

Maciej Ratyński

Wyznaczenie parametrów elektrochemicznych nowych elektrod krzemowo-litowych

AUTOREFERAT

Badania nad akumulatorami litowo-jonowymi rozpoczęły się w już latach 60' dwudziestego wieku. Prace te wniosły znaczący wkład w zrozumienie procesów interkalacji jonów litu i były odpowiedzialne za komercjalizację ogniw Li-jon przez Sony w 1991 r. Od tego czasu, technologia akumulatorów Li-jon jest stale rozwijana. Świadczy o tym stale rosnąca liczba opublikowanych prac naukowych. Jednym z powodów dużego zainteresowania omawianym tematem jest stale rosnące zapotrzebowanie na coraz mniejsze i lżejsze elektrochemiczne źródła energii. Akumulatory litowo-jonowe są obecnie używane w niemal każdej dziedzinie naszego życia. Rozwój akumulatorów litowo-jonowych odbywa się w sposób wielowątkowy. Jednocześnie testowane są nowe materiały anodowe i katodowe oraz substancje tworzące elektrolit. Wielokrotnie korelacje pomiędzy właściwościami poszczególnych składników ogniwa determinują ostateczne właściwości ogniwa. Opracowując nowe związki zawarte w ogniwie, nie należy zapominać o aplikacyjnym charakterze prowadzonych badań. Syntetyzowane związki muszą charakteryzować się niską ceną, wysoką czystością i krótkim czasem przygotowania. Sama procedura syntezy musi być również zdolna do przeniesienia na skalę przemysłową. Ogniwa litowo-jonowe są obecnie jednym z najdroższych elektrochemicznych źródeł energii. Pomimo wysokiej pojemności oraz mocy właściwej, ich wysoka cena decyduje często o wykorzystaniu starszych technologii, takich jak akumulatory ołowiowo-kwasowe.

Krzem w ogniwie Li-jon może tworzyć stop o strukturze $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$. Pozwala to uzyskać pojemność właściwą 3590 mAh/g - największą ze wszystkich znanych anodowych materiałów konwersyjnych. Najczęściej używany obecnie materiał anodowy - grafit charakteryzuje się pojemnością właściwą jedynie 372 mAh/g. Niestety zmiana objętości w procesie tworzenia stopu litu i krzemu wynosi aż 297%. Duża zmiana objętości jest główną przyczyną słabej stabilności mechanicznej i elektrycznej elektrod na bazie krzemu. Lepsze zrozumienie procesów elektrochemicznych i mechanicznych zachodzących podczas litacji krzemu jest niezbędne do opracowania stabilnych i trwałych elektrod zapewniających wysoką odporność cykliczną podczas pracy w ogniwie Li-jon.

W prezentowanej pracy koncentruję się na badaniach parametrów elektrochemicznych elektrod oraz modyfikacjach chemicznych materiału krzemowego. W badaniach wykorzystałem dwa rodzaje elektrod. Pierwszy z nich

zawierał komercyjny materiał ze stopu krzemu, wykonany przez 3M Company. Elektrody te badałem w ramach projektu SITNBAT, który skupia wiele zagranicznych instytucji naukowych i przemysłowych z branży ogniw litowo-jonowych. Drugą grupą elektrod były wykonane samodzielnie elektrody zawierające nanocząsteczki krzemu. Najważniejszym celem moich badań było określenie szeregu parametrów elektrochemicznych elektrod krzemowych w ramach wspomnianego projektu SINTBAT. Najważniejsze wyznaczone parametry obejmowały współczynnik dyfuzji jonów litu w materiale aktywnym, opór warstwy SEI, opór przeniesienia ładunku oraz opór elektronowy masy elektrodowej.

