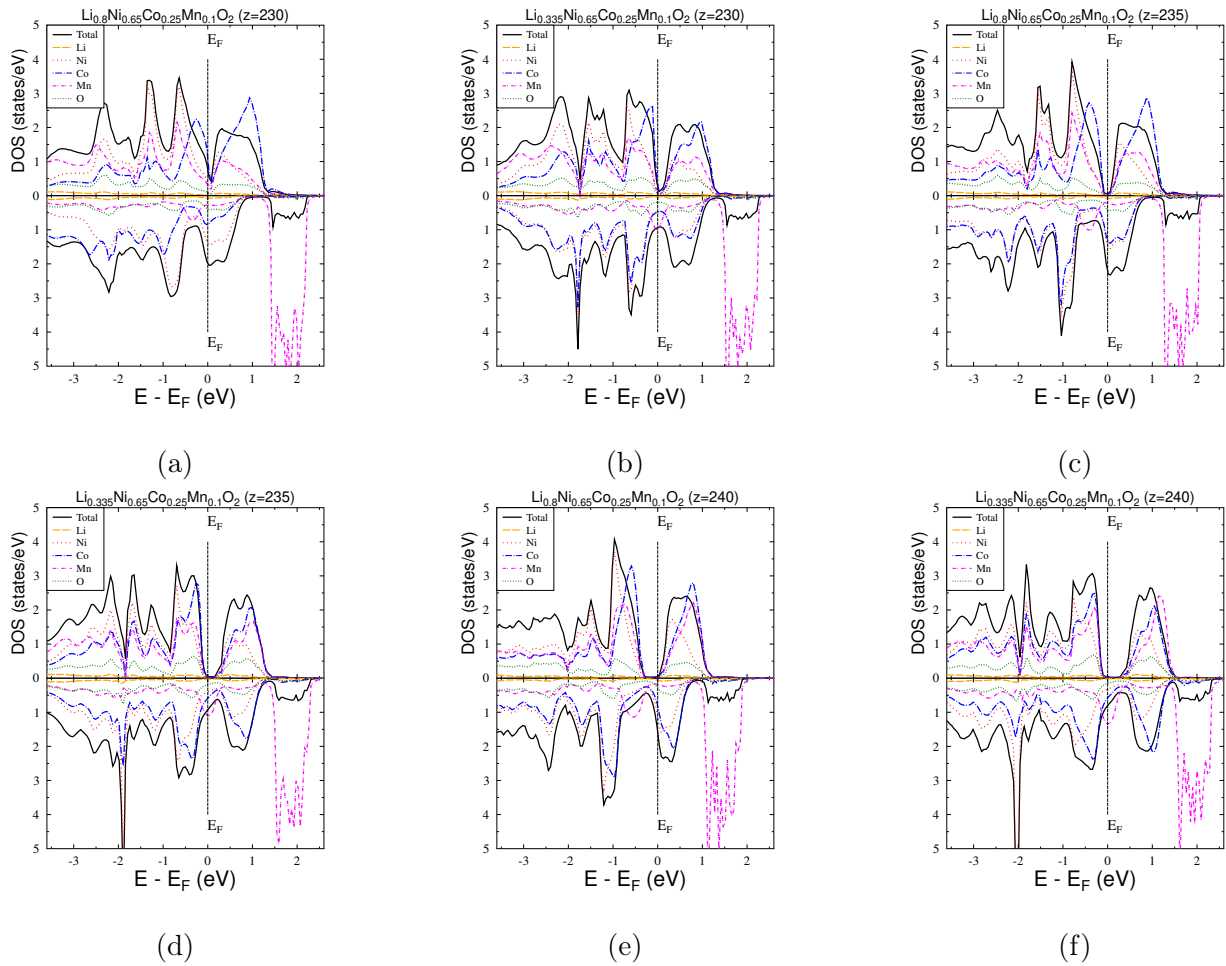


Rysunek 33: Spinowo spolaryzowana struktura elektronowa  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  dla  $x = 0.8, 0.6, 0.335, 0.2$ . Wykresy pochodzą z pracy [95].

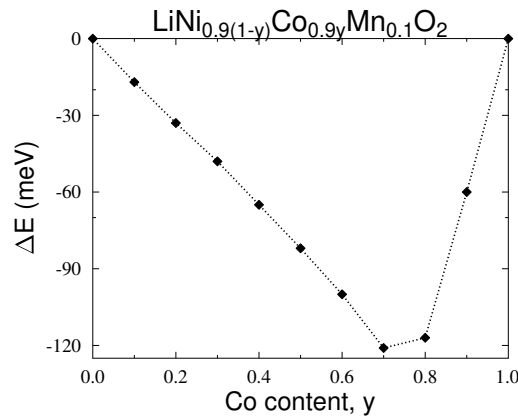
energii formowania  $\Delta E$ :

$$\Delta E = E_{tot}(\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2) - (1-y)E_{tot}(\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2) - yE_{tot}(\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2), \quad (141)$$

gdzie  $E_{tot}$  oznacza całkowitą energię układu krystalicznego. Rys.35 pokazuje, że obliczona w ten sposób energia formowania  $\Delta E$  układu  $\text{LiNi}_{0.9(1-y)}\text{Co}_{0.9y}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  jest ujemna w całym zakresie zawartości Co/Ni, co wskazuje, że tworzenie stopu z nieporządkiem trzech pierwiastków metali przejściowych (Ni/Co/Mn) w układzie  $\text{LiNi}_{0.9(1-y)}\text{Co}_{0.9y}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  jest energetycznie korzystniejsze (względna stabilność) z uwagi na niższą energię w stosunku do układów z nieporządkiem binarnym (Ni/Mn oraz Co/Mn). Należy wyraźnie zaznaczyć, że wnioski dotyczące względnej



Rysunek 34: Spinowo spolaryzowana struktura elektronowa  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  dla  $x = 0.8, 0.335$  oraz trzech wartości parametru  $z = 0.230, 0.235, 0.240$ .

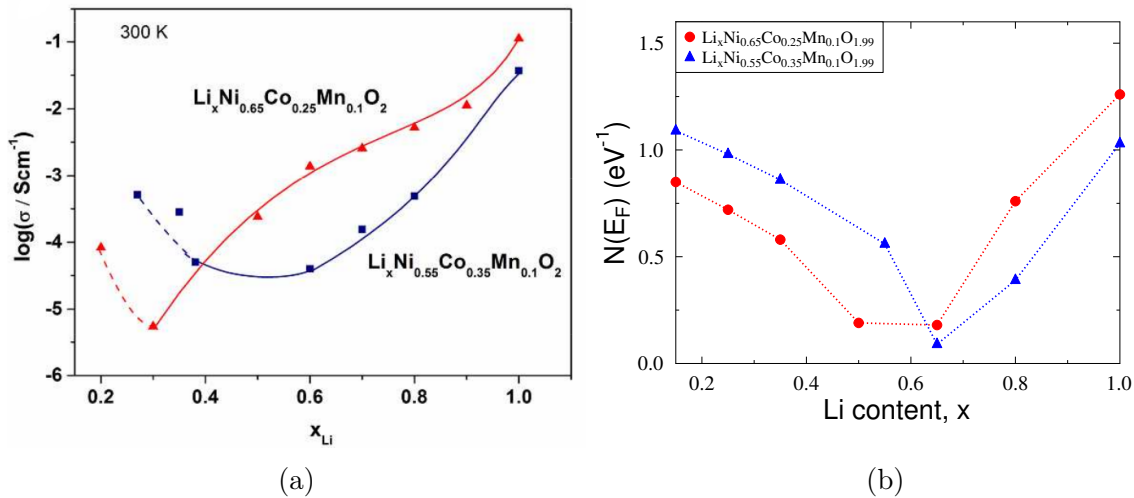


Rysunek 35: Obliczona energia formowania  $\Delta E$  dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.9(1-y)}\text{Co}_{0.9y}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Wykres pochodzi z pracy [101].

stabilności odnoszą się tylko do stanu podstawowego badanego materiału krystalicznego (pomijamy efekt entropowy, dynamikę sieci, różne kanały rozpadu, itp.).

## 7.5 Struktura elektronowa a własności transportowe i elektrochemiczne $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

Na podstawie analizy Rys.30a-30c można zauważyć, że poziom Fermiego znajduje się na rosnącym zboczach pasma przewodnictwa dla  $x_{\text{Li}} > 0.65$  ( $\frac{dn(E)}{dE} > 0$ ), oraz na opadającym zboczach pasma dla  $x_{\text{Li}} < 0.35$  ( $\frac{dn(E)}{dE} < 0$ ). Obliczenia KKR-CPA oraz wykorzystanie uproszczonej reguły Motta, znakomicie potwierdzają wyniki doświadczalne siły termoelektrycznej w układzie  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  - Rys.26b pokazuje jak zmienia się znak współczynnika Seebecka z dodatniego na ujemny dla koncentracji litu w zakresie od  $x_{\text{Li}} \in (0.7, 1.0)$  do  $x_{\text{Li}} = 0.3$ . Podobną konkluzję można uzyskać analizując przypadek stanu ferromagnetycznego, rozpatrując istotniejszy z punktu widzenia termosily DOS dla elektronów  $|\downarrow\rangle$  (Rys.33).

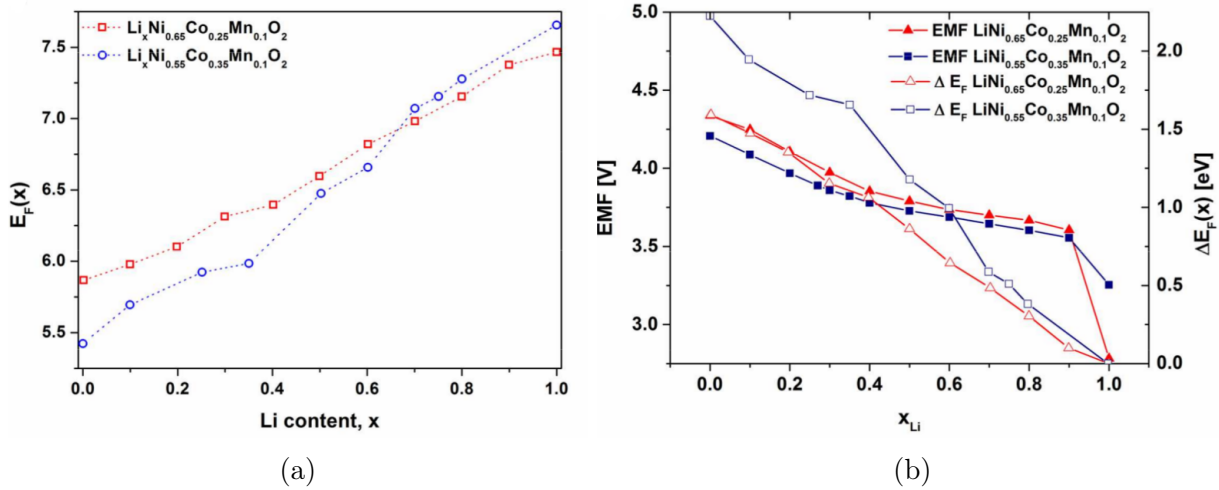


Rysunek 36: (a) Eksperymentalna zależność przewodności elektrycznej w funkcji koncentracji Li dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , (b) Wartość gęstości stanów na poziomie energii Fermiego  $E_F$  w funkcji koncentracji litu dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  z uwzględnieniem wakansji tlenowych  $\delta = 1\%$ . Wykres pochodzi z pracy [95].

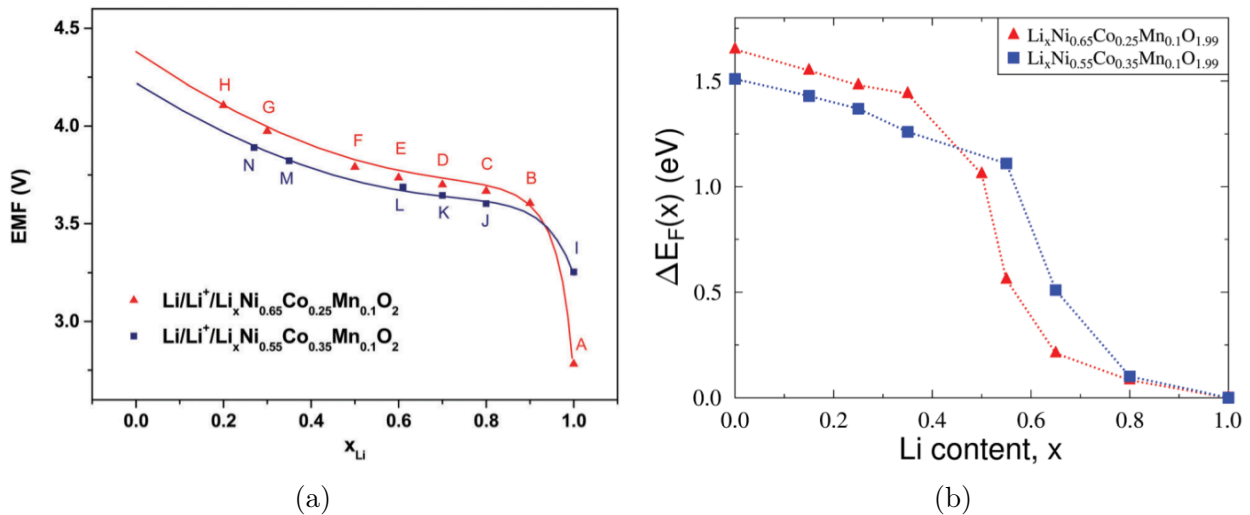
Próbie interpretacji wyników eksperymentalnych przewodności elektrycznej (Rys.25b) badanych układów podjęto na podstawie analizy zależności DOS w otoczeniu energii Fermiego w funkcji koncentracji litu, gdyż są to stany elektronowe bezpośrednio wpływające na elektryczne własności transportowe. Następnie dokonano porównania z wartościami przewodności elektrycznej w pomiarach próbek uzyskanych w przerywanym procesie deinterkalacji. Z Rys.37 można wywnioskować, że te dwie zależności pozostają w jakościowo dobrej zgodności, choć ilościowo wartości stężeń Li przy których bardziej manifestuje się charakter półprzewodzący wobec metalicznego, trochę się różnią pomiędzy przewidywaniami teoretycznymi a eksperymentem.

W następnym kroku próbowano skorelować charakter krzywej ładowania/rozładowania ze zmianą wartości energii Fermiego w zależności od zawartości litu  $\Delta E_F(x_{\text{Li}})$  dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , gdzie wobec wcześniej podanej argumentacji można założyć, że  $\Delta E_F(x_{\text{Li}}) = E_F(1.0) - E_F(x_{\text{Li}})$ . Zakładając, że z każdym jonem litu generowany jest jeden elektron, zmiana wartości energii Fermiego wyrażona w elektronowoltach (eV) może być łatwo przeliczona na napięcie (V). W ramach elektronowego modelu interkalacji/deinterkalacji, zakładamy, że  $\Delta E_F(x_{\text{Li}})$  powinna odzwierciedlać krzywą EMF podczas procesu deinterkalacji. Obliczenia KKR-CPA dla dwóch składów materiałów katodowych wskazują, że  $E_F$  zmienia się w sposób monotoniczny - Rys.37a, taki też charakter powinna mieć więc krzywa EMF. Obliczona





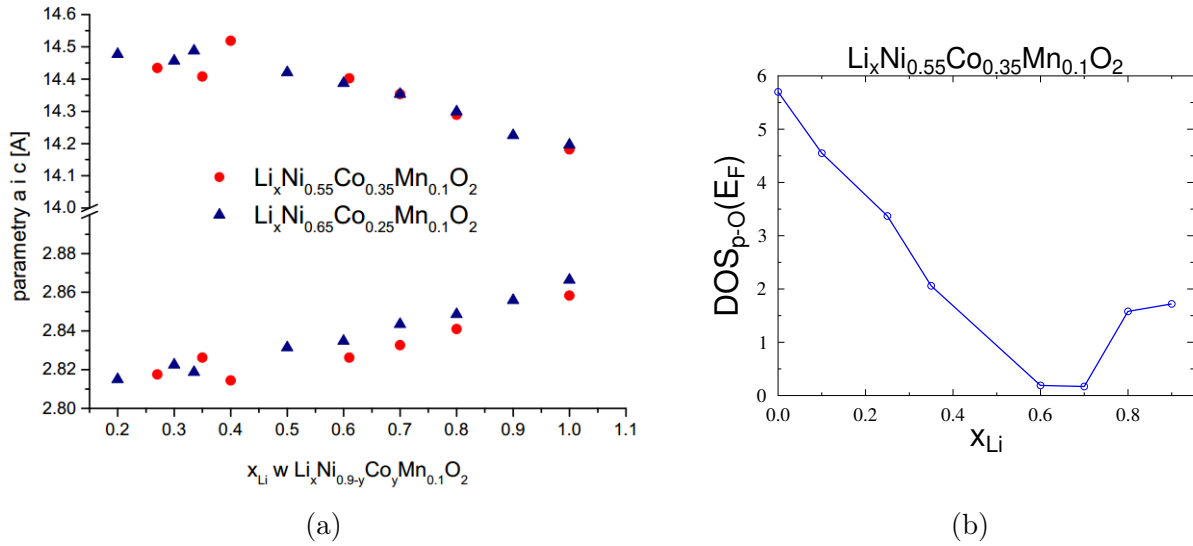
Rysunek 37: (a) Zmiana energii Fermiego  $E_F$  w funkcji koncentracji Li dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , (b) Eksperymentalna krzywa EMF porównana ze zmianą energii Fermiego  $\Delta E_F$  w funkcji koncentracji litu dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ .



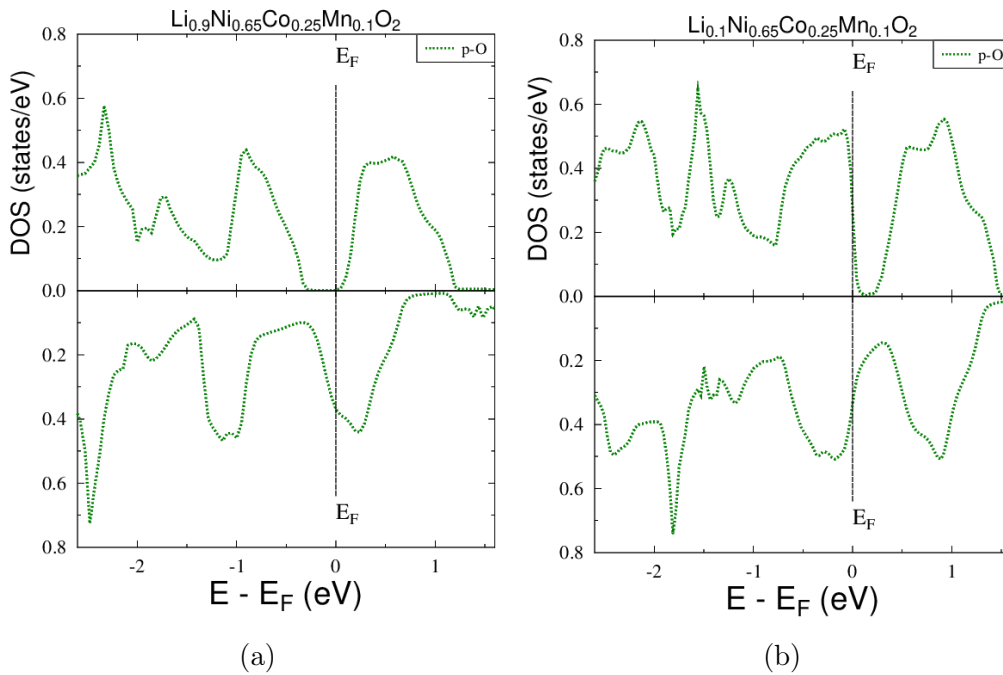
Rysunek 38: (a) Eksperymentalna krzywa EMF dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , (b) Zmiana energii Fermiego  $\Delta E_F$  w funkcji koncentracji Li dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{1.99}$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{1.99}$  obliczona metodą KKR-CPA. Wykres pochodzi z pracy [95].

$\Delta E_F$  wynosi około  $\sim 1.5\text{eV}$  dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\sim 2.5\text{eV}$  dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . O ile pierwsza wartość jest w dobrej zgodności z zmianą napięcia zmierzona na katodzie, to dla układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  wynik ten jest znacznie przeszacowany - Rys.37b. Znacznie bliższe wartości uzyskuje się obliczając  $\Delta E_F(x_{Li})$  dla układu z wakansjami tlenowymi, co przedstawia Rys.38.

Jak wspomniano we wstępie rozprawy powyższe materiały katodowe wykazują niestabilność chemiczną, jeżeli koncentracja litu spadnie poniżej pewnej wartości krytycznej wynoszącej 0.35 mola dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz 0.4 mola dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Potwierdza to Rys.39a, na którym widać, że charakter zmiany wartości parametrów sieciowych komórki elementarnej  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  w procesie deinterkalacji, przestaje być monotoniczny w tych zakresach (wartość parametru  $a$  rośnie, podczas gdy wartość  $c$



Rysunek 39: (a) Wykres zależności parametrów  $a$  oraz  $c$  komórki elementarnej dla  $Li_xNi_{0.55}Co_{0.35}Mn_{0.1}O_2$  oraz  $Li_xNi_{0.65}Co_{0.25}Mn_{0.1}O_2$  od koncentracji litu  $x_{Li}$  (b) Gęstość elektronowa atomu tlenu  $p-O$  na poziomie energii Fermiego  $E_F$  w  $Li_xNi_{0.55}Co_{0.35}Mn_{0.1}O_2$  w funkcji koncentracji litu  $x_{Li}$  obliczona metodą KKR-CPA.



Rysunek 40: Gęstość stanów elektronowych tlenu o symetrii  $p$  w (a)  $Li_{0.9}Ni_{0.65}Co_{0.25}Mn_{0.1}O_2$  (b)  $Li_{0.1}Ni_{0.65}Co_{0.25}Mn_{0.1}O_2$  na podstawie obliczeń KKR-CPA z uwzględnieniem polaryzacji spinowej.

