

LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ KATODMATERIĀLA DZĪVILDZES NOTEIKŠANA UN PAGARINĀŠANA SEKUNDĀRAJĀM LITIJA JONU BATERIJĀM

A circular graphic with a green and yellow path, surrounded by icons of renewable energy, nature, and sustainable living, symbolizing a circular economy. The path is a thick, continuous line that forms a circle, with a green section on the left and a yellow section on the right. Various icons are placed around the path, including wind turbines, solar panels, trees, a recycling truck, a hot air balloon, a dam, a car, a bicycle, and a sun. The background is white with some light blue clouds and a small orange sun in the top right corner.

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte

Tehniskās fizikas institūts

Līga Maskova

Doktora studiju programmas “Ķīmija, materiālzinātne un tehnoloģijas” doktorante

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ KATODMATERIĀLA DZĪVILDZES NOTEIKŠANA UN PAGARINĀŠANA SEKUNDĀRAJĀM LITIJA JONU BATERIJĀM

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji

Dr. phys. GINTS KUČINSKIS

profesors *Dr. habil. phys.* MĀRIS KNITE

RTU Izdevniecība

Rīga 2026

Maskova, L. $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ katodmateriāla dzīvildzes noteikšana un pagarināšana sekundārajām litija jonu baterijām. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2026. 49 lpp.

Publicēts saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-02" 2025. gada 13. oktobra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2/9.

Darbs izstrādāts kā daļa no Latvijas Zinātnes padomes projekta "Litija jonu akumulatoru elektrodu un šūnu dzīves cikla prognoze, izmantojot strāvas un sprieguma mērījumus" (2021–2023), projekta Nr. LZIP-2020/1–0425, un *M-Era.net* projekta "Inerti pārklājumi litija jonu akumulatoru NMC katoda novecošanās novēršanai (*InCoatBat*)" (2023–2026), projekta references Nr. 10341.



Darbs tapis ar doktorantūras grantu atbalstu projektā Nr. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 "Konsolidācijas un pārvaldības izmaiņu ieviešana Rīgas Tehniskajā universitātē, Liepājas Universitātē, Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijā un Latvijas Jūras akadēmijā un Liepājas Jūrnieceības koledža virzībai uz izcilību augstākajā izglītībā, zinātnē un inovācijās", ko finansē ES Atvēršanas un noturības mehānisms.

Vāka attēls no www.shutterstock.com.

<https://doi.org/10.7250/9789934372513>

ISBN 978-9934-37-251-3 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2026. gada 23. janvārī plkst. 09.30 Rīgas Tehniskās universitātes Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. habil. phys.* Uldis Rogulis,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

Dr. phys. Raimonds Meija,
Rīgas Stradiņa universitāte, Latvijas Universitāte, Latvija

Asociētais profesors *Dr. Linas Vilčiauskas*,
Fizikālo un tehnoloģisko zinātņu centrs (*FTMC*), Lietuva

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Līga Maskova (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 24 attēli, četras tabulas, viens pielikums, kopā 101 lappuse, ieskaitot pielikumu. Literatūras sarakstā ir 200 nosaukumi.

PATEICĪBA

Visvairāk vēlos pateikties abiem zinātniskajiem vadītājiem – Gintam Kučinskim un Mārim Knitem –, kuri man palīdzēja kļūt par patstāvīgāku un spējīgāku pētnieci! Viņu ieguldītās pūles un laiks ir pamats manis kā zinātnieces nākotnei. Papildus maniem tiešajiem vadītājiem vēlos pateikties visiem saviem kolēģiem, arī no citām laboratorijām, par viņu palīdzību un atbalstu! Papildus tam, ka vairums manu kolēģu bija ārkārtīgi izpalīdzīgi un pretimnākoši, viņi sniedza man nenovērtējamu atbalstu arī profesionāli un personīgi grūtos brīžos, kas iedvesmoja mani nepadoties – par to vēlos pateikties visiem kolēģiem, bet jo īpaši Ritai Leimanei, Gintam Kučinskim, Inārai Ņesterovai, Paulai Malnačai un Kasparam Kaprānam!

Liels paldies par atbalstu šajā periodā manai ģimenei! Pirmkārt, vēlos izteikt pateicību manai Sirsniņai – Andrim Maskovam! Paldies par stingro atbalstu un par to, ka radīji telpu manai izaugsmei! Otrkārt, no visas sirds vēlos pateikties pārējai savai ģimenei! Manas māsas – Rasa, Marta, Anna un Laura – un mani brāļi – Miks un Māris – bija humora pilns atbalsts šajā periodā. Liels paldies arī tētim par atbalstu! Un visbeidzot paldies arī Tev, mammu! Ar izcilu piemēru Tu manī ieaudzināji dzīvessparu un neatlaidību.

Gribu pateikties arī maniem draugiem, kuri ir bijuši ļoti pacietīgi visa promocijas darba izstrādāšanas laikā un ar kuriem ir vienkārši prieks būt kopā! Paldies, Ībli (Zane, Daira un Ralf), Dita, Alma, Harald un Kristīne!

Visbeidzot, neizmērojama pateicība manai mazajai Peciņai! Kaut arī satikāties tikai uz īsu brīdi, Tu devi man spēku šo pabeigt un turpināt dzīvot ar jaunu iedvesmu. Mūžīgi Tevi mīlēšu...

Paldies!

SATURS

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI	6
DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	7
Ievads	7
Darba mērķis	8
Darba uzdevumi.....	8
Darba zinātniskā novitāte	9
Darba praktiskā nozīme.....	9
Darba aprobācija	9
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES	12
DARBA SATURS	13
Literatūras apskats	13
Metodiskā daļa.....	22
Rezultāti	27
Secinājumi	44
Literatūras saraksts	46

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

- AIP – alumīnija izopropoksīds, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$
ALD – atomslāņu izgulsnēšana (*atomic layer deposition*)
BV – Batlera–Volmera
CAM – katoda aktīvais materiāls (*cathode active material*)
CC – konstanta strāva (*constant current*)
CCCV – konstanta strāva, konstants spriegums (*constant current, constant voltage*)
CE – kuloniskā efektivitāte (*Coulomb efficiency*)
CEI – katoda-elektrolīta robežvirsmas (*cathode-electrolyte interphase*)
EDS – enerģijas izkliedējošā rentgenstaru spektroskopija (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
EoL – kalpošanas laika beigas (*end of life*)
EV – elektriskais transportlīdzeklis (*electric vehicle*)
FEC – fluoretilēna karbonāts
ICP-MS – induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)
IRMS – izotopu attiecību masspektrometrija (*isotope ratio mass spectrometry*)
LAM – aktīvā materiāla zudumi (*loss of active material*)
LCO – LiCoO_2
LFP – LiFePO_4
LIB – litija jonu baterija (*lithium ion battery*)
LLI – litija zudumi (*loss of lithium inventory*)
NCM – $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$
NMP – N-metilpirolidons
OCV – atvērtās ķēdes potenciāls (*open circuit voltage*)
PVDF – polivinilidēna fluorīds
RLC – reziduālie litija savienojumi (*residual lithium compounds*)
SEM – skenējošā elektronu mikroskopija
SoC – uzlādes stāvoklis (*state of charge*)
SoH – veselības stāvoklis (*state of health*)
STEM – skenējošā caurejošā starojuma elektronu mikroskopija (*scanning transmission electron microscopy*)
TEM – caurejošā starojuma elektronu mikroskopija (*transmission electron microscopy*)
TM – pārejas metāls (*transition metal*)
XPS – rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija (*X-ray photoelectron spectroscopy*)
XRD – rentgenstaru difrakcija (*X-ray diffraction*)

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Litija jonu akumulatori jeb sekundārās Li-jonu baterijas (*LIB*) ir kļuvušas par neaizstājamu risinājumu mūsdienu enerģijas uzglabāšanā – tās nodrošina enerģiju gan maza izmēra elektronikai, gan elektriskajiem transportlīdzekļiem (*EV*). To plašā lietojuma dēļ rodas ievērojams atkritumu apjoms, kura pārstrāde prasa daudz enerģijas un cilvēkresursu. Tādēļ litija jonu akumulatoru un to komponentu, jo īpaši katodmateriāla, novecošanās mehānismu izzināšana un ierobežošana samazinātu radīto akumulatoru atkritumu daudzumu.

Sprieguma histerēzes attīstība baterijas novecošanās gaitā dod ieskatu iekšējās pretestības pieaugumā, kā arī paver iespēju noteikt baterijas veselības stāvokli (*SoH*). Baterijas šūnai degradējoties, kā arī strādājot augstākas specifiskās strāvas apstākļos, starpība starp uzlādes-izlādes sprieguma līknēm kļūst platāka jeb pieaug uzlādes-izlādes līkņu histerēze. Šajā darbā ir izveidota korelācija starp baterijas *SoH* un sprieguma histerēzi aktuālā $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) materiāla *LIB*, kas ļauj *SoH* noteikt, izmantojot divas metodes – tiešu atkarību no histerēzes, kas ir lineāra virs 70 % *SoH* un eksponenciāla zem šīs vērtības, kā arī aproksimējot ātrumspejas mērījumos iegūtās spriegumu histerēzes vērtības ar funkciju, kas līdzinās Batlera–Volmera modelim. Šādā veidā iespējams veikt neinvazīvu baterijas stāvokļa diagnostiku.

No izmantotajiem katodmateriāliem daudzsoļi kandidāti ir niķeļi saturoši slāņveida oksīdi, īpaši $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) materiāli, pateicoties to augstajam enerģijas blīvumam un salīdzinoši zemajām izmaksām. Tomēr lielāks niķeļa saturs, kas uzlabo lādiņietilpību, vienlaikus izraisa straujāku materiāla degradāciju, īpaši ilgstošas lietošanas un augsta sprieguma darbības apstākļos [1]. Tāpēc ir būtiski izprast un mazināt degradācijas mehānismus NCM katodos ar augstu niķeļa saturu, lai paildinātu bateriju kalpošanas laiku un nodrošinātu to uzticamu darbību.

NCM materiālu novecošana izpaužas gan virsmas, gan tilpuma (iekšējā) degradācijā, turklāt augstākā uzlādes līmenī (*SoC*), pārsniedzot 80 % *SoC*, īpaši izteikta kļūst tieši tilpuma degradācija [2]. NCM materiāliem ar augstu niķeļa saturu ($\geq 80\%$) šāds *SoC* tiek sasniegts zemākā spriegumā ($\sim 4,3$ V), salīdzinot ar zemāka niķeļa satura NCM ($\sim 4,6$ V), tādējādi tie ir uzņēmīgāki pret struktūras degradāciju, piemēram, mikroplaisu veidošanos. Tas liecina par būtiskiem ierobežojumiem augsta niķeļa satura NCM struktūras stabilitātē, tādēļ nepieciešami risinājumi, kas sniedzas dziļāk par virsmas stabilizāciju, piemēram, leģēšana vai strukturāla modifikācija.

Lai novērstu NCM degradāciju, tiek pētīti dažādi risinājumi, tostarp virsmas pārklājumu veidošana un leģēšana. Šajā darbā veikta metaanalīze par novecošanās mazināšanas stratēģijām (pārklāšana un leģēšana) atklāj tendenci, kas atkarīga no materiāla sastāva: NCM111 gadījumā lielāku uzlabojumu ciklēšanas stabilitātē sniedz virsmas aizsardzība; NCM622 materiālam leģēšana kļūst arvien nozīmīgāka; NCM811 gadījumā leģēšana ir līdzvērtīgi svarīga virsmas aizsardzībai, veidojot pārklājumus. Šie secinājumi uzsver nepieciešamību kombinēt gan virsmas

aizsardzību, gan legēšanu, lai efektīvi uzlabotu stabilitāti augsta niķeļa satura NCM materiāliem, kuros degradācija galvenokārt notiek tilpuma līmenī.

Virsmas pārklājuma efektivitāti ietekmē ne tikai izmantotais pārklājuma materiāls, bet arī pārklājuma sintēzes metode. Bieži lietotajās ķīmiskajās metodēs pārklājums tiek izveidots, sākotnēji materiālu maisot kādā šķīdinātājā, kas var izraisīt virsmas degradāciju un litija savienojumu augšanu uz virsmas, kā aprakstīts šajā darbā. Vēlāka karsēšana augstā temperatūrā savukārt virsmu atkal attīra un spēj novērst tās degradāciju, kā aprakstīts gan literatūrā [3], gan demonstrēts šajā darbā. Tādēļ pārklājumu efektivitātes novērtēšanai ir būtiski rūpīgi izstrādāt kontroles paraugus, kas pagatavoti, izmantojot to pašu pārklājuma metodi, bet nepievienojot pārklājuma izejvielas, jo nepareiza uzlabojumu piedēvēšana pārklājumam var radīt kļūdainus secinājumus.

Daudzsološus rezultātus uzrāda šajā darbā izstrādātais ķīmiski sintezētais $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ pārklājums uz NCM katodmateriāliem, salīdzinot ar pareizi pagatavotu kontroles paraugu. NCM111 materiāla pārklāšana uzlaboja lādiņietilpības saglabāšanos no 65 % neapstrādātā paraugā līdz 79 % kontroles paraugā, līdz pat 88% pārklātā paraugā pēc 500 uzlādes-izlādes cikliem, izmantojot 1 C uzlādes-izlādes strāvu. Līdzīgi uzlabojās arī NCM811 lādiņietilpības saglabāšanās no 44 % karsētam materiālam līdz 54 % pārklātam paraugam. Lai gan absolūtais uzlabojums NCM811 gadījumā ir mazāks (jo dominē mikroplaisāšana, ko pārklājumi pilnībā novērst nevar), relatīvais ieguvums joprojām ir ievērojams, pagarinot baterijas kalpošanas laiku.

Darba mērķis

Šī darba mērķis ir izpētīt iespēju izmantot vienkāršus sprieguma histērēzes mērījumus *LIB SoH* noteikšanai, kā arī pagarināt NCM katodu dzīvildzi, veidojot uz tā aizsargpārklājumu un salīdzināšanai izmantojot pareizi pagatavotu kontroles paraugu.

Darba uzdevumi

Noteikt sakarību starp akumulatora *SoH* un sprieguma histērēzi, kā arī noteikt piemērotāko funkciju šīs sakarības aproksimēšanai. Izvērtēt iespēju noteikt *SoH*, izmantojot vienkāršu sprieguma histērēzes mērījumu, un apsvērt alternatīvas pieejas.

Veikt metaanalīzi, apskatot virsmas pārklāšanas un apdešanas ietekmi uz lādiņietilpības saglabāšanos, un noteikt galvenos novecošanās mehānismus NCM katodmateriālos atkarībā no niķeļa daudzuma.

Izstrādāt ilgtspējīgu ķīmisku metodi NCM katodu pārklāšanai ar inerti aizsargpārklājumu. Izveidot atbilstošu kontroles paraugu pārklājumu ietekmes raksturošanai. Panākt pārklātā parauga dzīvildzes pagarinājumu, salīdzinot ar izveidoto kontroles paraugu.

Darba zinātniskā novitāte

Pamatojoties uz pieejamo informāciju, nav attīstīta vienkārša metode, kā noteikt baterijas *SoH*, ja nav zināma tās ciklēšanas vēsture un sākotnējais stāvoklis. Līdz ar to *SoH* noteikšanai jebkurā baterijas lietošanas periodā būtu nepieciešams uzglabāt lielus datu apjomus vai arī zināt baterijas sākotnējo stāvokli. Šajā darbā tiek pētīta iespēja izmantot vienkāršu sprieguma histērēzes mērījumu *SoH* noteikšanai. Tas ievērojami atvieglotu lietotu bateriju novērtēšanu to turpmākai izmantošanai.

Patlaban augsta niķeļa satura NCM ($\text{Ni} \geq 80\%$), neskatoties uz to augsto lādiņietilpību ($> 200 \text{ mAh/g}$), tirgū nav plaši izplatīti to iekšējās stabilitātes problēmu dēļ. Ir novērots, ka aktīvā materiāla pārklāšana uzlabo tā stabilitāti, taču pārklāšana parasti tiek veikta, izmantojot dārgas un lēnas metodes (atomsļāņu izgulsnēšanu jeb *ALD*), kas ir grūti mērogojamas, vai toksiskas vielas, piemēram, toluolu vai trimetilalumīniju. Šī darba rezultātu otrajā daļā uzmanība tiek pievērsta NCM katoda materiālu stabilitātes uzlabošanai, izstrādājot ķīmisku pārklāšanas metodi, kas neizmanto kaitīgas ķīmiskas vielas un ir mērogojama, tādējādi ilgtspējīgi pagarinot NCM bateriju dzīvildzi.

Darba praktiskā nozīme

Vienkārša metode lietotu, nezināmu bateriju *SoH* noteikšanai ļautu izvērtēt to iespējamuotreizēju izmantošanu, tādējādi samazinot pārstrādājamo bīstamo atkritumu apjomu.

Analizējot patlaban izmantotos katoda materiālus ar visaugstāko enerģijas blīvumu, lielākā daļa no tiem satur kobaltu vai tiem ir zema stabilitāte. Šajā darbā izstrādātā ķīmiskās pārklāšanas metode ir ilgtspējīga un mērogojama uz rūpnieciskiem apjomiem, ļaujot tirgū ieviest zema kobalta satura, augstas enerģijas blīvuma katoda materiālus.

Darba aprobācija

Saistībā ar promocijas darba tēmu publicēti trīs raksti, kas indeksēti *SCOPUS* un *Web of Science*. Darba rezultāti prezentēti deviņās starptautiskās konferencēs.

Projekti un programmas

1. Latvijas Zinātnes padomes projekts “Litija jonu akumulatoru elektrodu un šūnu dzīves cikla prognoze, izmantojot strāvas un sprieguma mērījumus” (2021–2023), projekta Nr. LZP-2020/1–0425.
2. *M-Era.net* projekts “Inerti pārklājumi litija jonu akumulatoru NMC katoda novecošanās novēršanai (*InCoatBat*)” (2023–2026), projekta references Nr. 10341.
3. Doktorantūras grants projektā Nr. 5.2.1.1.i.0/2/24/I/CFLA/003 “Konsolidācijas un pārvaldības izmaiņu ieviešana Rīgas Tehniskajā universitātē, Liepājas Universitātē, Rēzeknes Tehnoloģiju akadēmijā un Latvijas Jūras akadēmijā un Liepājas Jūrniecības koledžā virzībai uz izcilību augstākajā izglītībā, zinātnē un inovācijās”, ko finansē ES Atveseļošanas un noturības mehānisms.