W celu określenia użytecznej pojemności właściwej oraz odporności cyklicznej elektrod wykonałem serię badań chronoamperometrycznych. Pokazały one, że odwracalność procesu jest ograniczona i skutkuje wyraźnym spadkiem pojemności właściwej elektrody w kolejnych cyklach pracy. Za przyczynę uznałem mechaniczną degradację struktury elektrody wynikającą ze zmian objętości krzemu. Na powierzchni elektrod zaobserwowałem miejsca delaminacji materiału aktywnego. Przeprowadzony elektrolit zawierał widoczne ziarna materiału aktywnego oderwane od elektrody. Określiłem, że pomimo gorszej odporności cyklicznej, elektrody zawierające krzem są dobrą alternatywą dla obecnie stosowanych elektrod grafitowych. Główną zaletą nowego materiału jest kilkukrotnie wyższa pojemność właściwa osiągająca w praktyce 800-2000 mAh/g

Rezultaty badań woltamperometrycznych (CV) pozwoliły mi na wysnucie wniosków odnośnie mechanizmów reakcji zachodzących w ogniwie. Określiłem, że jon litu ulega wnikaniu w strukturę grafitu oraz krzemu, z wytworzeniem odpowiednio interkalowanego grafitu oraz stopu krzemowo-litowego. Maksymalne stężenie litu w badanych związkach prowadziło do powstania struktury LiC_6 oraz $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$. Proces redukcji przebiegał dla obu składników masy aktywnej przy bardzo podobnej wartości potencjału elektrody, w pobliżu potencjału osadzania metalicznego litu. Sprawiało to, że wyznaczenie parametrów elektrochemicznych metodą CV dla procesu redukcji było niemożliwe. W czasie utleniania na wykresie CV zaobserwowałem dwa dobrze wykształcone piki. Określiłem, że wysokość pików wykazuje liniową zależność w funkcji pierwiastka z szybkości zmian potencjału. Umożliwiło to wyznaczenie współczynnika dyfuzji litu w strukturze krzemu.

W przedstawionej rozprawie doktorskiej wykazałem, że szereg ważnych dla zrozumienia działania ogniwa parametrów elektrochemicznych może być wyznaczonych techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Analiza impedancji całkowitej w funkcji częstotliwości dla częstości poniżej 10 Hz umożliwiła wyznaczenie średniego współczynnika dyfuzji litu w materiale elektrodowym w funkcji stopnia rozładowania ogniwa (DoD). Określiłem, że mierzona wartość współczynnika dyfuzji odpowiada dwóm różnym procesom fizycznym. W zakresie poniżej 5% DoD wyznaczona wartość odzwierciedlała

dyfuzję jonu litowego w strukturze „fazy gęstej” krzemu, o niezmienionej strukturze krystalicznej. Powyżej 5% rozładowania wyznaczony współczynnik dyfuzji gwałtownie malał o prawie trzy rzędy wielkości i przyjmował wartość zbliżoną do średniej geometrycznej wartości wyznaczonych techniką woltamperometrii.

Z wykorzystaniem techniki EIS określiłem także zależność oporu przeniesienia ładunku (CT) oraz oporu warstwy pasywnej SEI od stopnia rozładowania ogniwa. Wartości tych parametrów były ze sobą skorelowane i zmieniały się nieliniowo w funkcji DoD. Za zmiany tych parametrów odpowiedzialna jest m.in. zmiana objętości krzemu w czasie pracy ogniwa. Określiłem, że zmniejszenie objętości krzemu podczas delitacji powoduje wzrost oporu przeniesienia ładunku na skutek pogorszenia kontaktu elektrycznego pomiędzy ziarnami materiału. W tych samych warunkach opór związany z obecnością warstwy SEI zmniejsza się na skutek jej mechanicznego uszkodzenia. Wzrost objętości ziaren krzemu w czasie litacji prowadzi do poprawy kontaktu elektrycznego ziaren i zmniejszenia oporu CT. Jednocześnie, nowo wytworzona warstwa SEI powoduje wzrost obserwowanego oporu wynikającego z oporu przeniesienia jonu przez warstwę pasywną. Obydwa określone parametry przyjmują najwyższą wartość w pierwszym cyklu pracy ogniwa. Wartość oporu jest kilkakrotnie wyższa w porównaniu do w pełni uformowanego ogniwa. Obserwacja ta udowodniła konieczność stosowania niskiego natężenia prądu w pierwszym cyklu pracy ogniwa- w tzw. cyklu formacji ogniwa.