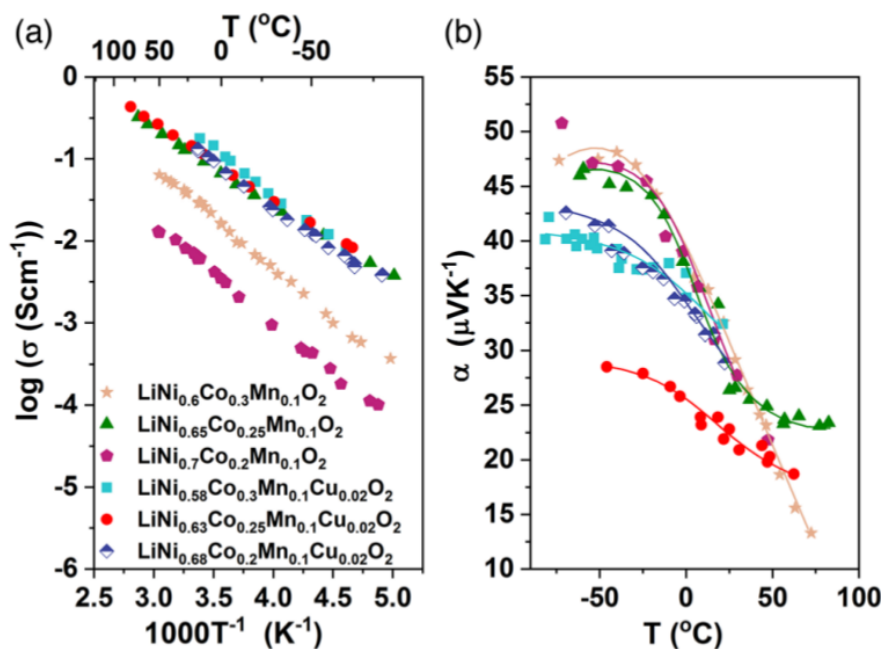
zaczyna maleć). Niestabilność układów do pewnego stopnia można zrozumieć w oparciu o analizę struktury elektronowej w okolicach  $E_F$ . Rys.39b przedstawia gęstość elektronową atomu tlenu (stany  $p-O$ ) na poziomie energii Fermiego  $E_F$  w  $Li_xNi_{0.55}Co_{0.35}Mn_{0.1}O_2$  w funkcji koncentracji litu  $x_{Li}$ . Można przypuszczać, że przyczyną niestabilności strukturalnej jest związana z większym udziałem tlenu w gęstościach stanów (DOS) w pobliżu  $E_F$  w obszarze  $x_{Li} < 0.35$ . W obszarze o niskiej zawartości Li, atomy tlenu ulegają utlenianiu w skutek migracji elektronów z pasma  $2p$  tlenu, co prowadzi do zaburzeń w odległościach międzyatomowych w oktaedrze  $MO_6$



i w rezultacie, do niestabilności układu. Rys.40 przedstawia gęstość stanów elektronowych atomu tlenu  $p$ -O dla  $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Można zauważyć, że podczas procesu deinterkalacji część stanów  $p$ -O obserwowanych dla  $x = 0.9$  jest przesunięta powyżej poziomu Fermiego dla  $x = 0.1$ , w wyniku ucieczki efektywnego ładunku wewnątrz sfery *muffin-tin* rzędu  $\sim 0.2e$  ( $e$  - ładunek elektronu). W rezultacie potencjał krystaliczny w układzie z niską zawartością Li jest słabiej przyciągający w stosunku do tego policzonego w układzie bogatym w Li. Warto ponadto zauważyć, że zmniejszenie zawartości litu stopniowo niszczy DOS o charakterze półmetalicznego ferromagnetyka, gdyż silna polaryzacja spinowa obserwowana dla dużych  $x_{\text{Li}}$  stopniowo zanika i kształty gęstości stanów dla elektronów  $|\uparrow\rangle$  oraz  $|\downarrow\rangle$  zaczynają do siebie się zbliżać.

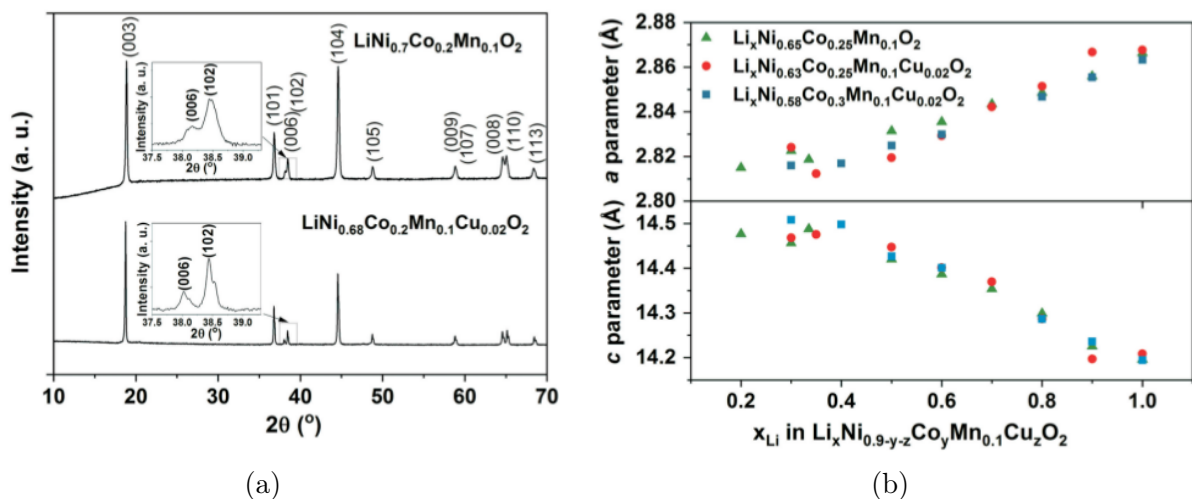
## 7.6 Wpływ domieszki Cu na strukturę elektronową i własności elektrochemiczne w układzie $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ .

W celu wydajniejszej pracy baterii stosuje się domieszki różnych pierwiastków poprawiające parametry użytkowe materiałów katodowych. W układach należących do rodziny tlenków litowych metali przejściowych  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  często używaną domieszką jest miedź. W tym przypadku okazuje się, że podstawienie atomów Ni atomami Cu, ogranicza niekorzystne zjawisko mieszania atomów pomiędzy pozycjami krystalograficznymi Ni i Li. Zmniejszenie nieporządku Li/Ni usprawnia proces dyfuzji  $\text{Li}^+$ , stabilizuje strukturę krystaliczną układu, w znaczącym stopniu polepsza przewodnictwo elektryczne oraz pojemność i cykliczność[97],[98]. Najlepsze wyniki uzyskano dla koncentracji Cu  $\sim 2\%$ [99]. Pomiary przewodnictwa elektrycznego w funkcji



Rysunek 41: Eksperymentalna zależność temperaturowa  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_z\text{O}_2$   $y = 0.3, 0.25, 0.2$  (a) przewodności elektrycznej (b) siły termoelektrycznej porównana dla układów domieszkowanych miedzią. Wykres pochodzi z pracy [100].

temperatury wykonane dla próbek  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_z\text{O}_2$   $y = (0.3, 0.25, 0.2)$ ,  $z = (0, 0.02)$  pokazują, że w przypadku 2% domieszki Cu przewodność potrafi wzrosnąć o rząd wielkości 41(a). Znak termosily 41(b) dla wszystkich układów jest dodatni w badanym zakresie temperatur, co wskazuje na elektronowy charakter przewodnictwa (układ typu  $n$ ). Poniżej zostanie zaprezentowana analiza struktury elektronowej dla wybranego składu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ ,

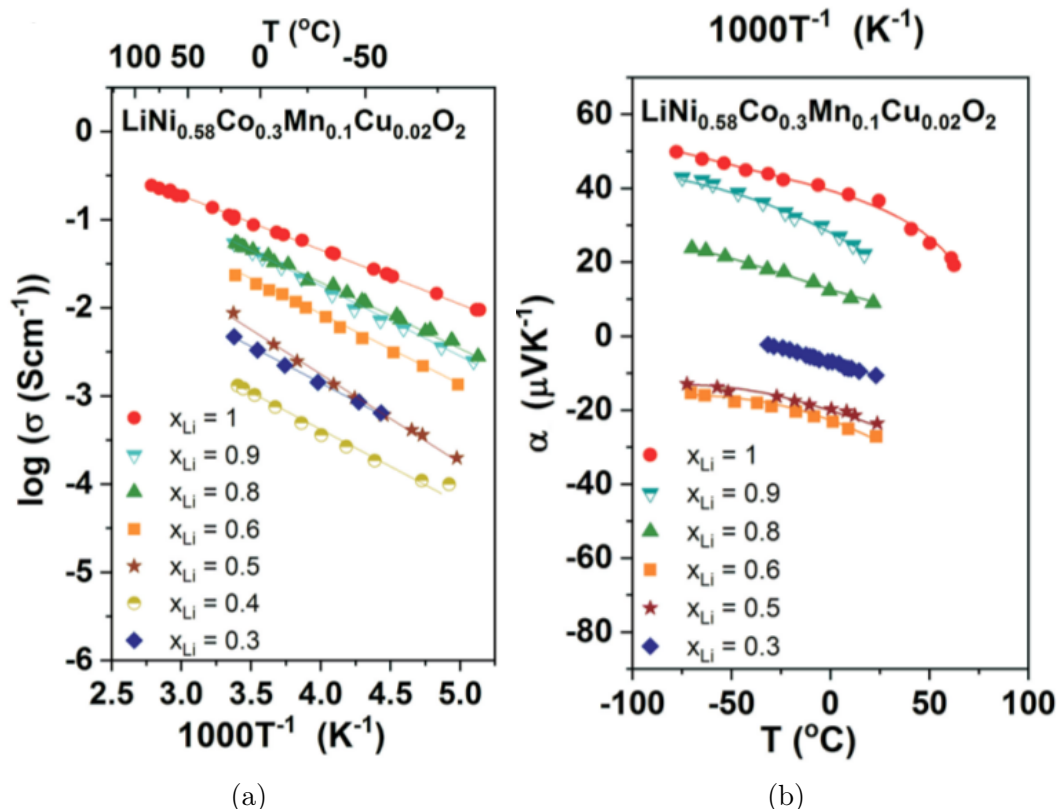


Rysunek 42: (a) Eksperymentalne widmo XRD dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (b) Wykres zależności parametrów stałych sieci  $a$  oraz  $c$  komórki elementarnej dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.63}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  od koncentracji litu  $x_{\text{Li}}$ . Wykres pochodzi z pracy [100].

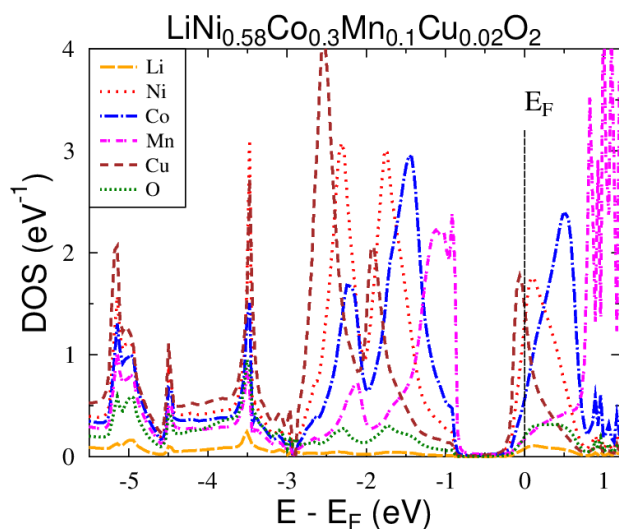
w którym badania strukturalne potwierdziły, że układ również krystalizuje się w strukturze romboedrycznej  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (grupa przestrzenna  $R\bar{3}m$  - Rys.42a). Ewolucja parametrów sieciowych  $a$  i  $c$  podczas procesu deinterkalacji przebiega monotonicznie dla zakresów  $0.4 \leq x_{\text{Li}} \leq 1.0$  i podobnie jak dla próbki niedomieszkowanej  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  staje się niestabilny na prawdopodobnie na skutek deformacji oktaedrów  $\text{MO}_6$  (dla  $x_{\text{Li}} \leq 0.4$  elektrony stanach  $p\text{-O}$  zostają aktywowane w procesie rozładowywania baterii).

Wpływ domieszki Cu na strukturę elektronową zbadano na podstawie obliczeń KKR-CPA układu  $\text{LiNi}_{0.58}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ . Wyniki w postaci gęstości stanów elektronowych uzyskanych dla poszczególnych atomów przedstawia Rys.44. Łatwo zauważyć, że z uwagi na niewielkie stężenie Cu zostały zachowane charakterystyczne cechy struktury elektronowej układu niedomieszkowanego (Rys.28a). DOS składa się głównie ze stanów  $d$  metali przejściowych oraz  $p\text{-O}$ , widoczna przerwa energetyczna oddzielająca pasma walencyjne od pasm przewodnictwa, jest efektem silnej hybrydyzacji stanów  $p-d$ . Jak można było oczekiwać, poziom Fermiego znajduje się powyżej przerwy energetycznej, co jest zgodne z przewidywaniami opartymi na liczbie elektronów walencyjnych ( $\text{VEC} > 18$ ). Parcjalna gęstość stanów w okolicach  $E_F$  składa się z czterech ułożonych kolejno pików stanów  $d\text{-Cu}$ ,  $d\text{-Ni}$ ,  $d\text{-Co}$  i na samym końcu  $d\text{-Mn}$ , analizując w funkcji wzrastającej energii. W rezultacie w obszarze krawędzi pasma przewodnictwa, stan  $d\text{-Cu}$  przesuwa przerwę energetyczną w kierunku mniejszych energii. Obliczona wartość przerwy energetycznej  $E_g \sim 0.8\text{eV}$  jest zdecydowanie większa od eksperymentalnie wyznaczonej energii aktywacji, wynoszącej  $\sim 0.2\text{eV}$ . Źródłem rozbieżności można się doszukiwać w dodatkowych defektach w postaci wakanii na pozycjach tlenowych, na podstawie obliczeń KKR-CPA uwzględniających niestechiometrię na realistycznym poziomie  $\delta = 1\%$ . Rys.45 prezentuje ewolucję struktury elektronowej układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$  dla  $x_{\text{Li}} = 1.0, 0.8, 0.6, 0.3$ . Można zauważyć, że wakanie tlenowe znacząco modyfikują stany elektronowe w okolicach pasma energii zabronionej, poprzez pojawienie się dodatkowych pików DOS pochodzących głównie od stanów  $d$  metali przejściowych, wewnątrz tej przerwy. Dodatkowe stany elektronowe wpływają na szerokość efektywną przerwy energetycznej, co z kolei silnie zależy od stężenia Li w układzie. Dla  $x_{\text{Li}} = 0.3$  szerokość przerwy energetycznej ulega zmniejszeniu, podczas gdy dla  $x_{\text{Li}} = 0.6$  widoczne jest głębokie minimum stanów  $d$  w postaci pseudo-przerwy.

Reasumując, struktura elektronowa układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  w obecności do-



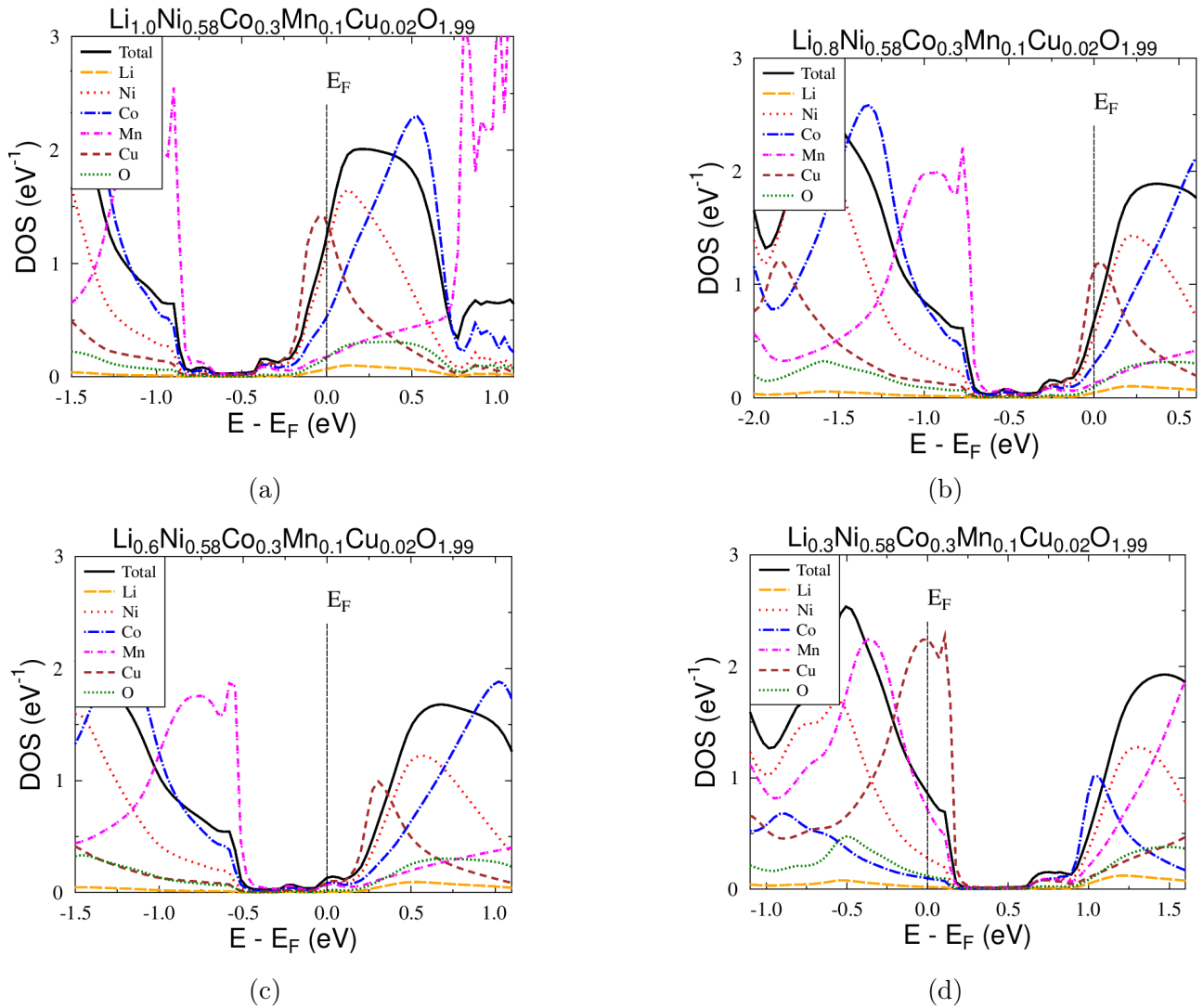
Rysunek 43: (a) Eksperymentalna zależność przewodności elektrycznej (b) siły termoelektrycznej dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ . Wykres pochodzi z pracy [100].



Rysunek 44: Gęstość stanów elektronowych bez polaryzacji spinowej dla poszczególnych atomów w  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  na podstawie obliczeń KKR-CPA. Wykres pochodzi z pracy [100].

datkowego nieporządek w postaci domieszki Cu, wykazuje podobne cechy charakterystyczne co układ niedomieszkowany  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . Dlatego w dalszym opisie skupimy się tylko na różnicach pomiędzy tymi dwoma układami.

Bardzo interesującym wynikiem jest zmienność stanów elektronowych domieszki Cu na tle matrycy, w zależności od zawartości Li. Porównanie Rys.45a i Rys. 45b pokazuje, że dla stężeń litu w zakresie  $0.7 < x_{\text{Li}} < 1.0$  energia Fermiego  $E_F$  znajduje się w maksimum stanów  $d$ -Cu,

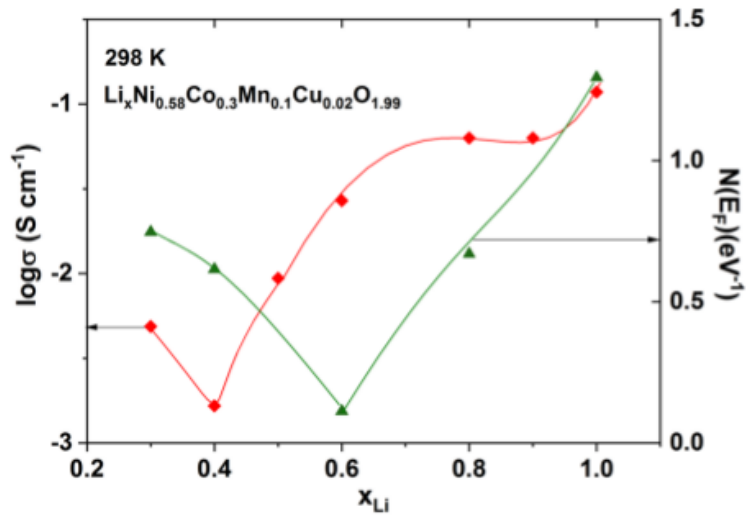


Rysunek 45: Struktura elektronowa  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$  dla  $x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.3$  przy uwzględnieniu wakansji  $\delta = 1\%$ . Rysunek pochodzi z pracy [100].

przez co miedź staje się źródłem dodatkowych nośników, co powinno prowadzić do zwiększania przewodnictwa elektrycznego w stosunku do układu niedomieszkowane. Rzeczywiście obliczenia KKR-CPA jakościowo dobrze zgadzają się z wynikami eksperymentalnymi przedstawionymi na Rys.41(a). Dla  $0.4 < x_{\text{Li}} < 0.7$  poziom Fermiego znajduje się poza stanami elektronowymi  $d\text{-Cu}$  w obszarze pseudo-przerwy ( $\sigma \searrow$ ) i dla  $x_{\text{Li}} = 0.3$   $E_F$  ponownie umiejscowiony jest w maksimum stanów  $d\text{-Cu}$  ( $\sigma \nearrow$ ). Można zatem zauważyć, że jest koincydencja pomiędzy charakterem zmian eksperymentalnej przewodności elektrycznej, a obliczonymi wartościami gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego w funkcji stężenia Li - Rys.43b i Rys.46.

W ramach analizy struktury elektronowej udaje się również zinterpretować nietypowe zachowanie siły termoelektrycznej przy (de)interkalacji w układzie  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ , która dla  $x_{\text{Li}} = 1.0, 0.9, 0.8$  jest dodatnia, a dla  $x_{\text{Li}} = 0.6, 0.5, 0.3$  ujemna (dane doświadczalne - Rys.43b). Korzystając z uproszczonej reguły Motta ( $S \sim \frac{dn(E)}{dE}|_{E=E_F}$ ) i analizując gęstość stanów na poziomie Fermiego w funkcji koncentracji Li (Rys.46) można stwierdzić zgodność teoretycznego szacowania znaku termosiły na podstawie DOS z wynikami eksperymentalnymi.

Dalsze badanie struktury elektronowej wskazuje, że domieszka Cu jest również odpowiedzialna za zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej i w rezultacie za obniżeniem energii aktywacji układu. Obliczenia KKR-CPA dla  $\text{LiNi}_{0.58}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  (Rys.44) wskazu-

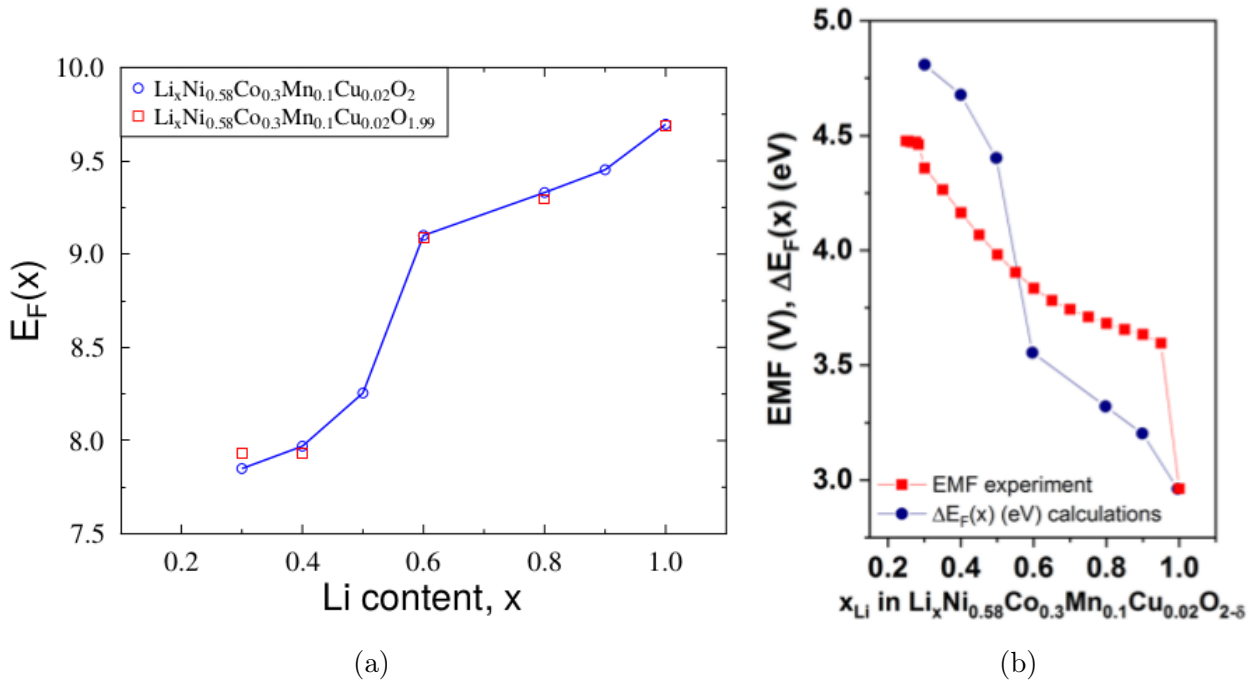


Rysunek 46: Eksperymentalna zależność przewodności elektrycznej porównana z obliczonymi gęstościami stanów elektronowych na poziomie energii Fermiego  $E_F$  w funkcji koncentracji Li dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$ . Wykres pochodzi z pracy [100].

ją na redukcję przerwy energetycznej poprzez pojawienie się stanów  $d$ -Cu w postaci piku w obszarze dna pasma przewodnictwa. Obliczona wartość przerwy energetycznej wynosi ok.  $\sim 0.5\text{eV}$  i jest mniejsza od wartości przerwy energetycznej dla układu niedomieszkowanego  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , wynoszącej ok.  $\sim 0.8\text{eV}$ . Przy uwzględnieniu wakansji tlenowych, dodatkowe stany  $d$ -Cu wewnątrz przerwy energetycznej powodują dalszą jej redukcję (Rys. 45).

