Bartosz HAMANKIEWICZ[1,2], Maciej BOCZAR[1], Michał KRAJEWSKI[1], Maciej RATYŃSKI[1]
Dominika ZIÓŁKOWSKA[1], Andrzej CZERWIŃSKI[1,3]

(1) Wydział Chemii (2) Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych (3) Instytut Chemii Przemysłowej

doi:10.15199/48.2018.08.07

Chemiczne metody modyfikacji materiałów elektrodowych przeznaczonych do ogniw litowo-jonowych

Streszczenie. *Rozwój technologii elektrochemicznych ogniw litowo-jonowych jest jednym z kluczowych problemów, wymagających intensywnych badań. Baterie litowo-jonowe przewyższają inne typy układów elektrochemicznych pod względem pojemności właściwej, dostępnej mocy, odporności na kolejne cykle ładowania-rozładowania i z tego względu są idealnymi systemami do zastosowania w urządzeniach mobilnych oraz pojazdach elektrycznych. Niestety, przy obecnej technologii wytwarzania komercyjnych baterii litowo-jonowych ciągle są to urządzenia drogie i przy nieprawidłowym użytkowaniu mogące spowodować zagrożenie dla zdrowia. W artykule przedstawiono spektrum chemicznych metod modyfikacji materiałów elektrodowych oraz ich wpływ na prace ogniw litowo-jonowych.*

Abstract. *The development of new technologies for lithium-ion cells is one of a key problems that require intensive research. Lithium-ion batteries outperform other types of electrochemical systems in terms of specific capacity, available power, cycle life and therefore they are ideal systems for mobile devices and electric vehicles. Unfortunately, with the current technology of producing commercial batteries lithium-ion cells are still expensive and may cause health risks when improperly used. The article presents the spectrum of chemical methods for the modification of electrode materials and their impact on the lithium-ion battery performance.* ***The methods of chemical modifications of lithium-ion battery materials.***

Słowa kluczowe: ogniwa litowo-jonowe, materiały elektrodowe, tlenek litowo-manganowy, tlenek litowo-tytanowy, elektrochemia.
Key words:litihum-ion batteries, electrode materials, lithium-titanate oxide, lithium- manganese oxide, electrochemistry.

Wprowadzenie

Badania poszczególnych komponentów oraz całych systemów ogniw litowo-jonowych cieszą się w świecie nauki coraz większą popularnością. Spowodowane jest to głębokim przekonaniem, że rozwój tych baterii jest w stanie zaspokoić nieustające potrzeby konsumpcji społeczeństwa w każdym miejscu i o każdym czasie. Duża ilość parametrów determinujących właściwości elektrochemiczne ogniwa litowo-jonowego sprawia, że wprowadzenie do niego nowego komponentu (np. soli elektrolitu lub materiału elektrodowego) powoduje często zmianę wszystkich procesów zachodzących w baterii podczas ładowania i rozładowania. To właśnie to wzajemne oddziaływanie poszczególnych składników ogniwa powoduje trudności w opisie efektów towarzyszących próbom ich modyfikacji, z drugiej jednak strony stwarza możliwość poszukiwania idealnego układu, w którym synergiczny efekt współdziałania poszczególnych komponentów baterii powoduje powstanie systemu charakteryzującego się znakomitymi właściwościami.

Ogniwa litowo-jonowe podczas ładowania i rozładowania angażują odwracalną insercję/ekstrakcję jonów litowych w/z matrycy materiałów elektrodowych zwanych związkami interkalacyjnymi [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**]. Wbudowywanie kationów Li^+ w ich strukturę nazywa się interkalacją, a proces odwrotny - deinterkalacją. Zjawiskom tym, połączonym z przepływem jonów przez elektrolit i elektronów w zewnętrznym obwodzie elektrycznym, towarzyszą reakcje redukcji/utleniania matrycy związków interkalacyjnych. Koncepcja ładowalnej baterii litowej została po raz pierwszy przestawiona w 1976 r. i zawierała siarczek tytanu TiS_2 jako elektrodę dodatnią i metaliczny lit jako elektrodę ujemną, obie zanurzone w niewodnym elektrolicie [**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**]. Pomimo szybkiego rozwoju badań nad materiałami elektrodowymi w latach 80-tych ich komercjalizacja nastąpiła dopiero w 1991 r. poprzez wprowadzenie na rynek przez firmę Sony pierwszego ładowalnego ogniwa litowego. Powodem tego opóźnienia były trudności związane z użyciem metalicznego litu jako elektrody ujemnej. Jak każdy pierwiastek należący do grupy metali alkalicznych, lit jest niestabilny chemicznie w obecności wszystkich znanych niewodnych elektrolitów, co skutkuje znacznym ograniczeniem bezpieczeństwa użytkowania baterii go zawierającej. Jednym z kierunków badań było wykorzystanie strategii związania litu w materiale interkalacyjnym, tak jak ma to miejsce po stronie elektrody dodatniej. Układ, w którym zarówno anoda jak i katoda zawierają materiały interkalacyjne został nazwany „rocking-chair cell" (ang. ogniwo-bujak) ponieważ jony litowe „wahadłowo bujają się" pomiędzy matrycą elektrody dodatniej i ujemnej.