Publikācijas

1. **L. Maskova**, R. Ignatans, A. Viksna, A. Sarakovskis, M. Knite, G. Kucinskis, Wet-Chemical Synthesis of a Protective Coating on NCM111 Cathode: The Quantified Effects of Washing, Sintering and Coating., *J. Electrochem. Soc.*, 171, 100520 (2024). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad8483>.
 - Autores ieguldījums: L. Maskova bija atbildīga par sintēzes metodes un mērījumu metodoloģijas konceptualizāciju, visu datu kurāciju, elektroķīmisko mērījumu, SEM attēlu un XRD datu iegūšanu un analīzi, vizualizāciju un manuskripta sagatavošanu, attēlu izveidi, izņemot TEM attēlu, kā arī raksta rediģēšanu kopā ar līdzautoriem.
2. J. Hodakovska, **L. Britala**, A. Mezulis, L. Grinberga, G. Bajars, G. Kucinskis, State of health as a function of voltage hysteresis in Li-ion battery half-cells. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2024). <https://doi.org/10.1007/s10008-024-05944-0>.
 - Autores ieguldījums: J. Hodakovska un L. Britala sniedza vienlīdzīgu ieguldījumu. L. Britala bija atbildīga par konceptualizāciju, visu datu savākšanu un analīzi, metodoloģiju, vizualizāciju, visu attēlu izveidi un manuskripta sagatavošanu daļai, kas attiecas uz NCM811 katodmateriālu, kā arī visa raksta rediģēšanu kopā ar līdzautoriem.
3. **L. Britala**, M. Marinaro, G. Kucinskis, A review of the degradation mechanisms of NCM cathodes and corresponding mitigation strategies, *Journal of Energy Storage*, 73, 108875 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108875>.
 - Autores ieguldījums: L. Britala bija atbildīga par apskata raksta tēmas konceptualizāciju un metodoloģiju, visu datu ievākšanu metaanalīzei, metaanalīzes veikšanu, vizualizāciju, manuskripta sagatavošanu, visu attēlu izveidi, kā arī raksta rediģēšanu kopā ar līdzautoriem.

Recenzētas konferenču tēzes

1. Britala, L., Knite, M., Kucinskis, G. Inert Coatings for Cycle Life Extension of Cathodes for Li-Ion Batteries. In: *38th Scientific Conference of ISSP UL 2022 book of abstracts*, Riga, Latvia, February 22–24, 2022. Oral presentation.
2. Britala, L., Knite, M., Kucinskis, G. Inert Coatings for Cycle Life Extension of Cathodes for Li-Ion Batteries. In: *FM&NT – NIBS 2022 book of abstracts*, Riga, Latvia, July 4–6, 2022, online: p 239. Poster presentation.
3. Britala, L., Knite, M., Kucinskis, G. Inert Coatings for Cycle Life Extension of Cathodes for Li-Ion Batteries. In: *Materials science and applied chemistry 2022 Book of abstracts*, Riga, Latvia, October 21, 2022. Oral presentation.
4. Britala, L., Knite, M., Kucinskis, G. Inert Coatings for Cycle Life Extension of Cathodes for Li-Ion Batteries. In: *73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry book of abstracts*, Xiamen, Fujian, China (online), October 23–28, 2022. Poster presentation.
5. Britala, L., Knite, M., Kucinskis, G. Fast Determination of the Stage of Ageing of Lithium-Ion Batteries Based on Simple Electrochemical Measurements. In: *39th Scientific*

- Conference of ISSP UL 2023 book of abstracts*, Riga, Latvia, February 28–March 2, 2023. Oral presentation.
6. Britala, L., Knite, M. & Kucinskis, G. A Facile Synthesis of Al_2O_3 -Coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with Improved Cycle Life Prepared by a Wet-Chemical Method. In: *ECS Meeting Abstracts MA2023-02, 3049*, Gothenburg, Sweden, October 8–12, 2023. Poster presentation.
 7. Britala, L., Knite, M., Kucinskis, G. Ageing prevention of Li-ion batteries by Al_2O_3 coating. In: *40th Scientific Conference of ISSP UL 2024 book of abstracts*, Riga, Latvia, March 5–7, 2024. Oral presentation.
 8. Britala, L., Knite, M., Kucinskis, G. Development of a wet-chemical Al_2O_3 coating synthesis on $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NCM111) electrode material for cycle life extension of Li-ion batteries. In: *8th Baltic Electrochemistry Conference: Finding New Inspiration 2024 book of abstracts*, Tartu, Estonia, April 14–17, 2024. Oral presentation.
 9. Britala, L., Knite, M., Kucinskis, G. Wet-Chemical Al_2O_3 Coating Synthesis for Cycle Life Extension of NCM Cathodes in Li-Ion Batteries. In: *Battery 2030+ Annual Conference 2024 book of abstracts*, Grenoble, France, May 28-29, 2024. Poster presentation.

AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

1. Sprieguma histerēze palielinās, samazinoties NCM811-litija pusšūnu veselības stāvoklim (*SoH*), kas ļauj noteikt *SoH*, pamatojoties uz šo korelāciju, izmantojot ātru un vienkāršu sprieguma histerēzes mērījumu.
2. Uzlabojums lādiņietilpības saglabāšanā, pārklājot vai leģējot NCM katodmateriālus ar dažādu Ni saturu, netieši liecina par dominējošajiem (virsmas vai tilpuma) novecošanās mehānismiem šajos materiālos – lielāki uzlabojumi, ko rada virsmas pārklāšana, liecina par dominējošiem virsmas novecošanās mehānismiem (katoda elektrolīta robežslāņa veidošanos, pārejas metālu izšķīšanu, fāžu pārejām uz virsmas un skābekļa izdalīšanos), savukārt lielāki uzlabojumi, ko rada leģēšana, liecina par dominējošiem tilpuma novecošanās mehānismiem (mikroplaisu veidošanos, katjonu apmaiņu starp slāņiem).
3. Ķīmiskās pārklāšanas procesā, kas ietver pārklājamā materiāla maisīšanu šķīdinātājā un karsēšanu augstā temperatūrā, tiek izmainīta materiāla virsmas struktūra un sastāvs. Ja šīs izmaiņas netiek ņemtas vērā, tas var radīt maldinošus secinājumus par to, kā paša pārklājuma ietekme maina ciklēšanas stabilitāti.
4. Vienkārša, uz etanola bāzes veidota, ilgtspējīga ķīmiska pārklājuma sintēze uz NCM katodmateriāliem ar dažādu Ni sastāvu uzlabo to ilgtermiņa ciklēšanas stabilitāti Li jonu šūnās, kavējot katodmateriāla virsmas degradāciju.

DARBA SATURS

Literatūras apskats

Litija jonu sekundārās baterijas (*LIB*), kas ir populārākais atkārtoti uzlādējamo bateriju veids, tiek pētītas jau vairākus gadu desmitus. Lai gan litijs nodrošina labu veiktspēju un ir viegls, tā augstās reaktivitātes un ugunsbīstamības dēļ tas pirmo reizi tika komercializēts tikai 1991. gadā, kad *Sony*, izmantojot inženiertehniskos risinājumus, spēja daļēji samazināt šos riskus. Saistībā ar bezvadu tehnoloģiju uzplaukumu 90. gados uzlādējamās baterijas pavēra ceļu ērtākiem un ilgtspējīgākiem mobilajiem tīkriem.

Tipiska *LIB* sastāv no katoda, anoda, separatora, elektrolīta un strāvas kolektoriem, kas ievietoti baterijas korpusā. Svarīgākie *LIB* komponenti, kas nodrošina enerģijas uzkrāšanu un iegūšanu, ir katoda un anoda materiāli. Baterijas šūnas darba spriegumu un lādiņietilpību galvenokārt nosaka katoda īpašības, savukārt anods nodrošina litija uzglabāšanu uzlādētā šūnā. Baterijas darbības laikā ķīmiskais potenciāls tiek pārveidots elektriskajā enerģijā. Enerģijas daudzumu, ko iespējams iegūt, raksturo baterijas lādiņietilpība. Baterijai novecojot, tās lādiņietilpība samazinās vairāku šūnas iekšienē notiekošo blakusprocesu rezultātā. Ievērojami pētniecības centieni tiek veltīti, lai labāk izprastu novecošanās mehānismus bateriju šūnās un izstrādātu degradācijas mazināšanas risinājumus, nodrošinot ilgāku bateriju kalpošanas laiku un samazinot ar bateriju industriju saistīto atkritumu apjomu.

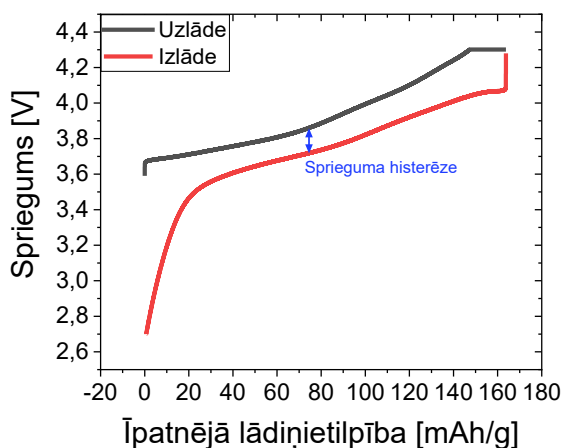
Novecošanās noteikšana

LIB novecošana galvenokārt ir baterijas komponentu – atsevišķu šūnu – novecošanas sekas. Šūnu novecošana ir saistīta ar tajās esošo elementu, galvenokārt anoda, katoda un elektrolīta, degradāciju. Degradācijas mehānismi balstās vairākos savstarpēji saistītos fiziskos un ķīmiskos procesos, kas to sarežģītības dēļ vēl nav pilnībā izskaidroti un izvērtēti. Degradāciju bateriju šūnās var iedalīt divās galvenajās sekās – litija zudumi (*LLI*, no elektrolīta un elektrodu materiāliem) un aktīvā materiāla zudumi (*LAM*, no elektrodiem). Abi šie procesi izpaužas kā pakāpenisks lādiņietilpības samazinājums baterijas ciklēšanas laikā. Dažādie degradācijas procesi, lai arī lielākoties zināmi, joprojām nav pilnībā izpētīti un izprasti. Tomēr ir skaidrs, ka tie izraisa baterijas lādiņietilpības samazināšanos jeb *SoH* pasliktināšanos ciklēšanas gaitā.

SoH noteiktā brīdī baterijas kalpošanas periodā tiek aprēķināts, procentuāli izsakot konkrētā cikla lādiņietilpību no baterijas pirmā uzlādes-izlādes cikla lādiņietilpības. *SoH* ir lietderīgs parametrs, kas parāda, cik tuvu konkrētā baterija ir kalpošanas laika beigām (*EoL*). Parasti tiek pieņemts, ka cikls, kurā *SoH* sasniedz 80 %, ir baterijas *EoL*. Tomēr arī šādas baterijas joprojām var nodrošināt pietiekamu enerģiju turpmākiem lietojumiem, piemēram, stacionārai enerģijas uzkrāšanai. Ir problemātiski, ja baterijas sākotnējais stāvoklis nav zināms (piemēram, baterija no *EV*, kas nonākusi metāllūžņu laukumā), un var noteikt tikai konkrētā cikla lādiņietilpību, uzlādējot un izlādējot šūnu. Šādās situācijās vēlams būtu ātra metode *SoH* noteikšanai, kas nav atkarīga no

baterijas vēstures. Tādēļ zinātnieki ir ieguldījuši lielas pūles, lai izstrādātu vienkāršas un ātras *LIB* *SoH* novērtēšanas metodes [4]–[6].

LIB degradācija ir sarežģīts process, kurā iesaistīti vairāki savstarpēji saistīti novecošanās mehānismi. Lai arī tie ir dažādi, daudzi no tiem atspoguļojas uzlādes-izlādes līknes sprieguma histerēzē [7], [8] (1. att.). Sprieguma histerēze ir uzlādes un izlādes līkņu virsspriegumu summa noteiktā ciklā. Virsspriegums ir starpība starp atvērtās ķēdes potenciālu (*OCV*) un šūnas darba spriegumu. Parasti uzlādes laikā darba spriegums ir augstāks par *OCV* (uzlādei nepieciešams vairāk enerģijas, nekā tiek uzkrāts šūnā), savukārt izlādes laikā tas ir zemāks (tiek iegūts mazāk enerģijas, nekā ir uzkrāts šūnā). Virsspriegums raksturo kopējos enerģijas zudumus šūnas uzlādes un izlādes laikā [9], [10]. Līdz ar to, šūnai novecojot un iekšējai pretestībai pieaugot, nepieciešams arvien vairāk enerģijas, lai to pārvarētu, un tā rezultātā palielinās virsspriegums un sprieguma histerēze.



1. att. Tipiskas NCM811 katodu saturošas *LIB* uzlādes-izlādes līknes sprieguma histerēze.

Kopējais virsspriegums ir vairāku mazāku virsspriegumu summa, kas rodas no dažādām pretestībām baterijā. Pie tām pieder lādiņa pārnese pretestība, kas saistīta ar aktivācijas enerģiju, ko nepieciešams pārvarēt lādiņa pārnese reakcijā uz elektrodu virsmām, litija jonu difūzijas pretestība elektrolītā un elektrodu materiālu tilpumā, kontaktpretestība starp dažādiem elektrodu materiāliem un strāvas kolektoriem, kā arī omiskā pretestība, ko nosaka strāvas kolektora un aktīvo elektrodu materiālu elektronu vadītspēja, kā arī elektrolīta jonu vadītspēja [11].

Specifiskā strāva j kā elektroda un elektrolīta potenciāla starpības η (virssprieguma) funkcija tiek aprakstīta ar Batlera–Volmera (BV) vienādojumu:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z F}{RT} \eta\right) \right], \quad (1)$$

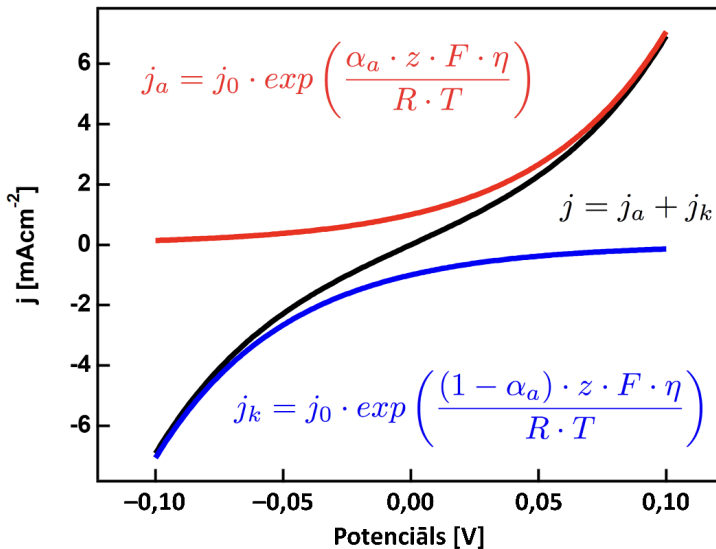
kur j_0 – apmaiņas strāvas blīvums, A/m²;

α_a – lādiņa pārnese koeficients uz anoda, bezdimensiju;

α_c – lādiņa pārnese koeficients uz katoda, bezdimensiju;
 F – Faradeja konstante, C/mol;
 R – universālā gāzu konstante, J/(K·mol);
 z – elektronu skaits, kas piedalās elektroķīmiskajā reakcijā;
 T – temperatūra, K
 η – virsspriegums.

Apmaiņas strāvas blīvums ir analogs ātruma konstantei, kas tiek izmantota, lai aprakstītu ķīmisko reakciju kinētiku; lādiņa pārnese koeficienti ir kinētiski parametri, kas parasti atrodas diapazonā no 0,2 līdz 2 un raksturo, cik strauji pie noteikta sprieguma elektroķīmiskā reakcija noris vienā virzienā, salīdzinot ar otru. *LIB* gadījumā $z = 1$. Pirmais un otrais loceklis vienādojuma (1) kvadrātiekvāds apraksta attiecīgi anodiskās un katodiskās reakcijas ātrumu, un šo ātrumu starpība nosaka elektroda kopējās reakcijas ātrumu.

Tas, cik ļoti anodiskās un katodiskās reakcijas dominē attiecīgi pozitīva un negatīva sprieguma gadījumā, skaidri redzams BV vienādojuma grafiskajā attēlojumā (2. att.).



2. att. Batlera–Volmera vienādojuma grafiskais attēlojums [12].

Kad *LIB* tiek uzlādēta, katods tiek delitiēts, proti, litijs tiek izdalīts jeb deinterkalēts no zemākas enerģijas, stiprākas sasaistes stāvokļa katodā un ievietots jeb interkalēts anodā, kur tas ir vājāk saistīts un atrodas augstākas enerģijas stāvoklī. Li^+ , kas izdalās no katoda, oksidācijas procesā ir “zaudējis elektronu” (lai gan slāņveida oksīdu katodā elektrons faktiski tiek zaudēts no pārejas

metāla (TM) lādiņa kompensācijas nolūkos), un anodiskā strāva jeb reakcija (sarkanā līnija 2. att.) dominē. Izlādes jeb litiēšanas procesā notiek pretēji (zilā līnija 2. att.).

Šajā darbā tiek izmantota sakarība starp *SoH* un sprieguma histerēzi, lai izveidotu vienkāršu metodi baterijas *SoH* noteikšanai, balstoties sprieguma histerēzes mērījumā. Šādam nolūkam parasti nepieciešams liela datu apjoma uzglabāšana un augsta skaitļošanas jauda. Šajā darbā tiek pārbaudīta iespēja noteikt *SoH* no sprieguma histerēzes, iegūtos datus aproksimējot ar vienkāršām funkcijām un aprēķinot kļūdu, ar kādu varētu nolasīt *SoH* vērtību no grafika, ja tiktu pētīta nezināma baterija ar tādu pašu sastāvu. Papildus kā alternatīva metode tiek pētīta *SoH* noteikšanas iespēja, izmantojot vienu ātrumspejas mērījumu (baterijas uzlāde-izlāde, izmantojot dažādus īpatnējās strāvas stiprumus).

NCM katoda degradācija un tās novēršana

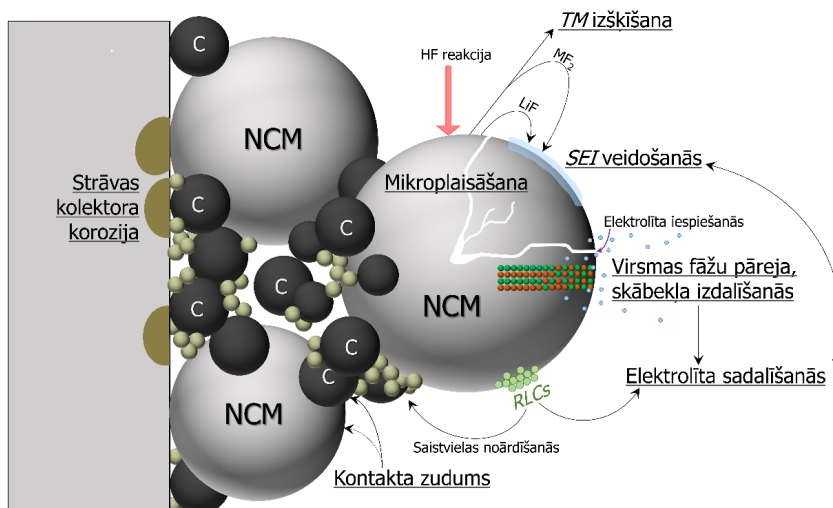
Turpmākās apakšnodaļas balstītas autores publikācijā “*A review of the degradation mechanisms of NCM cathodes and corresponding mitigation strategies*” [13]*.

Degradācija

LIB katodmateriāli ir plaši pētīti jau vairāk nekā 30 gadus. Kopš *LIB* komercializācijas oksīdu katodmateriāli ir bijuši pētniecības priekšplānā. Slāņveida oksīdu katodmateriāli (LiMO_2 , kur $M = \text{Co}, \text{Ni}$ u. c.), īpaši $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) materiāli, ir guvuši ievērojamu popularitāti. NCM tiek iedalīti zema niķeļa satura NCM ($x < 0,8$) un augsta niķeļa satura NCM ($x \geq 0,8$). Pētniecība un industrija vienlaikus tiecas samazināt kobalta un palielināt niķeļa saturu NCM, lai padarītu katodmateriālus videi draudzīgākus un sasniegtu lielāku lādiņietilpību. Tomēr, palielinoties Ni daudzumam, pastiprinās arī NCM katodmateriālu degradācija.