Rys.47a przedstawia zmiany położenia poziomu Fermiego  $E_F$  w funkcji koncentracji litu dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$ . Uwzględnienie wakansji tlenowej  $\delta = 1\%$  w obliczeniach nie zmienia w sposób istotny zależności  $E_F(x)$  w całym zakresie koncentracji Li. Niemniej pewna zmiana charakteru krzywej jest widoczna pomiędzy  $x_{Li} = 0.7$ , a  $x_{Li} = 0.6$ , co odpowiada przejściu układu ze stanu metalicznego w stan półprzewodzący. Przedstawiona na Rys.47 względna zmiana energii Fermiego w funkcji koncentracji Li,  $\Delta E_F(x_{Li})$ , nie jest tak monotoniczna, jak skorelowana z nią krzywa EMF, jednak zakres zmiany wartości energii Fermiego odpowiada zakresowi napięcia OCV (*open circuit voltage*) pracującej baterii.





Rysunek 47: (a) Energia Fermiego  $E_F$  w funkcji koncentracji Li w  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$  obliczona metodą KKR-CPA (b) Eksperymentalna krzywa EMF porównana ze zmianą energii Fermiego  $\Delta E_F$  w funkcji koncentracji Li dla  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$ . Wykres pochodzi z pracy [100].

## 7.7 Podsumowanie układów Li-jonowych

W Rozdziale 7 przedstawiono wyniki badań teoretycznych materiałów katodowych, należących do rodziny warstwowych tlenków litowych metali przejściowych o formule chemicznej  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  na podstawie obliczeń struktury elektronowej z wykorzystaniem metody Korringi–Kohna–Rostokera i przybliżeniem koherentnego potencjału. Technika KKR–CPA umożliwiła wyznaczenie gęstości stanów elektronowych silnie nieuporządkowanych układów oraz precyzyjne wyznaczenie energii Fermiego  $E_F$  w funkcji koncentracji Li, nawiązując w ten sposób do elektrochemicznego procesu (de)interkalacji, w oparciu o tzw. model elektronowy. Punktem wyjścia studium ewolucji zmian własności elektronowych tak złożonego układu nieuporządkowanego, była szczegółowa analiza struktury elektronowej referencyjnego układu  $\text{LiCoO}_2$  w aspekcie wpływu nieporządku chemicznego na trzech nierównoważnych pozycjach krystalograficznych, tj. wakansji litowych i tlenowych oraz podstawiania Co innymi metalami przejściowymi (Ni, Mn). Kombinacja wszystkich rodzajów nieporządku chemicznego pozwoliła na szczegółowe wnioski dotyczące trzech związków:  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  oraz  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ . Dla tych układów starano się skorelować wyniki obliczeń struktury elektronowej z własnościami transportowymi oraz elektrochemicznymi. Określenie charakteru przewodnictwa elektrycznego stwierdzono na podstawie obliczonego położenia energii Fermiego w paśmie walencyjnym albo przewodnictwa, sugerując odpowiednio przewodnictwo typu  $p$  albo  $n$ . Podjęto próbę wyjaśnienia zależności przewodności elektrycznej w procesie (de)interkalacji (w funkcji stężenia Li) na podstawie analizy względnej zmiany gęstości stanów na poziomie Fermiego w funkcji zawartości Li. Badanie krzywizny DOS dla elektronów o energii Fermiego pozwoliło na określenie znaku siły termoelektrycznej, a względna zmiana  $E_F$  w funkcji zawartości Li została porównana z eksperymentalną krzywą EMF.

Obliczenia KKR-CPA bez polaryzacji spinowej pokazały, że choć zasadnicze cechy struktury elektronowej materiału uporządkowanego pozostają niezmiennicze przy uwzględnieniu wakansji

litowych oraz podstawieniu metalami  $3d$ , to widoczne są pewne modyfikacje w pobliżu energii Fermiego pod wpływem różnych form nieporządku. Jest warto podkreślenia, że własności stanu podstawowego poszczególnych układów są zdeterminowane przede wszystkim położeniem  $E_F$  oraz liczbą elektronów walencyjnych ( $VEC$ ) w stosunku do przerwy energetycznej pojawiającej się systematycznie powyżej 9-tego pasma, nawet w układach nieuporządkowanych. Ostatecznie poziom Fermiego zależy głównie od koncentracji litu oraz odpowiedniego domieszkowania kobaltu innymi metalami przejściowymi. Jeśli  $VEC > 18$ , to  $E_F$  leży w paśmie przewodnictwa i układ wykazuje charakter metaliczny (typu  $n$ ). W przypadku, gdy  $VEC \sim 18$  układ staje się półprzewodnikiem z poziomem Fermiego wpadającym do przerwy energetycznej. Dla  $VEC < 18$  poziom Fermiego znajduje się w paśmie walencyjnym i układ ponownie powinien wykazywać charakter metaliczny (lub silnie domieszkowanego półprzewodnika typu  $p$ ). Obecność wakansji tlenowych znacząco modyfikuje strukturę elektronową poprzez tworzenie dodatkowych stanów  $d$  metali przejściowych wewnątrz przerwy energetycznej, co efektywnie prowadzi do zmniejszenia jej szerokości.

Obliczenia KKR-CPA z polaryzacją spinową dla układów  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  pokazały istnienie przerwy energetycznej tylko dla elektronów  $|\uparrow\rangle$  (charakter półprzewodnikowy), podczas gdy występowanie ciągłego DOS w pobliżu energii Fermiego dla elektronów  $|\downarrow\rangle$  wskazuje na stan metaliczny. Wyniki eksperymentalne pomiaru siły termoelektrycznej oraz przewodnictwa elektrycznego w procesie (de)interkalacji jakościowo dobrze zgadzają się z własnościami elektronowymi stanu podstawowego analizowanych układów w funkcji koncentracji Li, uzyskanymi teoretycznie. Obliczona metodą KKR-CPA względna zmiana poziomu Fermiego w zależności od stężenia jonów Li w badanych układach, względnie dobrze odtwarza kształt oraz zakres zmienności krzywej EMF. Ponadto, obliczenia KKR-CPA przy zmianie parametru  $z$  (pozycja tlenu w komórce elementarnej) wykazały tendencję do silnej modyfikacji struktury elektronowej w obszarze przerwy energetycznej, będącej wynikiem deformacji oktaedru  $\text{MO}_6$ . Na podstawie obliczeń parcjalnych DOS pokazano, że niestabilność  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  dla  $x_{\text{Li}} < 0.35$  można powiązać ze zwiększoną gęstością stanów  $p$ -O w pobliżu energii Fermiego. Istotnym wynikiem jest też zauważenie, że poprawa własności transportowych w domieszkowanym miedzią układzie  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$  w porównaniu do  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , ma bezpośredni związek z pojawieniem się silnego pików stanów  $d$ -Cu w okolicach energii Fermiego.

## 8 Układy $\text{Na}(\text{FeCoMnMg})\text{O}_2$

Gwałtowny wzrost zapotrzebowania na ogniwa elektrochemiczne połączone z kurczeniem się zasobów litu spowodował, że rozwój baterii na bazie sodu (Na-ion) zyskuje coraz większe znaczenie. Lit jest jednym z głównych składników w ogniwach litowo-jonowych, które dominują na rynku baterii przenośnych i elektrycznych pojazdów. Zasoby litu są jednak ograniczone, a jego wydobycie jest coraz bardziej kosztowne i ma negatywny wpływ na środowisko. Nowe technologie ogniwa Na-ion stają się potrzebą czasu, stąd badania doświadczalno-teoretyczne układów sodowych stają się intensywniejsze. Sód jest znacznie bardziej dostępny i powszechny niż lit, co oznacza, że zasoby sodu są bardziej stabilne, a same baterie sodowe tańsze i bardziej ekologiczne niż baterie litowe. Chociaż technologia Na-ion jest wciąż rozwijana i nie jest jeszcze tak powszechnie stosowana jak baterie litowo-jonowe, to jej potencjał jest szczegółowo badany. Wiele laboratoriów i firm prowadzi prace nad opracowaniem i optymalizacją materiałów elektrodowych oraz elektrolitów dla ogniwa Na-ion, w celu uzyskania atrakcyjnych technologicznie parametrów wydajności, pojemności i trwałości. Wprowadzenie na rynek wydajnych baterii Na-ion przyczyniło się do zwiększenia różnorodności źródeł zasilania oraz zmniejszenia zależności od litu, w szczególności w wielkoskalowych systemach magazynowania energii.

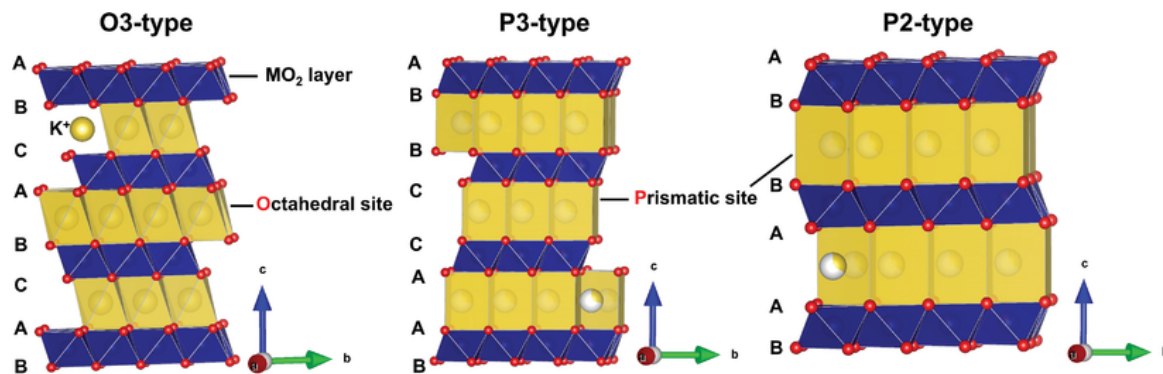
W sodowych tlenkach warstwowych o strukturze  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  metal przejściowy M związany z atomami tlenu poprzez wiązania jonowo-kowalencyjne tworząc stabilne oktaedry  $\text{MO}_6$ . Oktaedry łącząc się ze sobą krawędziami tworzą równoległe płaszczyzny  $(\text{MO}_2)_n$  z przestrzeniami między warstwami  $(\text{MO}_2)_n$  wypełnionymi kationami  $\text{Na}^+$ . Jony sodu stabilizują strukturę i dostarczają dodatnich ładunków potrzebnych do zrównoważenia ładunków ujemnych na anionach tlenowych. W zależności od wzajemnego ułożenia warstw, kationy  $\text{Na}^+$  mogą obsadzać trzy różne pozycje krystalograficzne:

1. Pozycja oktaedryczna (O): kationy  $\text{Na}^+$  lokują się w środku oktaedru  $\text{MO}_6$ .
2. Pozycja tetraedryczna (T): kationy  $\text{Na}^+$  znajdują się w środku tetraedrycznego otoczenia tlenków  $\text{MO}_4$ .
3. Pozycja pryzmatyczna (P): kationy  $\text{Na}^+$  obsadzają przestrzenie pomiędzy warstwami tlenków  $\text{MO}_2$

Biorąc pod uwagę trzy możliwości wzajemnego ułożenia warstw tlenowych i oznaczone symbolami *A*, *B*, *C*, można dokonać następującej klasyfikacji struktur tlenków warstwowych[102](Rys 48):

- struktura typu O3 - kation  $\text{Na}^+$  znajduje się w pozycji tetraedrycznej lub oktaedrycznej, w komórce elementarnej istnieją trzy warstwy tlenowe  $(\text{MO}_2)_n$  ułożone w sposób ABCABC. Struktura opisana jest grupą przestrzenną  $R\bar{3}m$ ,
- struktura typu T1 - kation  $\text{Na}^+$  znajduje się w pozycji tetraedrycznej, komórka elementarna zawiera jedną warstwę tlenową  $(\text{MO}_2)_n$ , tworzącą sekwencję ABAB, Strukturę tą można otrzymać tylko dla pełnej koncentracji sodu w  $\text{Na}_x\text{MO}_2$ , tj.  $x = 1$ ,
- struktura typu P2 - kation  $\text{Na}^+$  znajduje się w pozycji pryzmatycznej, w komórce elementarnej istnieją dwie płaszczyzny tlenowe  $(\text{MO}_2)_n$  tworzące sekwencje typu ABBA. Struktura opisana jest grupą przestrzenną  $P6_3/mmc$ ,
- struktura typu P3 - kation  $\text{Na}^+$  znajduje się w pozycji pryzmatycznej, w komórce elementarnej istnieją trzy płaszczyzny tlenowe o sekwencji ABCCA. Struktura opisana jest grupą przestrzenną  $R3m$ .





Rysunek 48: Struktura krystaliczna tlenków warstwowych typu O3, P3, P2. Rysunek pochodzi z [103].

Do zbioru {P3, O3, P2, T1} opisującego struktury tlenków warstwowych typu  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  należy dodać nowe struktury będące ich dystorsjami. Takie struktury są oznaczane w literaturze za pomocą symbolu prim ('), np. O'3 oznacza jednoskośną dystorsję sieci krystalicznej  $R\bar{3}m$  o symetrii  $C2/m$  [104]. Można zauważyć pewne preferencje różnych struktur krystalicznych materiału katodowego, w zależności od składu chemicznego układu, koncentracji atomów sodu oraz metody syntezy. Struktura typu O3 zazwyczaj powstaje przy dużych koncentracjach Na. W miarę zmniejszania zawartości sodu w katodzie podczas deinterkalacji częściej obserwuje się struktury typu P2/P3. Tak więc, w czasie pracy baterii sodowej układ podatny jest na strukturalne przemiany fazowe, będące następstwem zmiany wzajemnej orientacji płaszczyzn tlenowych  $(\text{MO}_2)_n$ .

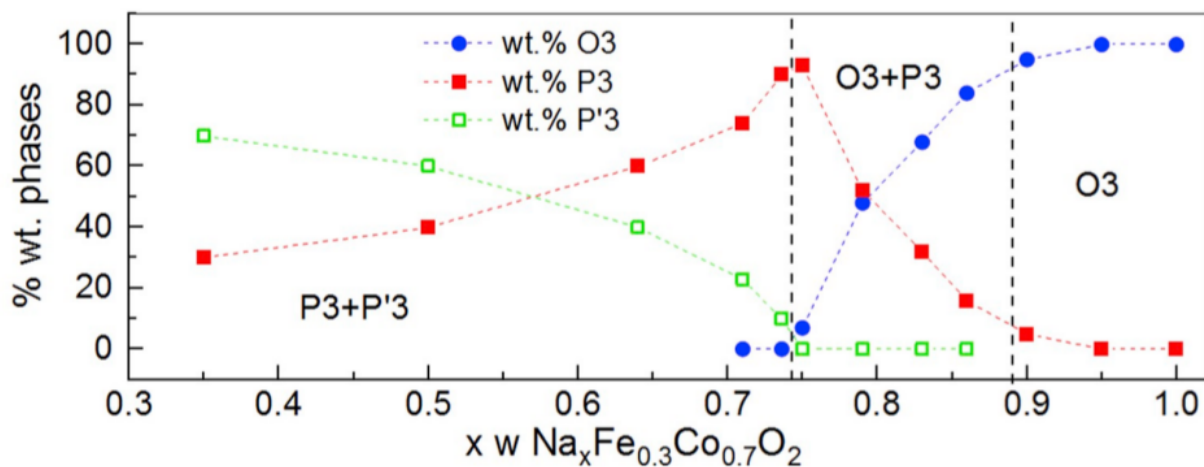
Głównym tematem tego podrozdziału są obliczenia KKR-CPA struktury elektronowej trzech układów  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  oraz  $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ . Podobnie jak w przypadku materiałów katodowych z zawartością litu analizowanych w poprzednim rozdziale, proces ładowania/rozładowywania baterii sodowej będzie symulowany obliczeniami samouzgodnionymi z uwzględnieniem defektów punktowych w formie wakansji na pozycji sodu, co pozwoli śledzić zasadnicze zmiany struktury elektronowej zachodzące w procesie interkalacji/deinterkalacji. Z uwagi na obecność w badanych układach, pierwiastków metali przejściowych (Fe, Mn, Co) oraz możliwość pojawiania się lokalnych momentów magnetycznych, obliczenia zostały wykonywane z równoległe bez polaryzacji spinowej oraz z uwzględnieniem spinowych stopni swobody elektronów (tzw. obliczenia "magnetyczne").

## 8.1 $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$

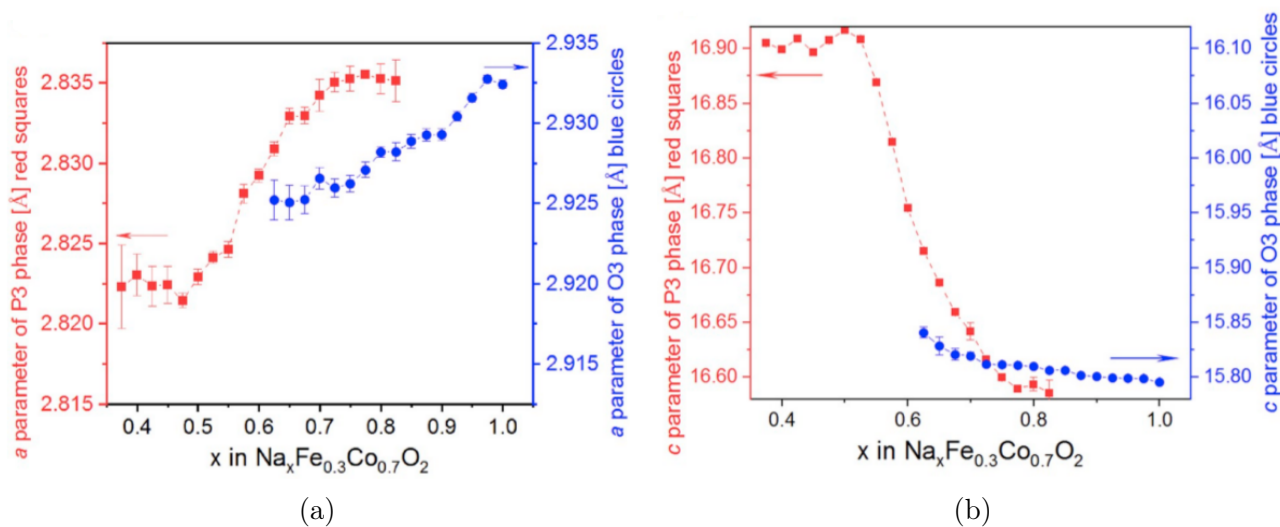
### 8.1.1 Własności strukturalne i elektrochemiczne układu $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$

Jednym z pierwszych materiałów katodowych stosowanym w bateriach Na-ion był tlenek  $\text{NaCoO}_2$  [105], który krystalizuje w dwóch fazach P2 oraz O3. Układ O3- $\text{NaCoO}_2$  charakteryzuje się lepszymi własnościami elektrochemicznymi w stosunku do układu P2- $\text{NaCoO}_2$  osiągając pojemność ok.  $145 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  w kolejnych cyklach ładowania [106]. Badania nad własnościami elektrochemicznymi pokazały, że materiał ten posiada nieciągłą charakterystykę krzywej ładowania/rozładowywania, co jest zjawiskiem wysoce niepożądanym pod względem aplikacyjnym. Dokładna analiza struktury elektronowej w ramach elektronowego modelu interkalacji/deinterkalacji pozwoliły na wyjaśnienie tych specyficznych własności [107],[108],[109]. Układem posiadającym długie i płaskie *plateau* potencjału jest tlenek  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  występujący w odmianie strukturalnej O3. Wykazuje on jednak dość niską wartość pojemności wynoszącej ok.  $80 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [110]. Naturalnym krokiem jest próba syntezy tych dwóch materiałów oraz wyznaczenie optymalnego stosunku zawartości Co/Fe. W pracy [111] wykazano, że

najlepszymi własnościami transportowymi oraz elektrochemicznymi charakteryzuje się układ  $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ , osiągający pojemność rzędu  $175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  przy napięciu pracy  $3.3 \text{ V}$ . Dalszą analizę struktury elektronowej stopu  $\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ograniczymy do układu  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ .



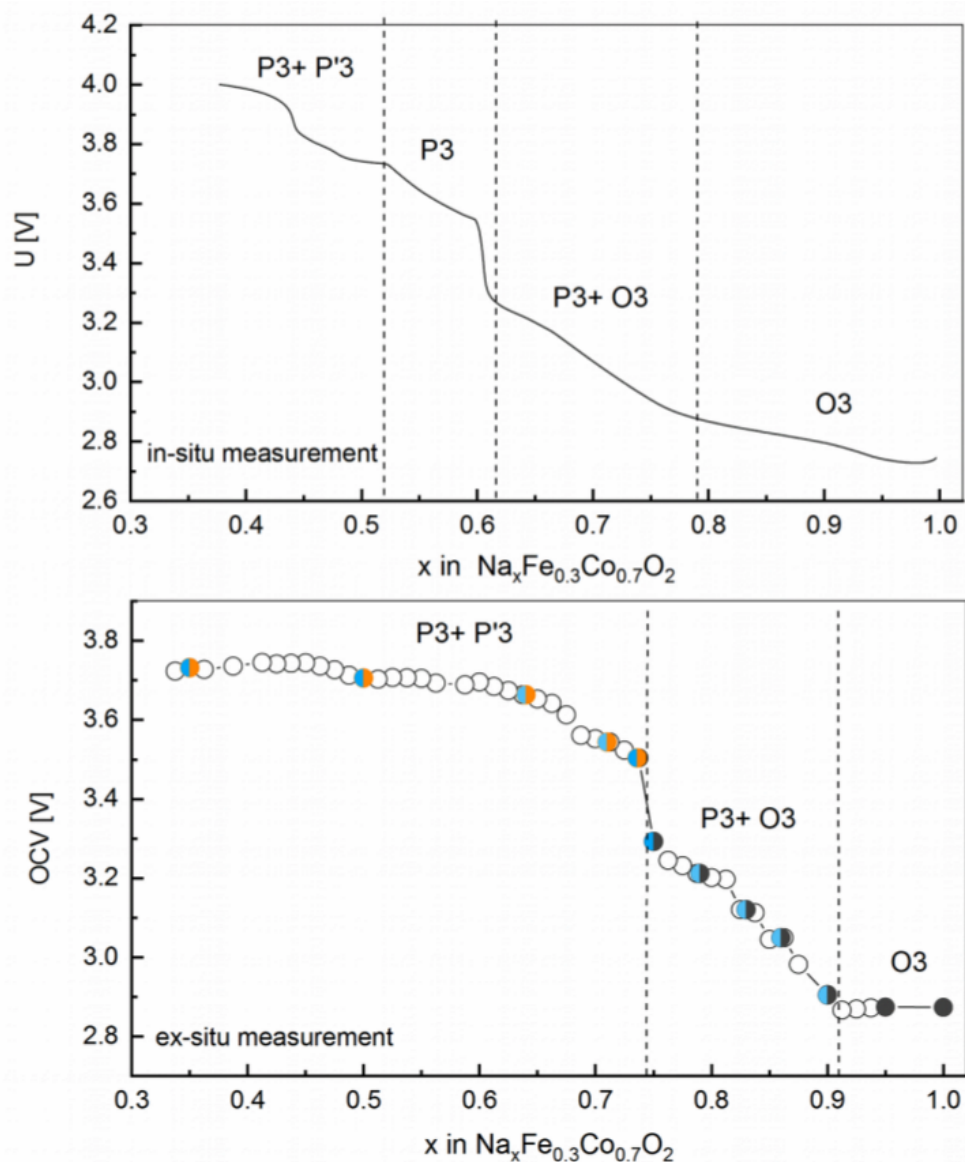
Rysunek 49: Eksperymentalny diagram fazowy układu  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  w zależności koncentracji sodu  $x_{\text{Na}}$ . Wykresy pochodzą z pracy [112].



Rysunek 50: Eksperymentalna zależność parametrów sieci krystalicznej a oraz c komórki elementarnej dla układów O3/P3- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  w funkcji koncentracji sodu  $x_{\text{Na}}$ . Wykresy pochodzą z pracy [112].

Zmianę struktury krystalicznej układu  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  podczas elektrochemicznego procesu deinterkalacji sodu zaobserwowano badano w pomiarach dyfrakcyjnych in-situ XRD [112]. Diagram fazowy tego układu w funkcji koncentracji sodu  $x_{\text{Na}}$  przedstawia Rys.49. Można zauważyć, że dla  $1 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.91$  obserwowana jest faza O3 ( $R\bar{3}m$ ), a przy dalszej deinterkalacji faza O3 przekształca się w fazę P3, będącą niewielką deformacją fazy O3 (pojawiają się dwie nierównoważne pozycje tlenu, ze względu na zanik symetrii zwierciadlanej) i opisana jest grupą przestrzenną  $R\bar{3}m$ . Stosunek między fazami O3:P3 nie jest stały i zmienia się w zakresie  $0.91 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.74$ , a dla wartości  $x_{\text{Na}} = 0.79$  wynosi 1:1. Współistnienie dwóch faz O3-P3 jest obserwowane do wartości  $x_{\text{Na}} = 0.74$ . Wraz z obniżaniem stężenia Na, faza O3 zanika, a

faza P3 zaczyna się deformować w kierunku fazy P'3 opisanej w ramach grupy przestrzennej  $C2/m$  (faza jednoskośna), a w końcowym etapie deinterkalacji stosunek faz P3:P'3 wynosi 30:70. Rys.50 pokazuje zależność parametrów stałych sieci  $a$  oraz  $c$  komórki elementarnej dla układów  $O3/P3-Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$  od zależności koncentracji sodu  $x_{Na}$ . Dokładne wartości parametrów sieci przedstawiają Tabela 9 oraz Tabela 10. Jednoczesna zmiana parametrów sieci dla faz O3-P3 w przedziale koncentracji sodu  $0.91 \leq x_{Na} \leq 0.74$  sugeruje, że obie fazy są elektrochemicznie aktywne i biorą udział w procesie deinterkalacji.

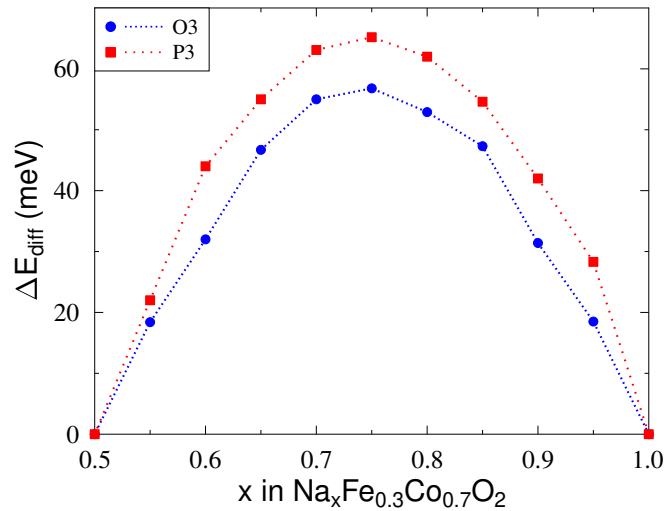


Rysunek 51: Porównanie eksperymentalnej krzywej ładowania/rozładowania in-situ i ex-situ dla układu  $Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$  wraz z odpowiadającym im diagramem fazowym. Wykresy pochodzą z pracy [112].

Rys.51 przedstawia porównanie krzywej ładowania in-situ i ex-situ (OCV) układu  $Na|Na^+|Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$  wraz z oznaczonym diagramem fazowym. Dla wyników ex-situ i in-situ obserwuje się te same fazy (O3, P3, P'3), ale dla różnej zawartości sodu. Kształt krzywej jest podobny w obydwu przypadkach i w zasadzie można ją podzielić na trzy obszary. Niewielkie różnice wynikają głównie z faktu, że pomiary in-situ były prowadzone na ogniwie z dodatkiem węgla, co przełożyło się na wyższe napięcie pracy baterii, które w przypadku pomiarów in-situ mieści się w zakresie (2.8-4 V), a dla pomiarów ex-situ w zakresie (2.8- 3.7 V). W przypadku

pomiarów ex-situ faza P3 pojawia się wcześniej ( $x=0.91$ ) niż w przypadku pomiarów in-situ ( $x=0.79$ ). Następnie układ pracuje w trybie dwufazowym O3-P3, zmieniając zawartość Na o 0,19 dla pomiarów in-situ i 0,17 dla ex-situ. Skok napięcia pojawia się dla różnych stężeń sodu -  $x_{Na} = 0.6$  dla pomiarów in-situ i  $x_{Na} = 0.74$  dla pomiarów ex-situ. Główna różnica występuje po tym największym skoku napięcia, które w obu przypadkach wynosi około  $\sim 0.25V$ . W przypadku pomiarów ex-situ, nie zaobserwowano jednofazowej części P3, faza P3 natychmiast przekształca się w fazę P'3 po zniknięciu fazy O3. Co warto zauważyć, w obu przypadkach skok napięcia (wynoszący około  $\sim 0.25V$ ) na krzywej ładowania występuje, gdy zanika początkowa faza O3 i powstaje nowa faza P3.

### 8.1.2 Struktura elektronowa i własności elektrochemiczne $NaFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$

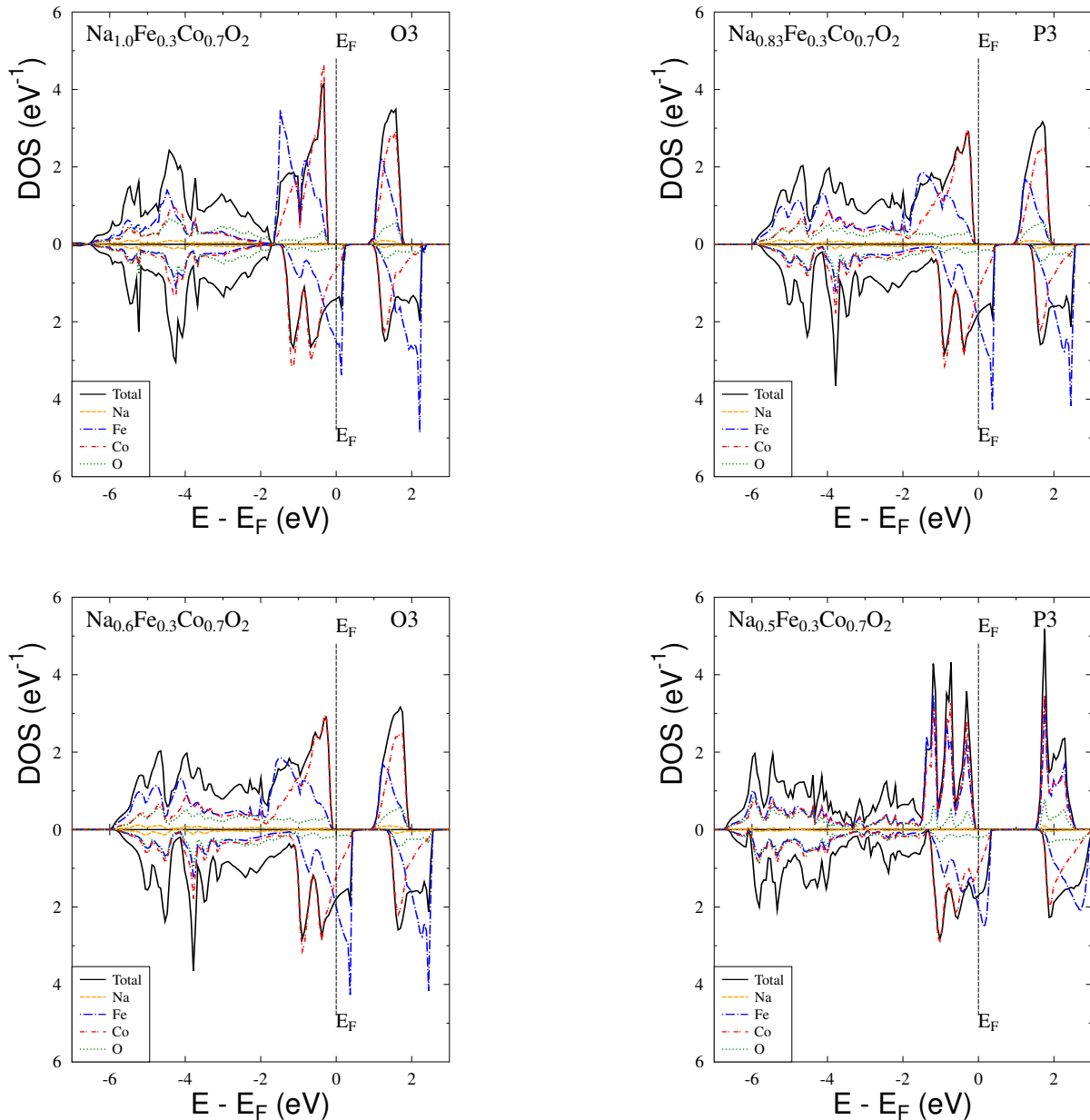


Rysunek 52: Zmiana względna energii  $E_{diff}$  w funkcji koncentracji sodu dla układu  $Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$  w fazie O3 oraz P3 obliczona według wzoru 142. Wykres pochodzi z pracy [112].

Mając na uwadze obecność stanów  $d$  metali przejściowych, w postaci ostrych pików DOS w okolicach energii Fermiego  $E_F$ , struktura elektronowa układu  $Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$  dla obu faz O3 i P3, została wyznaczona w ramach obliczeń KKR-CPA z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Jednocześnie fakt występowania tego samego układu w dwóch fazach krystalicznych, zainspirował obliczenia energii całkowitej ( $E_{tot}$ ), które wymagały dokładniejszych rachunków w użyciu gęstszych siatek w przestrzeni odwrotnej i uźbieźnienia wyników końcowych poniżej 1meV. Obliczona całkowita energia  $E_{tot}$  deinterkalowanego układu  $Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$ , pozwala określić względną preferencję uwalniania atomów Na ze struktury dla obu faz (O3 i P3). Oszacowano różnicę energii  $E_{diff}$  zgodnie ze wzorem 142

$$\Delta E_{diff} = E_{tot}(x) - xE_{tot}(1) - (0.5 - x)E_{tot}(0.5), \quad (142)$$

gdzie  $E_{tot}(x)$ ,  $E_{tot}(1)$  i  $E_{tot}(0)$  oznacza całkowitą energię układu odpowiednio  $Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$ ,  $NaFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$  oraz  $Na_0Fe_{0.3}Co_{0.7}O_2$ . Im większa wartość  $E_{diff}$ , tym łatwiejsze jest uwolnienie atomów Na z okupowanych pozycji krystalicznych. Dla układu  $Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$ , ze względu na zakres współlistnienia faz O3-P3,  $E_{diff}$  została wyznaczona dla zakresu  $1 \leq x_{Na} \leq 0.5$ . Uzyskane wyniki obliczonej energii  $E_{diff}$  układu  $Na_xFe_{0.3}Co_{0.7}O_2$  dla faz P3 oraz O3 przedstawia Rys.52. Wszystkie obliczone wartości  $E_{diff}$  są dodatnie, co wskazuje na niestabilność struktury



Rysunek 53: Struktura elektronowa  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  z uwzględnieniem polaryzacji spinowej dla faz O3 dla  $x = 1, 0.6$  oraz P3 dla  $x = 0.83, 0.5$ . Wykresy pochodzą z pracy [112].

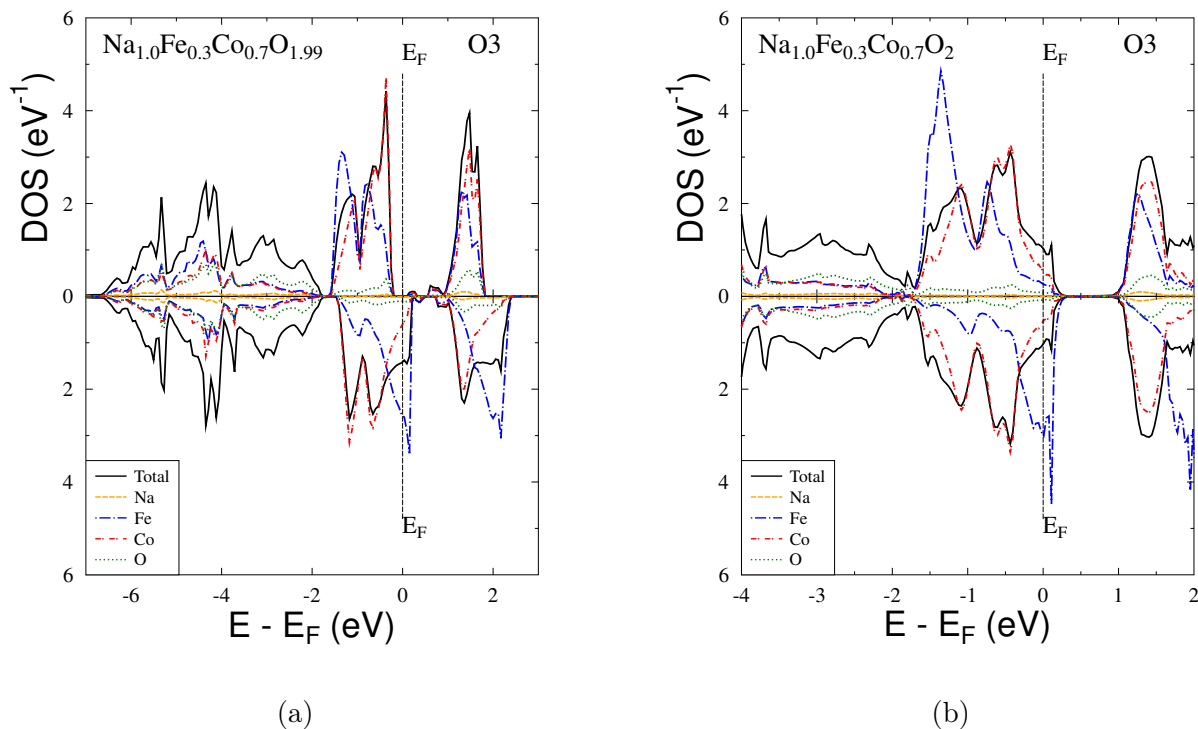
krystalicznej w kontekście obecności atomów Na w sieci krystalicznej w stanie podstawowym (w odniesieniu do składników krańcowych). Źródeł stabilności strukturalnej tych układów należałoby upatrywać w czynnikach entropowych, które w skończonych temperaturach obniżają energię Gibbsa o wartość  $TS$ , gdzie  $T$  oznacza temperaturę, a  $S$  całkowitą entropię układu (elektronową, fononową, strukturalną, magnetyczną), a które nie są brane pod uwagę w tej uproszczonej analizie. Na podstawie uzyskanych wyników można jednak zauważyć, że mniejsza jest energia uwolnienia atomu Na ze struktury P3 niż z struktury O3. Otrzymany rezultat można intuicyjnie zrozumieć, jeśli rozważy się geometrię oraz wzajemne położenia atomów w obydwu strukturach. W strukturze P3 odległość międzyatomowa Na-O jest znacznie większa ( $\sim 2.59 \text{ \AA}$ ) niż w strukturze O3 ( $\sim 2.32 \text{ \AA}$ ), przez co atomy Na są znacznie słabiej związane.

Rys.53 przedstawia strukturę elektronową KKR-CPA O3- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  oraz P3- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  z uwzględnieniem polaryzacji spinowej w modelu ferromagnetycznym. Można zauważyć, że pod-



stawowe cechy struktury elektronowej są podobne dla obu faz. Poziom Fermiego znajduje się w przerwie energetycznej dla elektronów  $|\uparrow\rangle$  oraz w pasmie walencyjnym dla elektronów  $|\downarrow\rangle$ . Z analizy DOS widać, że w całym zakresie koncentracji sodu, gęstość stanów elektronowych jest zdominowana przez stany o symetrii  $d$  pochodzące od atomów metali przejściowych ( $d$ -Fe,  $d$ -Co,) oraz stanów o symetrii  $p$  tlenu ( $p$ -O), które są silnie zhybrydyzowane, co prowadzi do rozdzielenia pasm, pojawienia się przerwy pomiędzy stanami walencyjnymi i przewodnictwa. Z kolei stany  $s$ -Na w niewielkim stopniu uczestniczą w tworzeniu stanów walencyjnych i są równomiernie rozłożone w całym zakresie energii. W przypadkach dwóch faz (O3 i P3) widoczne jest rozsuniecie krzywych gęstości stanów dla dwóch kierunków spinu. Na podstawie analizy DOS można stwierdzić stan półmetalicznego ferromagnetyzmu (choć poprawniejszym terminem byłby ferrimagnetyzm z uwagi na przeciwne ułożenie momentów magnetycznych Fe i Co) w obydwu fazach. Dla układu  $O3\text{-Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  obliczone wartości momentu magnetycznego atomów przejściowych Fe i Co wynoszą odpowiednio  $\mu_{Fe} = 1.6\mu_B$  oraz  $\mu_{Co} = -0.3\mu_B$ , co wskazuje, że układ w stanie podstawowym znajduje się w stanie magnetycznym.

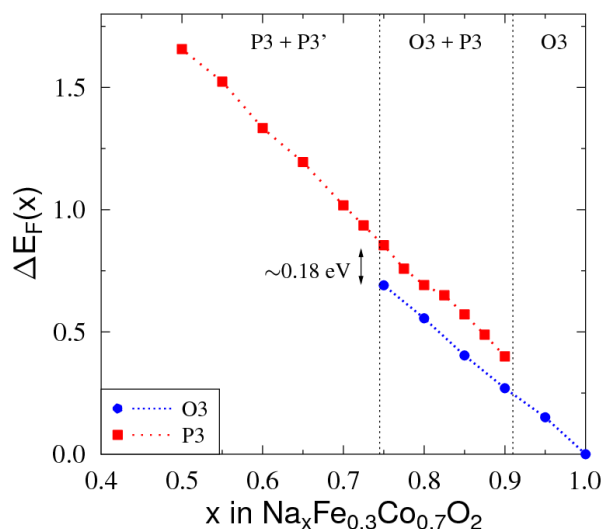
Porównując strukturę elektronową dwóch faz układu  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ , można zauważyć wyraźną różnicę w kształcie DOS, szczególnie dla stanu spin-up. W fazie P3 gęstość stanów dla pasma walencyjnego oraz przewodnictwa składa się z ostrych pików, podczas gdy dla fazy O3 są one bardziej rozmyte. Jest to prawdopodobnie związane ze mniejszymi odległościami pomiędzy atomami O-(Fe, Co) w fazie P3 ( $\sim 1,85\text{-}1,93 \text{ \AA}$ ) w porównaniu do fazy O3 ( $\sim 1,98 \text{ \AA}$ ). Rys.54(a) przedstawia gęstość stanów elektronowych dla układu  $O3\text{-Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{1.99}$  z uwzględnieniem wakansji tlenowych  $\delta = 1\%$ . Obecność wakansji tlenowych w układzie znacząco modyfikuje obszar przerwy energetycznej, poprzez obecność dodatkowych pików, złożonych głównie ze stanów  $d$ -Fe oraz  $d$ -Co. Ten dodatkowy defekt nie ma jednak większego wpływu na ogólny kształt pasm walencyjnych i przewodnictwa.



Rysunek 54: (a) Struktura elektronowa  $O3\text{-Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{1.99}$  z uwzględnieniem polaryzacji spinowej oraz wakansji tlenowych  $\delta = 1\%$ , (b) Struktura elektronowa  $O3\text{-Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  w modelu paramagnetycznym obliczona pakietem KKR-CPA-DLM. Wykres pochodzi z pracy [112].