W czasie wyznaczania wartości współczynnika symetrii reakcji elektrodowej zachodzącej w omawianych elektrodach określiłem, że uzyskane wyniki nie pokrywają się z modelowym równaniem Volmera-Butlera. Za dodatkowy cel postawiłem sobie wyjaśnienie tych rozbieżności. Określiłem, że jedyną zmienną powodującą takie odchylenia jest użyta w równaniu powierzchnia elektrody. Umożliwiło to określenie zmian elektrochemicznie aktywnej powierzchni elektrody krzemowej w czasie pracy ogniwa. W początkowej fazie rozładowania ogniwa (litacji materiału aktywnego) następuje kontrakcja - zmniejszenie powierzchni aktywnej na skutek zamykania mikro-porów materiału oraz zablokowania dostępu elektrolitu do części materiału aktywnego. Przy głębokim rozładowaniu ogniwa, powierzchnia aktywna wzrasta ze względu na rosnącą objętość właściwą stopu Li-Si. Zmiana powierzchni aktywnej elektrody zależy od rozmiaru i porowatości ziaren materiału, oraz od makro-porowatości samej elektrody. Zaprezentowana metoda pomiarowa jest pierwszą pozwalającą na ocenę powierzchni aktywnej elektrody in-situ.

Badania nad elektrodami grupy drugiej, zawierającymi nanocząstki krzemu, miały na celu wyznaczenie optymalnych parametrów przygotowania elektrod krzemowych oraz podłoża miedzianego. Określiłem, że upakowanie elektrod zawierających powyżej 60% masowych krzemu nie powinno przekraczać 2 mg/cm². Większe upakowanie (w ogniwie komercyjnym) wymusiłoby użycie

przeciwelektrody o grubości uniemożliwiającej jej poprawną pracę pod zwiększonym obciążeniem prądowym. W wyniku dalszych prac określiłem optymalne ciśnienie prasowania przygotowanych elektrod. Prasowanie ma na celu poprawę kontaktu elektrycznego pomiędzy ziarnami materiału, zwiększenie mechanicznej spójności elektrod oraz siły przylegania materiału do kolektora. Optymalna wartość ciśnienia prasowania wyniosła ok. 10^4 kg/cm². Wpływ na poprawę odporności cyklicznej ma spowolnienie tzw. frontu reakcji. Generowane w czasie pracy ogniwa, dodatkowe ciśnienie ściskające wynikające ze zwiększonego upakowania ziaren materiału, spowalnia reakcję elektrochemiczną tworzenia stopu Li-Si. Dzięki spowolnieniu frontu reakcji elektroda ulega mniejszym naprężeniom, co przekłada się na jej lepszą odporność cykliczną.

Badania nad podłożem miedzianym stanowiącym kolektor prądowy elektrody miały na celu wytworzenie tzw. kolektora 3D. Umożliwia on silniejsze, mechaniczne połączenie z materiałem elektrodowym i poprawę odporności cyklicznej elektrod. Modyfikowany kolektor powstał w wyniku wysokoprądowego osadzania porowatej struktury miedzi na folii miedzianej. Zastosowanie nowego typu kolektora pozwoliło na 4-krotną poprawę odporności cyklicznej elektrod krzemowych.

Opracowanie procedury modyfikacji materiału krzemowego, poprzez powierzchniowe utlenienie w roztworze piranii i kwasu fluorowodorowego pozwoliło na wytworzenie elektrod o podwyższonych parametrach użytkowych. W zależności od warunków prowadzenia reakcji udało mi się otrzymać materiał charakteryzujący się wysoką odpornością cykliczną i/lub wysoką pojemnością właściwą.

Podsumowując, przeprowadzone badania pozwoliły na osiągnięcie zakładanego celu pracy. Otrzymane wyniki umożliwiły określenie parametrów elektrochemicznych elektrod krzemowo-litowych, znalezienie powiązań pomiędzy tymi parametrami oraz skorelowanie części z nich z makroskopową zmianą objętości krzemu w czasie tworzenia stopu. Wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji, oporu przeniesienia ładunku i oporu warstwy SEI oraz zmian powierzchni elektrody w czasie pracy ogniwa, umożliwiło lepsze zrozumienie procesów zachodzących w czasie pracy elektrod krzemowych. Wyznaczenie optymalnego ciśnienia przygotowania elektrod oraz stworzenie nowego typu kolektora 3D zapewniło lepszą odporność cykliczną elektrod. Osiągnięte rezultaty mogą przyczynić się do zwiększenia dokładności wyznaczania parametrów elektrochemicznych elektrod krzemowych, uzyskiwania powtarzalnych parametrów użytkowych baterii oraz szybszej komercjalizacji krzemu, jako materiału aktywnego w ogniwie Li-jon.