Ar NCM katodu saistītie degradācijas mehānismi redzami 3. attēlā, un tie galvenokārt noris katodmateriāla sintēzes un pēcapstrādes laikā, kā arī baterijas darbības (katoda litiēšana-delitiēšana) laikā, kad katods jau ir salikts šūnā. Abi aspekti tiek detalizēti aplūkoti promocijas darbā, taču šeit fokuss ir uz baterijas darbības laikā notiekošo degradāciju. Katodmateriāla sintēzes laikā ir būtiski kontrolēt litija daudzumu, lai novērstu litija iztrūkumu aktīvajā materiālā, kas var samazināt katoda veiktspēju. Tomēr, ja aktīvā materiāla sintēzē tiek izmantots litija pārākums, tas var palikt uz daļiņu virsmas un piedalīties reziduālo litija savienojumu (*RLC*) veidošanās procesā. *RLC* var arī veidoties NCM materiāla nepareizas apstrādes un uzglabāšanas laikā, ja tas tiek pakļauts gaisa ietekmei. *RLC* izraisa *LLI* saliktajā šūnā un piedalās nevēlamās reakcijās ar elektrolītu. Papildus apstrādei un uzglabāšanai NCM viskritiskākā un sarežģītākā degradācija noris ciklēšanas laikā.

* Autores oriģinālpublikācija.



3. att. NCM katoda degradācijas mehānismi [13]*.

Galvenie NCM katodmateriālu degradācijas mehānismi, kas izpaužas ciklēšanas laikā, ietver katoda-elektrolīta robežvirsmas (*CEI*) veidošanos, fāžu pāreju katodmateriāla daļiņu virsējos slāņos, skābekļa izdalīšanos, pārejas metālu (*TM*) šķīšanu un mikroplaisu veidošanos, kā rezultātā atklājas jaunas, reaģētspējīgas virsmas. Šie NCM degradācijas mehānismi ir savstarpēji cieši saistīti un kalpo kā cēlonis turpmākai degradācijai ārpus katoda. Daudzie degradācijas mehānismi, daļa no kuriem izraisa sekundārus degradācijas efektus, un variācija NCM sastāvā rada izaicinājumus pilnībā izprast katra degradācijas mehānisma relatīvo ieguldījumu un nozīmi.

Būtiskākā degradācijas mehānisma identificēšana NCM katodos prasītu visaptverošu izpēti, kurā atsevišķie degradācijas fenomeni (skābekļa evolūcija, fāžu pāreja, mikroplaisu veidošanās, *TM* šķīšana un *CEI* veidošanās) tiktu izolēti un novērtēta to ietekme uz lādiņietilpību, ātrumspeļu un ciklēšanas stabilitāti. Tomēr šādu pētījumu veikšana ir gandrīz neiespējama, jo šie procesi ir savstarpēji ļoti saistīti – viena degradācijas mehānisma aizsākšanās bieži izraisa vai paātrina citu, izraisot degradācijas mehānismu kaskādi.

Galvenā NCM katoda nestabilitāte, līdz ar to – degradācijas sākums, veidojas $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ stehiometrijas izmaiņu dēļ, kas rodas, kad litijs tiek deinterkalēts no katoda un migrē uz anodu uzlādes laikā. Piemēram, skābekļa izdalīšanās sākas pie aptuveni 80 % *SoC* pārmērīgas lādiņa kompensācijas dēļ, ko nodrošina skābeklis kristālrežģī pēc litija deinterkalācijas. Tādējādi kristālrežģī samazinās skābekļa daudzums, kas inducē fāžu pārejas daļiņu virsmās. Šis fāžu pārejas savukārt izraisa mehānisku spriegumu NCM primārajās daļiņās, un tā rezultātā veidojas mikroplaisas graudu iekšienē. Tās traucē litija jonu difūzijai, samazinot lādiņietilpību, ātrumspeļu

* Autores oriģinālpublikācija.

un ciklēšanas stabilitāti. Šajā degradācijas secībā litija izdalīšanās virs 80 % *SoC* darbojas kā sākotnējais cēlonis, taču no tā nevar izvairīties, ja nepieciešama augsta lādiņietilpība. Litija izdalīšanās ir tiešs cēlonis niķeļa un skābekļa nodrošinātajai lādiņa kompensācijai. Šo efektu iespējams ierobežot ar dažādām leģēšanas stratēģijām, kas palielina skābekļa efektīvo lādiņu, palīdzot tam saglabāties režģī lādiņa kompensācijas laikā un tādējādi mazinot skābekļa izdalīšanos [14], [15]. Līdz ar to šajā degradācijas efektu ķēdē režģa skābekļa saglabāšana ir būtiska, lai samazinātu kopējo materiāla nestabilitāti.

Cits degradācijas mijiedarbības piemērs ir *CEI* veidošanās, kas rodas no *RLC* savienojumiem, kas palikuši uz NCM virsmas pēc sintēzes vai radušies nekorektas uzglabāšanas rezultātā, izšķīdušiem *TM* un elektrolieta sadalīšanās produktiem. Šādā gadījumā degradācijas novēršanas stratēģijas ir fokusētas uz *RLC* noņemšanu no katodmateriāla virsmas pēc sintēzes, *TM* izšķīšanas novēršanu, kā arī reaģētspējīgā skābekļa evolūcijas un tiešas elektrolieta mijiedarbības ierobežošanu. Šie mērķi parasti tiek sasniegti, katodmateriālu pēc sintēzes atkārtoti karsējot, izmantojot leģēšanu vai pārklājot aktīvo materiālu ar aizsargslāni, kas detalizēti aplūkots pilnajā promocijas darba tekstā.

NCM katodos ar atšķirīgu Ni daudzumu galvenais degradācijas mehānisms lielā mērā ir atkarīgs no delitiācijas pakāpes. Palielinoties Ni daudzumam, kritiskais 80 % *SoC* tiek sasniegts, ja spriegums ir zemāks. Degradācija NCM katodos parasti tiek apskatīta, uzlādējot baterijas līdz bieži izmantotajai augšējai sprieguma robežai 4,3 V pret Li/Li^+ , kas izvēlēta, ņemot vērā gan elektrolieta, gan katodmateriālu elektroķīmiskās stabilitātes logu. Kad NCM baterija tiek uzlādēta līdz 4,3 V, dominējošie degradācijas mehānismi pāriet no virsmas procesiem NCM111 gadījumā (kas nav sasniedzis 80 % *SoC*) uz tilpuma degradāciju NCM811 gadījumā (kas ir sasniedzis 80 % *SoC*).

NCM111 un NCM811 ciklēšanas stabilitātes salīdzinājums atklāj, ka NCM811 degradācija kopumā notiek daudz straujāk nekā NCM111, ciklēšanai notiekot vienādā sprieguma diapazonā. Tomēr, palielinoties Ni daudzumam, iespējams sasniegt augstāku lādiņietilpību, kas pamato centienus uzlabot augsta Ni satura NCM stabilitāti.

Degradācijas novēršana

Šī apakšnodaļa balstīta autores publikācijā “*Wet-Chemical Synthesis of a Protective Coating on NCM111 Cathode: The Quantified Effects of Washing, Sintering and Coating*” [16]*.

Dažādas degradācijas novēršanas stratēģijas tiek pētītas, lai novērstu NCM katodmateriālu degradāciju. Ķīmiskā pārklāšana ir viena no plaši lietotām pārklājumu sintēzes metodēm, jo tā ir salīdzinoši vienkārša, kā arī laika un izmaksu ziņā efektīva. Tā parasti ietver aktīvā materiāla disperģēšanu šķīdinātājā, pārklājuma prekursoru pievienošanu un uzsintezētā materiāla karsēšanu augstās temperatūrās, lai iegūtu vēlamu produktu [17]–[19].

* Autores oriģinālpublikācija.

Interesanti, ka NCM materiālu karsēšana līdzīgos apstākļos kā tie, kas izmantoti aizsargpārklājumu sintēzē, ir uzrādījusi elektroķīmiskās veikspējas uzlabojumus, veicinot virsmas rekonstrukciju un mazinot RLC daudzumu [3]. Ja aktīvais materiāls piegādes vai apstrādes laikā ir ticis pakļauts apkārtējās vides (gaisa, mitruma) ietekmei, ciklēšanas dzīvildzes uzlabojumi, kas rodas no atkārtotas karsēšanas pārklājumu veidošanas laikā, var tikt kļūdaini piedēvēti aizsargpārklājumam. Daudzos ķīmiskās pārklāšanas pētījumos tiek salīdzināti tikai nepārklātie un pārklātie materiāli, bieži piedēvējot visus novērotos stabilitātes un lādiņietilpības uzlabojumus pašam pārklājumam [17], [19], [20]. Tomēr nav skaidrs, cik lielā mērā mazgāšana un karsēšana pārklāšanas laikā ietekmē aktīvo materiālu [21], [22].

Ir ievērojams daudzums pārklāšanas pētījumu, kas aplūko dažādu ķīmisko pārklājumu ietekmi uz NCM materiāliem, un lielākā daļa no tiem uzrāda daudzsološus rezultātus ar uzlabotu ciklēšanas stabilitāti un lādiņietilpību [17], [23]. Tomēr liela daļa šo pētījumu kā atsauci izmanto neapstrādātus komerciālus NCM materiālus, visus lādiņietilpības un stabilitātes uzlabojumus piedēvējot pārklājuma ietekmei [20], [24]–[26], lai arī daļa uzlabojumu varētu būt saistīta ar pašu pārklāšanas procedūru (materiāla mazgāšanu un karsēšanu).

Lai precīzi novērtētu inerta aizsargpārklājuma nozīmi, šajā pētījumā tiek ne tikai salīdzināta pārklāta un nepārklāta NCM elektroķīmiskā veikspēja, bet arī sistemātiski analizēta mazgāšanas un karsēšanas atsevišķā un kombinētā ietekme uz lādiņietilpības noturību. Papildus elektroķīmiskās veikspējas izvērtējumam tiek veikta virsmas ķīmijas analīze un oglekļa kvantitatīvā noteikšana, lai identificētu aktīvā materiāla virsmas sastāva izmaiņas. Šāda visaptveroša pieeja nodrošina to, ka ciklēšanas stabilitātes uzlabojumi tiek pareizi piedēvēti mazgāšanas, karsēšanas un pārklāšanas soļiem, nevis kļūdaini interpretēti kā tikai pārklājuma izraisīti.

NCM degradācijas novēršanas stratēģiju metaanalīze

Turpmākās apakšnodaļas balstītas autorens publikācijā “*A review of the degradation mechanisms of NCM cathodes and corresponding mitigation strategies*” [13]*.

Pieejamās zinātniskās literatūras analīze atklāj plašu elektroķīmisko datu klāstu, kas iegūti ļoti dažādos eksperimentālajos apstākļos. Ievērojamā mainība tādos parametros kā daļiņu izmērs un morfoloģija, elektroda sastāvs, elektrolīta tips, sprieguma diapazons un atbilstošais *SoC*, temperatūra un īpatnējā uzlādes-izlādes strāva apgrūtinā iespējas tieši salīdzināt atsevišķus pētījumus. Šīs atšķirības sarežģī iespējas definēt konkrētus secinājumus, ja vien netiek veikts visaptverošs, sistemātiski kontrolēts pētījums.

Neskatoties uz šiem ierobežojumiem, aplūkojot datus kopumā, parādās noteiktas tendences, kas ļauj veikt plašāku analīzi, neprasot tiešu koncentrēšanos uz individuālo pētījumu konkrētajiem apstākļiem. Lai arī dati joprojām ir salīdzinoši ierobežoti, iespējams identificēt noteiktas tendences leģēšanas un virsmas pārklāšanas efektivitātē kā funkcijā no Ni daudzuma NCM katodos. 4. attēlā

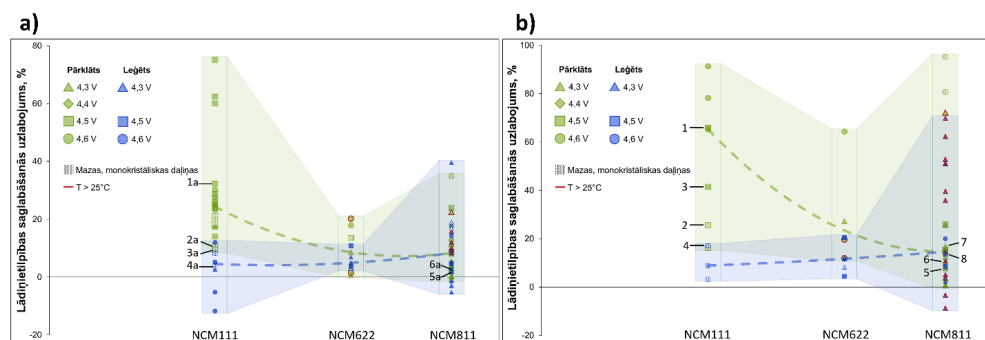
* Autorens oriģinālpublikācija.

apkopoti 45 pētījumu rezultāti, kvantificējot, cik lielā mērā leģēšana vai virsmas pārklāšana ir uzlabojusi NCM111, NCM622 un NCM811 ciklēšanas stabilitāti. Daudzi pētījumi ciklēšanu ierobežo tikai līdz 50 vai 100 cikliem, tāpēc ir izveidoti divi grafiki, kas ilustrē lādiņietilpības saglabāšanos pie šāda ciklu skaita (4. att.). Uzlabojums lādiņietilpības saglabāšanā ir attēlots uz vertikālās ass un ir izteikts procentos (%CR), kas aprēķināts kā papildu saglabātā lādiņietilpība 50. vai 100. ciklā apstrādātajam materiālam ($CR_{\text{apstrādāts NCM}}$), salīdzinot ar atsauces materiālu katrā pētījumā ($CR_{\text{atsauces NCM}}$):

$$\%CR = \frac{CR_{\text{apstrādāts NCM}} - CR_{\text{atsauces NCM}}}{CR_{\text{atsauces NCM}}} \quad (2)$$

kur $CR_{\text{apstrādāts NCM}}$ – apstrādātā materiāla lādiņietilpības saglabāšanās pēc noteikta ciklu skaita, %;

$CR_{\text{atsauces NCM}}$ – atsauces materiāla lādiņietilpības saglabāšanās pēc noteikta ciklu skaita, %.



4. att. Lādiņietilpības saglabāšanās uzlabojums (aprēķināts pēc 2. vienādojuma): a) pēc 50 cikliem; b) pēc 100 cikliem pārklātiem un leģētiem NCM katodmateriāliem, salīdzinot ar references neapstrādātiem materiāliem. Balstīts 45 literatūras avotu datos [13]*.

Atsauces materiālu absolūtā lādiņietilpības saglabāšanās noteiktā ciklu skaitā būtiski atšķiras, tāpēc tiek salīdzināti relatīvie uzlabojumi, nevis absolūtās vērtības. Tiem, kas vēlas izdarīt savus secinājumus, detalizēta datu tabula ir pieejama oriģinālās publikācijas papildmateriālos.

NCM111 gadījumā tendences ir salīdzinoši skaidras – statistiski virsmas pārklāšana nodrošina lielākus uzlabojumus lādiņietilpības saglabāšanā nekā leģēšana. Maksimālā uzlādes sprieguma gadījumā SoC (jeb katoda delitēšanas pakāpe) saglabājas salīdzinoši zema, un režģa parametru izmaiņas ir minimālas, tāpēc NCM111 materiālā mikroplaisāšana nav raksturīga. Tā rezultātā leģēšanas stratēģijas, kas vērstas uz režģa deformāciju novēršanu, ir mazāk efektīvas dzīvildzes pagarināšanā. Tā vietā virsmas aizsardzība ir daudz efektīvāka degradācijas mazināšanā, jo NCM111 degradācija izpaužas galvenokārt virsmas līmenī, nevis tilpumā.

* Autore oriģinālpublikācija.

NCM622 gadījumā *SoC* attīstība atkarībā no sprieguma ļoti līdzinās NCM111 [27], tomēr kritiskais *SoC* (80 %), pie kura režģa parametru izmaiņas kļūst nozīmīgas, tiek sasniegts nedaudz zemāka uzlādes sprieguma gadījumā. Līdz ar to visefektīvākā stratēģija cikla mūža uzlabošanai NCM622 gadījumā ir leģēšanas un virsmas pārklājuma kombinācija.

NCM811 gadījumā augstāks *SoC* tiek sasniegts, ja spriegums ir vēl zemāks, kas izraisa izteiktākas režģa parametru izmaiņas. Šajā gadījumā leģēšanai ir izšķiroša nozīme tilpuma degradācijas mazināšanā. Tomēr, lai sasniegtu optimālus dzīvildzes uzlabojumus, jāizmanto arī virsmas pārklāšana, lai kompensētu virsmas degradāciju un elektrolīta noārdīšanos.

4. attēlā redzams, ka augsta Ni satura NCM gadījumā optimālā stratēģija degradācijas mazināšanai ir pārklājuma un dopēšanas kombinācija. Turklāt daļiņu strukturālā kontrole varētu sniegt papildu uzlabojumus, taču šādu secinājumu veikšanai būtu nepieciešama plašāka izpēte.

NCM ir slāņveida oksīdu katodmateriāli, kuru attīstība saistīta ar Ni daudzuma palielināšanu. Šo attīstību rosina nepieciešamība palielināt katodmateriālu enerģijas blīvumu un risināt ar šiem materiāliem saistītās ilgtspējas problēmas. Tomēr, pieaugot Ni daudzumam, parādās dažādi ar stabilitāti saistīti izaicinājumi. Visaptverošs literatūras apskats liecina (4. att.), ka dominējošie novecošanās mehānismi atšķiras atkarībā no Ni daudzuma, kas nozīmē, ka visefektīvākajām NCM degradācijas mazināšanas stratēģijām jābūt pielāgotām atbilstoši Ni stehiometrijai.

Pārklājuma un leģēšanas ietekmes analīze uz degradācijas mazināšanu dažādu Ni satura NCM materiālos atklāj tendences, kas apkopotas 1. tabulā. Pieaugot Ni daudzumam un samazinoties spriegumam, pie kura tiek sasniegts kritiskais *SoC*, režģa stabilitātes uzlabošanas un tilpuma izmaiņu mazināšanas nozīme ar leģēšanas palīdzību kļūst arvien nozīmīgāka. NCM111 gadījumā, kur degradācija notiek galvenokārt virsmas līmenī, pārklājums izrādās ievērojami efektīvāks dzīvildzes uzlabošanā nekā leģēšana. NCM622 gadījumā, kur pieaug mikroplaisu veidošanās nozīme kopējā katodmateriāla degradācijā, nepieciešama arī leģēšana, lai stabilizētu katodmateriāla struktūru. NCM811 gadījumā, kur struktūras nestabilitāte kļūst ievērojami nozīmīga kopējā katodmateriāla degradācijā, leģēšana un pārklājuma veidošana ir vienlīdz svarīga, lai nodrošinātu ilgtermiņa stabilitāti. Kad Ni daudzums pārsniedz 80 %, gan dopēšana (lai kompensētu izteiktākas režģa parametru izmaiņas), gan pārklājuma veidošana (lai novērstu strauju virsmas degradāciju) ir ļoti nepieciešama degradācijas mazināšanai, ņemot vērā straujo degradāciju un advancētos degradācijas mehānismus [28].