W pierwszym ogniwie komercyjnym wykorzystano $LiCoO_2$ jako elektrodę dodatnią oraz materiał węglowy zdolny do interkalacji litu przy potencjale poniżej 1 V względem układu Li/Li^+. Chociaż zastosowanie materiału węglowego (o pojemności właściwej 372 mAh/g) w miejsce metalicznego litu (3860 mAh/g) powoduje znaczne straty w energii właściwej układ „rocking-chair" gwarantuje znakomitą poprawę bezpieczeństwa użytkowania i stabilności ogniw litowo-jonowych.

Ogniwo litowo jonowe zbudowane jest z trzech głównych składników, t.j. elektrody dodaniej, ujemnej oraz elektrolitu. Należy zwrócić uwagę na fakt, że każdy z tych komponentów pracuje na granicy stabilności termodynamicznej. Często zdarza się, że w baterii stabilność ta uzyskiwana jest często poprzez wytworzenie się dynamicznej równowagi pomiędzy poszczególnymi jej elementami. Projektowanie nowych układów ładowalnych baterii litowo-jonowych wiąże się zatem z koniecznością przewidywania wzajemnej interakcji materiałów elektrodowych i elektrolitu. Obecnie komercyjne technologie materiałów wykorzytywanych w bateriach litowych zamykaja się w obrębie dwóch rodzin materiałów elektrody ujemnej (materiały węglowe oraz tlenki litowo-tytanowe - LTO), pięciu rodzin związków elektrody dodatniej (tlenki litowo-kobaltowe – LCO, tlenki litowo-manganowe – LMO, tlenki litowo-nikolowo-manganowo-kobaltowe – NMC, tlenki litowo-nikolowo-kobaltowo-glinowe – NCA oraz fosfooliwiny żelazowo-litowe – LFP) oraz trzech rodzin elektrolitów opartych na różnych solach litu rozpuszczonych w organicznych węglanach. Daje to potencjalnie możliwość konstrukcji 40 układów charakteryzujących się odmiennymi właściwościami elektrochemicznymi, co znacznie rozszerza zakres stosowalności ogniw litowo-jonowych w rożnych obszarach wymagających cmagazynowania energii.

Niestety wiele z tych teoretycznych kombinacji komponentów jest niemożliwa do praktycznego wykorzystania ze względu na brak ustalenia się między nimi przywołanej wcześniej równowagi termodynamicznej.

W prezentowanym artykule przytoczone są przykłady syntez oraz chemicznych modyfikacji materiałów elektrodowych pozwalających otrzymywać związki o polepszonych,w stosunku do komercyjnie wykorzystywanych w ogniwie, paramentrach elektrochemicznych oraz zwiększających możliwości ich wykorzystania w nowych układach ładowalnych baterii litowych. Komunikat skupia się na tlenku litowo-tytanowym LTO oraz tlenku litowo-manganowym LMO jako aktywnych materiałach elektrod odpowiednio ujemnej i dodatniej.

Część eksperymentalna

Tlenek litowo-tytanowy o strukturze spinelu otrzymany został metodą w fazie stałej (mechanosyntezy) poprzez ucieranie w młynie kulowym tlenku tytanu (IV) z węglanem litu [3]. Otrzymany materiał został poddany modyfikacji poprzez osadzenie na powierzchni jego ziaren nanowytrąceń metalicznego srebra.

