

Autoreferat rozprawy doktorskiej

„Właściwości elektrochemiczne modyfikowanego tlenku litowo-manganowego o strukturze spinelu jako nowego materiału katodowego w ogniwach litowo-jonowych”

autor: mgr Bartosz Hamankiewicz

promotor: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

Od czasu ukazania się pierwszej publikacji na temat tlenku litowo-manganowego o strukturze spinelowej jako potencjalnego materiału katodowego ogniwa litowo-jonowego minęło 30 lat. W tym czasie opracowano wiele metod jego wytwarzania w sposób pozwalający otrzymać związek charakteryzujący się znacznie lepszymi parametrami pracy w baterii, w porównaniu do LiMn_2O_4 syntezowanego trzy dekady temu. Niestety większość opisanych w literaturze technik syntetycznych, głównie ze względów ekonomicznych, nie jest odpowiednia do ich zastosowania na szeroką skalę.

W przedstawionej pracy doktorskiej podjąłem się analizy elektrochemicznej materiałów opartych na spinelowych tlenkach litowo-manganowych otrzymywanych zmodyfikowaną metodą zol-żel w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Celem mojej pracy był opis procesów zachodzących podczas ładowania i rozładowania ogniwa zawierającego badany związek po stronie elektrody dodatniej baterii. Wykorzystałem szereg technik elektrochemicznych do wyznaczenia głównych czynników warunkujących pracę materiału w układzie oraz identyfikacji mechanizmów reakcji zachodzących na elektrodzie dodatniej ogniwa litowo-jonowego. Głównym celem mojej pracy było powiązanie podstawowych parametrów interkalacji i deinterkalacji Li^+ , takich jak współczynnik dyfuzji Li^+ czy rezystancja poszczególnych zjawisk zachodzących w ogniwie, z pojemnością właściwą, odpornością cykliczną i wydajnością prądową, czyli czynnikami warunkującymi potencjalną możliwość wykorzystania związków w odwracalnej baterii litowej.

Istotnym aspektem moich badań było wyznaczenie wpływu cech strukturalnych i morfologicznych otrzymanych związków na odpowiedź elektrochemiczną badanego układu. Wykorzystując takie techniki jak chronowoltamperometria, miareczkowanie galwanostatyczne, chronopotencjometria czy elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna określiłem szereg parametrów warunkujących przebieg procesów zachodzących na elektrodzie dodatniej. Wyznaczenie pojemności właściwej, odporności cyklicznej, wydajności prądowej, impedancji, przewodności i współczynnika dyfuzji litu w matrycy związku interkalacyjnego umożliwiło mi jakościową ocenę właściwości elektrochemicznych badanych materiałów.

W pierwszym etapie badań określiłem wpływ czynników makroskopowych (skład i grubość masy elektrodowej) oraz mikroskopowych (wielkość krystalitów, kształt i rozmiar ziaren, powierzchnia właściwa materiału) na właściwości elektrochemiczne ogniw z tlenkiem

litowo-manganowym. Przeprowadzone badania jednoznacznie wskazują, że procesy zachodzące w ogniwie litowo-jonowym z LiMn_2O_4 jako elektrodą dodatnią są wynikiem właściwości strukturalnych i morfologicznych zastosowanych związków oraz metody przygotowania układu pomiarowego.

W toku eksperymentów okazało się, że polaryzacja porowatej katody umożliwia zajście procesów faradajowskich jedynie w pewnej jej ograniczonej przestrzeni. Masa katodowa cienkiej elektrody biorąca udział w reakcji elektrochemicznej stanowi większy procent jej całkowitej objętości, niż ma to miejsce w grubszych elektrodach. Powoduje to wzrost jej pojemności właściwej, odniesionej tylko do masy warstwy czynnej. Niestety duży udział nieaktywnych elektrochemicznie składników konstrukcyjnych ogniwa (kolektory, dodatki przewodzące, spoiwa) w jego całkowitej masie powoduje, że zmniejszanie grubości elektrod prowadzi do spadku ich pojemności odniesionych do wszystkich komponentów baterii. Przedstawione przeze mnie rezultaty badań wykazują, że istnieje określona wielkość prądu oraz grubość elektrody (w warunkach eksperymentalnych przeze mnie prowadzonych to odpowiednio 4,44 A/g i 3 μm), dla których korzystne jest zastosowanie elektrod o mniejszym upakowaniu. Jest to niezwykle cenna informacja przy konstrukcji ogniwa litowo-jonowego o wysokiej mocy.