Degradācijas mehānismu apkopojums un atbilstošās degradācijas novēršanas stratēģijas dažādiem NCM materiāliem [13]*

Sastāvs	Degradācija	Degradācijas novēršana
NCM111	Viršējo slāņu fāžu pāreja, skābekļa izdalīšanās, katjonu miksēšanās, <i>RLCs</i> , <i>CEI</i> veidošanās	Kopumā virsmas pārklāšana ir efektīvāka nekā legēšana
NCM622	Viršējo slāņu fāžu pāreja, skābekļa izdalīšanās, katjonu miksēšanās, <i>RLCs</i> , <i>CEI</i> veidošanās, mikroplaisāšana	Pārklāšana ir efektīvāka nekā legēšana, taču arī legēšana ievērojami uzlabo dzīvildzi
NCM811	Viršējo slāņu fāžu pāreja, skābekļa izdalīšanās, katjonu miksēšanās, <i>RLCs</i> , <i>CEI</i> veidošanās, ievērojama mikroplaisāšana	Gan pārklāšana, gan legēšana ir vienlīdz nozīmīga dzīvildzes uzlabošanā

Metodiskā daļa

Paraugu pagatavošana pārklājumu pētījumam

LiAlO₂/Al₂O₃ pārklājuma sintēze

Pārklājumi tika sintezēti uz NCM111 un NCM811 (*MTI corp.*) katodmateriālu virsmas, izmantojot ķīmiskās pārklāšanas metodi. LiAlO₂/Al₂O₃ pārklājuma veidošanai noteikts daudzums alumīnija izopropoksīda jeb AIP (*Sigma Aldrich*, ≥ 98 %) tika izšķīdināts etanolā (99,8 %) 20–30 minūšu laikā, viegli karsējot (līdz 50 °C), pēc kā karsēšana tika pārtraukta un maisījumam pievienots NCM pulveris. AIP masa tika izvēlēta tā, lai iegūtais Al₂O₃ pārklājums veidotu aptuveni 3 svara % no pārklātā NCM, un atbilstoši tika noteikts etanola tilpums (piemēram, lai pārklātu 3 g CAM, 0,3716 g AIP tika izšķīdināti 20 mL etanola). Pēc 30 minūšu NCM disperģēšanas maisījumam tika pievienots stehiometrisks daudzums H₂O (*ultrapure, type I water*, > 18 MΩ/Cm obtained from Direct-Q R & Direct-Q UV-R water purification system) etanola-H₂O šķīduma (tilpuma attiecība 95 : 5) veidā AIP hidrolizācijai. Pēc tam šķīdums tika maisīts vēl divas stundas, lai nodrošinātu izveidotā Al(OH)₃ -OH grupu koordināciju ap skābekļa grupām uz NCM virsmas. Pagatavotais maisījums tika centrifugēts 7 + 7 min ar 2000 rpm un 6000 rpm katrā reizē, izmantojot *Hermle Z 306* galda centrifūgu, un divas reizes mazgāts ar etanolu pirms pārvietošanas uz tīģeli žāvēšanai pa nakti 80 °C. Nākamajā dienā izžāvētais pulveris tika karsēts 500 °C, 4 h gaisā, izmantojot *Nabertherm L 9/13* augstas temperatūras krāsni. Iegūtais pārklātais pulveris tika ievietots un uzglabāts cimdus kastē Ar atmosfērā ar H₂O un O₂ līmeni < 0,5 ppm.

* Autores oriģinālpublikācija.

Kontroles parauga pagatavošana

Pārklājuma sintēze ietver vairākus soļus, kas var ietekmēt materiāla īpašības, tāpēc tika sintezēts atbilstošs kontroles paraugs, veicot visus pārklājuma procedūras soļus, bet nepievienojot AIP un H₂O pārklājuma veidošanai – NCM tika maisīts 2,5 h etanolā, centrifugēts un divreiz mazgāts, žāvēts 80 °C temperatūrā pa nakti un sinterēts 500 °C temperatūrā 4 h gaisā.

Turklāt tika sagatavoti vēl divi paraugi, lai atsevišķi novērtētu mazgāšanas un karsēšanas ietekmi uz katodmateriāla īpašībām. Paraugs, kas tika izmantots mazgāšanas ietekmes novērtēšanai, tika pagatavots, maisot NCM 2,5 h etanolā, centrifugējot un divreiz mazgājot ar etanolu, pēc tam žāvējot vakuumā 80 °C temperatūrā pa nakti. Paraugs, kas paredzēts karsēšanas ietekmes novērtēšanai, tika sagatavots, karsējot NCM 500 °C temperatūrā 4 h gaisā.

Elektrodu pagatavošana

Magnētiskā maisīšana un ultraskaņas apstrāde

Pārklāto un kontroles paraugu elektrodu suspensiju sagatavošanai tika izmantota magnētiskā maisīšana ar vēlāku ultraskaņas apstrādi. 50 mL vārglāzē tika ievietots 5 sv.% polivinilidēnfluorīda jeb PVDF (pulveris, *Sigma Aldrich*, $\geq 99,5\%$) šķīdums N-metilpirolidonā jeb NMP (*Sigma Aldrich*, bezūdens, 99,5 %), katodmateriāls (pārklāts, nepārklāts NCM111 vai kontroles paraugs) un ogleklis (*carbon black*, *Alfa Aesar*, 99,9+ %) proporcijā CAM : ogleklis : PVDF = 75 : 15 : 10. Suspensija tika maisīta ar magnētisko maisītāju 2 h, 400 apgr./min, pēc tam apstrādāta ultraskaņas vannā (*Elmasonic S 120 (H)*, 37 kHz) 30 min un vēlreiz maisīta 30 min.

Malšana lodīšu dzirnavās

LIB novecošanās noteikšanas pētījuma gaitā elektrodu suspensijas tika sagatavotas, izmantojot lodīšu dzirnavas. Elektroda sastāvdaļas tika iesvērtas nerūsējošā tērauda traukā proporcijā CAM : ogleklis : PVDF = 75 : 15 : 10, kur PVDF tika izmantots 5 sv.% šķīduma veidā NMP. Šajos eksperimentos izmantotais katodmateriāls bija NCM811. Suspensija tika malta lodīšu dzirnavās (*Retsch MM200*) ar frekvenci 15 Hz, 60 min.

Elektrodu izklāšana un žāvēšana

Sagatavotās suspensijas tika uzklātas uz Al folijas (*Sigma Aldrich*, biezums 0,015 mm), izmantojot tipisku elektrodu izklāšanas metodi. Al folija tika piestiprināta pie stikla plāksnes (10 cm × 10 cm), pēc tam suspensija tika uznesta aplātās stikla plāksnes sānu centrā. Ar *Dr. Blade* izklāšanas instrumentu ($\pm 5\ \mu\text{m}$) elektrodu suspensija tika izlīdzināta (no 500 μm līdz 100 μm ar 100 μm soli), instrumentu velkot pāri uznestajai suspensijai visā ar Al pārklātās stikla plāksnes garumā, līdz tika iegūta plata elektrodu suspensijas josla, kuras biezums ir 100 μm . Sagatavotās elektrodu plāksnes tika attiecīgi marķētas un ievietotas vakuumkrāsnī (*Shanghai Yuanhuai Industrial Co., Ltd., DZF-6020*), kur tās tika pa nakti žāvētas 80 °C temperatūrā vakuumā.

Elektrodu griešana un svēršana

No izžāvētajām elektrodu plāksnēm, izmantojot manuālo elektrodu disku griezēju (*TOB New Energy TOB-CP60*), tika izgriezti apaļi elektrodi, diametrs – 10 mm. Iegūtie elektrodu diski tika

svērti, izmantojot analītiskās klases laboratorijas svarus (*Kern, ABT 120-5DNM*, $\pm 0,001$ mg). Lai aprēķinātu aktīvā materiāla masu vienā elektrodā, tika izgriezts tāda paša izmēra Al folijas disks, un tā masa tika atņemta no kopējās elektroda masas. Pēc tam 75 % no atlikušās masas tika aprēķināti kā katodmateriāla masa.

Šūnu salikšana

Elektroķīmiskie testi pārklājuma eksperimentiem (ar NCM111) un *LIB* novecošanās eksperimentiem (ar NCM811) tika veikti monētas tipa šūnās (CR2032, nerūsējošais tērauds 316L, *Xiamen Tob New Energy Technology Co., Ltd.*). Monētas tipa šūnas tika saliktas ar Ar piepildītā *glove-box* kamerā (*M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, EASYlab workstation*), kur H_2O un O_2 līmenis $< 0,5$ ppm. Baterijas šūnas korpusā tika ievietota atspere, Li folija (*Alfa Aesar*, 1,5 mm biezums, $\geq 99,9$ %) tika rūpīgi nokasīta ar skalpeli, lai no abām pusēm noņemtu litija oksidācijas produktu slāni. Li elektrods (diametrs – 11,1 mm) tika izgriezts no attīrītās litija folijas un piespiests pie starplikas, kas pēc tam tika ievietota šūnas korpusā uz atsperes. *Whatman GF/B* stikla šķiedras separators (diametrs – 15,8 mm) tika izgriezts un novietots uz Li elektroda. Tam tika uzpilināts 200 μL elektrolīta (LiPF_6 šķīdums EC/DEC, 1 : 1 tilpuma attiecība, ar 5 % fluoretilēnkarbonāta (FEC) piedevu *LIB* novecošanās pētījumam un bez FEC piedevas pārklājuma pētījumam), izmantojot mikropipeti. Sagatavotais katods tika novietots uz separatora, kas piesūcināts ar elektrolītu, izmantojot tīru plastmasas pinceti. Monētas tipa šūna tika aizvērta ar vāciņu un sapresēta, izmantojot hidraulisko monētas tipa šūnu presi (*TOB Machine, TOB-MR-120*). Visi monētas tipa šūnas elementu slāņi tika centrēti, lai izvairītos no īssavienojuma vai litija elektroda nobīdes attiecībā pret katodu. Sagatavotās monētas tipa šūnas tika atbilstoši marķētas turpmākai elektroķīmiskai testēšanai.

Materiālu raksturošana

Visi pārklājuma pētījumam paredzētie katodmateriāla pulvera paraugi tika raksturoti, izmantojot rentgendifrakciju (*Rigaku Miniflex 600*, Cu $K\alpha_{1,2}$), rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju (*ThermoFisher ESCALAB Xi+* ar monohromatisku Al $K\alpha$ rentgenstaru avotu), skenējošo elektronu mikroskopiju (*Thermo Fisher Scientific Helios 5 UX*) ar integrētu enerģijas izkliedējošās rentgenstaru spektroskopijas (EDS) sistēmu, transmisijas elektronu mikroskopiju (*Fei Tecnai*) ar EDS (EDAX), induktīvi saistīto plazmas masspektrometriju (*Agilent Technologies 8900 ICP-QQQ*) un izotopu attiecības masspektrometriju (*Nu Horizon* kopā ar elementu analizatoru *EuroVector Euro EA3000*).

Elektroķīmiskā raksturošana

Visi ātrumspejas un ciklējamības (dzīvildzes) mērījumi tika veikti pusšūnās (satur metāla litija anodu), izmantojot *Neware BTS-4000* sērijas bateriju testeru kontrolētā temperatūrā $25,0 \pm 0,1$ °C *Neware MHW-25-S* konstantas temperatūras kamerā.

Ātrumspejas un ciklējāmības mērījumi *SoH* noteikšanas pētījumam

Lai elektroķīmiski testētu NCM811 šūnas *SoH* noteikšanas pētījumos, tika ciklētas 17 šūnas divos dažādos režīmos (divas šūnu sērijas), lai novērotu, vai ciklēšanas režīms ietekmēs sprieguma histerēzes attīstību atkarībā no *SoH*.

1) Tika atkārtoti šādi soļi, līdz *SoH* samazinājās līdz vismaz 80 %:

- ātrumspejas mērījums – pieci uzlādes-izlādes cikli, izmantojot īpatnējās strāvas stiprumu no 0,1 C līdz 10 C (0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C);
- ciklēšana – 100 uzlādes-izlādes cikli, izmantojot 1 C īpatnējo strāvu.

2) Tika veikti šādi soļi:

- sākotnējs ātrumspejas mērījums – pieci uzlādes-izlādes cikli, izmantojot īpatnējās strāvas stiprumu no 0,1 C līdz 10 C (0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C);
- ciklēšana – uzlādes-izlādes cikli, izmantojot 1 C īpatnējo strāvu, līdz *SoH* samazinās līdz vismaz 80 %;
- noslēdzošs ātrumspejas mērījums – pieci uzlādes-izlādes cikli, izmantojot īpatnējās strāvas stiprumu no 0,1 C līdz 10 C (0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C).

1 C (200 mA/g NCM811) atbilst īpatnējās strāvas stiprumam, kas nepieciešams, lai uzlādētu vai izlādētu šūnu vienas stundas laikā. Šī vērtība ir atkarīga no teorētiskās īpatnējās lādiņietilpības (200 mAh/g).

Šūnas tika ciklētas, izmantojot konstantas strāvas, konstanta sprieguma (*CCCV*) uzlādes režīmu un konstantas strāvas (*CC*) izlādes režīmu sprieguma diapazonā no 2,7 V līdz 4,3 V pret Li/Li⁺. Lielākā ierobežotā strāva konstanta sprieguma posmam bija 10 % no *CC* uzlādes strāvas.

Ātrumspejas un ciklējāmības mērījumi pārklājumu pētījumam

Pārklājuma pētījumos ar NCM111 katodmateriālu ātrumspejas mērījumi tika veikti atsevišķās šūnās kā ciklējāmības jeb dzīvildzes mērījumi.

- Ātrumspejas mērījumi – pieci uzlādes-izlādes cikli, izmantojot īpatnējās strāvas stiprumu no 0,1 C līdz 20 C (0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C, 10 C, 20 C).
- Ciklējāmības (dzīvildzes) mērījumi – 500 uzlādes-izlādes cikli, izmantojot 1 C īpatnējo strāvu.

1 C NCM111 gadījumā atbilst 170 mA/g. Šūnas tika ciklētas, izmantojot *CC* uzlādes un izlādes režīmu sprieguma diapazonā no 2,7 V līdz 4,3 V pret Li/Li⁺.

Pārklājuma pētījumos ar NCM811 materiālu testēšana tika veikta atšķirīgi no NCM111 materiāla testēšanas.

- Ciklējāmības (dzīvildzes) mērījumi – trīs formēšanas cikli, izmantojot 0,1 C īpatnējo strāvu, kam seko 500 uzlādes-izlādes cikli, izmantojot 1 C īpatnējo strāvu.

Šūnas tika ciklētas, izmantojot *CCCV* uzlādes un *CC* izlādes režīmus sprieguma diapazonā no 2,5 V līdz 4,3 V pret Li/Li⁺. Lielākā ierobežotā strāva konstanta sprieguma posmam bija 10 % no *CC* uzlādes strāvas.

Datu apstrāde

Uzlādes-izlādes mērījumi

Strāvas un laika dati tiek izmantoti, lai aprēķinātu šūnas uzlādes un izlādes lādiņietilpību pēc vienādojuma (3):

$$Q_0 = I \times t, \quad (3)$$

kur I – strāva, mA;

t – laiks, h.

Aktīvā materiāla masa elektrodā tiek aprēķināta pēc vienādojuma (4):

$$m_{AM} = (m_{el} - m_{cc}) \times r, \quad (4)$$

kur m_{el} – visa elektroda masa kopā ar strāvas kolektoru, g;

m_{cc} – strāvas kolektora masa, g;

r – aktīvā materiāla proporcija elektrodā no 0 līdz 1, bezdimensiju.

Šī darba ietvaros r vienādojumā (4) ir 0.75.

Izmantojot Q_0 un m_{AM} , tiek aprēķināta īpatnējā jeb gravimetriskā lādiņietilpība:

$$Q = \frac{Q_0}{m_{AM}}. \quad (5)$$

Nozīmīgs parametrs, kas raksturo baterijas efektivitāti, ir Kuloniskā efektivitāte (CE):

$$CE = \frac{Q_{disch}}{Q_{ch}} \times 100 \%, \quad (6)$$

kur Q_{disch} – izlādes lādiņietilpība, Ah;

Q_{ch} – uzlādes lādiņietilpība, Ah.

Kuloniskā efektivitāte raksturo lādiņa zudumu katrā ciklā, kas ir tieši saistīts ar litija zudumiem.

Veselības stāvoklis (SoH) un uzlādes stāvoklis (SoC)

Veselības stāvoklis (SoH) tiek aprēķināts kā izlādes lādiņietilpība noteiktā ciklā attiecībā pret sākotnējo lādiņietilpību pēc vienādojuma (7):

$$SoH = \frac{Q_n}{Q_i}, \quad (7)$$

kur Q_n – noteikta cikla izlādes lādiņietilpība, Ah;

Q_i – sākotnējā lādiņietilpība, Ah.

Parasti par šūnas kalpošanas laika beigām jeb EoL tiek uzskatīts cikls, kad SoH sasniedz 80 %.

Uzlādes stāvoklis (*SoC*) tiek aprēķināts kā lādiņietilpība jebkurā uzlādes-izlādes cikla posmā pret pilno cikla lādiņietilpību, kur 0 % *SoC* atbilst pilnībā izlādētai šūnai (pilnībā litiētam katodam) un 100 % *SoC* atbilst pilnībā uzlādētai šūnai (delitiētam katodam).

$$SoC = \frac{Q_x}{Q_n}, \quad (8)$$

kur Q_x – lādiņietilpība jebkurā uzlādes-izlādes posmā, Ah;

Q_n – pilnā dotā cikla lādiņietilpība, Ah.

Sprieguma histerēzes aprēķins pie noteikta *SoC* ir detalizēti aprakstīts rezultātu apakšnodaļā.

Rezultāti

Veselības stāvokļa noteikšana no sprieguma histerēzes mērījumiem

Šī nodaļa balstīta autores publikācijā “*State of health as a function of voltage hysteresis in Li-ion battery half-cells*” [29]*.

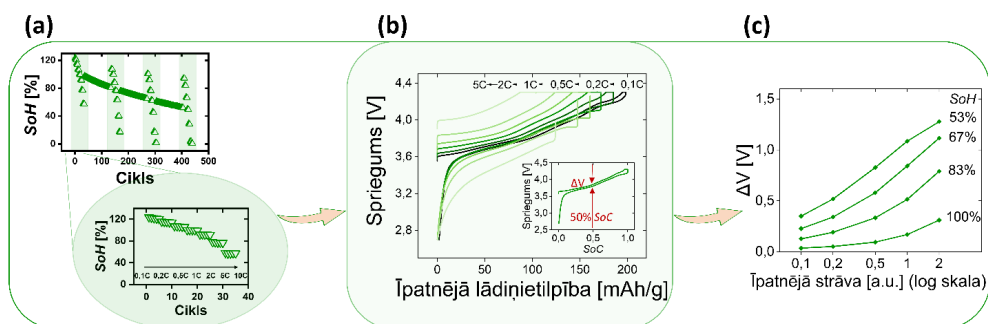
Sprieguma histerēzes noteikšana un tās nozīme

Sprieguma histerēze ir virsspriegumu summa, kas rodas, uzlādējot un izlādējot baterijas šūnu. Novecojot baterijai ciklēšanas laikā, tās iekšējās pretestības palielinās, kas netieši atspoguļojas sprieguma histerēzes pieaugumā. Turklāt sprieguma histerēze palielinās, palielinoties uzlādes-izlādes strāvai, balstoties Batlera–Volmera vienādojumā (1), tādēļ *SoH* evolūcija novecošanās gaitā ir atšķirīga pie katra strāvas stipruma jeb īpatnējās uzlādes-izlādes strāvas. Šajā darbā tiek raksturota *SoH* atkarība no sprieguma histerēzes, ja īpatnējās strāva ir no 0,1 C līdz 5 C.