Tlenek litowo-manganowy zsyntezowany został metodą zol-żel z wykorzystaniem octanów litu i manganu jako prekursorów oraz różnych odczynników kompleksujących. Tą samą metodą otrzymano także jego zmodyfikowane analogi zawierające żelazo lub glin podstawione w miejsce manganu. Wytworzony został także kompozytowy materiał LMO zmodyfikowany powierzchniowo tlenkiem ceru (IV) poprzez dyspersję CeO_2 w zawiesinie LMO. Tlenek litowo-manganowy został także zmodyfikowany powierzchniowo metalicznym srebrem poprzez chemiczną redukcję $AgNO_3$ na jego ziarnach.

Metodyka

Analizę elektrochemiczna zsyntezowanych związków prowadzona była w trójelektrodowym układzie typu Swagelok®, w którym zarówno elektroda ujemna jak i elektroda odniesienia zawierała metaliczny lit, a elektroda dodatnia wykonana była z badanego materiału. Elektrody: dodatnia i ujemna oddzielone zostały za pomocą standardowego, polipropylenowego separatora Celgard2402® nasyconego niewodnym elektrolitem – 1-molowym roztworem heksafluorofosforanu litu LiPF6 w równoobjętościowej mieszaninie węglanu etylenu (EC) i dimetylu (DMC). Ogniwa dwuelektrodowe, zawierające tlenek litowo-manganowy jako elektrodę dodatnią oraz tlenek litowo-tytanowy jako elektrodę ujemną (układ „rocking-chair"), skonstruowane zostały w komercyjnym układzie monetowym CR2032. Zastosowanie baterii monetowej w miejsce układu typu Swagelok pozwoliło na użycie elektrod o zwiększonej pojemności oraz zmniejszenie udziału masy elektrolitu, kolektorów i obudowy w całkowitym ciężarze ogniwa.

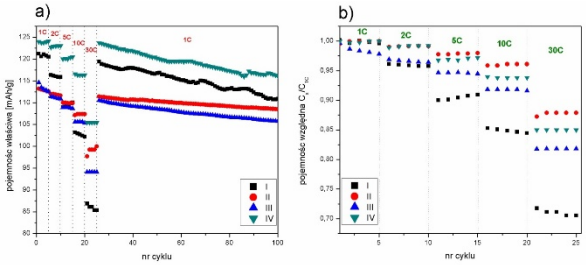
Analiza elektrochemiczna polegała na wyznaczeniu parametrów pracy zsyntezowanych materiałów w ogniwie. Wykorzystane techniki pomiarowe: woltamperometria cykliczna, miareczkowanie galwanostatyczne, chronopotencjometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.

Zsyntezowane materiały zostały poddane szeregowi analiz strukturalno-morfologicznych pozwalających na wstępne określenie parametrów mogących mieć wpływ na ich właściwości elektrochemiczne. Wśród nich wyróżnić można pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), analizę rozpraszania promieniowania ramanowskiego, analizę adsorpcji N_2 na powierzchniach materiałów (BET), spektroskopię Mössbauera, techniki mikroskopowe (SEM, TEM) oraz spektroskopię fotoelektronów XPS.

Wyniki i ich interpretacja

Tlenek litowo-manganowy - wpływ cech strukturalnych i morfologicznych na jego właściwości elektrochemiczne.