Istotnym osiągnięciem prezentowanej pracy jest zgodność wartości wyznaczonego różnymi technikami współczynnika dyfuzji litu, co jest trudne do osiągnięcia w przypadku badań związków interkalacyjnych. Potwierdziło to możliwość zastosowania wykorzystanych metod elektrochemicznych do oceny właściwości badanych materiałów. Szybkość transportu Li^+ wyznaczyłem w zależności od kierunku reakcji i składu elektrody. Otrzymane przeze mnie wyniki świadczą o bezpośrednim udziale warstwy SEI katody w zachodzących procesach elektrodowych, co każe nam na nowo zweryfikować jej rolę w pracującym ogniwie, ponieważ dotychczas uważana była za indywidualum pasywne. Z przeprowadzonych eksperymentów wynika także, że struktura morfologiczna stosowanej katody ma istotny wpływ na pojemność i odwracalność procesów elektrodowych. Niestety nie istnieją uniwersalne parametry, które by cechowały elektrodę o najkorzystniejszych właściwościach elektrochemicznych:

- duże rozwinięcie powierzchni ziaren materiału aktywnego powoduje skrócenie drogi dyfuzji litu i spadek nadpotencjału reakcji elektrodowej, z drugiej zaś skutkuje zwiększeniem szybkości utraty pojemności właściwej w kolejnych cyklach pracy wskutek intensyfikacji procesu rozpuszczania manganu w elektrolicie,
- elektrody o niewielkiej zawartości masy elektrodowej nie mogą dostarczyć dużego ładunku, ale poprzez zmniejszoną oporność umożliwiają obciążenie ogniwa prądem o dużej gęstości bez znacznej utraty pojemności.

Przykłady te pokazują, że dobór parametrów mikro i makroskopowych elektrody zależy będzie od obszaru zastosowania konstruowanego ogniwa litowo-jonowego.

Przedstawiona dysertacja zawiera również analizę elektrochemiczną modyfikowanych tlenków litowo-jonowych. Badane były tlenki litowo-manganowe z osadzonym na powierzchni ich ziaren tlenkiem ceru lub srebrem oraz związki, w których część atomów manganu zastąpiona została jonami glinu lub żelaza. Niezależnie od zastosowanej strategii

ulepszania materiału, każda modyfikacja skutkowała poprawą odporności cyklicznej. Zwiększoną odporność cykliczną modyfikowanych materiałów należy przypisać mniejszej intensywności degradacji związku, ograniczonemu kontaktowi ziaren z elektrolitem i/lub zwiększeniem stabilności strukturalnej spinelu. Dodatki zwiększające odporność cykliczną należy stosować z niezwykłą uwagą, ponieważ przeważnie obniżają one pojemność właściwą związku.

W toku eksperymentów z udziałem LiMn_2O_4 modyfikowanego powierzchniowo srebrem zaobserwowałem proces elektrorozpuszczania Ag na elektrodzie dodatniej i opisałem po raz pierwszy zjawisko osadzania produktów tej reakcji na separatorze. Analiza powstających indywiduów chemicznych oraz ich rozmieszczenia w ogniwie pozwoliła mi na określenie procesów zachodzących w baterii z udziałem LMO/Ag jako elektrodą dodatnią. Liczne doniesienia literaturowe opisują próbę zwiększenia przewodnictwa elektrycznego materiałów katodowych poprzez osadzenie na ich powierzchni metalicznego srebra. Wyniki niniejszej pracy zmuszają do ponownej oceny przydatności tego zabiegu.

Analiza i interpretacja podstawowych procesów zachodzących w ogniwie z wykorzystaniem LiMn_2O_4 oraz czynników warunkujących ich przebieg pozwoliło mi w końcowym etapie badań na konstrukcję kompletnego układu litowo-jonowego zawierającego materiały interkalacyjne po obu stronach baterii. Parametry pracy tego ogniwa pozwalają pozytywnie ocenić możliwość jej zastosowania na szeroką skalę. Dodatkowo opracowany i zastosowany w ramach niniejszej pracy polimerowy elektrolit znacznie podnosi bezpieczeństwo użytkowania baterii.

Podsumowując otrzymane przeze mnie wyniki doprowadziły do konstrukcji nowatorskiego ogniwa litowo-jonowego „typu monetowego”, które po optymalizacji może być przedmiotem komercjalizacji.

Wyniki prezentowanych w dysertacji badań zostały do tej pory opublikowane w dwóch czasopismach o obiegu międzynarodowym (*Electrochimica Acta*, *Solid State Ionics*) oraz są podstawą dwóch krajowych zgłoszeń patentowych (jedno w przygotowaniu).