Izmantotā mērījumu un datu ieguves procedūra redzama 5. attēlā. Uzlādes-izlādes ciklēšana ar 1 C tika kombinēta ar ātrumspejas mērījumiem ik pēc 100 cikliem (5. a att.). 80 % *SoH* vērtība, kas atbilst *EoL*, tika sasniegta jau pēc 100 cikliem, tomēr, lai veiktu detalizētāku analīzi, šūnas tika ciklētas tālāk līdz apmēram 53 % *SoH*.

Sprieguma histerēzes vērtība pie 50 % *SoC* pie katras īpatnējās strāvas tika aprēķināta kā starpība starp uzlādes un izlādes spriegumu šajā punktā (5. b att.). 50 % *SoC* tika aprēķināts, balstoties vienādojumā (8). 5. c attēlā skaidri redzams sprieguma histerēzes pieaugums, pieaugot īpatnējās strāvas stiprumam, ar līdzīgu tendenci kā Batlera–Volmera līkne (2. att.). Šīs līknes pie noteiktiem *SoH* tiek izmantotas turpmākai *SoH* un sprieguma histerēzes attiecību analīzei un metožu izstrādei *SoH* noteikšanai, balstoties sprieguma histerēzes vērtībā.

* Autores oriģinālpublikācija.

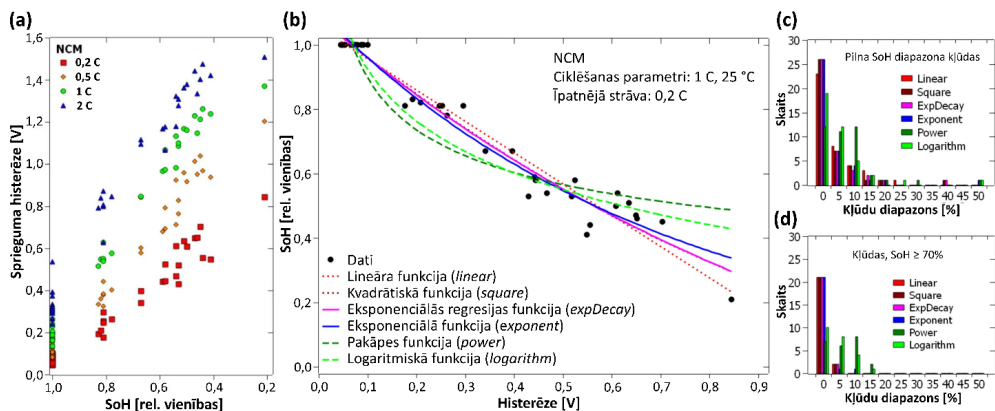


5. att. Sprieguma histerēzes noteikšana no uzlādes-izlādes līknēm (a–b); sprieguma histerēzes pieaugums atkarībā no SoH un īpatnējās strāvas stipruma (c) [29]*.

SoH noteikšana, izmantojot sprieguma histerēzes vērtību

Pozitīvā korelācija starp sprieguma histerēzi un *SoH* ir konsekventa visās 17 izmēritajās šūnās (6. a att.) neatkarīgi no izmantotā mērījumu režīma (ar vai bez periodiskiem ātrumspejas mērījumiem). No sprieguma histerēzes pieauguma tendences (6. a att.) var novērot, ka pie viena un tā paša *SoH* sprieguma histerēze ir lielāka tām šūnām, kas ciklētas pie augstākām īpatnējām strāvām, nekā tām, kas ciklētas pie zemākām īpatnējām strāvām. Šim histerēzes pieaugumam ir tīri kinētiska izcelsme, kas saistīta ar lielāku uzlādes-izlādes ātrumu, nevis ar to, ka baterijas novecošanās būtu vairāk progresējusi. Ātrumspejas mērījumi (no kuriem tika iegūti dati par sprieguma histerēzi atkarībā no *SoH*) tika veikti tikai ik pēc 100 cikliem, tāpēc trūkst datu punktu intervālā starp 100 % un 80 % *SoH*, kas tika sasniegts jau pēc 100 cikliem. Tomēr atlikušās mērījumu sērijas zem 80 % *SoH* ļauj atrast funkcijas, kas visprecīzāk apraksta apskatīto sakarību (6. att., 2. tab.).

* Autores oriģinālpublikācija.



6. att. Sprieguma histerēzes pieaugums atkarībā no *SoH* pie dažādiem īpatnējās strāvas stiprumiem (a), *SoH* kā funkcija no sprieguma histerēzes pie 0,2 C, aproksimēta ar dažādām pamatfunkcijām (b), dažādu pamatfunkciju aproksimāciju kļūdu sadalījums visā *SoH* diapazonā (c) un pie *SoH* ≥ 70 % (d) [29]*.

Sprieguma histerēzes pieaugumu, samazinoties *SoH* (6. a att.), var attēlot apgriezti, ļaujot noteikt *SoH* no sprieguma histerēzes (6. b att., dati iegūti ātrumsprājas mērījumos ar strāvu 0,2 C). Šī sakarība ($SoH = f(\Delta V)$) varētu dot iespēju izstrādāt metodi NCM–Li šūnu *SoH* noteikšanai jebkurā baterijas dzīves cikla posmā ar noteiktu kļūdu, ja tiek atrasta funkcija, kas šo sakarību apraksta. 6. b attēlā redzami dati tika aproksimēti ar vairākām pamatfunkcijām, kurām tika aprēķinātas parametru kļūdas un determinācijas koeficienti R^2 (2. tab.), lai novērtētu vispiemērotāko funkciju.

Jau sākotnēji netika ņemta vērā logaritmiskā un pakāpes funkcija, uzskatot to par nepiemērotu zemāko determinācijas koeficientu dēļ. Lineārās, eksponenciālās, kvadrātiskās un eksponenciālās regresijas funkcijas nodrošināja vislabāko sakritību visā *SoH* diapazonā, sasniedzot R^2 vērtības virs 0,996 un saglabājot maksimālo kļūdu zem 5 % (6. c att.). Tomēr kvadrātiskajai un eksponenciālās regresijas funkcijai parametru kļūdas bija ievērojamas (līdz pat 102 %, 2. tab.), padarot tās nepiemērotas *SoH* noteikšanai. Novērtējot atlikušās lineārās un eksponenciālās funkcijas diapazonā, kur *SoH* > 70 %, tikai eksponenciālajai funkcijai kļūda pārsniedza 5 %, vienā gadījumā sasniedzot 10 % (6. d att.). Līdz ar to lineārā un zināmā mērā arī eksponenciālā funkcija ir visprecīzākās *SoH* noteikšanai pēc sprieguma histerēzes. Lineārā funkcija labi aproksimē sakarību diapazonā *SoH* > 70 %, savukārt eksponenciālā funkcija labāk raksturo baterijas novecošanos zem šī sliekšņa. Tādējādi, ja ΔV vērtība tiek iegūta no viena NCM811 pusšūnas uzlādes-izlādes mērījuma un salīdzināta ar lineāro funkciju virs 70 % *SoH*, tad *SoH* pēc šīs ΔV vērtības varētu noteikt ar 5 % precizitāti.

* Autores oriģinālpublikācija.

2. tabula

Pamatfunkciju aproksimācijas parametri ar relatīvajām kļūdām (iekavās) un determinācijas koeficienti R^2 pusšūnām ar NCM811 elektrodiem [29]*

Funkcija	Parametrs			R^2
	$a0$	$a1$	$a2$	
ExpDecay $a0 + a1 \cdot \exp(-x/a2)$	-0,459 +/- 0,469 (102 %)	1,544 +/- 0,458 (30 %)	1,182 +/- 0,345 (29 %)	0,997230
Square $a0 + a1 \times x + a2 \times x^2$	1,081 +/- 0,0158 (1 %)	-1.240 +/- 0,115 (9 %)	0.372 +/- 0,154 (41 %)	0,997202
Exponent $y = a0 \times \exp(a1 \times x)$	1,104 +/- 0,014 (1 %)	-1,403 +/- 0,050 (4 %)	–	0,997052
Linear $a0 + a1 \times x$	1,054 +/- 0,012 (1 %)	-0,973 +/- 0,031 (3 %)	–	0,996761
Logarithm $y = a0 + a1 \times \ln(x)$	0,389 +/- 0,022 (6 %)	-0,232 +/- 0,012 (5 %)	–	0,992461
Power $y = a0 \times x^{a1}$	0,464 +/- 0,021 (5 %)	-0,287 +/- 0,020 (7 %)	–	0,988315

Baterijas šūnā ar diviem elektrodiem BV vienādojumu (1) var izmantot, lai aprakstītu katru elektrodu atsevišķi. Lai gan litijs kā pretelektrods bieži ticis uzskatīts par ideālu anodu un izmantots pusšūnās citu LIB elektrodu pētīšanai, neņemot vērā litija metāla elektroda ieguldījumu, ir pierādīts, ka tas tomēr veicina virssprieguma pieaugumu pilnās šūnās [30]. Tomēr, ņemot vērā tikai katoda ieguldījumu kopējā virsspriegumā baterijas šūnā un pieņemot, ka uz katoda anodiskais lādiņa pārnese koeficients α_a ir 0 šūnas uzlādes laikā, bet katodiskais lādiņa pārnese koeficients α_c ir 0 izlādes laikā (ignorējot pretreakciju katodā), īpatnējā strāvas stipruma un sprieguma histerēzes sakarība tika aproksimēta ar vienādojumu, kas līdzinās BV vienādojumam (9), dažādos *SoH*, kas sīkāk apspriests autores publikācijā [29]*.

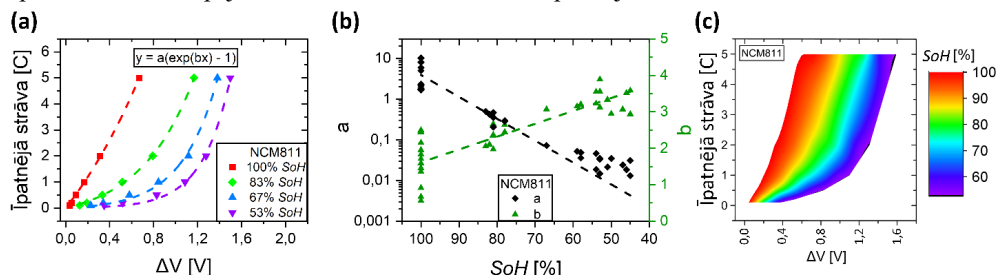
* Autores oriģinālpublikācija.

$$y = a(e^{bx} - 1), \quad (9)$$

kur a, b – aproksimācijas parametri, bezdimensiju;

x – sprieguma histerēze, V.

Lai gan BV vienādojuma pārveidošanai nav elektroķīmiskas nozīmes, tas sniedz labu trīspusējās sakarības starp sprieguma histerēzi, specifisko strāvu un SoH aproksimāciju, kā arī papildu metodi šūnas SoH noteikšanai, balstoties novērotajā sprieguma histerēzē pie dažādiem īpatnējās strāvas stiprumiem (7. att.). Turklāt šis vienādojums tika izmantots, lai pielāgotu īpatnējās strāvas un sprieguma histerēzes sakarību dažādos SoH arī $LiFePO_4$ (LFP) pusšūnām [27]*, apliecinot, ka to iespējams lietot dažādām katoda kompozīcijām.



7. att. Īpatnējās strāvas stiprums kā sprieguma histerēzes funkcija, aproksimēts ar BV tipa vienādojumu (a); attiecīgo vienādojuma parametru a un b atkarība no NCM811 pusšūnas SoH (b). Ilustrācija SoH noteikšanai no sprieguma histerēzes mērījumiem pie dažādiem īpatnējās strāvas stiprumiem (ātrumsprējas mērījumiem) (c), dati iegūti no septiņām šūnām [29]*.

Lai arī aproksimācija ar pārveidoto BV vienādojumu (7. a att.) neaparaksta šūnas elektroķīmiju, tā ļoti precīzi ($R^2 \geq 0,99$) apraksta saistību starp īpatnējās strāvas stiprumu un sprieguma histerēzi, kuras izcelsme patiešām sakņojas BV vienādojuma pamatprincipos. Lai gan histerēze pie gandrīz nulles strāvas ne vienmēr ir nulle [31], [32] un uzlādes-izlādes reakcija var izrādīt asimetriju [33], kad litiācijas un delitiācijas procesi nenotiek vienmērīgi visā elektrodā [34], šī metode sniedz vienkāršotu, tomēr vērtīgu novērojumu.

Izvēlētajā aproksimācijas funkcija labi atbilst iegūtajiem datu punktiem un šķērso koordinātu sākumpunktu (0,0), izpildot BV funkcijas teorētiskās prasības (7. a att.). BV līdzīgās funkcijas vienādojums (9) aproksimācijas parametri a un b tika novērtēti, izmantojot attiecīgi vienkāršas eksponenciālas un lineāras funkcijas (7. b att.). Neskatoties uz izkliedi, šie parametri uzrāda konsekventas tendences – SoH samazinoties, parametrs a samazinās eksponenciāli, savukārt b palielinās lineāri. Lai nodrošinātu uzticamākus aproksimācijas parametrus, daži datu punkti, kas

* Autores oriģinālpublikācija.

tuvojās maksimālajai iespējamajai sprieguma histerēzes vērtībai (1,6 V) atbilstoši izmantotajam mērījumu sprieguma diapazonam, aproksimācijā netika ņemti vērā.

No vairākām pusšūnām iegūtie pielāgotie dati, kā redzams 7. a attēlā, var tikt apkopoti, lai ilustrētu, kā sprieguma histerēze mainās, pieaugot īpatnējās strāvas stiprumam un samazinoties *SoH* (7. c att.). Šajā attēlojumā dati no septiņām pusšūnām, kas satur NCM811, tika apvienoti 3D grafikā, kurā parādīts šūnas *SoH* pie dažādiem īpatnējās strāvas stipriem un atbilstošām sprieguma histerēzes vērtībām. Šāds vizuālais attēlojums var kalpot kā atsauce *SoH* noteikšanai, izmantojot vienu ātrumspejas mērījumu diapazonā no 0,1 C līdz 5 C. Iegūtos ātrumspejas un sprieguma histerēzes datus aproksimējot ar BV tipa funkciju vienādojums (9), tos iespējams salīdzināt ar *SoH* vizualizācijas grafiku (7. c att.). Tomēr šī pieeja prasa vairāku mērījumu veikšanu un salīdzinoši sarežģītu datu apstrādi, tāpēc tiešais *SoH* un sprieguma histerēzes salīdzinājums pie konkrēta C ātruma (6. att.) sniedz ātrāku un vienkāršāku veidu *SoH* novērtēšanai.

Kopsavilkums. *SoH* noteikšanas ierobežojumi un ieteikumi

Ņemot vērā nepieciešamību pēc vienkāršākām un tiešākām metodēm konkrētas baterijas *SoH* noteikšanai, šajā darbā tika izvērtēta iespēja noteikt *SoH* vai nu no sprieguma histerēzes vērtībām, kas iegūtas vienā ātrumspejas mērījumā no 0,1 C līdz 5 C, iegūtajiem datiem pielāgojot BV tipa vienādojumu (9), vai arī no vienas uzlādes-izlādes cikla sprieguma histerēzes mērījuma, nolasot *SoH* vērtību no aproksimācijas grafika. Lai arī apskatītā metode balstās ļoti specifiskos parametros (katoda un anoda kompozīcija, mērījumu uzstādījums u. c.), tā var kalpot par pamatu sistēmai, kas spēj noteikt baterijas *SoH*, izmantojot vienu uzlādes-izlādes mērījumu ar noteiktu kļūdu, tādējādi ļaujot baterijas no izgāztuvēm un pārstrādes stacijām izmantot otrreizējos lietojumos, izvairoties no vēl lietojamu bateriju liekas pārstrādes.

NCM811 pusšūnu gadījumā saistību starp *SoH* un sprieguma histerēzi pie 0,2 C vislabāk iespējams aprakstīt ar lineāru aproksimāciju *SoH* vērtībām virs 70 %, savukārt zem 70 % šo saistību precīzāk atspoguļo eksponenciāla funkcija. Apvienojot šīs divas aproksimācijas atbilstošajos *SoH* diapazonos, tika aprakstīta *SoH* un sprieguma histerēzes saistība līdz aptuveni 20 % *SoH*. Zem 20 % *SoH* materiālu pārstrāde ir pamatota.

Tika parādīts, ka saistību starp īpatnējās strāvas stiprumu un sprieguma histerēzi var pietiekami precīzi pielāgot, izmantojot vienkāršotu BV atvasinātu vienādojumu (9). Tas paver alternatīvu iespēju izpētīt *SoH* un sprieguma histerēzes saistību, izmantojot sprieguma histerēzes mērījumus dažādos, nevis vienā noteiktā īpatnējās strāvas stiprumā (kas parasti nav zināms baterijām ar nezināmu katodmateriāla masas daļu elektrodā). Ja sprieguma histerēzes dati dažādos īpatnējās strāvas stiprumos tiek pielāgoti ar BV atvasinātu funkciju, tos var salīdzināt ar izveidoto grafiku (7. c att.) un noteikt *SoH* vērtību.

Kā jau iepriekš minēts, galvenie apskatīto metožu ierobežojumi ir tādi, ka demonstrētie pielāgojumi ir piemērojami tikai izvēlētajam parametru kopumam (katods, anods, elektrolīta sastāvs, citi mērījumu parametri, kas ietekmē sprieguma histerēzi, piemēram, temperatūra). Tas nozīmē, ka universālai metodei vai ierīcei, kas ļautu noteikt jebkuras nezināmas baterijas *SoH*, šāds

pielāgojums būtu jāveic katram atsevišķajam parametru kopumam. Tomēr šie rezultāti ierāda daudzsološu virzienu turpmākajiem pētījumiem.

Papildus jānorāda, ka, lai gan tika izmantoti pilna diapazona uzlādes-izlādes cikli, pilns cikls ne vienmēr precīzi atspoguļo baterijas ikdienas lietojumu vai pat nav nepieciešams. Tā vietā *SoH* novērtēšanu varētu balstīt pieejamajos bateriju darbības datos vai mērķtiecīgos uzlādes un izlādes eksperimentos šaurākā *SoC* diapazonā (piemēram, 40–60 % *SoC*). Kā sagaidāms, rezultāti no monētas tipa pusšūnām, kas saliktas laboratorijā, uzrādīja ievērojamu izkliedi [35]. Tomēr fakts, ka *SoH* iespējams noteikt ar aptuveni 5 % precizitāti pat laboratorijā izgatavotās šūnās, liecina, ka rūpnieciski ražotās bateriju šūnās varētu novērot vēl ciešāku korelāciju starp sprieguma histerēzi un *SoH*.

Visbeidzot, ir būtiski uzsvērt, ka šis pētījums veikts, izmantojot tikai pusšūnas ar NCM811 katodiem, kurās galvenais novecošanās mehānisms ir *LAM*. Degradācijas procesi pilnās *LIB* šūnās ir daudz sarežģītāki.