Istotne jest zwrócenie uwagi na pozycję poziomu Fermiego względem krawędzi pasma stanów walencyjnych dla elektronów  $|\downarrow\rangle$ . Wynosi ona około 0.15-0.2 eV, zależnie od zawartości Na, co jest wartością porównywalną z energią aktywacji otrzymaną z pomiarów przewodnictwa elektrycznego [111]. W temperaturach pokojowych badany układ nie wykazywał uporządkowania magnetycznego. W celu uzyskania wglądu w strukturę elektronową stanu paramagnetycznego (najprawdopodobniej ten stan charakteryzuje układ w temperaturach pracy baterii; pomiary temperaturowe namagnesowania nie są znane) przeprowadzono obliczenia KKR-CPA w ramach podejścia DLM (*disordered local moments*). Przybliżenie to, jak opisano w rozdziale ?? pozwala w ramach modelu CPA uwzględnić nie tylko nieuporządkowanie chemiczne i inne defekty, ale również nieuporządkowanie magnetyczne. W praktyce stan DLM można zasymulować poprzez rozróżnienie atomów tego samego pierwiastka magnetycznego A na tym samym węźle krystalograficznym w postaci dwóch niezależnych atomów o wzajemnie przeciwnych kierunkach momentów  $A_{1-x}^+ A_x^-$ .  $x = 1$ , oznacza stan całkowicie uporządkowany (ferromagnetyczny), a  $x = 0.5$  symuluje stan całkowicie nieuporządkowany (paramagnetyczny). Startowe potencjały dla "atomów"  $A^+$  i  $A^-$  otrzymuje się przez odwrócenie potencjałów krystalicznych zależnych od kierunków spinu. Wynik końcowy samouzgodnionych obliczeń KKR-CPA jest trudny do przewidzenia, gdyż wartości momentów magnetycznych uzyskiwanych w stanie DLM (paramagnetycznym) zazwyczaj różnią się od tych uzyskiwanych w stanie ferromagnetycznym. Połączenie nieporządku chemicznego i magnetycznego na tym samym węźle, w przypadku badanego powyżej układu, mamy cztery niezależne "atomy", tj.  $Fe_{1-x}^+ Fe_x^- Co_{1-x}^+ Co_x^-$ , pamiętając, że koncentracje atomów Fe i Co są różne. W szczególności dla układu  $Na_x Fe_{0.3} Co_{0.7} O_2$  obliczenia KKR-CPA-DLM wymagają rozróżnienia 4 atomów:  $Fe\uparrow, Fe\downarrow, Co\uparrow, Co\downarrow$  o stężeniach wynoszących odpowiednio: 0.15, 0.15, 0.35, 0.35. Wyniki w postaci funkcji gęstości stanów elektronowych przedstawia Rys.54(b). Uzyskane momenty magnetyczne w stanie DLM różnią się od tych obliczonych w stanie ferromagnetycznym, a sam DOS jest w pełni symetryczny dla elektronów  $|\uparrow\rangle$  i  $|\downarrow\rangle$ . Wartość momentu magnetycznego dla atomu Fe w modelu DLM, dla układu  $O3-Na_1 Fe_{0.3} Co_{0.7} O_2$  jest porównywalna z wartością uzyskaną w obliczeniach KKR-CPA układu w stanie ferromagnetycznym i wynosi ok.  $\mu_{Fe} \sim 1.6\mu_B$ , podczas gdy moment magnetyczny na atomie Co zanika ( $\mu_{Co} \sim 0\mu_B$ ). Analiza struktury elektronowej sugeruje silnie domieszkowany półprzewodnik typu *p*, w którym poziom Fermiego jest przesunięty o około 0.2 eV na lewo od krawędzi pasma walencyjnego.

W następnym kroku próbowano skorelować charakter krzywej ładowania/rozładowania ze zmianą wartości energii Fermiego  $\Delta E_F(x)$  w zależności od zawartości Na w układzie  $Na_x Fe_{0.3} Co_{0.7} O_2$  dla fazy O3 ( $1 \leq x_{Na} \leq 0.75$ ) oraz P3 ( $0.9 \leq x_{Na} \leq 0.5$ ). Wyniki obliczonej względnej zmiany  $\Delta E_F(x)$  dla faz O3 oraz P3 przedstawia Rys.55. Obliczenia KKR-CPA dla obu faz pokazują, że  $\Delta E_F(x)$  zmienia się w sposób monotoniczny, chociaż dla fazy P3 zmiana ta zachodzi szybciej, a dwie krzywe są przesunięte względem siebie. W zależności od zakresu stężenia Na, gdy istnieje tylko jedna faza lub obie fazy współistnieją, zmierzone wartości EMF są wynikiem wypadkowym właściwości elektronowych oraz powiązanych z nimi właściwości elektrochemicznych dla poszczególnych faz. Obliczona różnica energii między krzywymi  $\Delta E_F(x)$  dla faz O3 i P3, wynosi około  $\sim 0.18$  eV dla stężenia  $x_{Na} = 0.75$ . Wielkość ta jest porównywalna ze skokiem na krzywej EMF wyznaczonej eksperymentalnie - Rys.51, w miejscu, gdzie faza O3 zanika. Na podstawie uzyskanych zależności dla obydwu faz układu  $Na_x Fe_{0.3} Co_{0.7} O_2$  uzasadnionym wydaje się wniosek, że skok potencjału obserwowany na krzywej EMF jest związany ze skokową zmianą poziomu Fermiego przy przechodzeniu z fazy O3 do fazy P3.



Rysunek 55: Zmiana energii Fermiego  $\Delta E_F$  w funkcji koncentracji sodu obliczona dla faz O3 oraz P3 układu  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ . Wykres pochodzi z pracy [112].

## 8.2 $\text{NaFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$

### 8.2.1 Struktura elektronowa i własności elektrochemiczne $\text{NaFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$

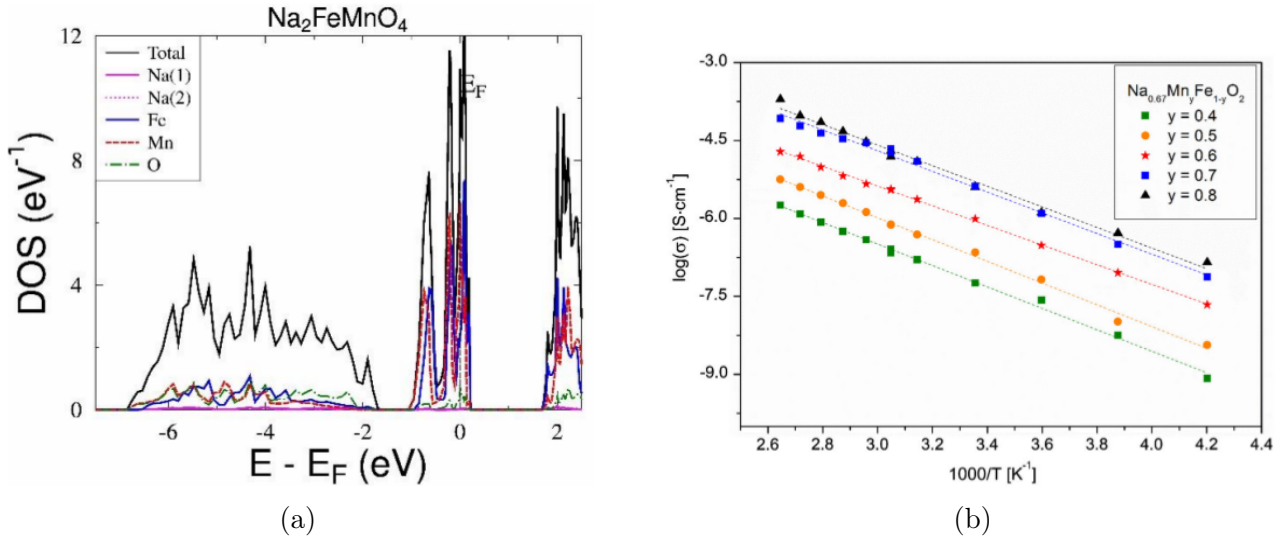
Tendencja poszukiwania tańszych i bardziej ekologicznych materiałów katodowych wydaje się kluczowym aspektem dążenia do zrównoważonego rozwoju sektora energii, zwłaszcza w kontekście rosnącego zapotrzebowania na magazynowanie energii i rozwijania energetyki odnawialnej. Dlatego istnieje ogromna potrzeba znalezienia alternatywnych materiałów katodowych, które będą tańsze w produkcji i bardziej przyjazne dla środowiska. Metale przejściowe, takie jak kobalt, nikiel czy chrom mają negatywny wpływ na środowisko naturalne, dlatego podejmowane są próby zastąpienia tych metali innymi, które nie są toksyczne i drogie. Obiecującym materiałem jest tlenek  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ . Zazwyczaj występuje on w dwóch fazach P2 oraz O3, które można uzyskać, stosując odpowiednią metodę syntezy [115]. Układ ten wzbudził szerokie zainteresowanie jako potencjalny kandydat komercyjnych zastosowań jako materiał katodowy w bateriach sodowo-jonowych, ze względu na swój niski koszt oraz dość dobre parametry użytkowe [116], [117].

Tabela 7: Parametry sieciowe układu  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  dla fazy P2

$\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$	a [Å]	c [Å]
y = 0.4	2.9316	11.2186
y = 0.5	2.9251	11.2637
y = 0.6	2.9310	11.2104
y = 0.7	2.9242	11.2087
y = 0.8	2.8956	11.2449

Przeprowadzone obliczenia struktury elektronowej dotyczyły układu  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  dla  $y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  występującego w fazie P2, którą komórkę elementarną można opisać grupą przestrzenną  $P6_3/mmc$ . Tabela 7 podaje parametry krystaliczne tego stopu, użyte do obliczeń KKR-CPA. Rys.56(a) przedstawia gęstość stanów elektronowych uporządkowanego układu  $\text{Na}_2\text{FeMnO}_4$  wraz z parcjalnymi wkładami pochodzącymi od atomów Na, Fe, Mn oraz O. Do Na podstawie wyników uzyskanych z obliczeń KKR dla superkomórki można stwierdzić, na ile zastosowany model uporządkowany odzwierciedla strukturę elektronową nieuporządkowanego





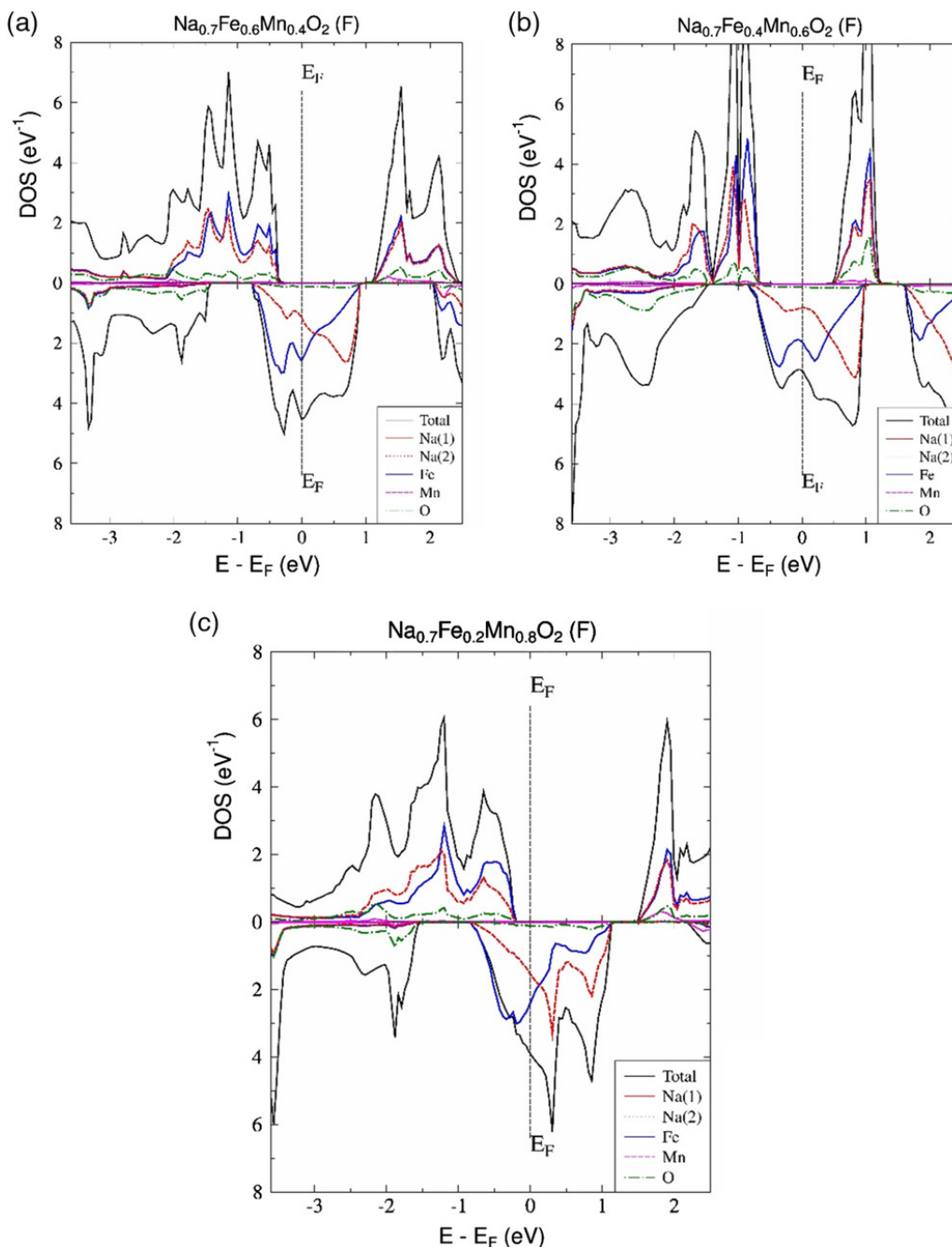
Rysunek 56: (a) Struktura elektronowa uporządkowanego modelu  $\text{Na}_2\text{FeMnO}_4$  obliczona metodą KKR, (b) Eksperymentalna zależność temperaturowa przewodności elektrycznej dla układu  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ . Wykresy pochodzą z pracy [113]

Tabela 8: Całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego wraz z wkładami pochodzącymi od Mn oraz Fe w  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  w modelu paramagnetycznym obliczone za pomocą metody KKR-CPA-DLM. Ostatnie dwie kolumny przedstawiają efektywne wkłady Fe i Mn do DOS, pomnożone przez koncentracje. Wszystkie wartości podane są w jednostkach  $\text{eV}^{-1}$  na formułę chemiczną lub na atom.

$\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$	$n_{tot}(E_F)$	$n_{Fe}(E_F)$	$n_{Mn}(E_F)$	$(1-y) \cdot n_{Fe}(E_F)$	$y \cdot n_{Mn}(E_F)$
$y = 0.4$	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

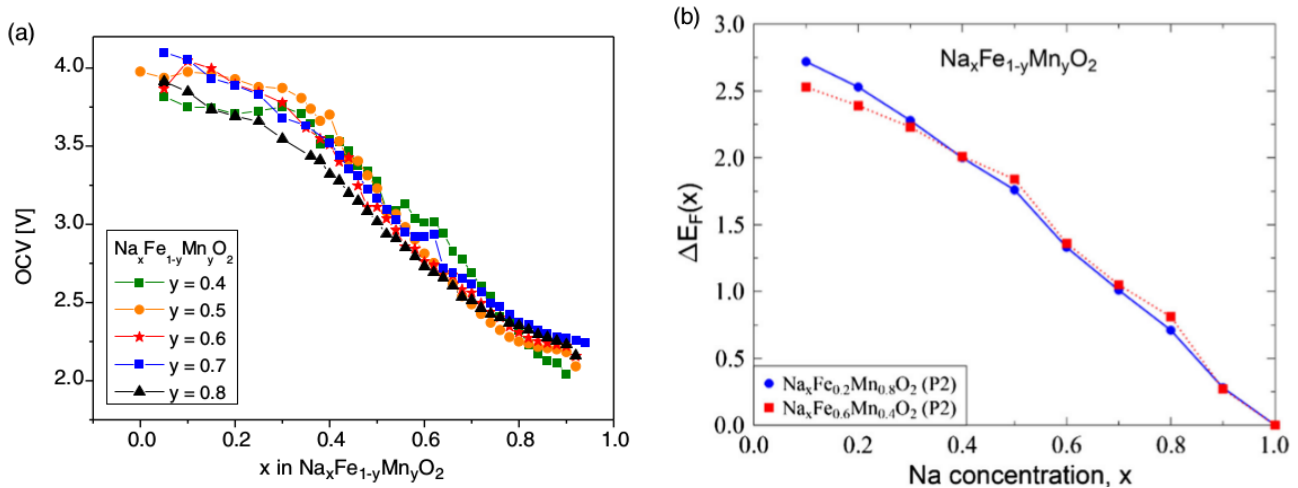
układu  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ . Z analizy DOS-u widać, że stany walencyjne zdominowane są przez stany o symetrii  $d$  pochodzące od atomów metali przejściowych oraz od stanów o symetrii  $p$  tlenu z niewielkim udziałem stanów  $s$  atomów Na. W otoczeniu poziomu Fermiego przeważają wysokie i ostre piki stanów  $d$ -Fe oraz  $d$ -Mn, stany  $p$ -O zaczynają odgrywać równorzędną rolę w budowaniu DOS-u dla trochę mniejszych energii. Podobnie jak we wcześniej analizowanych układach tlenkowych, wyraźna separacja stanów walencyjnych i stanów przewodnictwa jest efektem silnej hybrydyzacji orbitali  $d$  żelaza i manganu oraz orbitalami  $p$  tlenu. Rys.57 przedstawia całkowite oraz atomowe gęstości stanów dla nieuporządkowanego związku  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  dla składów  $y = 0.4, 0.6, 0.8$ . Z analizy porównawczej DOS-ów można zauważyć, że zasadnicze cechy struktury elektronowej są zachowane niezależnie od stężenia Fe/Mn. Obserwowana jest przerwa energetyczna oraz silna dominacja stanów  $d$  poniżej i powyżej tej przerwy, choć nie widać już aż tak ostrych pików  $d$ -Fe i  $d$ -Mn jak miało to miejsce dla obliczeń KKR bez polaryzacji spinowej. Jak można się spodziewać wraz ze wzrostem zawartości Mn, poziom Fermiego  $E_F$  przesuwają się w głąb pasma walencyjnego, czego można się spodziewać przy zmniejszającej się liczbie elektronów walencyjnych. Dla dwóch składów  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$  oraz  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  widoczne jest lekkie poszerzenie pasm w stosunku do składu pośredniego  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ , co jest związane z mniejszymi odległościami pomiędzy atomami w układach  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$  oraz  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ . Z faktu, że wraz ze zmianą składu stopu, parametry sieciowe  $a$  oraz  $c$

zmieniają się monotonicznie (przy zachowaniu niezmięnionej symetrii komórki), można wnioskować, że wpływ rozmiaru komórki w układzie  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  na ogólną modyfikację struktury elektronowej jest mniej istotny niż deformacja oktaedrów tlenowych otaczających atomy Fe i Mn (parametr  $z$ ).



Rysunek 57: Struktura elektronowa układu  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  i  $y = 0.4, 0.6, 0.8$  z uwzględnieniem polaryzacji spinowej dla uporządkowania ferromagnetycznego (F). Wykresy pochodzą z pracy [113].

Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej w układach  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  dla  $y = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  przedstawiona jest na Rys.56(b). Można zauważyć, że przewodność elektryczna rośnie wraz ze wzrostem koncentracji Mn. Energia aktywacji w  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  nie zmienia się znacząco i wynosi ok. 0.4 eV w całym zakresie koncentracji Mn [113]. W celu zinterpretowania jakościowych wyników eksperymentalnych wzrostu przewodnictwa elektrycznego ze wzrostem zawartości Mn w układach  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ , zbadano zmiany gęstości stanów



Rysunek 58: (a) Eksperymentalna wartość napięcia OCV w układzie  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  dla  $y = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ , (b) Obliczona zmiana energii Fermiego  $\Delta E_F$  w funkcji koncentracji sodu dla  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$  oraz  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ . Wykresy pochodzą z pracy [113]

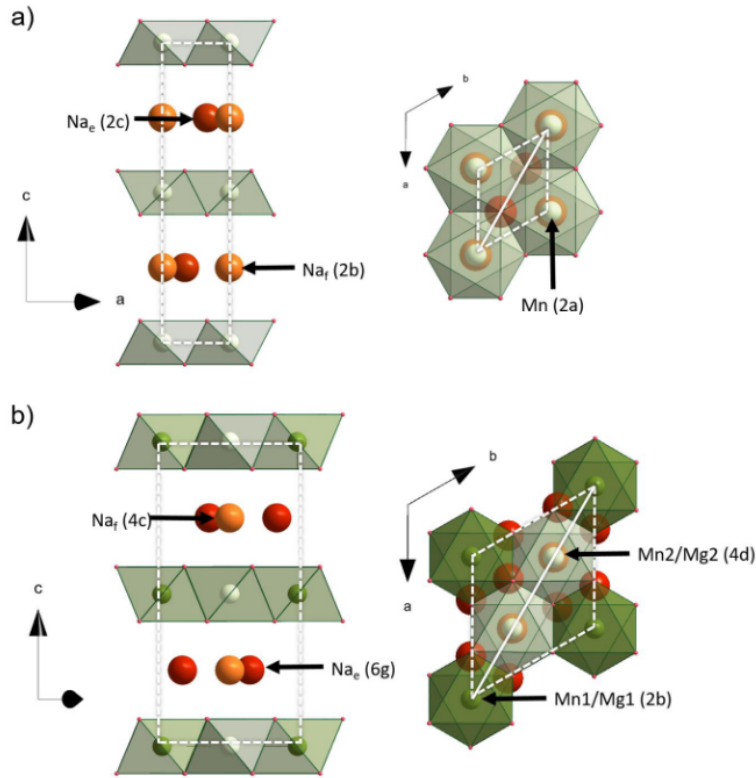
elektronowych w otoczeniu energii Fermiego  $\Delta E_F$  w funkcji koncentracji Fe/Mn, obliczone dla stanu paramagnetycznego. Obliczenia KKR-CPA-DLM wymagały rozróżnienia czterech atomów na tym samym węźle krystalograficznym:  $\text{Fe}\uparrow$ ,  $\text{Fe}\downarrow$ ,  $\text{Mn}\uparrow$ ,  $\text{Mn}\downarrow$  o stężeniach wynoszących odpowiednio:  $\frac{1-y}{2}$ ,  $\frac{1-y}{2}$ ,  $\frac{y}{2}$ ,  $\frac{y}{2}$ . Wyniki przedstawia Tabela 8. Uzyskane wyniki pokazują, że całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego generalnie rośnie wraz ze wzrostem zawartości Mn (wyjątkiem jest koncentracja  $y=0.4$ ). Główny wkład do całkowitego DOS-u pochodzi od atomów Mn, podczas gdy efektywne wkłady atomów Fe pozostają mniej więcej na stałym poziomie. Można uznać, że obliczenia teoretyczne (z wyjątkiem  $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ) jakościowo dobrze zgadzają się z wynikami transportowymi przedstawionymi na Rys.56(b).

W następnym kroku podjęto próbę skorelowania charakteru krzywej ładowania/rozładowania ze zmianą wartości energii Fermiego  $\Delta E_F(x_{\text{Na}})$  w zależności od stężenia Na w wybranych składach  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ , gdzie  $\Delta E_F(x_{\text{Na}}) = E_F(1.0) - E_F(x_{\text{Na}})$ . Porównanie tych dwóch wielkości przedstawia Rys. 58. Zarówno krzywe OCV oraz  $\Delta E_F(x_{\text{Na}})$  mają ciągły charakter, a zakres zmiany wartości energii Fermiego ilościowo odpowiada zakresowi napięcia OCV dla pracującej baterii, choć obliczenia KKR-CPA wskazują na większy zakres zmian ( $\sim 2.2\text{--}2.4$  eV) w porównaniu z wartościami zmierzonymi ( $\sim 2.0\text{--}2.2$  eV).