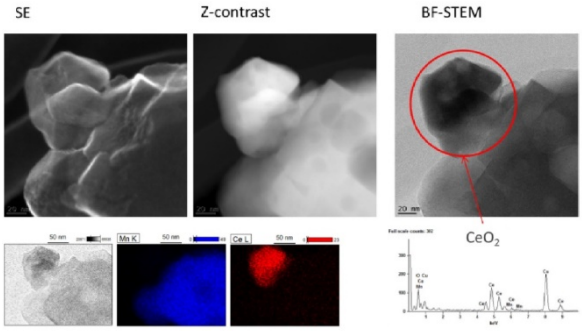
Zsyntezowano cztery związki LMO charakteryzujące się odmiennymi parametrami strukturalnymi i morfologią, wyznaczonymi przez analizę XRD, SEM i BET. Wyniki tych eksperymentów wykazały, że zastosowanie różnych odczynników kompleksujących podczas syntezy zol-żel LMO skutkuje powstaniem materiałów o odmiennych cechach budowy: zarówno pierwszorzędowych właściwości strukturalnych (parametry komórki elementarnej, takie jak wielkość krystalitów, objętość komórki czy stała sieci) jak i struktury drugorzędowej (średnia wielkość ziaren, stopień ich aglomeracji, powierzchnia właściwa i porowatość). Wyniki analizy EIS i CP dowiodły, że materiały o najmniejszym stopniu aglomeracji ziaren (największej powierzchni właściwej i objętości porów oraz najmniejszej średniej wielkości cząstek) wykazują największe pojemności właściwe przy poborze prądu o niewielkiej gęstości (Rys. 1). Zaskakujące okazało się, że proces tworzenia warstwy pasywnej i opór dyfuzyjny Li^+ w SEI nie zależy od powierzchni właściwej, za to jej wielkość wpływa na odporność cykliczną materiału. Związki charakteryzujące się mniejszym obszarem kontaktu ziaren z elektrolitem cechował mniejszy stopień utraty pojemności podczas kolejnych cykli utleniania/redukcji. Zjawisko można przypisać mniejszemu stopniowi rozpuszczania Mn w elektrolicie. Przedstawione wyniki wskazują, że procesy zachodzące w ogniwie litowo-jonowym z $LiMn_2O_4$ zależą od zarówno makroskopowej budowy elektrody jak i mikroskopowych właściwości zastosowanego związku [4]. Nie można jednoznacznie wskazać uniwersalnych parametrów cechujących elektrodę o najkorzystniejszych właściwościach elektrochemicznych. Zastosowanie konkretnego składu elektrody będzie zależało od celów, jakie chcemy osiągnąć przy konstrukcji ogniwa litowo-jonowego. Zmieniając kolejne parametry elektrody możemy otrzymać baterię o podwyższonej mocy lub zwiększonej pojemności i odporności cyklicznej.



Rys. 1. Pojemności właściwe rozładowania (a) oraz pojemności względne odniesione do ładunku przy wartości prądu 1 C (b) związków $LiMn_2O_4$ charakteryzujących się różną morfologią w kolejnych cyklach galwanostatycznego utleniania i redukcji (1 C = 148 mA/g, x C = x·148 mA/g).
Tlenek litowo-manganowy modyfikowany powierzchniowo CeO_2.

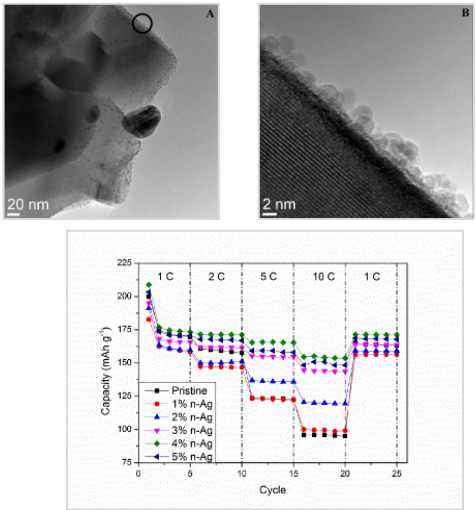
Jednym ze sposobów na zwiększenie odporności cyklicznej $LiMn_2O_4$ jest modyfikacja strukturalna mająca zapewnić ograniczenie szybkości rozpuszczania się manganu w elektrolicie. Można to osiągnąć np. poprzez fizyczne oddzielenie ziaren materiału od cieczy poprzez pokrycie ich powierzchni innym związkiem chemicznym, odpornym na warunki panujące w ogniwie litowo-jonowym [5,6]. W tym celu tlenek litowo-manganowy $LiMn_2O_4$ został zmodyfikowany powierzchniowo tlenkiem ceru (IV) CeO_2. Analiza mikroskopowa oraz rozpraszania promieniowania ramanowskiego potwierdziła obecność CeO_2 o niehomogenicznym rozkładzie (Rys. 2). Jak pokazały przeprowadzone eksperymenty galwanostatyczne, opisana