NCM katodu novecošanās novērsšana

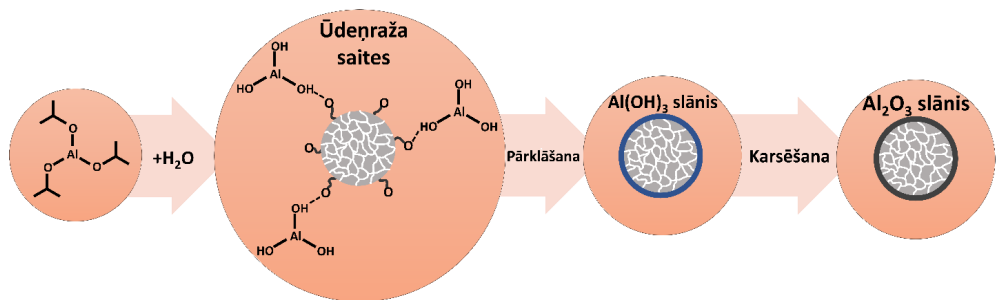
Šī nodaļa balstīta autorei publikācijā “*Wet-Chemical Synthesis of a Protective Coating on NCM111 Cathode: The Quantified Effects of Washing, Sintering and Coating*” [16]*.

Lai gan *LIB* novecošanos vada vairāki procesi, bieži galvenā nozīme veikspējas degradācijā ir katodam. Turklāt daudzi katoda novecošanās mehānismi veicina arī anoda un elektrolīta degradāciju, un otrādi. Tādēļ katoda aizsardzība pret degradāciju uzlabo visas šūnas stabilitāti.

Balstoties metaanalīzē, kas veikta, izmantojot vairāku pārklājuma pētījumu ar dažāda Ni satura NCM materiāliem datus (skat. literatūras apskatu), aizsargpārklājuma veidošana uz aktīvā materiāla, lai mazinātu reakcijas ar elektrolītu, pārejas metāla šķīšanu un skābekļa izdalīšanos, ir nepieciešams solis jebkura Ni satura NCM dzīvildzes uzlabošanai. Tomēr augstāka Ni satura NCM gadījumā legēšana kļūst par tikpat nozīmīgu, ja ne vēl nozīmīgāku stratēģiju, lai novērstu materiāla novecošanos, ko izraisa plaša mikroplaisāšana, kas notiek, materiālu delitiējot virs 80 %. Augstāka Ni satura NCM gadījumā 80 % *SoC* iestājas pie zemāka sprieguma (4,3 V pret Li/Li^+) nekā zemāka Ni satura NCM gadījumā (4,6 V pret Li/Li^+).

Lai arī legēšanas stratēģijas ir nozīmīgas degradācijas mazināšanā, šajā darbā fokuss ir uz aizsargpārklājuma veidošanu NCM materiāliem ar 33 % un 80 % Ni saturu – NCM111 un NCM811. Konkrētāk, tiek izstrādāta ķīmiska metode Al_2O_3 pārklājuma sintēzei uz NCM materiālu virsmas. Pārklājuma sintēze balstās ūdeņraža saišu veidošanās procesā starp hidrolizētu alumīnija prekursoru un skābekļa grupām uz NCM daļiņu virsmas (8. att.). Pēc sākotnējā $\text{Al}(\text{OH})_3$ slāņa izveidošanās materiāls tiek karsēts gaisā 500 °C temperatūrā, lai iegūtu galīgo Al_2O_3 pārklājumu.

* Autorei oriģinālpublikācija.



8. att. Al_2O_3 ķīmiskās pārklāšanas process.

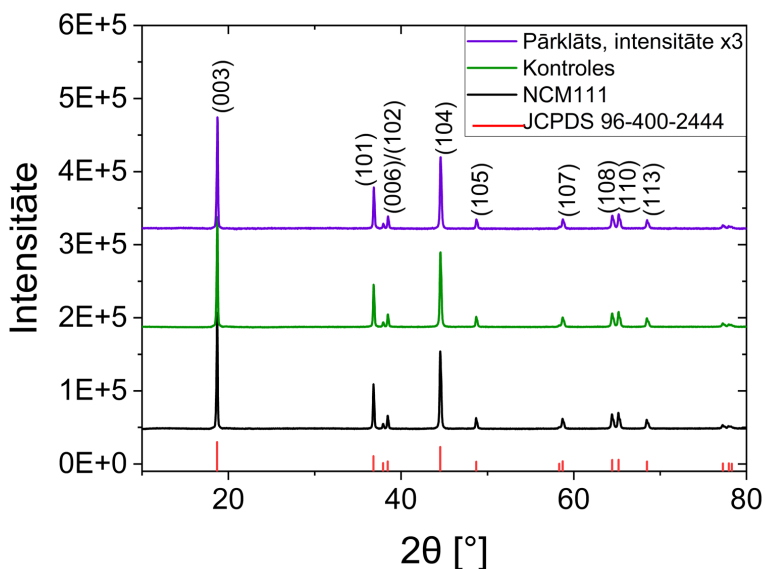
Ķīmiskā pārklājuma sintēze uz NCM111 katodmateriāla

Mazgāšana un karsēšana ir būtiski soļi visās ķīmisko pārklājumu sintēzēs uz elektrodu materiāliem. Parasti pārklājuma prekursors tiek izšķīdināts un sajaukts ar elektroda aktīvo materiālu suspensijā, pēc tam materiāls tiek izžāvēts un karsēts. Pārklātā materiāla īpašības parasti tiek tieši salīdzinātas ar nepārklātā materiāla īpašībām, un jebkuri elektroķīmiskās veiktspējas uzlabojumi bieži tiek attiecināti tikai uz pārklājumu. Tomēr, lai gan pareiza katodmateriāla pārklāšana var uzlabot elektroķīmisko veiktspēju, būtiski uzlabojumi var rasties arī tikai mazgāšanas un karsēšanas dēļ, kā tika uzsvērts literatūras apskatā. Tas īpaši attiecas uz gadījumiem, kad katodmateriāls ir bijis nepareizi uzglabāts, kas izraisa RLC veidošanos uz virsmas un virsējo slāņu fāžu pārejas. Lai izolētu paša pārklājuma ietekmi, šajā pētījumā mazgāšanas un karsēšanas ietekme tiek ņemta vērā, salīdzinot elektroķīmisko veiktspēju pārklātajam materiālam un kontroles paraugam, kas pagatavots, ievērojot pārklāšanas procedūras mazgāšanas un karsēšanas soļus.

Mazgāšana, karsēšana un pārklāšana maina aktīvā materiāla virsmu, tāpēc elektrodu sagatavošanas metodi ir jāpielāgo uzmanīgi, lai netiktu bojāts virsmas pārklājums un daļiņas netiktu sadalītas. Intensīvas sajaukšanas metodes, piemēram, malšana lodīšu dzirnavās vai augstas bīdes apstrāde, var sadragāt sekundārās aktīvā materiāla daļiņas, atsedzot nepārklātas virsmas daļiņas iekšienē. Tas var aizēnot virsmas pārklājuma nodrošinātos stabilitātes uzlabojumus, jo jaunatklātās nepārklātās virsmas strauji degradējas. Turklāt, lai gan šīs metodes uzlabo elektrodu homogenitāti, ir pierādīts, ka malšana lodīšu dzirnavās var ietekmēt daļiņu stabilitāti, negatīvi ietekmējot elektroķīmisko veiktspēju [36]. Lai saglabātu daļiņu struktūru, vienlaikus nodrošinot elektrodu vienveidību, tika izvēlēta saudzīgāka pieeja, izmantojot magnētisko maisīšanu ar sekojošu apstrādi ultraskaņas vanniņā, izmantojot pietiekami zemu frekvenci (37 kHz), lai sekundārās daļiņas nesadalītos. Šī metode ļauj veikt tiešu sākotnējo, pārklāto un kontroles materiālu salīdzinājumu, ko nebūtu iespējams uzticami veikt, izmantojot agresīvākas, energoietilpīgākas sajaukšanas metodes.

Materiālu raksturošana

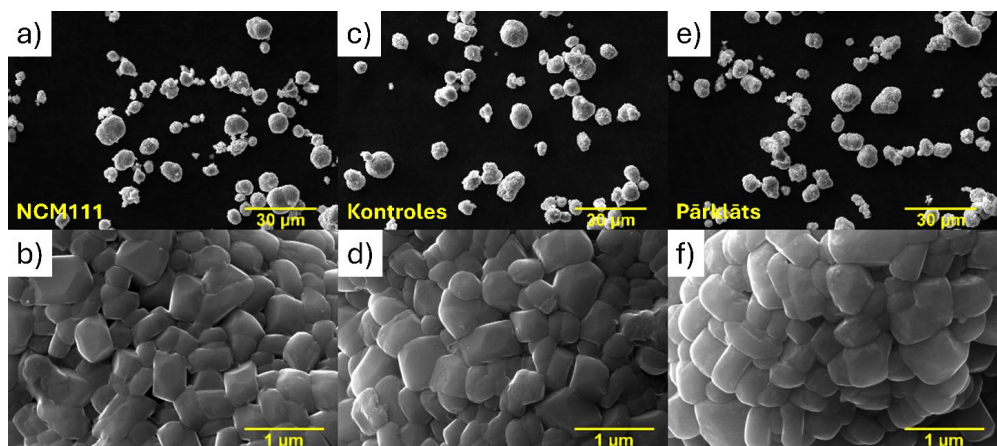
Analizējot rentgenstaru difrakcijas (*XRD*) rezultātus (9. att.) neapstrādātam, kontroles un pārklātajam NCM111, modificētajos paraugos netika konstatētas jaunas fāzes, kas liecina, ka pārklājums ir plāns un amorfs. Nav novērotas arī strukturālas izmaiņas paraugos, kas tika pakļauti tikai karsēšanai vai tikai mazgāšanai. Režģa parametrs *a* visos paraugos saglabājas nemainīgs (aptuveni 2,8618 Å), savukārt režģa parametrs *c* (14,2373 Å) uzrāda minimālu pieaugumu kontroles un pārklātajā paraugā, kas nepārsniedz 0,001 Å. Šie režģa parametri labi atbilst iepriekš publicētajām vērtībām [37], [38].



9. att. Neapstrādāta, kontroles un pārklāta NCM111 materiāla *XRD* analīze[16]*.

Skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) attēli (10. att.) atklāj, ka ne mazgāšana, ne karsēšana, ne abu procesu kombinācija kontroles paraugā būtiski neietekmē NCM111 aktīvā materiāla daļiņu izmēru vai virsmas morfoloģiju.

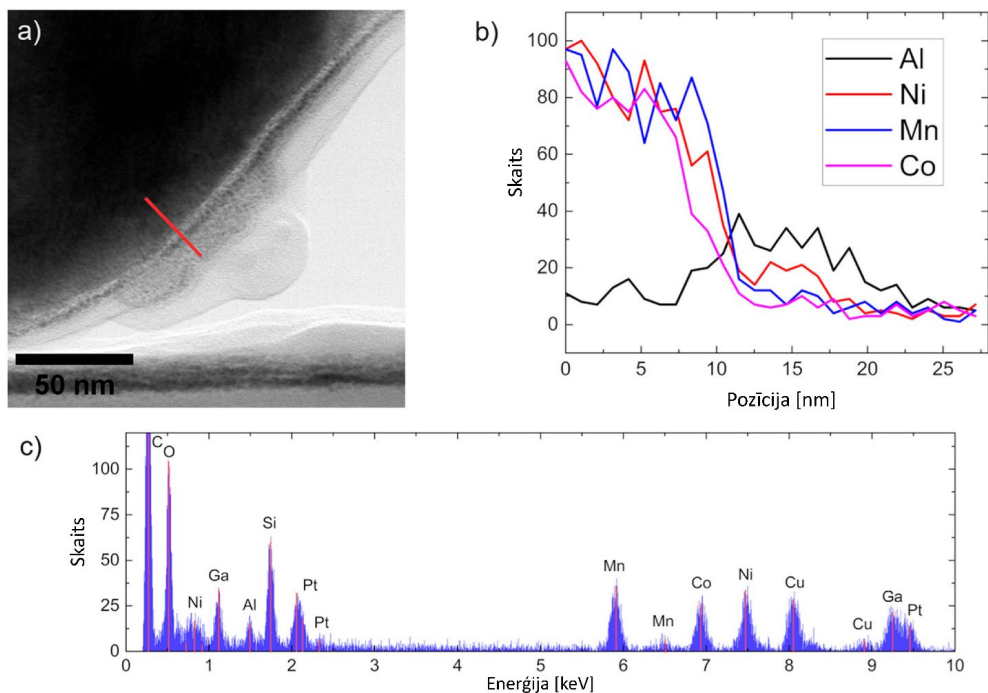
* Autores oriģinālpublikācija.



10. att. Neapstrādāta (a, b), kontroles (c, d) un pārklātā (e, f) NCM111 materiāla SEM attēli [16]*.

Nanomēroga pārklājums tika apstiprināts, izmantojot skenējošo transmisijas elektronu mikroskopiju ar integrētu enerģijas dispersīvās rentgenstaru spektroskopijas (*STEM-EDS*) analīzi (11. att.). *STEM* attēlā (11. a att.) redzama sekundārās daļiņas mala ar skaidri saskatāmu Al saturošu pārklājumu, kura biezums ir aptuveni 10 nm. Sarkanā līnija 11. a attēlā norāda trajektoriju, gar kuru tika iegūts EDS līnijas spektrs ar novirzes korekciju un vidēji vienu uzņēmumu uz nanometru aptuveni 27 nm garumā. Kā ilustrēts EDS līnijas profilā (11. b att.), Ni, Mn un Co rentgenstaru signāla samazinājums sakrīt ar Al signāla pieaugumu, pierādot, ka pārklājums ir lokalizēts uz daļiņas virsmas. Al signāla pieaugums novērojams 10–20 nm diapazonā no daļiņas virsmas, kas apstiprina pārklājuma biezumu. 11. c attēlā redzams summārais līnijas profila spektrs, kur Al signāls ir skaidri redzams kopā ar spēcīgiem Ga un Pt signāliem, kas nāk no paraugam uzklātā aizsargkārtas slāņa.

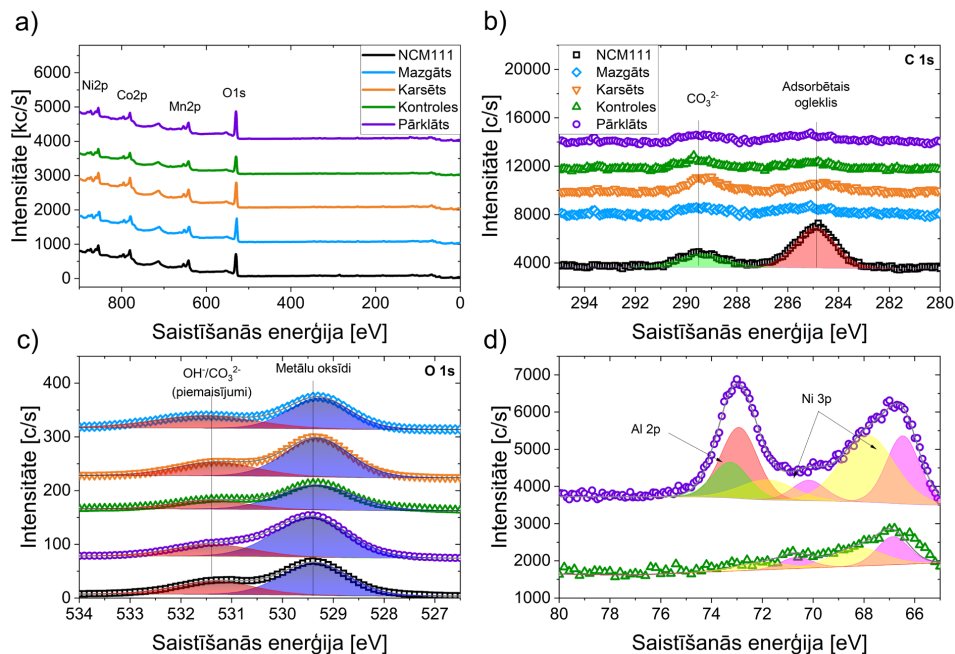
* Autores oriģinālpublikācija.



11. att. Pārklātā NCM111 materiāla *TEM* attēls (a); EDS līnijas spektrs, kas atbilst ar sarkano līniju atzīmētajai vietai attēlā a (b); kumulatīvais EDS spektrs, kas iegūts ar sarkano līniju apzīmētajā vietā attēlā a (c) [16]*.

Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopijas (*XPS*) analīze neapstrādātajam, kontroles, mazgātajam, karsētajam un pārklātajam paraugam (12. att.) parāda virsmas sastāva izmaiņas atkarībā no veikto modifikāciju veida. *XPS* pārskatā (12. a att.) visos paraugos redzami raksturīgie Ni, Co un Mn pīķi, kas saistīti ar NCM katodmateriālu. Redzams, ka tikai pārklātais paraugs uzrāda izteiktu joslu ap 73,2 eV, kas atbilst Al_2O_3 vai LiAlO_2 [39] (12. d att.), savukārt kontroles un citos paraugos šī pazīme nav novērojama. Al 2p pīķa intensitāte samazinās, palielinoties parauga kodināšanas dziļumam, kas liecina, ka alumīnijs galvenokārt koncentrējas uz virsmas, vēlreiz apstiprinot, ka Al difūzija materiāla daļiņu iekšienē praktiski nenotiek. Uz virsmas lokalizēts LiAlO_2 pārklājums ir saskaņā ar sagaidāmajām ķīmiskajām transformācijām karsēšanas posmā, kad litijs no NCM materiāla var difundēt Al_2O_3 slānī paaugstinātā temperatūrā, veidojot LiAlO_2 pārklājumu [40], [41].

* Autores oriģinālpublikācija.



12. att. Sintezēto materiālu *XPS* raksturojums. Neapstrādātā, kontroles, mazgātā, karsētā un pārklātā NCM111 materiāla pārskata spektri (a), C 1s spektri (b) un O 1s spektri (c). Al 2p spektrs (d) ir attēlots tikai kontroles un pārklātajam materiālam, un tas parāda, ka pārklātais NCM111 uzrāda skaidri izšķiramu Al 2p pīķi [16]*.

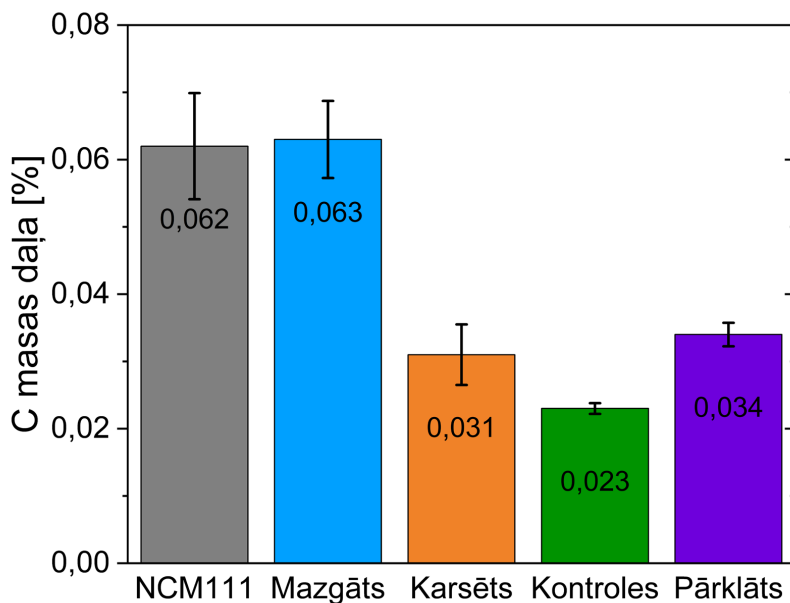
Skābekļa joslas reģionā *XPS* spektrā (12. c att.) visos paraugos tiek novēroti divi atšķirīgi pīķi aptuveni 529,5 eV un 531,5 eV apvidos. Šie pīķi atbilst attiecīgi skābeklim metāla oksīda režģa struktūrā NCM materiālā un virsmas piemaisījumiem, piemēram, hidroksīdiem (OH⁻) un karbonātiem (CO₃²⁻) [42], [43]. Pārklātajā paraugā metāla oksīdu pīķi papildina arī ieguldījums no Al₂O₃ pārklājuma, tādēļ tas ir nedaudz izteiktāks, salīdzinot ar neapstrādāto un kontroles paraugu.