### 8.3 $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$

#### 8.3.1 Struktura elektronowa i własności elektrochemiczne $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$

Niska cena i duża dostępność pierwiastków składowych spowodowała, że potencjalnym kandydatem na materiał katodowy do ogniwa Na-ion stał się również tlenek  $\text{NaMnO}_2$  [118],[119]. W zależności od zawartości sodu oraz metody syntezy układ ten może krystalizować się w różnych strukturach (O3 lub P2). Z reguły obydwie struktury wykazują dość dobre parametry użytkowe [120], [121]. W szczególności tlenek sodowo-manganowy P2- $\text{NaMnO}_2$  odznacza się bardzo dobrymi właściwościami elektrochemicznymi, gdyż cechuje go dobra cykliczność oraz duże pojemności rzędu  $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  [122]. W układach tych występuje jednak niekorzystne z punktu widzenia funkcjonowania baterii zjawisko Jahn-Tellera. Dystorsja oktaedrów  $\text{Mn}^{+3}\text{O}_6$  narusza lokalną symetrię, wprowadzając zniekształcenia w strukturze krystalicznej, co w rezultacie prowadzi do spadku pojemności ogniwa. Dokonując rozcieńczenia stężenia manganu innymi pierwiastkami można częściowo wyeliminować ten problem. Podstawienie manganu, odległym wydawałoby z punktu widzenia konfiguracji elektronowej magnezem, daje bardzo ciekawe rezultaty związane

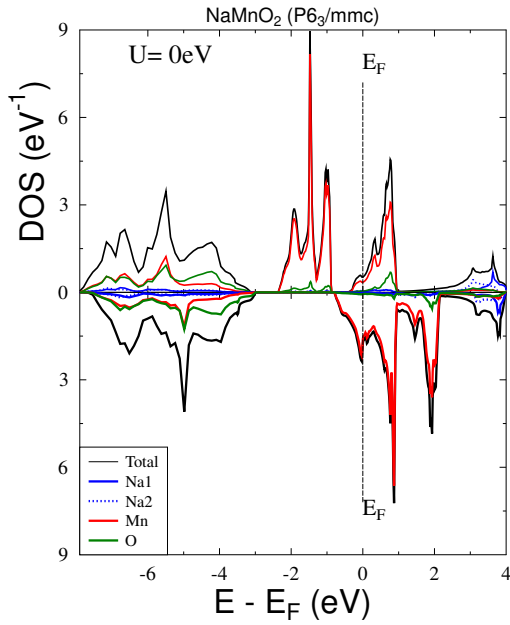


Rysunek 59: Struktura krystaliczna układu (a)  $\text{Na}_{0.67}\text{MnO}_2$ , (b)  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ . Wykresy pochodzą z pracy [124].

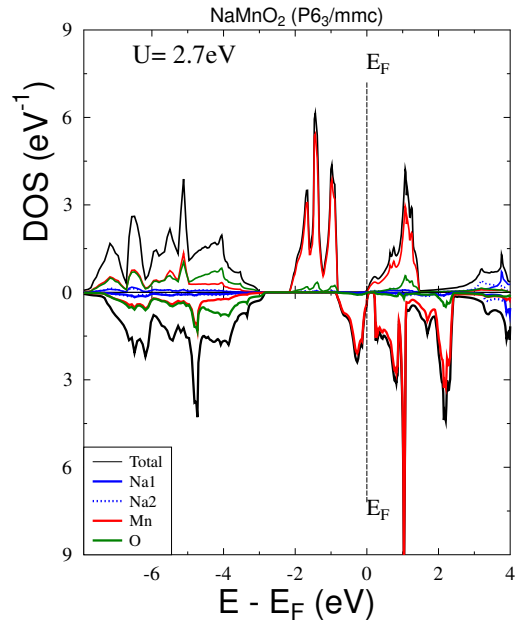
m.in. z wygładzeniem profilu napięcia i poprawy utrzymania pojemności w kolejnych cyklach ładowania w układzie  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  [123]. Zarówno  $\text{NaMnO}_2$  oraz  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  krystalizują się w tej samej fazie P2 (grupa przestrzenna  $P6_3/mmc$ ). Strukturę krystaliczną tych dwóch związków przedstawia Rys.59.

W celu uchwycenia wpływu domieszkowania Mn atomami Mg przeprowadzono obliczenia KKR struktury elektronicznej dwóch układów:  $\text{NaMnO}_2$  oraz  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ . Drugi związek jest uporządkowanym modelem związku  $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ , który był przedmiotem badań eksperymentalnych i teoretycznych w pracy [124]. Potencjał krystaliczny został skonstruowany w przybliżeniu LSDA+U, aby uwzględnić występujące w tlenkach metali przejściowych  $\text{LiMO}_2$  oraz  $\text{NaMO}_2$  silne korelacje elektroniczne, spowodowane występowaniem intensywnych i ostrych pików pochodzących od stanów elektronicznych metalu przejściowego o symetrii  $d$ . Dodatkowe oddziaływanie pomiędzy stanami  $d$ -Mn zostało uwzględnione dzięki dodatkowemu potencjałowi odpychającemu w zakresie  $0 \leq U \leq 5.5\text{eV}$ , wprowadzonemu do obliczeń w formie parametru.

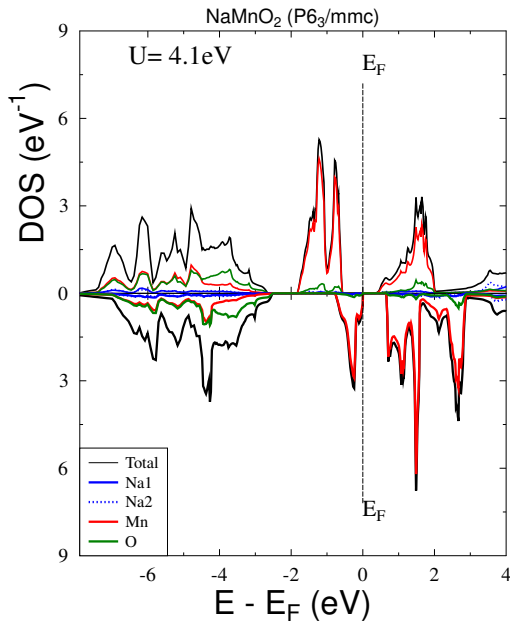
Rys.60(a) przedstawia całkowite oraz atomowe gęstości stanów DOS dla uporządkowanego układu  $\text{NaMnO}_2$  obliczone w ramach metody KKR-LSDA+U. Można zauważyć efekt bardzo silnej polaryzacji spinowej gęstości stanów, będącej wynikiem przede wszystkim polaryzacji stanów  $d$ -Mn i prowadzącej do powstania dużego momentu magnetycznego  $\mu_{Mn} \sim 3.0\mu_B$ . Dla elektronów  $|\uparrow\rangle$  poziom Fermiego znajduje się w początkowym obszarze pasma przewodnictwa w odległości  $\sim 0.1\text{eV}$  powyżej przerwy energetycznej. Dla elektronów  $|\downarrow\rangle$   $E_F$  umiejscowiony jest na opadającym zbocz silnego pikę DOS osadzonego w paśmie przewodnictwa, co sugeruje, że układ jest blisko stanu ferromagnetycznego półmetal. Gęstość stanów elektronicznych w okolicach energii Fermiego zdominowana jest przez silne piki pochodzące od stanów  $d$ -Mn. Rys. 60(b)-(d) przedstawiają odpowiedź struktury elektronicznej na zwiększającą się parametr Hubbarda  $U$  o wartościach odpowiednio 2.7eV, 4.1eV, 5.5eV. Można zaobserwować pojawienie się przerwy energetycznej dla obu kierunków spinów już dla  $U=2.7\text{eV}$ , a układ staje się pół-



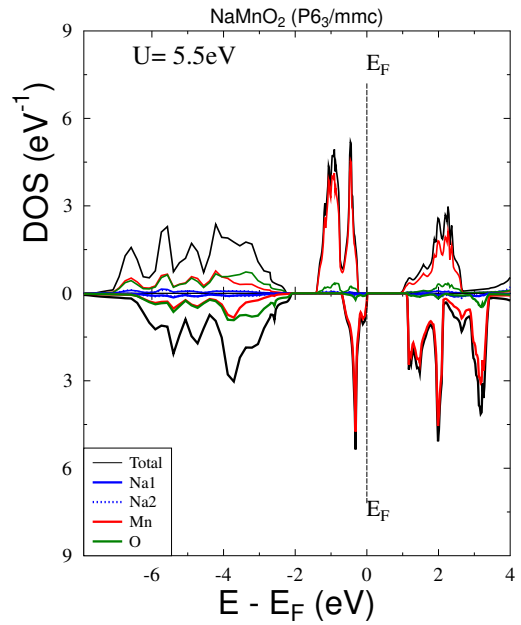
(a)



(b)



(c)

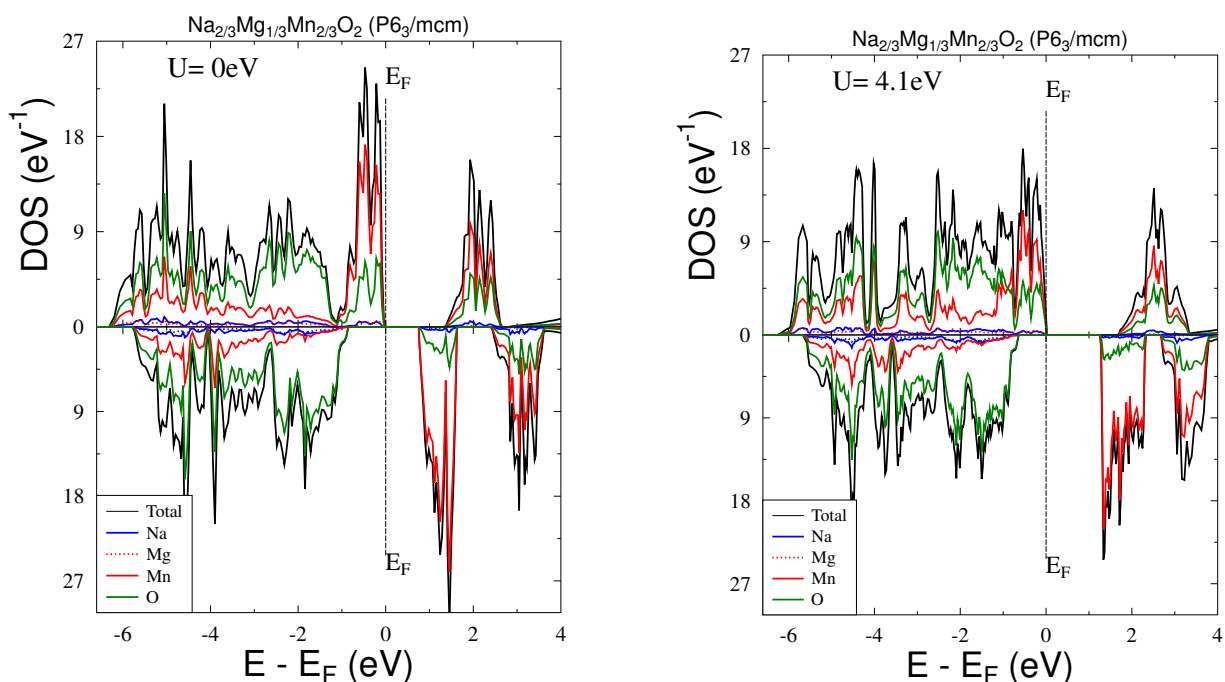


(d)

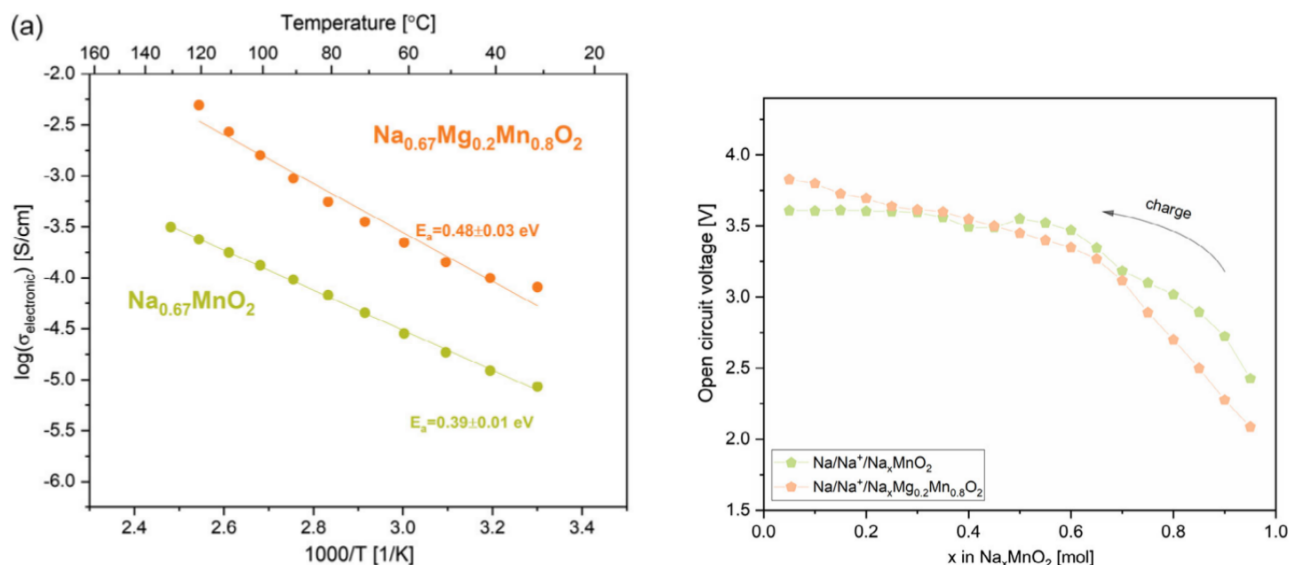
Rysunek 60: Struktura elektronowa układu  $\text{NaMnO}_2$  obliczona za pomocą metody KKR-LDA+U dla wartości parametru Hubbard  $U$  równego (a) 0 eV, (b) 2.7 eV, (c) 4.1 eV, (d) 5.5 eV. Wykresy pochodzą z pracy [124].

przewodnikiem. W miarę zwiększenia wartości  $U$ , przerwa staje się szersza. Warto zauważyć, że całkowity moment magnetyczny układu zwiększa się w stosunku do wyników LDA, że dla  $U=2.7\text{eV}$  wynosi  $\mu_{\text{NaMnO}_2} \sim 4.0\mu_B$  (wobec wartości  $\sim 3.0\mu_B$  uzyskanej w obliczeniach LDA), co jest konsekwencją pojawienia się wyższych momentów magnetycznych na atomach Mn. Dla wszystkich wartości parametru  $U>0$  pasmo przewodnictwa składa się głównie ze stanów o symetrii  $d$ -Mn. Pasmo walencyjne można z kolei podzielić na dwa różniące się od siebie obszary.





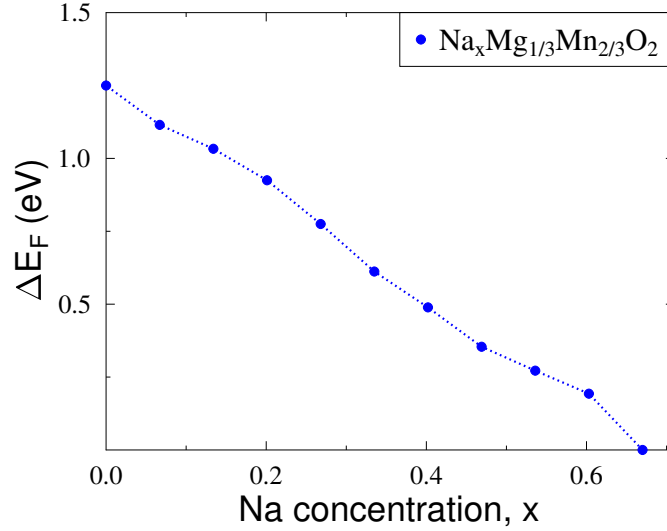
Rysunek 61: Struktura elektronowa układu  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  obliczona za pomocą metody KKR-LDA+U dla wartości parametru Hubbarda  $U$  równego (a) 0 eV, (b) 4.1 eV - model uporządkowany. Wykresy pochodzą z pracy [124]



Rysunek 62: (a) Eksperymentalna zależność przewodności elektrycznej dla  $\text{NaMnO}_2$  oraz  $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  w funkcji temperatury, (b) Doświadczalna krzywa OCV dla układów  $\text{NaMnO}_2$  oraz  $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ . Wykresy pochodzą z pracy [124]

Pierwszy obszar pasma walencyjnego, znajdujący się zaraz poniżej przerwy energetycznej, formują ostre piki pochodzące od stanów  $d$ -Mn. Drugi, ulokowany na lewo poziomu Fermiego  $E_F$  od o wartości  $\sim 2\text{eV}$  składający się głównie ze stanów  $p$ -O oraz  $d$ -Mn z niewielkim wkładem od stanów  $s$ -Na, nie posiada ostrych pików w DOS-ie, przez co struktura elektronowa w tym obszarze jest łagodniejsza niż struktura elektronowa w obszarze pierwszym.

Rys.61 przedstawia całkowite oraz atomowe gęstości stanów DOS dla uporządkowanego



Rysunek 63: Zmiana energii Fermiego  $\Delta E_F$  w funkcji koncentracji sodu w  $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.67$ ) obliczona za pomocą metody KKR-CPA dla modelu uporządkowanego. Wykres pochodzi z pracy [124].

układu  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ . Od razu można zauważyć, że podstawienie Mn atomami Mg znacząco modyfikuje obszar pasma walencyjnego w skutek pojawienia się bardzo silnej hybrydyzacji pomiędzy stanami  $p$ -O i  $d$ -Mn. Przekłada się to na silny udział stanów  $p$ -O w formowaniu całkowitego DOS, co najlepiej widać w obszarze tuż poniżej poziomu Fermiego dla elektronów  $|\downarrow\rangle$ . Efekt ten jest jeszcze bardziej widoczny dla głębokich stanów walencyjnych, tworzonych głównie przez stany  $p$ -O. Pasma przewodnictwa nie ulega tak silnej modyfikacji jak pasmo walencyjne, jednak i tu można zobaczyć większy wkład stanów  $p$ -O w budowaniu całkowitej gęstości stanów niż miało to miejsce w układzie  $\text{NaMnO}_2$ . Obliczenia KKR układu  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  bez użycia parametru  $U$  pokazują, że poziom Fermiego  $E_F$  w znajduje się wewnątrz przerwy energetycznej, co wskazuje na stan półprzewodnikowy. Zwiększanie wartości parametru Hubbarda nie zmienia zasadniczych cech struktury elektronowej, zwiększa tylko szerokość przerwy energetycznej do wartości  $\sim 1.3$  eV dla  $U = 4.1$  eV. Obliczony całkowity moment magnetyczny wynosi  $\mu_{\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2} = 4.0\mu_B$  (dla  $U=0$  eV) jest równy momentowi magnetycznemu w układzie  $\text{NaMnO}_2$ . Oznacza to, że podstawienie Mn przez Mg podnosi polaryzację spinową gęstości stanów na manganie i efektywnie nie prowadzi do zmniejszenia oddziaływań magnetycznych. Wkład do całkowitej gęstości stanów w okolicach energii Fermiego pochodzący od stanów  $p$ -O jest teraz znaczący, co wskazuje na tendencję do bardziej aktywnej roli tlenu w procesach transportowych i elektrochemicznych. Potwierdza to również liczba elektronów obliczona wewnątrz poliedru otaczającego atomy tlenu, która zawiera średnio o 0.15-0.17 e (na atom) więcej niż w podobnym objętości w układzie  $\text{NaMnO}_2$ . Transfer ładunkowy odbywa się głównie kosztem atomów Mn.

Pojawienie się dodatkowych stanów elektronowych w otoczeniu energii Fermiego  $E_F$  pochodzących od stanów  $p$ -O w układzie wraz z podstawieniem Mn przez Mg powoduje, że tlen staje się źródłem dodatkowych nośników, zwiększając przez to przewodnictwo elektryczne układu w stosunku do układu wyjściowego. Obliczenia KKR-LSDA+U struktury elektronowej znajdują swoje jakościowe potwierdzenie w pomiarach przewodności elektrycznej układów  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  oraz  $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  - Rys.62(a), choć należy zaznaczyć, że badane teoretycznie z racji konstruowanych na potrzeby obliczeń superkomórek, mają trochę inną stechiometrię od próbek

mierzonych ( $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ ).

W celu skorelowania krzywej ładowania/rozładowania w procesie interkalacji/deinterkalacji, obliczono zmiany energii Fermiego  $\Delta E_F(x)$  w funkcji koncentracji sodu z KKR-CPA-LSDA dla nieuporządkowanego układu  $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , przy czym w nieporządek został uwzględniony zarówno na pozycji metalu (Mn/Mg) oraz sodu (Na/vac). Wyniki obliczeń uzyskanych w zakresie koncentracji Na  $0 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.67$  są przedstawione na Rys.63. Z uwagi na ciągły charakter krzywej DOS przy obniżaniu stężenia poziom Fermiego przesuwa się w głąb pasma walencyjnego,  $E_F$  zmienia się w sposób monotoniczny, a amplituda zmian wynosi około  $\sim 1.3\text{eV}$  i jest wartością niższą w stosunku do amplitudy eksperymentalnie wyznaczonej krzywej OCV ( $\sim 1.7\text{V}$ ).

## 8.4 Podsumowanie układów Na-jonowych

Rozdział 8 przedstawia wyniki obliczeń struktury elektronowej materiałów katodowych na baterie sodowo-jonowe. Pierwszym badanym układem był tlenek  $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ . Układ ten, w zależności od stężenia sodu może występować w różnych fazach O3, P3 lub P'3, przy czym dla koncentracji Na  $0.9 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.74$  układ ten występuje jednocześnie w dwóch fazach O3-P3. Obliczenia względnej energii formowania metodą KKR-CPA pokazały, że łatwiej jest uwolnić jony sodu ze struktury w fazie P3 niż w fazie O3. Obliczona względna zmiana energii Fermiego  $\Delta E_F(x)$  dla faz O3 i P3 została oszacowana na ok.  $0.18\text{ eV}$  dla  $x_{\text{Na}} = 0.75$  i dobrze koresponduje ze skokiem potencjału ( $\sim 0.2\text{ V}$ ) na krzywej OCV podczas procesu deinterkalacji przy przejściu z fazy O3 do fazy P3. Skłania to do wniosku, że charakter krzywej EMF odwzorowuje względną zmianę energii Fermiego  $\Delta E_F(x)$ . Wyniki obliczeń KKR-CPA z polaryzacją spinową w modelu z uporządkowaniem magnetycznym wskazują, że układ  $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  jest półmetalicznym ferromagnetykiem, gdyż poziom Fermiego znajduje się w przerwie energetycznej tylko dla elektronów  $|\uparrow\rangle$ . Obliczenia KKR-CPA-DLM, przy założeniu modelu paramagnetycznego, wykazały, że układ ten jest silnie domieszkowanym półprzewodnikiem typu  $p$ , z energią Fermiego umiejscowioną na krawędzi pasma walencyjnego.

W układzie  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  obliczenia struktury elektronowej z użyciem metody KKR-CPA-DLM, posłużyły do zbadania wpływu podstawiania żelaza manganem na własności transportowe i elektrochemiczne. Wyniki obliczeń pokazały, że kształt gęstości stanów nie zmienia się zbyt podczas monotonicznej zmiany parametrów sieciowych. Znacząca modyfikacja DOS-u może zachodzić głównie pod wpływem nieregularnej modyfikacji oktaedrów tlenowych otaczających atomy Fe/Mn. Wzrost przewodnictwa elektrycznego wraz ze wzrostem zawartości Mn w układzie  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  został jakościowo potwierdzony poprzez analizę całkowitej gęstości stanów w okolicy poziomu Fermiego  $E_F$ , która - jak pokazały obliczenia - rośnie wraz ze wzrostem koncentracji Mn. Obliczona względna zmiana energii Fermiego dobrze koreluje z wyznaczoną eksperymentalnie krzywą EMF.