modyfikacja skutkowała zwiększeniem odporności cyklicznej wszystkich proszków zawierających CeO_2. Dodatkowo, niewielka jego ilość (1% wagowych) zwiększyła o ok. 5% pojemność właściwą $LiMn_2O_4$. Prawdopodobnie spowodowane to jest nieco mniejszym oporem przeniesienia ładunku wyznaczonym dla tego materiału. Według doniesień literaturowych, zjawisko zwiększenia odporności cyklicznej materiałów modyfikowanych powierzchniowo CeO_2 jest efektem ograniczenia kontaktu ziaren materiału $LiMn_2O_4$ z elektrolitem. Wyniki przedstawionych eksperymentów sugerują, że mechanizm tego zjawiska może mieć też inne podłoże. Właściwości zasadowe CeO_2 mogą powodować „wyłapywanie" kwasu fluorowodorowego znajdującego się w pobliżu powierzchni ziaren LMO, powodując lokalne zmniejszenie jego stężenia. Obecny w elektrolicie fluorowodór, będący produktem rozkładu $LiPF_6$, jest jednym z głównych czynników powodujących rozpuszczanie manganu w elektrolicie. Zmniejszenie jego stężenia przez zobojętnianie zasadowym medium przestrzeni przyelektrodowej wydaje się zatem skutecznym sposobem na poprawę odporności cyklicznej tlenku litowo-manganowego [6].



Rys. 2. Zdjęcia aglomeratu materiału $LiMn_2O_4$ + 5% wt. CeO_2 obrazowanego w trybie SE, Z-contrast, BF-STEM oraz wyniki analizy EDS.

Tlenek litowo-tytanowy modyfikowany powierzchniowo metalicznym srebrem.



Rys. 3. Obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM (A) i HRTEM (B) kompozytu $Li_4Ti_5O_{12}$/5% n-Ag oraz zależności pojemności właściwej rozładowania od obciążenia prądowego związków LTO domieszkowanych różną zawartością srebra (C).

Właściwości elektrochemiczne $Li_4Ti_5O_{12}$ i jego kompozytów zależą od wielu czynników. Aby tlenek litowo-tytanowy wykazywał się dobrymi parametrami pracy w ogniwie litowo-jonowym, powinien on charakteryzować się niewielkimi rozmiarami ziaren, małymi rozmiarami krystalitów, dużą powierzchnią aktywną i wysokim przewodnictwem elektrycznym [8]. Pierwsze trzy parametry można zmienić poprzez dobranie odpowiedniej metody syntezy materiału bazowego, dwa ostatnie zaś, stosując odpowiednią modyfikację powierzchniową. LTO modyfikowany powierzchniowo srebrem charakteryzował się większą pojemnością właściwą oraz zwiększoną wartością zachowanej pojemności podczas rozładowania natężeniem prądu o wartości 10 C (Rys. 3) [9]. Zwiększenie zawartości nanocząstek srebra z 0 do 4% mas. spowodowało wzrost pojemności właściwej podczas rozładowania prądem o wartości 10 C o ok. 59 $mAh \cdot g^{-1}$ (33%) w prównaniu do prądu 1 C. Modyfikacja powierzchni nanocząstkami srebra, może być zastosowana jako układ bazowy, pokazujący, jak jednorodne pokrycie materiału medium przewodzącym może poprawić jego właściwości elektrochemiczne [10].

Podsumowanie

W prezentowanym artykule omówione zostały metody modyfikacji chemicznej materiałów elektrodowych ogniw litowo-jonowych. Właściwości elektrochemiczne zsyntezowanych związków są zależne zarówno od makroskopowej budowy elektrody jak i mikroskopowych parametrów analizowanego proszku. Dodatkowe modyfikacje polegające na zmianie otoczenia chemicznego powierzchni ziaren materiału aktywnego prowadzą do poprawy parametrów elektrochemicznych ogniwa. Wspomniane modyfikacje mogą się sprawdzić nie tylko w przypadku przytoczonych w komunikacie związków, ale również dla innych materiałów obecnie stosowanych, lub opracowanych w przyszłości, o niskim przewodnictwie elektronowym lub wrażliwych na działanie elektrolitu.

Opracowane materiały elektrodowe zostaną zweryfikowane w komercyjnych układach z wykorzystaniem infrastruktury do prototypowania ogniw litowych instalowanej na Wydziale Chemii UW w ramach projektu CePTII. Linia umożliwi wytworzenie serii prototypów ładowalnych baterii litowych w formacie cylindrycznym 18650 i podniesienie poziomu gotowości technologicznej opracowanych metod wytwarzania materiałów elektrodowych.