Oglekļa *XPS* spektrs (12. b att.) uzrāda divus izteiktus pīķus – vienu pie 284,8 eV, kas atbilst adsorbētajam ogleklim (oglekļa ūdeņraži, kas adsorbēti no gaisa), un otru pie 289,4 eV, kas atbilst virsmas karbonātiem. Starp visiem paraugiem neapstrādātais NCM111 uzrāda visaugstāko adsorbētā oglekļa pīķa intensitāti, kas liecina par lielāku virsmā adsorbēto oglekļa daudzumu. Pēc mazgāšanas, karsēšanas vai abu procesu apvienošanas šis adsorbētā oglekļa signāls būtiski samazinās, savukārt karbonāta pīķis kļūst relatīvi izteiktāks. Īpaši jāatzīmē, ka pārklātajā paraugā karbonāta signāls ir visvājākais, iespējams, Al₂O₃/LiAlO₂ pārklājuma dēļ, kas aizsargā virsmu.

* Autores oriģinālpublikācija.

Turpretī mazgātais paraugs uzrāda visintensīvāko karbonāta pīķi, kas pat pārsniedz adsorbētā oglekļa signālu. To var skaidrot ar etanola mazgāšanas soli, kas veikts gaisā, – tā kā etanols ir higroskopisks, tas var absorbēt mitrumu un CO₂ no atmosfēras, veicinot karbonātu veidošanos uz materiāla virsmas. Savukārt karsēšanas solis pārējos modificētajos paraugos samazina karbonātu daudzumu uz virsmas, tos nodedzinot. Kopumā karsētajā, kontroles un pārklātajā paraugā novērojams būtisks oglekļa satura samazinājums, un tā rezultātā samazinās arī ar *RLC* saistītās blakusreakcijas.

Izotopu attiecību masspektrometrijas (*IRMS*) rezultāti (13. att.), kas izmantoti oglekļa satura kvantitatīvai noteikšanai katrā paraugā, sakrīt ar *XPS* novērotajām tendencēm. Spriežot pēc *IRMS* rezultātiem, neapstrādātais un mazgātais paraugs satur visaugstāko oglekļa daudzumu. Turpretī karsēšana būtiski – aptuveni par 50 % – samazina oglekļa saturu. Katram paraugam tika veikti trīs paralēli *IRMS* analīzes mērījumi, un kļūdu stabiņi 13. attēlā atspoguļo standartnovirzi starp šiem trim mērījumiem.

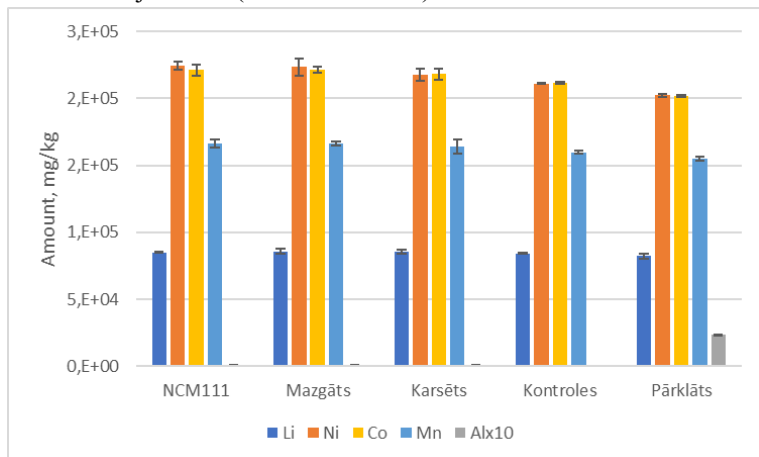


13. att. Visu paraugu oglekļa satura analīze, noteikta ar *IRMS* [16]*.

Lai precīzi noteiktu alumīnija koncentrāciju paraugos, tika veikta induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas (*ICP-MS*) analīze (14. att.). Tika konstatēts, ka pārklātais paraugs satur 0,2 sv.% jeb 0,8 mol.% Al, kas liecina, ka aptuveni 10 % no AIP esošā alumīnija sintēzes laikā

* Autores oriģinālpublikācija.

veiksmīgi tiek pārveidoti par $\text{LiAlO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pārklājumu. Turklāt visos NCM paraugos konsekventi tika novērots neliels Mn deficīts. Pamatojoties uz izmērītajiem Li, Ni, Co un Mn daudzumiem, iegūtā NCM stehiometrija ir $\text{Li}_{1.07}(\text{Ni}_{0.36}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.29})_{0.93}\text{O}_2$.

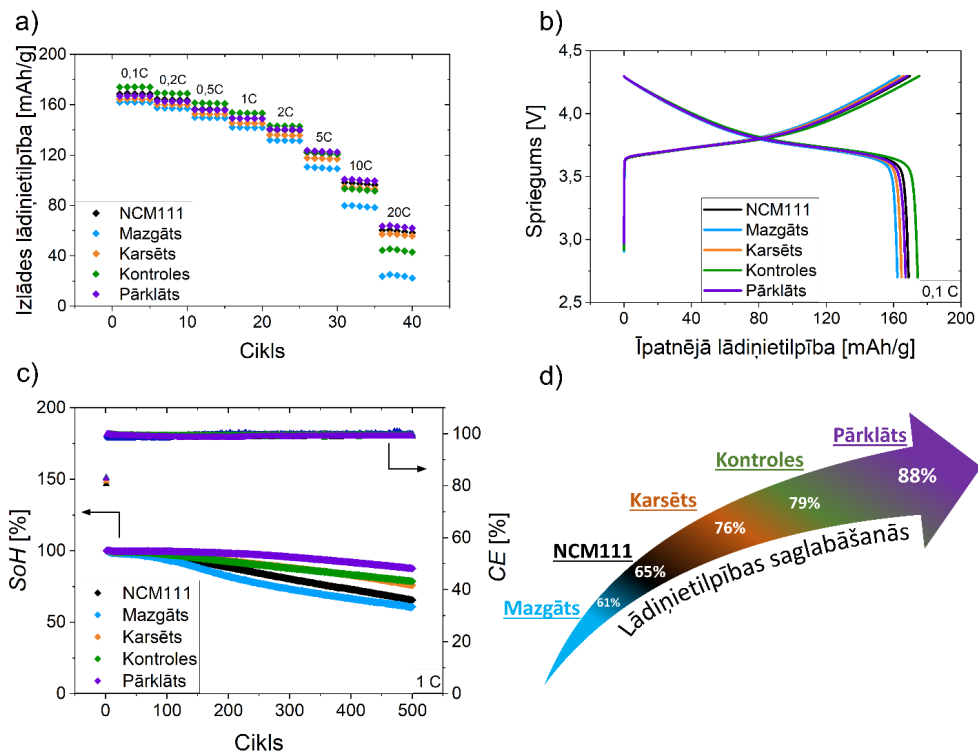


14. att. Li, Ni, Co, Mn un Al daudzums visos paraugos, noteikts ar *ICP-MS* metodi [16]*.

Elektrokīmiskā raksturošana

Visu paraugu uzlādes-izlādes sprieguma līknes pie 0,1 C ir līdzīgas (15. b att.), taču ātrumspejas rezultāti (15. a att.) atklāj nelielas, bet nozīmīgas atšķirības litija jonu kinētikā. NCM111 mazgāšana etanolā izraisa ievērojamu izlādes lādiņietilpības samazināšanos visā īpatnējās strāvas stipruma diapazonā (0,1–20 C), uzrādot viszemāko lādiņietilpību pie augstākajām strāvām (5 C, 10 C un 20 C), kas liecina par pasliktinātu elektrodu kinētiku, salīdzinot ar neapstrādāto paraugu. Savukārt karsēšana uz ātrumspeju jebkurā īpatnējās strāvas stipruma režīmā atstāj tikai nelielu ietekmi. Interesanti, ka, apvienojot mazgāšanu un karsēšanu (kā kontroles paraugā), pie zemākām strāvām novērojams neliels sinerģisks kapacitātes pieaugums (15. a–b att.), tomēr kopumā ātrumspeja pie lielām strāvām joprojām ir zemāka nekā neapstrādātajam NCM111 – pasliktinātā litija kinētika, kas tika novērota mazgātajā paraugā, ir redzama arī kontroles paraugā. Ņemot vērā monētu tipa šūnu mērījumu tipisko izkliedi [35], neapstrādātā, karsētā un pārklātā parauga izlādes lādiņietilpības visā īpatnējās strāvas stipruma diapazonā var tikt vērtētas kā salīdzināmas kļūdas robežās. Interesanti atzīmēt, ka vairākos citos pētījumos [44]–[46] ir ziņots par ātrumspejas uzlabošanos vai saglabāšanos, pārklājot katodmateriālu ar $\text{LiAlO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pārklājumu, neskatoties uz to, ka Al_2O_3 ir elektrisks izolators. Šie kinētikas uzlabojumi pētījumos lielākoties tiek skaidroti ar iekšējās pretestības samazināšanos, kas novērota, izmantojot impedances spektroskopiju.

* Autores oriģinālpublikācija.



15. att. Neapstrādātā, mazgātā, karsētā, kontroles un pārklātā NCM111 materiāla ātrumspejas mērījums (a), uzlādes-izlādes līknes (b), ciklēšanas stabilitātes līknes (c) un lādiņietilpības saglabāšanās ilustrācija (d) [16]*.

Lādiņietilpības zuduma līkne, kas normalizēta pret sākotnējo lādiņietilpību (15. c att.), atklāj, ka neapstrādātais NCM111 jau pirmajos 300 ciklos sasniedz 80 % no sākotnējās lādiņietilpības jeb 80 % *SoH*, kas atbilst *EoL*, bet pēc 500 cikliem *SoH* samazinās līdz aptuveni 65 %. Etanolā mazgātajam paraugam tika novērots būtisks veiktspējas kritums, salīdzinot ar neapstrādātu materiālu – pēc 500 cikliem tika sasniegts aptuveni 61 % *SoH*. Turpretī karsētā parauga lādiņietilpības saglabāšanās ievērojami uzlabojās – pēc 500 cikliem paraugs uzrādīja apmēram 76 % *SoH*. Šie rezultāti atbilst iepriekšējām publikācijām, kurās ziņots, ka etanola mazgāšana nav efektīva metode, kā atbrīvoties no *RLC* [47], savukārt karsēšanas laikā iespējams atbrīvoties no *RLC* un atjaunot virsējo slāņu struktūru [3]. Kad abas procedūras (mazgāšana un karsēšana) tiek apvienotas kontroles paraugā, lādiņietilpības saglabāšanās pēc 500 cikliem pieaug līdz 79 %. Kontroles parauga lādiņietilpības zuduma tendence ļoti cieši sakrīt ar tikai karsētā parauga līkni,

* Autores oriģinālpublikācija.

liecinot, ka tieši karsēšana ir galvenais faktors, kas uzlabo veiktspēju. Visbeidzot, pārklātais materiāls demonstrē ievērojamu uzlabojumu ciklēšanas stabilitātē, sasniedzot 88 % *SoH* pēc 500 pilniem uzlādes-izlādes cikliem, kas liecina, ka aizsargpārklājums nodrošina papildu ieguvumus, ko vien ar mazgāšanu un karsēšanu replicēt nav iespējams. Tas varētu būt skaidrojams ar pārklājuma spēju ieslēgt oglekļa piemaisījumus uz daļiņu virsmas. Tomēr, ņemot vērā to, ka šie piemaisījumi ir ieslēgti zem pārklājuma, tie nav tiešā saskarē ar elektrolītu un tādējādi nepiedalās elektrolīta degradācijā. Turklāt $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ pārklājums var darboties kā fluorskābes (HF) uztvērējs, nodrošinot papildu aizsardzību un veicinot ilgtermiņa elektroķīmisko veiktspēju.

Promocijas darba pētījums parāda, ka vien ar karsēšanu iespējams palielināt *SoH* no 65 % līdz 79 % pēc 500 cikliem, kas uzsver pareiza kontroles parauga nozīmīgumu. Tomēr vislielāko labumu sniedz pārklājuma izveide – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ pārklātie paraugi uzrādīja visaugstāko lādiņietilpības saglabāšanos (88 %), kas uzsver aizsargpārklājumu būtisko nozīmi bateriju dzīvildzes uzlabošanā.

Kopsavilkums. Ķīmiskā pārklājuma sintēze uz NCM111 katodmateriāla

Šajā pētījumā tika prezentēta ilgtspējīga un videi draudzīga ķīmiska pieeja Al_2O_3 -bāzēta pārklājuma uzklāšanai uz NCM111 katodmateriāla ar mērķi pagarināt tā dzīvildzi. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ pārklātais NCM111 uzrāda būtisku šūnas kalpošanas laika pieaugumu pēc 500 uzlādes-izlādes cikliem, saglabājot 88 % no sākotnējās lādiņietilpības, pārsniedzot gan kontroles parauga (79 % *SoH*), gan neapstrādātā materiāla (66 % *SoH*) rādītājus, kas akcentē pārklājuma nozīmi dzīvildzes uzlabošanā (15. d att.).

Tika veikta detalizēta izpēte par katra pārklāšanas procedūras soļa individuālo un kombinēto ietekmi uz elektroķīmiskajiem parametriem. Tika secināts, ka NCM111 mazgāšana ar bezūdens etanolu izraisa veiktspējas pasliktināšanos galvenokārt papildu virsmas karbonātu piemaisījumu veidošanās dēļ. Savukārt vēlāka karsēšana efektīvi kompensē šīs negatīvās sekas, atjaunojot un pat uzlabojot lādiņietilpības saglabāšanos, salīdzinot ar neapstrādāto paraugu. Šīs analīzes rezultāti uzsver kritisko nepieciešamību izvēlēties pareizu kontroles paraugu, kad tiek vērtēta virsmas pārklājumu ietekme uz elektrodmateriāla veiktspēju.

Šajā darbā tiek attīstīts daudzsološs veids NCM katodmateriālu dzīvildzes pagarināšanai. Izstrādātā ķīmiskā pārklājuma sintēze ir īpaši aktuāla augsta Ni satura NCM katodmateriāliem, kuros virsmas nestabilitāte ir vēl izteiktāka. Apvienojumā ar tādām stratēģijām kā leģēšana un mikrostrukturālas optimizācija šī pieeja var ievērojami uzlabot nākamās paaudzes LJB dzīvildzi un paātrināt to komercializāciju.

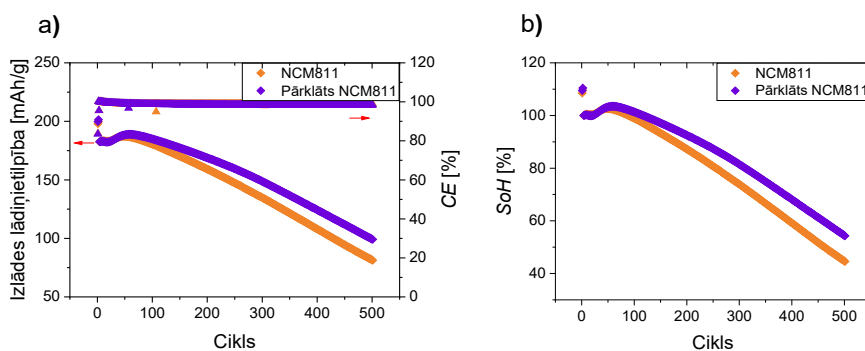
Ķīmiskā pārklājuma sintēze uz NCM811 katodmateriāla

Izstrādātā pārklājuma metode uzrādīja labu efektivitāti NCM111 materiāla dzīvildzes uzlabošanā, tāpēc pārklājums tika testēts arī uz NCM materiāla ar Ni saturu $\geq 80\%$ – NCM811. Balstoties iepriekšējos secinājumos par nepieciešamību izveidot pareizu kontroles paraugu, iegādātais NCM811 materiāls tika karsēts. Lai pārbaudītu, vai pārklājums palielinās stabilitāti un paildzinās NCM811 materiāla dzīvildzi, tika veikti ilgtermiņa elektroķīmiskās uzlādes-izlādes testi. Pārklāšanas metode netika mainīta, tāpēc padziļināta strukturālā, morfoloģiskā un ķīmiskā

analīze pirmajam ieskatam par pārklājuma ietekmi uz katodmateriālu netika veikta. Turklāt tieši ciklēšanas stabilitātes uzlabojums ir galvenais pārklājuma efektivitātes rādītājs.

Pamatojoties uz iepriekš veikto metaanalīzi, visefektīvākai NCM811 materiāla aizsardzībai pret degradāciju būtu nepieciešams kombinēt gan pārklāšanas, gan leģēšanas stratēģijas, tomēr šajā darbā uzmanība tiek pievērsta tieši pārklājuma sintēzei degradācijas mazināšanai.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ pārklājums uz NCM811 tika uzklāts, izmantojot to pašu ķīmiskās sintēzes procedūru, kas izmantota NCM111 materiāla pārklāšanai. Ciklēšanas testi (16. att.) parāda, ka, lai gan sākotnējā lādiņietilpība paliek nemainīga (16. a att.), ar pārklājuma palīdzību iespējams panākt nelielu lādiņietilpības saglabāšanās uzlabojumu – pēc 500 cikliem *SoH* palielinās no 44 % karsētajā materiālā līdz 54 % pārklātajā materiālā (16. b att.). Lai arī uzlabojums ir neliels, tas liecina, ka pat tad, ja mikroplaisāšana kļūst par dominējošo degradācijas mehānismu NCM materiālos ar Ni saturu virs 80 %, virsmas aizsardzība joprojām ir lietderīga. Turklāt, lai arī mazākā mērā, uz NCM111 izstrādātā ķīmiskās pārklāšanas metode izrādās efektīva arī NCM811 materiāla novecošanās mazināšanai.



16. att. Karsētā un pārklātā NCM811 materiāla ciklēšanas stabilitāte, attēlota kā izlādes lādiņietilpības (a), un *SoH* (b) funkcija no cikla numura.

Dažkārt pārklājuma sintēze var izraisīt pārklātā materiāla virsmas vai pat tilpuma leģēšanu. Ir izpētīts, ka NCM111 gadījumā alumīnija difūziju materiāla tilpumā sintēzes laikā kavē Mn klātbūtne materiālā. Savukārt NCM811 gadījumā režģī ir ievērojami mazāk Mn, un ir novērots, ka alumīnija difūziju veicina ar Ni bagāta un Mn nabadzīga vide [48]. Tāpēc NCM materiālos ar zemu Mn saturu, ja ir pietiekami augsta karsēšanas temperatūra (800 °C), var notikt daļēja leģēšana ar alumīniju. Šajā gadījumā karsēšana tika veikta 500 °C temperatūrā, kas, iespējams, nav pietiekami augsta, lai izraisītu alumīnija leģēšanu, tomēr, lai to pārbaudītu, būtu nepieciešama padziļināta *XRD* analīze, lai noskaidrotu, vai režģa parametri mainās atbilstoši alumīnija leģēšanai.