Dla układu  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  przeprowadzono obliczenia KKR w przybliżeniu potencjału krystalicznego LDA+U, tak aby uwzględnić silne korelacje elektronowe często występujące w tlenkach metali przejściowych. Otrzymane wyniki pokazały, że podstawienie Mn atomami Mg znacząco modyfikuje obszar pasma walencyjnego, a obecność magnezu prowadzi do większej roli tlenu w tworzeniu stanów elektronowych w otoczeniu poziomu Fermiego. Wyniki te częściowo potwierdzają zwiększenie przewodnictwa elektrycznego układu w stosunku do układu wyjściowego  $\text{NaMnO}_2$ . Obliczenia KKR-CPA  $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  w zakresie posłużyły do wyznaczenia krzywej  $\Delta E_F(x)$  w zakresie  $0 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.67$ . Zarówno krzywe EMF oraz względna zmiana poziomu Fermiego w funkcji koncentracji Na wykazują monotoniczny charakter, choć obliczona amplituda  $\Delta E_F(x)$  jest trochę niższą od wartości eksperymentalnej.



## 9 Wnioski końcowe

W prezentowanej pracy doktorskiej badano strukturę elektronową oraz wybrane własności fizyczne materiałów katodowych baterii Li-ion oraz Na-ion w oparciu o obliczenia struktury elektronowej głównie metodą KKR-CPA. 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.

Za najważniejsze wyniki oraz wnioski rozprawy w zakresie warstwowych materiałów katodowych o strukturach zbliżonych do  $\text{LiCoO}_2$  można uznać:

1. Określenie wpływu nieporządku chemicznego w postaci wakansji na pozycjach Li i O oraz domieszkowania Co metalami Mn i Ni na cechy struktury elektronowej w układzie  $\text{LiCoO}_2$ .
2. Obliczenia struktury elektronowej układów nieuporządkowanych  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  pokazały, że wraz ze zmniejszeniem zawartości Li energia Fermiego systematycznie przesuwa się ze stanów przewodnictwa, poprzez przerwę energetyczną, aż do stanów walencyjnych. Dodatkowo zauważono, że struktura elektronowa badanych układów ulega silnej modyfikacji, jeżeli uwzględnić wakansje na pozycjach tlenu, które powodują pojawienie się dodatkowych stanów elektronowych wewnątrz przerwy energetycznej. Analiza DOS pokazała również, że struktura elektronowa w pobliżu przerwy energetycznej w znaczący sposób zależy od parametru  $z$ , odpowiedzialnego za położenie O w komórce elementarnej.
3. Stwierdzenie, że charakter przewodnictwa elektrycznego zależy od efektywnej liczby elektronów walencyjnych, która zmienia się podczas procesu deinterkalacji. Badanie krzywej DOS w otoczeniu energii Fermiego pozwoliło na określenie znaku siły termoelektrycznej w procesie rozładowywania. Uzyskane wyniki teoretyczne jakościowo dobrze odtwarzają dane eksperymentalne.
4. Skorelowanie źródeł niestabilności strukturalnej układu  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  z większym udziałem tlenu w gęstościach stanów w pobliżu  $E_F$  w obszarze dla  $x_{Li} < 0.35$ .
5. 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.

W zakresie sodowych materiałów katodowych o strukturze  $\text{NaCoO}_2$  do najistotniejszych rezultatów i konkluzji rozprawy można zaliczyć:

1. Obliczenia KKR-CPA struktury elektronowej oraz względnej energii formowania układu  $\text{NaFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  dla struktur P3 oraz O3 pokazały, że faza P3 stwarza energetycznie korzystniejsze warunki do uwolnienia jonów sodu w porównaniu do fazy O3. Obliczona względna zmiana energii Fermiego dla różnych faz wynosząca 0.18 eV dla  $x_{Na} = 0.75$  dobrze odtwarza nie tylko jakościowo, ale też ilościowo, skokowy charakter zmian krzywej ładowania przy przejściu strukturalnym O3-P3.

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.
3. Obliczenia porównawcze metodą KKR-LDA+U z uwzględnieniem silnych korelacji elektronowych dla modeli uporządkowanych  $\text{NaMnO}_2$  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  $\text{NaMnO}_2$ . Obliczona względna zmiana poziomu Fermiego w zakresie stężeń sodu  $0 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.67$  dobrze odtwarza monotoniczny charakter krzywej OCV.

Należy podkreślić, że wiele wyników dyskutowanych w rozprawie doktorskiej zostało już opublikowanych w następujących pracach o charakterze eksperymentalno-teoretycznym (artykuły 1, 3, 4, 5, 6) lub czysto obliczeniowym (artykuł 2).

1. J. Molenda, A. Milewska, W. Zajac, **M. Rybski**, J. Tobola, *Correlation between electronic structure, transport and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  cathode material*, Physical Chemistry Chemical Physics, vol.19, pp. 25697-25706, 2017.
2. **M. Rybski**, J. Tobola, S. Kaprzyk, J. Molenda, *Electronic structure and magnetism of  $\text{Li}_x(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$  in view of KKR-CPA calculations*, Solid State Ionics, vol. 321, pp. 23-28, 2018.
3. J. Molenda, A. Milewska, **M. Rybski**, L. Lu, W. Zając, S. Gerasin, J. Tobola, *High Power and High Energy Cu Substituted  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ . Cathode Material for Li-Ion Batteries*, Physica Status Solidi (a), vol. 217, pp. 1900951, 2020.
4. J. Molenda, A. Plewa, A. Kulka, Ł. Kondracki, K. Walczak, A. Milewska, **M. Rybski**, L. Lu, J. Tobola, *The effect of  $O3-P3-P'3$  phases coexistence in  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  cathode material on its electronic and electrochemical properties. Experimental and theoretical studies* Journal of Power Sources, vol. 449, pp. 227471, 2020.
5. K. Walczak, K. Redel, R. Idczak, R. Konieczny, K. Idczak, V.H. Tran, A. Plewa, M. Ziabka, **M. Rybski**, J. Tobola, J. Molenda, *Transport and electrochemical properties of  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  cathode materials for Na-ion batteries*, Energy Technology, vol. 10, pp. 2101105 (1-13), 2022.
6. G. Wazny, K. Walczak, J. Tobola, **M. Rybski**, W. Zając, P. Czaja, M. Wolczko, J. Płotek, J. Molenda, *Effect of Mg Substitution on Structural Stabilization of  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  Cathode for Na-Ion Batteries*, Energy Technology, pp.2300139 (1-16), 2023.

Uzyskane wyniki były też prezentowane przez autora pracy na następujących konferencjach:

1. M. Rybski, S. Kaprzyk, J. Molenda, J. Tobola, *Influence of vacancy defects and alloying on electronic properties of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  from band structure calculations*, 6th Polish Forum Smart Energy Conversion and Storage, 3-6.09.2017, Bukowina Tatrzańska, Poland.
2. M. Rybski, J. Tobola, S. Kaprzyk, J. Molenda, *Theoretical study of disorder effects on electronic properties in  $\text{Li}_x(\text{Co-Ni-Mn})\text{O}_2$  battery system*, 44 Zjazd Fizyków Polskich, 10-15 września 2017, Oddział Wrocławski PTF, Polska.

3. M.Rybski, J.Molenda, J.Tobola, *Electronic and magnetic properties of cathode materials for Li-ion batteries studied by electronic structure calculations*, The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2017 (PM'17) 26-30 in Poznań, Poland.
4. M.Rybski, J.Molenda, J.Tobola, *Electronic and magnetic properties in Li-Co-Ni-Mn battery system in view of KKR-CPA calculations*, II Sympozjum obliczeniowych metod ab initio Krakow 12-13 March 2018, Poland.
5. M.Rybski, J.Molenda, J.Tobola, *Electrochemical behaviours in Li/Na ion battery systems from KKR-CPA calculations*, 5th workshop on ab initio phonon calculations, Cracow, December 3-6, 2019.
6. M. Rybski, J. Tobola, S. Kaprzyk, J. Molenda, *Electronic and magnetic properties in Li-Co-NiMn battery system in view of KKR-CPA calculations*, Euroschool 2018 - Physical properties II – electrons, phonons and interactions in complex systems, Kraków, 24-29.06.2018.
7. M. Rybski, J. Tobola, S. Kaprzyk, J. Molenda, *First principles calculations of cathode materials for Li-ion batteries*, 13th International School on Theoretical Physics:Symmetry and Structural Properties of Condensed Matter (SSPCM), 10-15.09.2018, Rzeszów.
8. M. Rybski, J. Tobola, *First principles calculations of cathode materials for battery systems*, International thermoelectric workshop on New materials for direct conversion of heat into electricity:Kraków, 8- 9 May 2019.

## 10 Załącznik A

Tabela 9: Eksperymentalne stałe sieciowe układu  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  dla fazy O3

O3				
x	a [Å]	c [Å]	z	% O3
1	2.9323	15.7955	0.2681	100
0.975	2.9327	15.7987	0.2653	100
0.95	2.9315	15.7991	0.2693	100
0.925	2.9304	15.7993	0.2694	100
0.9	2.9292	15.8005	0.2730	100
0.875	2.9292	15.8015	0.2744	100
0.85	2.9288	15.8062	0.2743	100
0.825	2.9281	15.8062	0.2726	87.00
0.8	2.9281	15.8096	0.2726	71.69
0.775	2.9270	15.8106	0.2722	64.11
0.75	2.9262	15.8113	0.2744	57.73
0.725	2.9259	15.8116	0.2743	41.64
0.7	2.9265	15.8192	0.2734	31.63
0.675	2.9252	15.8207	0.2713	25.04
0.65	2.9250	15.8283	0.2768	17.96
0.625	2.9252	15.8407	0.2781	12.68

Tabela 10: Eksperymentalne stałe sieciowe układu  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  dla fazy P3

P3					
x	a [Å]	c [Å]	z1	z2	% P3
0.825	2.8351	16.5854	0.3835	0.6046	12.99
0.8	2.8352	16.5935	0.3906	0.6077	28.30
0.775	2.8355	16.5895	0.3906	0.6077	35.88
0.75	2.8352	16.5995	0.3819	0.6174	42.26
0.725	2.8350	16.6159	0.3793	0.6199	58.35
0.7	2.8342	16.6416	0.3891	0.6034	68.77
0.675	2.8329	16.6592	0.3877	0.6054	74.95
0.65	2.8329	16.6862	0.3842	0.6102	82.037
0.625	2.8308	16.7153	0.3816	0.6133	87.31
0.6	2.8292	16.7543	0.3810	0.6139	100
0.575	2.8280	16.8149	0.3809	0.6141	100
0.55	2.8246	16.8692	0.3953	0.6066	100
0.525	2.8241	16.9084	0.3841	0.6155	100
0.5	2.8228	16.9169	0.3798	0.6136	100
0.475	2.8214	16.9075	0.3801	0.6133	79.10
0.45	2.8224	16.8968	0.3860	0.6161	67.740
0.425	2.8223	16.9091	0.3883	0.6100	60.95
0.4	2.8230	16.8994	0.3797	0.6103	47.02
0.375	2.8222	16.9049	0.3925	0.6070	35.81

# Spis rysunków

1	Zużycie energii elektrycznej	
		<i>TWh</i>
	w latach 1800-2021. . . . .	11
2	Klasyfikacja systemów magazynowania energii elektrycznej. . . . .	12
3	Czas rozładowania w funkcji mocy znamionowej w istniejących systemach magazynowania energii. . . . .	13
4	Procentowy udział stosowanych ogniwo elektrochemicznych w roku 2020. Prawie 90% rynku stanowiły baterie Li-jonowe. . . . .	14
5	(a) Wzrost liczby publikacji związanych z tematyką baterii Li-ion w ostatnich latach. (b) Prognoza dotycząca produkcji litu (obszar zielony) w porównaniu do zapotrzebowania na lit (obszar żółty) oraz uwzględniająca przewidywany popyt na baterie do zasilania pojazdów elektrycznych (linia fioletowa). . . . .	16
6	Złoża litu (a) oraz kobaltu (b) na świecie. . . . .	16
7	Porównanie parametrów elektrochemicznych komercyjnych katod w bateriach Na-ion. . . . .	17
8	Schemat i zasada działania ogniwa Li-ion. . . . .	18
9	Schemat działania reakcji konwersji chemicznej zachodzącej na katodach. . . . .	19
10	Struktury krystaliczne wybranych materiałów katodowych, w których możliwy jest proces interkalacji jonów alkalicznych. . . . .	20
11	Korelacja pomiędzy krzywą rozładowywania a strukturą elektronową materiału katodowego $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . . . . .	23
12	Zależność wartości własnych od energii dla macierzy KKR w oparciu o macierz $B_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$ (linia przerywana) oraz macierz $P_{\mathbf{q}}(\kappa, \kappa)$ . . . . .	38
13	Schemat obrazujący koncepcję przybliżenia koherentnego potencjału CPA . . . . .	39
14	Relacja pomiędzy przestrzenią realnego kryształu $\hat{G}$ , uśrednioną przestrzenią CPA - $\hat{G}_{\Sigma}$ oraz przestrzenią cząstki swobodnej - $\hat{G}_0$ . . . . .	40
15	Struktura krystaliczna $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	44
16	Struktura elektronowa układu $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ wraz z wkładami parcjalnymi pochodzącymi od atomów Li, Co oraz O. . . . .	46
17	Struktura elektronowa układu $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ wraz z parcjalnymi wkładami pochodzącymi od atomów Li, Co oraz O. . . . .	47
18	Elektronowy DOS układu $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ dla koncentracji litu $x = \{0.2, 0.5 \text{ i } 0.8\}$ . . . . .	48
19	Struktura elektronowa $\text{LiCoO}_{1.98}$ oraz układu $\text{LiCoO}_{1.96}$ . . . . .	48
20	Struktura elektronowa $\text{LiCoO}_2$ dla różnych wartości parametru $z$ pozycjonującego atomy tlenu w komórce. . . . .	49
21	Struktura elektronowa $\text{LiNiO}_2$ oraz układu $\text{LiMnO}_2$ bez uwzględnienia polaryzacji spinowej dla hipotetycznej struktury krystalicznej typu $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	49
22	Struktura elektronowa $\text{LiNiO}_2$ oraz $\text{LiNiO}_2$ . . . . .	50
23	Struktura elektronowa KKR-CPA $\text{LiNiO}_2$ oraz układu $\text{LiNiO}_2$ z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. . . . .	50
24	Widmo XRD dla rodziny związków $\text{LiNi}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ $y = (0.2, 0.25, 0.35, 0.5)$ . (b) Parametry strukturalne $a$ oraz $c$ i $\text{Ni}_{0.9-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ $y = (0.2, 0.25, 0.35, 0.5)$ . . . . .	52
25	Eksperymentalna przewodność elektryczna w funkcji temperatury dla układów częściowo deinterkalowanych o kompozycji (a) $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ (b) $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$ . . . . .	54
26	Eksperymentalna siła termoelektryczna w funkcji temperatury dla układów częściowo deinterkalowanych o składzie (a) $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ (b) $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$ . . . . .	55

27	Struktura elektronowa dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ bez uwzględnienia polaryzacji spinowej w funkcji stężenia litu. . . . .	55
28	Porównanie struktury elektronowej $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ bez uwzględnienia polaryzacji spinowej. . . . .	56
29	Gęstość stanów elektronowych poszczególnych atomów na poziomie Fermiego dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ w funkcji koncentracji Li. . . . .	56
30	Struktura elektronowa $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ dla $x = 1.0, 0.8, 0.65, 0.35$ z uwzględnieniem wakansji tlenowych $\delta = 1\%$ . Celem uwypuklenia wpływu wakansji przedstawiono stany w pobliżu energii Fermiego. . . . .	57
31	Struktura elektronowa $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ dla $x = 0.65, 0.35$ z uwzględnieniem wakansji tlenowych $\delta = 1\%$ oraz $\delta = 2\%$ . Celem uwypuklenia wpływu wakansji przedstawiono stany w pobliżu energii Fermiego. . . . .	58
32	Wartość całkowitego oraz atomowego momentu magnetycznego w funkcji koncentracji litu dla (a) $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz (b) $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . . . . .	59
33	Spinowo spolaryzowana struktura elektronowa $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ dla $x = 0.8, 0.6, 0.335, 0.2$ . . . . .	60
34	Spinowo spolaryzowana struktura elektronowa $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ dla $x = 0.8, 0.335$ oraz trzech wartości paramteru $z = 0.230, 0.235, 0.240$ . . . . .	61
35	Obliczona energia formowana dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.9(1-y)}\text{Co}_{0.9y}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . . . . .	61
36	(a) Eksperymentalna zależność przewodności elektrycznej w funkcji koncentracji Li dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , (b) Wartość gęstości stanów na poziomie energii Fermiego $E_F$ w funkcji koncentracji litu dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ z uwzględnieniem wakansji tlenowych $\delta = 1\%$ . . . . .	62
37	(a) Obliczona energia Fermiego $E_F$ w funkcji koncentracji Li dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , (b) Eksperymentalna krzywa EMF porównana ze zmianą energii Fermiego $\Delta E_F$ w funkcji koncentracji litu dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . . . . .	63
38	(a) Eksperymentalna krzywa EMF dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , (b) Zmiana energii Fermiego $\Delta E_F$ w funkcji koncentracji Li dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{1.99}$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{1.99}$ obliczona metodą KKR-CPA. . . . .	63
39	(a) Wykres zależności parametrów $a$ oraz $c$ komórki elementarnej dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ od koncentracji litu $x_{Li}$ (b) Gęstość elektronowa atomu tlenu $p\text{-O}$ na poziomie energii Fermiego $E_F$ w $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ w funkcji koncentracji litu $x_{Li}$ obliczona metodą KKR-CPA. . . . .	64
40	Gęstość stanów elektronowych tlenu o symetrii $p$ w (a) $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (b) $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ na podstawie obliczeń KKR-CPA z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. . . . .	64
41	Eksperymentalna zależność temperaturowa $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_z\text{O}_2$ $y = 0.3, 0.25, 0.2$ (a) przewodności elektrycznej (b) siły termoelektrycznej porównana dla układów domieszkowanych miedzią. . . . .	65
42	(a) Eksperymentalne widmo XRD dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (b) Wykres zależności parametrów stałych sieci $a$ oraz $c$ komórki elementarnej dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.63}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ od koncentracji litu $x_{Li}$ . . . . .	66
43	(a) Eksperymentalna zależność przewodności elektrycznej (b) siły termoelektrycznej dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ . . . . .	67
44	Gęstość stanów elektronowych bez polaryzacji spinowej dla poszczególnych atomów w $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ na podstawie obliczeń KKR-CPA. . . . .	67
45	Struktura elektronowa KKR-CPA $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$ dla $x = (1.0, 0.8, 0.6, 0.3)$ . . . . .	68

46	Eksperymentalna zależność przewodności elektrycznej porównana z obliczonymi gęstościami stanów elektronowych na poziomie energii Fermiego $E_F$ w funkcji koncentracji Li dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$ . . . . .	69
47	Energia Fermiego $E_F$ w funkcji koncentracji Li w $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$ obliczona metodą KKR-CPA (b) Eksperymentalna krzywa EMF porównana ze zmianą energii Fermiego $\Delta E_F$ w funkcji koncentracji Li dla $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{1.99}$ . . . . .	70
49	Eksperymentalny diagram fazowy układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ w zależności koncentracji sodu $x_{\text{Na}}$ . . . . .	74
50	Eksperymentalna zależność parametrów sieci krystalicznej a oraz c komórki elementarnej dla układów O3/P3- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ w funkcji koncentracji sodu $x_{\text{Na}}$ . . . . .	74
51	Porównanie eksperymetalnej krzywej ładowania/rozładowania in-situ i ex-situ dla układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ wraz z odpowiadającym im diagramem fazowym. . . . .	75
52	Zmiana względna energii $E_{diff}$ w funkcji koncentracji sodu dla układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ w fazie O3 oraz P3 obliczona według wzoru 142. . . . .	76
53	Struktura elektronowa $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ z uwzględnieniem polaryzacji spinowej dla faz O3 dla $x = 1, 0.6$ oraz P3 dla $x = 0.83, 0.5$ . . . . .	77
54	(a) Struktura elektronowa O3- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_{1.99}$ z uwzględnieniem polaryzacji spinowej oraz wakansji tlenowych $\delta = 1\%$ , (b)Struktura elektronowa O3- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ w modelu paramagnetycznym obliczona pakietem KKR-CPA-DLM. . . . .	78
55	Zmiana energii Fermiego $\Delta E_F$ w funkcji koncentracji sodu obliczona dla faz O3 oraz P3 układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ . . . . .	80
56	(a) Struktura elektronowa uporządkowanego modelu $\text{Na}_2\text{FeMnO}_4$ obliczona metodą KKR , (b) Eksperymentalna zależność temperaturowa przewodności elektrycznej dla układu $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ . . . . .	81
57	Struktura elektronowa układu $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ i $y = 0.4, 0.6, 0.8$ z uwzględnieniem polaryzacji spinowej dla uporządkowania ferromagnetycznego (F). . . . .	82
61	Struktura elektronowa układu $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ obliczona za pomocą metody KKR-LDA+U dla wartości parametru Hubbarda U równego (a) 0 eV, (b) 4.1 eV - model uporządkowany. . . . .	86
62	(a) Eksperymentalna zależność przewodności elektrycznej dla $\text{NaMnO}_2$ oraz $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ w funkcji temperatury, (b)Doświadczalna krzywa OCV dla układów $\text{NaMnO}_2$ oraz $\text{Na}_x\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ . . . . .	86

## Spis tabel

1	Porównanie najważniejszych paramterów istniejących systemów magazynowania energii. Na podstawie [2], [3]. . . . .	12
2	Porównanie parametrów pracy akumulatorów elektrochemicznych. Na podstawie [16],[17]. . . . .	14
3	Parametry elektrochemiczne komercyjnych materiałów katodowych. Na podstawie [24] . . . . .	15
4	Zestawienie właściwości fizykochemicznych Li oraz Na. . . . .	17
5	Stałe sieciowe układu $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . Pozycje atomowe poszczególnych atomów: Li(0, 0, 0), Co(0, 0, 0.5), O(0, 0, $\pm z$ ). . . . .	45
6	Eksperymentalne parametry sieci krystalicznej układów $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}$ w funkcji koncentracji Li. . . . .	53
7	Parametry sieciowe układu $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ dla fazy P2 . . . . .	80
8	Całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego wraz z wkładami pochodzącymi od Mn oraz Fe w $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ w modelu paramagnetycznym obliczone za pomocą metody KKR-CPA-DLM. Ostatnie dwie kolumny przedstawiają efektywne wkłady Fe i Mn do DOS, pomnożone przez koncentracje. Wszystkie wartości podane są w jednostkach $eV^{-1}$ na formułę chemiczną lub na atom. . . .	81
9	Eksperymentalne stałe sieciowe układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ dla fazy O3 . . . . .	92
10	Eksperymentalne stałe sieciowe układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ dla fazy P3 . . . . .	92



## Literatura

- [1] *Global primary energy: how has the mix changed over centuries?*, <https://ourworldindata.org/energy-mix>.
- [2] A. R. Dehghani-Sanij, E. Tharumalingam, M. B. Dusseault, *Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 104, pp. 192-208, 2019.
- [3] H. Behabtu, M. Messagie, T. Coosemans, M. Berecibar, K. Anlay Fante, A.A Kebede, J.V Mierlo, *A Review of Energy Storage Technologies' Application Potentials in Renewable Energy Sources Grid Integration Sustainability*, vol. 12, pp. 10511, 2020.
- [4] K. Abbass, M. Zeeshan-Qasim, H Song, M. Murshed, H. Mahmood, I. Younis, *A review of the global climate change impacts, adaptation, and sustainable mitigation measures*, Environmental Science and Pollution Research, vol. 29, pp. 42539-42559, 2022.
- [5] Raport Europejskiej Agencji Środowiska o jakości powietrza w Europie *Air quality in Europe — 2020 report*, <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report>
- [6] *Porozumienie paryskie – Ramowa konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu*, <https://eur-lex.europa.eu/content/paris-agreement/paris-agreement.html?locale=pl>
- [7] *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions* , <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX>
- [8] *Global primary energy consumption by source*, <https://ourworldindata.org/grapher/global-energy-substitution?facet=none&uniformYAxis=0>
- [9] International Electrotechnical Commission. *Electrical Energy Storage - White Paper*, vol. 1, 2011.
- [10] S. Hajiaghasi, A. Salemnia, M. Hamzeh, *Hybrid energy storage system for microgrids applications: A review*, Journal of Energy Storage, vol. 21, pp.543-570, 2019.
- [11] L. Fan , Z. Tu, S. Chan, *Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review*, Energy Reports, vol. 7, pp. 8421–8446, 2021.
- [12] J. Christensen, P. Albertus, R. Sanchez-Carrera, T.Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke, J. Ahmed, A. Kojica, *A Critical Review of Li/Air Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 159, pp. R1-R30, 2012.
- [13] D. Sprake D. Y.Vagapov, S. Lupin, A. Anuchin, *Housing Estate Energy Storage Feasibility for a 2050 Scenario*, Wrexham, UK, 2017, pp. 137-142.
- [14] B. Pinnangudi, M. Kuykendal, S. Bhadra, *S Energy security and energy storage technologies* Energy Procedia, vol. 155, pp. 237-258, 2018.
- [15] C. Breyer, A. Azzuni, C. Breyer, *Smart Grid Energy Storage The Power Grid Smart, Secure, Green and Reliable*, pp. 93-135, 2017.