Podziękowanie. *Badanie przeprowadzone zostały dzięki Projektowi pt. Centrum Badań Przedklinicznych i Technologii – CePTII, umowa RPMA.01.01.00-14-8476/17-00, współfinasowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach osi priorytetowej 1 „Wykorzystanie działalności badawczo-rozwojowej w gospodarce" działania 1.1" działalność badawczo-rozwojowa jednostek naukowych" Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Mazowieckiego na lata 2014-2020.*
Część badań przeprowadzono w ramach 1. Programu Techmatstrateg dofinansowanego przez NCBiR w ramach umowy nr TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018.
Część badań przeprowadzono w ramach 8. Programu OPUS dofinansowanego w ramach umowy nr UMO-2014/15/B/ST5/02118 przez NCN oraz 1. Programu Techmatstrateg dofinansowanego przez NCBiR w ramach umowy nr TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018.

Autorzy: *dr Bartosz Hamankiewicz Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Krakowskie Przedmieście 26/28, 00-927 Warszawa, mgr Maciej Boczar Wydział Chemii, dr Michał Krajewski Wydział Chemii, mgr Maciej Ratyński Wydział Chemii, dr inż. Dominika Ziółkowska Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, prof. dr hab. Andrzej Czerwiński Instytut Chemii Przemysłowej ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa*

LITERATURA

[1] G.A. Nazri and G. Pistoia, „*Lithium Batteries: Science and Technology*", Springer, 2009.

[2] M. S. Whittingham, *„Electrical energy storage and intercalation chemistry"*, Science, vol. 192, pp. 1126–1127, 1976.

[3] M. Michalska, M. Krajewski, D. Ziółkowska, B. Hamankiewicz, M. Andrzejczuk, L. Lipińska, K. Korona, A. Czerwiński, *„Influence of milling time in solid-state synthesis on structure, morphology and electrochemical properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ of spinel structure"*, Powder Technol., vol. 266, pp. 372–377, 2014.

[4] B. Hamankiewicz, M. Michalska, M. Krajewski, D. Ziółkowska, L. Lipińska, K. Korona, M. Kamińska, A. Czerwiński, *„The effect of electrode thickness on electrochemical performance of $LiMn_2O_4$ cathode synthesized by modified sol–gel method"*, Solid State Ionics, vol. 262, pp. 9–13, 2014.

[5] D. Ziółkowska, J.B. Jasinski, B. Hamankiewicz, K.P. Korona, S.-H. Wu, A. Czerwinski, *„In Situ XRD and TEM Studies of Sol-Gel-Based Synthesis of $LiFePO_4$"*, Cryst. Growth Des., vol. 16, pp. 5006-5013, 2016.

[6] D. Ziolkowska, K. Korona, B. Hamankiewicz, S.-H. Wu, M.-S. Chen; J. B. Jasinski, M. Kaminska, A. Czerwinski, *„The Role of SnO2 Surface Coating on the Electrochemical Performance of LiFePO4 Cathode Materials"*, Electrochim. Acta, vol. 108, pp. 532-539, 2013.

[7] M. Michalska, B. Hamankiewicz, D. Ziółkowska, M. Krajewski, L. Lipińska, M. Andrzejczuk, A. Czerwiński, *„Influence of LiMn2O4 modification with CeO2 on electrode performance"*, Electrochim. Acta, vol. 136, pp. 286–291, 2014.

[8] M. Krajewski, M. Michalska, B. Hamankiewicz, D. Ziolkowska, K.P. Korona, J.B. Jasinski, M. Kaminska, L. Lipinska, A. Czerwinski, *„$Li_4Ti_5O_{12}$ modified with Ag nanoparticles as an advanced anode material in lithium-ion batteries"*, J. Power Sources, vol. 245, pp. 764-771, 2014.

[9] M. Krajewski, B. Hamankiewicz, A. Czerwinski, *„Voltammetric and impedance characterization of $Li_4Ti_5O_{12}$/n-Ag composite for lithium-ion batteries"*, Electrochim. Acta, vol. 219, pp. 277-283, 2016.

[10] M. Krajewski, B. Hamankiewicz, M. Michalska, M. Andrzejczuk, L. Lipinska, A. Czerwinski, *„Electrochemical properties of lithium-titanium oxide, modified with Ag-Cu particles, as a negative electrode for lithium-ion batteries"*, RSC Adv., vol. 7, pp. 52151-52164, 2017.