Secinājumi

- 1) NCM materiālos degradācija notiek gan uz virsmas, gan tilpumā, taču, pārsniedzot 80 % uzlādes līmeni (*SoC*), tilpuma degradācija kļūst dominējoša. Augsta Ni satura (≥ 80 %) NCM gadījumā 80 % *SoC* tiek sasniegts jau pie zemākā sprieguma (4,3 V), salīdzinot ar zemāka Ni satura NCM ($\sim 4,6$ V), un tā rezultātā mikroplaisāšana kļūst par galveno degradācijas mehānismu.
- 2) Pamatojoties uz veikto metaanalīzi, NCM111 gadījumā lielāku ieguvumu dzīvildzes uzlabošanā dod virsmas aizsardzība, savukārt NCM622 materiālā arvien nozīmīgāka kļūst leģēšana. NCM811 abām stratēģijām ir vienlīdz liela nozīme. Līdz ar to, lai efektīvi novērstu degradāciju augsta Ni satura NCM materiālos, nepieciešams apvienot gan virsmas aizsardzību, gan leģēšanas stratēģijas. Šī sakarība atbilst dominējošajiem novecošanās mehānismiem, ja uzlāde tiek veikta līdz vienādiem spriegumiem (precīzāk, 4,3 V).
- 3) Akumulatora šūnas sprieguma histēze palielinās gan akumulatora novecošanās gaitā, gan arī pieaugot īpatnējās strāvas stiprumam. NCM811 pusšūnas *SoH* var noteikt no uzlādes-izlādes līknes sprieguma histēzes:
 - a) tieši no $SoH = f(\Delta V)$ sakarības, kas tiek labi aproksimēta ar lineāru funkciju virs 70 % *SoH* ($R^2 = 0,9968$), un ar eksponenciālu funkciju zem 70 % *SoH* ($R^2 = 0,9971$);
 - b) no viena ātrumspējas mērījuma (0,1 C – 2 C), aproksimējot iegūtos datus ar BV tipa funkciju (vienādojums(9)) un salīdzinot iegūto līkni ar grafiku 7. c attēlā.
- 4) Pētījumos par pārklājumu efektivitāti uz katodmateriālu ir būtiski salīdzināšanai izmantot pareizus kontroles paraugus, lai tiktu ņemta vērā arī ķīmiskās pārklāšanas procedūras ietekme uz materiālu. NCM mazgāšana ar etanolu pasliktina veikspēju karbonātu piemaisījumu veidošanās dēļ, taču turpmāka karsēšana šos efektus mazina. Tādēļ precīzam pārklājumu veikspējas novērtējumam ir nepieciešama rūpīga kontroles paraugu izvēle, īpaši gadījumos, kad pārklājuma sintēzes laikā tiek veikta karsēšana augstā temperatūrā.
 - a) Pēc 500 cikliem pie 1 C strāvas neapstrādātais NCM111 saglabāja 65 % lādiņietilpības, savukārt kontroles materiāls, kas tika pagatavots pēc ķīmiskās pārklājuma sintēzes metodes, bez Al prekursora pievienošanas – 79 %.
 - b) Pēc mazgāšanas etanolā lādiņietilpības saglabāšanās samazinājās līdz 61 %, bet tikai pēc karsēšanas 500 °C temperatūrā gaisā tā pieauga līdz 76 % pēc 500 cikliem pie 1 C. Tas liecina, ka no šiem diviem galvenajiem sintēzes soļiem tieši karsēšana visvairāk uzlabo dzīvildzi.
- 5) Izstrādātā $Al_2O_3/LiAlO_2$ ķīmiskās pārklāšanas metode būtiski uzlabo NCM111 materiāla dzīvildzi: pēc 500 cikliem pie 1 C pārklātais paraugs saglabā 88 % lādiņietilpības, salīdzinot ar 65 % neapstrādātajā un 79 % kontroles paraugā.

- 6) Izmantojot izstrādāto ķīmiskās pārklāšanas metodi uz NCM811 katodmateriāla, pēc 500 cikliem pie 1 C lādiņietilpības saglabāšanās palielinājās no 44 % atkārtoti karsētajā (kontroles) paraugā līdz 54 % pārklātajā materiālā.
- 7) Pamatojoties uz veikto metaanalīzi, papildus uzklātajam pārklājumam NCM811 materiāla ciklēšanas stabilitāti uzlabotu materiāla legēšana.

Literatūras saraksts

- [1] M. Jiang, D. L. Danilov, R.-A. Eichel, and P. H. L. Notten, 'A Review of Degradation Mechanisms and Recent Achievements for Ni-Rich Cathode-Based Li-Ion Batteries', *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 48, p. 2103005, 2021, doi: 10.1002/aenm.202103005.
- [2] W. Li, H. Y. Asl, Q. Xie, and A. Manthiram, 'Collapse of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ Lattice at Deep Charge Irrespective of Nickel Content in Lithium-Ion Batteries', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 13, pp. 5097–5101, Apr. 2019, doi: 10.1021/jacs.8b13798.
- [3] B. Huang, D. Liu, K. Qian, L. Zhang, K. Zhou, Y. Liu, F. Kang, B. Li, 'A Simple Method for the Complete Performance Recovery of Degraded Ni-rich $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ Cathode via Surface Reconstruction', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 15, pp. 14076–14084, Apr. 2019, doi: 10.1021/acsami.8b22529.
- [4] J. Li, S. Wang, L. Chen, Y. Wang, H. Zhou, and J. M. Guerrero, 'Adaptive Kalman filter and self-designed early stopping strategy optimized convolutional neural network for state of energy estimation of lithium-ion battery in complex temperature environment', *J. Energy Storage*, vol. 83, p. 110750, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.110750.
- [5] L. Vichard, A. Ravey, P. Venet, F. Harel, S. Pelissier, and D. Hissel, 'A method to estimate battery SOH indicators based on vehicle operating data only', *Energy*, vol. 225, p. 120235, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120235.
- [6] S. Wang, Y. Fan, S. Jin, P. Takyi-Aninakwa, and C. Fernandez, 'Improved anti-noise adaptive long short-term memory neural network modeling for the robust remaining useful life prediction of lithium-ion batteries', *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, vol. 230, p. 108920, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.res.2022.108920.
- [7] B. Lu, Y. Song, Q. Zhang, J. Pan, Y.-T. Cheng, and J. Zhang, 'Voltage hysteresis of lithium ion batteries caused by mechanical stress', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 6, pp. 4721–4727, Feb. 2016, doi: 10.1039/C5CP06179B.
- [8] V. J. Ovejas and A. Cuadras, 'Effects of cycling on lithium-ion battery hysteresis and overvoltage', *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 14875, Oct. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-51474-5.
- [9] V. J. Ovejas and A. Cuadras, 'State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells', *J. Power Sources*, vol. 418, pp. 176–185, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.046.
- [10] J. Newman and N. P. Balsara, *Electrochemical Systems*, 4th ed. John Wiley & Sons, 2021.
- [11] S. Ernst, T. P. Heins, N. Schlüter, and U. Schröder, 'Capturing the Current-Overpotential Nonlinearity of Lithium-Ion Batteries by Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy (NLEIS) in Charge and Discharge Direction', *Front. Energy Res.*, vol. 7, Dec. 2019, doi: 10.3389/fenrg.2019.00151.
- [12] 'Butler–Volmer equation', *Wikipedia*. Jul. 20, 2024. Accessed: Feb. 02, 2025. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Butler%E2%80%93Volmer_equation&oldid=1235622157.
- [13] L. Britala, M. Marinaro, and G. Kucinskis, 'A review of the degradation mechanisms of NCM cathodes and corresponding mitigation strategies', *J. Energy Storage*, vol. 73, p. 108875, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108875.
- [14] Y. Jiang, Y. Bi, M. Liu, Z. Peng, L. Huai, P. Don, J. Duan, Z. Chen, X. Li, D. Wang, and Y. Zhang, 'Improved stability of Ni-rich cathode by the substitutive cations with stronger

- bonds', *Electrochimica Acta*, vol. 268, pp. 41–48, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.119.
- [15] M. Dixit, B. Markovsky, D. Aurbach, and D. T. Major, 'Unraveling the Effects of Al Doping on the Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Using First Principles', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, p. A6359, Jan. 2017, doi: 10.1149/2.0561701jes.
- [16] L. Maskova, R. Ignatans, A. Viksna, A. Sarakovskis, M. Knite, and G. Kucinskis, 'Wet-Chemical Synthesis of a Protective Coating on NCM111 Cathode: The Quantified Effects of Washing, Sintering and Coating', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 171, no. 10, p. 100520, Oct. 2024, doi: 10.1149/1945-7111/ad8483.
- [17] H. Zhang, J. Xu, and J. Zhang, 'Surface-Coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) Cathode Materials by Al_2O_3 , ZrO_2 , and $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ Thin-Layers for Improving the Performance of Lithium Ion Batteries', *Front. Mater.*, vol. 6, Nov. 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00309.
- [18] G. Kaur and B. D. Gates, 'Review—Surface Coatings for Cathodes in Lithium Ion Batteries: From Crystal Structures to Electrochemical Performance', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, no. 4, p. 043504, Apr. 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac60f3.
- [19] B. Han, T. Pulauskas, B. Key, C. Peebles, J. S. Park, R. F. Klie, J. T. Vaughey, and F. Dogan, 'Understanding the Role of Temperature and Cathode Composition on Interface and Bulk: Optimizing Aluminum Oxide Coatings for Li-Ion Cathodes', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 17, pp. 14769–14778, May 2017, doi: 10.1021/acsami.7b00595.
- [20] D. Hu, F. Du, H. Cao, Q. Zhou, P. Sun, T. Xu, C. Mei, Q. Hao, Z. Fan, and J. Zheng, 'An effective strategy to control thickness of Al_2O_3 coating layer on nickel-rich cathode materials', *J. Electroanal. Chem.*, vol. 880, p. 114910, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114910.
- [21] X. Xiong, Z. Wang, P. Yue, H. Guo, F. Wu, J. Wang, and X. Li, 'Washing effects on electrochemical performance and storage characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, vol. 222, pp. 318–325, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.029.
- [22] Y. Su, G. Chen, L. Chen, L. Li, C. Li, R. Ding, J. Liu, Z. Lu, Y. Lu, L. Bao, G. Tan, S. Chen, and F. Wu, 'Clean the Ni-Rich Cathode Material Surface With Boric Acid to Improve Its Storage Performance', *Front. Chem.*, vol. 8, Jul. 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00573.
- [23] S. J. Shi, J. P. Tu, Y. J. Mai, Y. Q. Zhang, Y. Y. Tang, and X. L. Wang, 'Structure and electrochemical performance of CaF_2 coated $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries', *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 105–112, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.08.029.
- [24] H. K. Kim, H. S. Kang, P. Santhoshkumar, J. W. Park, C. W. Ho, G. S. Sim, and C. W. Lee, 'Surface modification of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with perovskite LaFeO_3 for high voltage cathode materials', *RSC Adv.*, vol. 11, no. 35, pp. 21685–21694, Jun. 2021, doi: 10.1039/D1RA00857A.
- [25] S. She, Y. Zhou, Z. Hong, Y. Huang, and Y. Wu, 'Surface Coating of NCM-811 Cathode Materials with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for Enhanced Electrochemical Performance', *ACS Omega*, vol. 7, no. 28, pp. 24851–24857, Jul. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c03074.
- [26] W. Cho, S.-M. Kim, K.-W. Lee, J. H. Song, Y. N. Jo, T. Yim, H. Kim, J.-S. Kim, and Y.-J. Kim, 'Investigation of new manganese orthophosphate $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ coating for nickel-rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode and improvement of its thermal properties', *Electrochimica Acta*, vol. 198, pp. 77–83, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.03.079.
- [27] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, 'Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion

- Batteries', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, p. A1361, May 2017, doi: 10.1149/2.0021707jes.
- [28] W. Xiao, Y. Nie, C. Miao, J. Wang, Y. Tan, and M. Wen, 'Structural design of high-performance Ni-rich $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ cathode materials enhanced by Mg^{2+} doping and Li_3PO_4 coating for lithium ion battery', *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 607, pp. 1071–1082, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.09.067.
- [29] J. Hodakovska, L. Britala, A. Mezulis, L. Grinberga, G. Bajars, and G. Kucinskis, 'State of health as a function of voltage hysteresis in Li-ion battery half-cells', *J. Solid State Electrochem.*, Jun. 2024, doi: 10.1007/s10008-024-05944-0.
- [30] J. Seok, C. N. Gannett, S.-H. Yu, and H. D. Abruña, 'Understanding the Impacts of Li Stripping Overpotentials at the Counter Electrode by Three-Electrode Coin Cell Measurements', *Anal. Chem.*, vol. 93, no. 46, pp. 15459–15467, Nov. 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.1c03422.
- [31] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moškon, and M. Gaberšček, 'The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries', *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 5, Art. no. 5, May 2010, doi: 10.1038/nmat2730.
- [32] T. Katrašnik, J. Moškon, K. Zelič, I. Mele, F. Ruiz-Zepeda, and M. Gaberšček, 'Entering Voltage Hysteresis in Phase-Separating Materials: Revealing the Electrochemical Signature of the Intraparticle Phase-Separated State', *Adv. Mater.*, vol. 35, no. 31, p. 2210937, 2023, doi: 10.1002/adma.202210937.
- [33] J. Lim, Y. Li, D. H. Alsem, H. So, S. C. Lee, P. Bai, D. A. Cogswell, X. Liu, N. Jin, Y.-S. Yu, N. J. Salmon, D. A. Shapiro, M. Z. Bazant, T. Tylliszczak, and W. C. Chueh, 'Origin and hysteresis of lithium compositional spatiodynamics within battery primary particles', *Science*, vol. 353, no. 6299, pp. 566–571, Aug. 2016, doi: 10.1126/science.aaf4914.
- [34] Y. Li, S. Meyer, J. Lim, S. C. Lee, W. E. Gent, S. Marchesini, H. Krishnan, T. Tylliszczak, D. Shapiro, A. L. D. Kilcoyne, and W. C. Chueh, 'Effects of Particle Size, Electronic Connectivity, and Incoherent Nanoscale Domains on the Sequence of Lithiation in LiFePO_4 Porous Electrodes', *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 42, pp. 6591–6597, 2015, doi: 10.1002/adma.201502276.
- [35] A. Smith, P. Stüble, L. Leuthner, A. Hofmann, F. Jeschull, and L. Mereacre, 'Potential and Limitations of Research Battery Cell Types for Electrochemical Data Acquisition', *Batter. Supercaps*, vol. 6, no. 6, p. e202300080, 2023, doi: 10.1002/batt.202300080.
- [36] A. Ponrouch and M. R. Palacin, 'On the impact of the slurry mixing procedure in the electrochemical performance of composite electrodes for Li-ion batteries: A case study for mesocarbon microbeads (MCMB) graphite and Co_3O_4 ', *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9682–9688, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.045.
- [37] A. O. Kondrakov, A. Schmidt, J. Xu, H. Geßwein, R. Mönig, P. Hartmann, H. Sommer, T. Brezesinski, and J. Janek, 'Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries', *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 6, pp. 3286–3294, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12885.
- [38] W. Hua, B. Schwarz, M. Knapp, A. Senyshyn, A. Missiul, X. Mu, S. Wang, C. Kübel, J. R. Binder, S. Indris, and H. Ehrenberg, '(De)Lithiation Mechanism of Hierarchically Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathodes during High-Voltage Cycling', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 3, p. A5025, Nov. 2018, doi: 10.1149/2.0051903jes.
- [39] R. S. Negi, Y. Yusim, R. Pan, S. Ahmed, K. Volz, R. Takata, F. Schmidt, A. Henss, and M. T. Elm, 'A Dry-Processed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ Coating for Stabilizing the

- Cathode/Electrolyte Interface in High-Ni NCM-Based All-Solid-State Batteries', *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 8, p. 2101428, 2022, doi: 10.1002/admi.202101428.
- [40] O. Touag, G. Coquil, M. Charbonneau, G. Foran, A. Ghosh, D. Mankovsky, and M. Dollé, 'One-pot synthesis of LiAlO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material', *Energy Adv.*, vol. 2, no. 5, pp. 701–711, May 2023, doi: 10.1039/D3YA00061C.
- [41] J. L. White, F. S. Gittleston, M. Homer, and F. El Gabaly, 'Nickel and Cobalt Oxidation State Evolution at Ni-Rich NMC Cathode Surfaces during Treatment', *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 30, pp. 16508–16514, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c04794.
- [42] R. Li, Y. Ming, W. Xiang, C. Xu, G. Feng, Y. Li, Y. Chen, Z. Wu, B. Zhong, and X. Guo, 'Structure and electrochemical performance modulation of a $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material by anion and cation co-doping for lithium ion batteries', *RSC Adv.*, vol. 9, no. 63, pp. 36849–36857, Nov. 2019, doi: 10.1039/C9RA07873H.
- [43] X. Ren, J. Du, Z. Pu, R. Wang, L. Gan, and Z. Wu, 'Facile synthesis of Li_2MoO_4 coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ composite as a novel cathode for high-temperature lithium batteries', *Ionics*, vol. 26, no. 4, pp. 1617–1627, Apr. 2020, doi: 10.1007/s11581-020-03474-z.
- [44] R. S. Negi, S. P. Culver, A. Mazilkin, T. Brezesinski, and M. T. Elm, 'Enhancing the Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ Cathodes Using a Practical Solution-Based Al_2O_3 Coating', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 28, pp. 31392–31400, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c06484.
- [45] A. Zhou, Q. Liu, Y. Wang, W. Wang, X. Yao, W. Hu, L. Zhang, X. Yu, J. Li, and H. Li, ' Al_2O_3 surface coating on LiCoO_2 through a facile and scalable wet-chemical method towards high-energy cathode materials withstanding high cutoff voltages', *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 46, pp. 24361–24370, Nov. 2017, doi: 10.1039/C7TA07312G.
- [46] J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park, 'Novel LiCoO_2 Cathode Material with Al_2O_3 Coating for a Li Ion Cell', *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 3788–3791, Dec. 2000, doi: 10.1021/cm000511k.
- [47] Y. Zhou, Z. Hu, Y. Huang, Y. Wu, and Z. Hong, 'Effect of solution wash on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials', *J. Alloys Compd.*, vol. 888, p. 161584, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161584.
- [48] B. Han, B. Key, S. H. Lapidus, J. C. Garcia, H. Iddir, J. T. Vaughey, and F. Dogan, 'From Coating to Dopant: How the Transition Metal Composition Affects Alumina Coatings on Ni-Rich Cathodes', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 47, pp. 41291–41302, Nov. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13597.



Līga Maskova dzimusi 1995. gadā Rīgā. Latvijas Universitātē (LU) ieguvusi bakalaura grādu ķīmijā (2019), Tartu Universitātē maģistra grādu materiālzinātnē un tehnoloģijās (2021; ar izcilību). Strādājusi Latvijas Organiskās sintēzes institūtā, Ķīmiskās fizikas institūtā, Tartu Universitātes Plāno kārtiņu tehnoloģiju laboratorijā, ieņemot laboranta/speciālista amatu. Patlaban ir LU Cietvielu fizikas institūta pētniece. Zinātniskās intereses saistītas ar atjaunojamās enerģijas uzglabāšanas kapacitātes palielināšanu jaunu paaudžu litija jonu un nātrija jonu baterijās, kā arī bateriju atkritumu apjoma samazināšanu, efektīvi nosakot un palēninot to novecošanos.