- [16] D. Berndt, *Maintenance-Free Batteries*, 1993, Research Studies Press, John Wiley Somerset, England, 1997.
- [17] Y. Zhang, L. Jiahong, C. Shumei, Z. Meilan, . *Parameter Matching Methods for Li Battery-Supercapacitor Hybrid Energy Storage Systems in Electric Buses*, Machines, vol.10, 85, 2022.
- [18] M. S. Whittingham, *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*, Science, vol. 192, pp. 1126-1127, 1976.
- [19] B. Scrosati, *History of lithium batteries*, Journal of Solid State Electrochemistry vol. 15, pp. 1623–1630, 2011.
- [20] C. Brissot, M. Rosso, J. Chazalviel, S. Lascaud, *Dendritic growth mechanisms in lithium-polymer cells*, Journal of Power Sources, vol. 81–82, pp. 925–929, 1999.
- [21] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough,  *$Li_xCoO_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density*, Solid State Ionics, vol. 3–4, pp.171-174, 1981.
- [22] The Nobel Prize in Chemistry 2019. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB 2023. Thu. 13 Jul 2023. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>
- [23] M.-J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho, *High Performance  $LiMn_2O_4$  Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries*, Nano Letters, vol. 14, pp. 993–999, 2014.
- [24] J. Zheng, S. Myeong, W. Cho, P. Yan, J. Xiao, C. Wang, J. Cho, J.-G. Zhang, *Li- and Mn-Rich Cathode Materials: Challenges to Commercialization*, Advanced Energy Materials, vol. 7, pp. 1601284 (1-25), 2017.
- [25] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette1, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in  $LiMPO_4$  ( $M=Fe, Mn$ ) Electrode Materials*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 152, pp. A913-A921, 2005.
- [26] K. Redel, A. Kulka, A. Plewa, J. Molenda *High-performance Li-rich layered transition metal oxide cathode materials for Li-ion batteries* Journal of Electrochemical Society, vol. 166, pp. A5333-A5342, 2019.
- [27] A. Sonoc, J. Jeswiet, *A Review of Lithium Supply and Demand and a Preliminary Investigation of a Room Temperature Method to Recycle Lithium Ion Batteries to Recover Lithium and Other Materials*, Procedia CIRP, vol. 15, pp. 289-293, 2014.
- [28] M. Hannan, M. Hoque, A. Hussain, Y. Yusof, P. J. Ker, *State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and recommendations*, IEEE Access, vol. 6, pp. 19362-19378, 2018.
- [29] Y. Miao, L. Liu, Y. Zhang, Q. Tan, J. Li, *An overview of global power lithium-ion batteries and associated critical metal recycling*, Journal of Hazardous Materials, vol. 425, pp. 127900(1-14), 2022.
- [30] I. Vakulenko, L. Saher, O. Lyulyov, T. Pimonenko, *A systematic literature review of smart grids*, E3S Web of Conferences, vol. 250, 08006, 2021.

- [31] *Forecast high and low demand scenarios for cobalt used in electric vehicles in the European Union (EU) from 2019 to 2030*, <https://www.statista.com/statistics/1015584/cobalt-demand-scenarios-for-electric-vehicles-eu/>
- [32] J. Dunn, A. Kendall, M. Slattery. *Electric vehicle lithium-ion battery recycled content standards for the US-targets, costs, and environmental impacts*, Resources, Conservation & Recycling, vol. 185, pp. 106488, 2022.
- [33] Q. Pang, X. Liang, C. Kwok, L. F. Nazar, *Advances in lithium–sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes*, Nature Energy, vol. 1, pp. 1–11, 2016.
- [34] A. Eftekhari, D. Kim, *Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium*, Journal of Power Sources, vol. 395, pp. 336-348, 2018.
- [35] R. J. Haange, A. J. A. Bos-Alberink, G. A. Wiegers, *STRUCTURES AND PHASE RELATIONS FOR NATIS2 AND COMPOUNDS NAXTISE2, PREPARED AT TEMPERATURES OF 200-800 DEGREES C*, Annales de Chimie-Science des Materiaux, vol.3, pp. 201–207, 1978.
- [36] J. Molenda, *Correlation between electronic and electrochemical properties of  $A_xMO_2$ -type electrode materials. Electronic criterion*, Solid State Ionics, vol.21, pp. 263–272, 1986.
- [37] A. Bielański, *Chemia ogólna i nieorganiczna*, Warszawa 1977.
- [38] Nagmani, P. Debanjana, V. Prakhar, P. Sreeraj, *Are Na-ion batteries nearing the energy storage tipping point? – Current status of non-aqueous, aqueous, and solid-state Na-ion battery technologies for sustainable energy storage*, Journal of Energy Storage vol. 56, pp. 105961, 2022.
- [39] J. Goodenough, K. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*, Journal of American Chemical Society, vol. 135, pp. 1167–1176, 2013.
- [40] W. Bagocki, *Chemiczne źródła energii elektrycznej*, WNT, Warszawa, 1965
- [41] Y. Yuan, K. Amine, J. Lu, R. Shahbazian-Yassar, *Understanding materials challenges for rechargeable ion batteries with in situ transmission electron microscopy*, Nature Communications, pp. 1-14, 2017.
- [42] J. Shin, S. Kim, H. Park, W. J. Ho, D. Cahill, P. Braun, *Thermal conductivity, Elastic modulus, Lithium-ion battery, Electrode materials, Time-domain thermoreflectance (TDTR)*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 26, pp. 100980 (1-12), 2022.
- [43] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review*, Energy & Environmental Science, vol. 9, 2011.
- [44] Y. Han, G. Huang, S. Xu, *Structural Reorganization–Based Nanomaterials as Anodes for Lithium-Ion Batteries: Design, Preparation, and Performance*, Small, vol.16, pp. 1902841 (1-35), 2019.
- [45] J. Molenda, M. Molenda, *Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on  $LiFePO_4$  System.*, Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses, IntechOpen, Rijeka, 2011.
- [46] J. Molenda, *Correlation between electronic and electrochemical properties of  $A_xMO_2$ -type electrode materials. Electronic criterion*, Solid State Ionics vol. 21. pp. 263–272, 1986.

- [47] D. Bakera, M. Verbrugge, *Intercalate Diffusion in Multiphase Electrode Materials and Application to Lithiated Graphite*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 159. pp A1341-A1350, 2012.
- [48] A. Nagelberg, W. Worrell, *Alkali-metal-intercalated transition metal disulfides: A thermodynamic model*, Journal of Solid State Chemistry, vol 38, pp. 321–334, 1981.
- [49] A. Cygański, *Podstawy metod elektroanalizy*, Wydawnictwo Naukowo–Techniczne, Warszawa, 1999.
- [50] J. Molenda, D. Baster, M. Molenda, K. Swierczek, J. Tobola, *Anomaly in the electronic structure of the  $Na_xCoO_y$  cathode as a source of its step-like discharge curve*, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 16, pp. 14845–14857, 2014.
- [51] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, *The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method I. Electronic Structure of Periodic Systems*, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 31, pp. 131-158, 2006.
- [52] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, *The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method II. Impurities and Clusters in the Bulk and on Surfaces*, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 31, pp. 279-298, 2006.
- [53] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minar, *Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications*, Reports on Progress in Physics, vol. 74, p. 096-501, 2011.
- [54] S. Kaprzyk, *Multiple Scattering Study of Itinerant Electrons in Disordered Magnetic Solids*, The AGH University of Krakow, Kraków 1985.
- [55] S. Kaprzyk, A. Bansil, *Green's function and a generalized Lloyd formula for the density of states in disordered muffin-tin alloys*, Physical Review B, vol. 42, pp. 7358-7362, 1990.
- [56] S. Kaprzyk, A. Bansil, *Multiple scattering theory of itinerant electron magnetism in random muffin-tin alloys*, Physical Review B, vol. 26, pp. 367-378, 1982.
- [57] T. Stopa, S. Kaprzyk, J. Toboła, *Linear aspects of the Korringa-Kohn-Rostoker formalism*, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, pp. 4921-4933, 2004.
- [58] R. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2004.
- [59] L.D. Landau, E.M. Lifszyc, *Mechanika Kwantowa. Teoria nierelatywistyczna*, PWN Warszawa 1979.
- [60] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review, vol. 136, Issue 3B, pp. 864-871, 1964.
- [61] L. Sham, W. Kohn, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, vol. 140, Issue 4A, pp. 1133-1138, 1965.
- [62] J. Callaway and N. H. March, *Density functional methods : Theory and applications*, Solid State Physics, vol. 38, pp. 135-221, 1984.
- [63] K. Capelle, *A birds eye view of density functional theory*, 2006, <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0211443>.

- [64] N. Mermin, *Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review, vol. 137, Issue 5A, pp. 1441-1443, 1965.
- [65] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, Cambridge University Press, 2006
- [66] W. Kohn, *Nobel lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals*, Reviews of Modern Physics, vol. 71, pp. 213–237, 1999.
- [67] B. Wiendlocha, *Teoretyczne badania własności nadprzewodzących i magnetycznych wybranych układów międzymetalicznych*, The AGH University of Krakow, 2009.
- [68] M. Cococcioni, *The LDA+U approach: a simple hubbard correction for correlated ground states*, Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation, vol. 2, 2012.
- [69] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. Marianetti, *Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory*, Reviews of Modern Physics, vol. 78(3), p. 865, 2006.
- [70] V. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. Lichtenstein, *First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method*, Journal of Physics: Condensed Matter, vol.9, pp. 767–808, 1997.
- [71] U. Barth, L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i*, Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 5, pp. 1629-1642, 1972.
- [72] J. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy*, Physical Review B, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [73] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Canadian Journal of Physics, vol. 58, no. 8, pp. 1200-1211, 1980.
- [74] J Koringa, *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal*, Physica, vol. 13, Issue 6-7, pp. 392-400, 1947.
- [75] W. Kohn, N. Rostoker, *Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium*, Physical Review, Vol. 94, Iss. 5, pp. 1111-1120, 1954.
- [76] J. Tobała, *Badanie struktury elektronowej międzymetalicznych stopów żelaza metodami teorii pasmowej*, The AGH University of Krakow, 1994.
- [77] H. Ehrenreich, L. Schwartz, *The Electronic Structure of Alloys*, Solid State Physics, vol. 31, 1976.
- [78] J. Yeh, S. Chen, S. Lin, J. Gan, T. Chin, T. Shun, C. Tsau, S. Chang, *Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes*, Advanced Engineering Materials, vol. 6, pp. 299-303, 2004.
- [79] P. Soven, *Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys*, Physical Review, vol. 156, Issue 3, pp. 809-813, 1967.
- [80] R. Mills, L. Gray, T. Kaplan, *Analytic approximation for random muffin-tin alloys*, Physical Review B, vol. 27, pp.3252-3262, 1983.

- [81] J. P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Physical Review B, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [82] A. Pindor, J. Staunton, G. Stocks, H. Winter, *Disordered local moment state of magnetic transition metals: a self-consistent KKR CPA calculation*, Journal of Physics F: Metal Physic, vol. 13, pp. 979-989, 1983.
- [83] B. Gyorffy, A. Pindor, J. Staunton, G. Stocks, H. Winter, *A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metal*, Journal of Physics F: Metal Physic, vol. 15, pp. 1337-1386, 1985.
- [84] J. Dahn, E. Fuller, M. Obrovac, U. Sacken, *Thermal stability of  $Li_xCoO_2$ ,  $Li_xNiO_2$  and  $\lambda-MnO_2$  and consequences for the safety of Li-ion cells*, Solid State Ionics, vol. 69, pp.265-270, 1994.
- [85] A. Milewska, K. Świerczek, J. Tobola, F. Boudoire, Y. Hu, D. K. Bora, B. Mun, A. Braun, J. Molenda, *The nature of the nonmetal-metal transition in  $Li_xCoO_2$  oxide* Solid State Ionics, vol.263, pp.110-118, 2014.
- [86] Z. Chen, Z. Lu, J. R. Dahn, *Staging Phase Transitions in  $Li_2CoO_2$*  Journal of The Electrochemical Society, vol. 149, pp. A1604-A1609, 2002.
- [87] P. Kalyani and N. Kalaiselvi, *Various aspects of  $LiNiO_2$  chemistry: A review*, Science and Technology of Advanced Materials, vol. 6, pp. 686-703, 2005.
- [88] J. Molenda, P. Wilk, J. Marzec, *Structural, electrical and electrochemical properties of  $LiNiO_2$* , Solid State Ionics, vol. 146, pp. 73-79, 2001.
- [89] J. Xiao, N. Chernova, M. Whittingham, *Layered Mixed Transition Metal Oxide Cathodes with Reduced Cobalt Content for Lithium Ion Batteries*, Chemistry of Materials, vol. 20, pp. 7454-7464, 2008.
- [90] M. Dahbi, J. M. Wikberg, I. Saadoune, T. Gustafsson, P. Svedlindh, K. Edström, Journal of Applied Physics, vol. 111, 023904, 2012. Journal of Applied Physics, vol. 111, pp. 023904-1:023904-9, 2012.
- [91] A. Milewska, K. Świerczek, J. Tobola, F. Boudoire, Y. Hu, D. K. Bora, B. S. Mun, A. Braun, J. Molenda, *The nature of the nonmetal-metal transition in  $Li_xCoO_2$  oxide*, Solid State Ionics, vol. 263, pp. 110-118, 2014.
- [92] D. Baster, A. Milewska, K. Świerczek, D. Bora, A. Braun, J. Tobola, J. Molenda, *Electronic origin of difference in discharge curve between  $Li_xCoO_2$  and  $Na_xCoO_2$  cathodes*, Solid State Ionics, vol. 271, pp. 15-27, 2015.
- [93] G.W. Fernando, A. Kocharian, R. Watson, M. Weinert, *Stoner criterion of ferromagnetism and moment saturation in the Hubbard model with an applied magnetic field*, Physica B: Condensed Matter, vol. 230 pp. 509-512, 1997.
- [94] J. Bourgeois, J. Tobola, B. Wiendlocha, L. Chaput, P. Zwolenski, D. Berthebaud, F. Gascoin, Q. Recour, H. Scherrer, *Study of electron, phonon and crystal stability versus thermoelectric properties in compounds and their alloys*, Functional Materials Letters, vol. 06, pp. 1340005, 2013.

- [95] J. Molenda, A. Milewska, W. Zajac, M. Rybski, J. Tobola, *Correlation between electronic structure, transport and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  cathode material*, Physical Chemistry Chemical Physics, vol.19, pp. 25697-25706, 2017.
- [96] Y. Bi, W. Yang, R. Du, J. Zhou, M. Liu, Y. Liu, D. Wang, *Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond*, Journal of Power Sources, vol. 283, pp. 211, 2015.
- [97] L. Yang, F. Ren, Q. Feng, G. Xu, X. Li, Y. Li, E. Zhao, J. Ma, S. Fan, *Effect of Cu Doping on the Structural and Electrochemical Performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode Materials*, Journal of The Electrochemical Society. vol. 47, pp.3996-4002, 2018.
- [98] X. Kong, D. Li, K. Lahtinen, T. Kallio, X. Ren, *Effect of Copper-Doping on  $\text{LiNiO}_2$  Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society. vol. 167, pp. 140545, 2020.
- [99] Y. Lu, H. Jin, Y. Mo, Y. Qu, B. Du, Y. Chen, *Synthesis and characterization of Cu-doped  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  materials for Li-ion batteries*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 844, pp.09258388, 2020.
- [100] J. Molenda, A. Milewska, M. Rybski, L. Lu, W. Zajac, S. Gerasin, J. Tobola, *High Power and High Energy Cu Substituted  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ . Cathode Material for Li-Ion Batteries*, Physica Status Solidi (a), vol. 217, pp. 1900951, 2020.
- [101] M. Rybski, J. Tobola, S. Kaprzyk, J. Molenda, *Electronic structure and magnetism of  $\text{Li}_x(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$  in view of KKR-CPA calculations*, Solid State Ionics, vol. 321, pp. 23-28, 2018.
- [102] C. Delmas, C. Fouassier, C. Hagenmuller, *Structural classification and properties of the layered oxides*, Physica B+C, vol. 99, pp. 81-85, 1980.
- [103] M. G. T. Nathan, H. Yu, G.-T. Kim, J. Kim, J.-K. Kim, *Recent Advances in Layered Metal-Oxide Cathodes for Application in Potassium-Ion Batteries*, Advanced Science, vol. 9, pp. 2105882-2105882, 2022.
- [104] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Research Development on Sodium-Ion Batteries*, Chemical Reviews, vol. 114, pp. 11636-1168, 2014.
- [105] J. Molenda, C. Delmas, P. Hagenmuller, *Electronic and electrochemical properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$  cathode*, Solid State Ionics, vol. 9, pp. 431-435, 1983.
- [106] H. Yoshida, N. Yabuuchi, S. Komaba,  *$\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries*, Electrochemistry Communications, vol. 34, pp. 60-63, 2013.
- [107] D. Baster, A. Milewska, K. Świerczek, D.K. Bora, A. Braun, J. Tobola, J. Molenda, *Electronic origin of difference in discharge curve between  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  and  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  cathodes*, Solid State Ionics, vol. 271, pp. 15-27, 2015.
- [108] J. Molenda, D. Baster, A. Stokłosa, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, R. Puźniak, K. Dybko, M. Szot, J. Tobola, *Correlation between electronic and electrochemical properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$* , Solid State Ionics, vol. 268, pp. 179-184, 2014.
- [109] J. Molenda, D. Baster, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, R. Puźniak, J. Tobola, *Electronic origin of the step-like character of the discharge curve for  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$  cathode* Functional Materials Letters, vol. 07, pp. 1440009-1440020, 2014.

- [110] J. Zhao, L. Zhao, N. Dimov, S. Okada, T. Nishida, *Electrochemical and thermal properties of  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  cathode for Na-ion batteries* Journal of the Electrochemical Society, vol. 160, pp. A3077-A3081, 2013.
- [111] A. Plewa, A. Kulka, Ł. Kondracki, L. Lu, J. Molenda, *Phase diagram of  $\text{NaFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  and evolution of its physico- and electrochemical properties with changing iron content* Journal of Power Sources, vol. 419, pp. 42-51, 2019.
- [112] J. Molenda, A. Plewa, A. Kulka, Ł. Kondracki, K. Walczak, A. Milewska, M. Rybski, L. Lu, J. Tobola, *The effect of O3-P3-P'3 phases coexistence in  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  cathode material on its electronic and electrochemical properties. Experimental and theoretical studies* Journal of Power Sources, vol. 449, pp. 227471, 2020.
- [113] K. Walczak, K. Redel, R. Idczak, R. Konieczny, K. Idczak, V.H. Tran, A. Plewa, M. Ziabka, M. Rybski, J. Tobola, J. Molenda, *Transport and electrochemical properties of  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  cathode materials for Na-ion batteries*, Energy Technology, vol. 10, pp. 2101105 (1-13), 2022.
- [114] K. Chayambuka, G. Mulder, D.L. Danilov, P.H.L. Notten, *From Li-Ion Batteries toward Na-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities*, Advanced Energy Materials, vol. 10, pp. 2001310 (1-11), 2020.
- [115] E. Talaie, V. Duffort, H.L. Smith, B. Fultz, L.F. Nazar, *From Li-Ion Batteries toward Na-Ion Chemistries: Challenges and Opportunities*, Energy and Environmental Science, vol. 8, pp. 2512-2523, 2015.
- [116] G. Singh, B. Acebedo, M.C. Cabanas, D. Shanmukaraj, M. Armand, T. Rojo, *An approach to overcome first cycle irreversible capacity in  $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$* , Electrochemistry Communications, vol. 37, pp. 61-63, 2013.
- [117] G. Singh, B. Acebedo, M.C. Cabanas, D. Shanmukaraj, M. Armand, T. Rojo, *Structural and Electrochemical Characterizations of P2 and New O3- $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$  Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 160, pp. A569-A574, 2013.
- [118] R.J. Clément, P.G. Bruce, C.P. Grey, *Review-Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 162, pp. A2589-A2604, 2015.
- [119] J.B. Goodenough, A. Manthiram, *A perspective on electrical energy storage*, JMRS Communications, vol. 4, pp. 135-142, 2014.
- [120] X. Ma, H. Chen, G. Ceder, *Electrochemical Properties of Monoclinic  $\text{NaMnO}_2$* , Journal of The Electrochemical Society, vol. 158, pp. A1307-A1312, 2011.
- [121] J. Billaud, R. Clément, A. Armstrong, J. Canales-Vázquez, P. Rozier, C. Grey, C. P. P. Bruce,  *$\beta$ - $\text{NaMnO}_2$ : a high-performance cathode for sodium-ion batteries*, Journal of The American Chemical Society, vol. 136, pp. 17243-17248, 2014.
- [122] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, J. Santos Pena, M. Aranda, *Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2- $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$  and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells*, Journal of Materials Chemistry, vol. 12, pp. 1142-1147, 2002.



- [123] J. Billaud, G. Singh, A. Armstrong, E. Gonzalo, V. Roddatis, M. Armand, T. Rojo, P. Bruce, *Na<sub>0.67</sub>Mn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2): A high capacity cathode for sodium-ion batteries*, Energy and Environmental Science, vol. 7, 2014.
- [124] G. Wazny, K. Walczak, J. Tobola, M. Rybski, W. Zając, P. Czaja, M. Wolczko, J. Płotek, J. Molenda, *Effect of Mg Substitution on Structural Stabilization of Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> Cathode for Na-Ion Batteries*, Energy Technology, pp.2300139 (1-16), 2023.