

Warszawa, 22.08.2016r.

Michał Krajewski

Wydział Chemii UW

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

„Modyfikowany powierzchniowo tlenek litowo-tytanowy, o strukturze spinelu, jako materiał elektrodowy w ogniwie litowo-jonowym”.

Promotor pracy: prof. dr hab. Andrzej Czerwiński.

Od momentu wprowadzenia na rynek komercyjnych ogniw litowo-jonowych przez firmę SONY w 1991 roku, ciągle poszukuje się nowych materiałów do budowy wydajnych, tanich i bezpiecznych układów Li-ion. Jednym z takich związków jest tlenek litowo-tytanowy o strukturze spinelu ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO). Zastosowany jako materiał anodowy w ogniwie litowo-jonowym, wykazuje się dużym bezpieczeństwem pracy oraz dobrą odpornością na kolejne cykle ładowania/rozładowania. Jest on też związkiem niedrogim oraz przyjaznym środowisku, jednak, ze względu na słabe właściwości elektryczne, nie może zostać zastosowany w układach komercyjnych. Z tego względu poszukuje się metod mogących poprawić jego parametry pracy w ogniwach litowo-jonowych.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu różnych modyfikacji powierzchniowych (grafenowych, cynowych, miedziowych, miedziowo-srebrowych oraz srebrowych) na właściwości elektrochemiczne tlenku litowo-tytanowego. Wszystkie analizowane przeze mnie materiały zostały zsyntezowane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Korzystając z technik elektrochemicznych tj. chronopotencjometria, chronowoltamperometria cykliczna i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna udało mi się opisać i po części wytłumaczyć zachowanie poszczególnych kompozytów w ogniwach litowo-jonowych. Wykorzystując powyższe techniki elektrochemiczne, wyznaczyłem, dla każdego z analizowanych materiałów, parametry tj.: pojemność właściwa, odporność na kolejne cykle ładowania/rozładowania, odporność na

zastosowanie dużych wartości natężenia prądu rozładowania, współczynnik dyfuzji jonów Li^+ w tlenku litowo-tytanowym oraz wartości oporności dla procesów zachodzących w analizowanych układach. Analiza elektrochemiczna została dodatkowo podparta badaniami strukturalnymi i morfologicznymi (XRD, SEM oraz, w przypadku kompozytu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/5\% \text{ n-Ag}$, również TEM i XPS), przeprowadzonymi na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, na Uniwersytecie w Louisville oraz na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, co pozwoliło mi na wysnucie wniosków odnośnie wpływu morfologii użytej modyfikacji, jak i również materiału bazowego, na właściwości elektrochemiczne analizowanych kompozytów. Jednym z celów mojej pracy było również przeanalizowanie wpływu czasu syntezy w fazie stałej niemodyfikowanego LTO na jego właściwości elektrochemiczne.

W przedstawionej rozprawie doktorskiej wykazałem, że duży wpływ na właściwości elektrochemiczne $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ma rodzaj i charakter zastosowanej modyfikacji powierzchniowej. Osadzenie na powierzchni ziaren substancji o charakterze przewodzącym powoduje polepszenie parametrów pracy tak otrzymanego kompozytu w ogniwie litowo-jonowym. Usprawnieniu ulega transport elektronów wewnątrz elektrody, co niesie za sobą zmniejszenie polaryzacji całego układu. Oprócz tego, z racji obecności na powierzchni ziaren fazy przewodzącej, zwiększeniu ulega przewodnictwo powierzchniowe, co prowadzi do aktywacji powierzchni ziaren $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Większa ilość miejsc aktywnych, zdolnych do przyjęcia/oddania elektronów, powoduje polepszenie kinetyki reakcji insercji/ekstrakcji jonów Li^+ do/z kryształu tlenku litowo-tytanowego i zwiększa ilość ładunku zakumulowaną/pobraną z elektrody podczas procesów ładowania/rozładowania.

Przeciwnie do substancji przewodzących, zmodyfikowanie powierzchni $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ substancją o mniejszym przewodnictwie właściwym od tlenku litowo-tytanowego niesie za sobą pogorszenie jego właściwości elektrochemicznych. W tym przypadku, następuje wzrost oporności tak przygotowanego materiału i dezaktywacja jego powierzchni przez ograniczenie kontaktu elektrycznego ziarna LTO z medium przewodzącym i kolektorem prądu, co powoduje wzrost polaryzacji układu i pogorszenie kinetyki reakcji interkalacji/deinterkalacji jonów Li^+ .

Duży wpływ na właściwości elektrochemiczne ma morfologia wytworzonej modyfikacji, co pokazała analiza elektrochemiczna kompozytów $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{n-Ag}$ i $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag-Cu}$. Osadzenie nanocząstek srebra, o małych rozmiarach i jednorodnym pokryciu powierzchni kryształów, spowodowało duża poprawę w parametrach pracy tak przygotowanych kompozytów i aktywację całej powierzchni ziaren już przy zawartości srebra równej 3% mas. W przypadku kompozytów miedziowo-srebrowych, uzyskana modyfikacja

charakteryzowała się większymi rozmiarami ziaren niż modyfikacja n-Ag. Pociągnęło to za sobą niewystarczające pokrycie powierzchni kryształów $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i nie tak znaczącą poprawę właściwości elektrochemicznych tlenku litowo-tytanowego jak w przypadku kompozytów $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{n-Ag}$.

Na właściwości elektrochemiczne $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ duży wpływ ma również morfologia materiału bazowego. Wydłużenie czasu syntezy tlenku litowo-tytanowego spowodowało zmniejszenie wartości średniego rozmiaru krystalitów $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oraz, poprzez zmniejszenie rozmiarów ziaren, wzrost powierzchni właściwej otrzymanych materiałów. Dzięki temu, dodatek przewodzący może być lepiej rozprowadzony w masie elektrodowej, co ułatwia transport elektronów wewnątrz tak spreparowanych elektrod. Ponadto, większa część powierzchni ziaren $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ jest w takim przypadku w kontakcie z medium przewodzącym, co, jak wspomniałem wcześniej, powoduje aktywację powierzchni elektrody i usprawnienie kinetyki reakcji interkalacji/deinterkalacji kationów litowych w kryształach tlenku litowo-tytanowego. Mniejsze rozmiary ziaren LTO wpływają również na skrócenie drogi dyfuzji jonów Li^+ , co dodatkowo usprawnia zachodzące na elektrodzie procesy elektrochemiczne.

Podsumowując, właściwości elektrochemiczne $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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. Pierwsze trzy parametry można zmienić poprzez dobranie odpowiedniej metody syntezy materiału bazowego, dwa ostatnie zaś, stosując odpowiednią modyfikację powierzchniową. Badana przeze mnie modyfikacja powierzchni nanocząstkami srebra, może być zastosowana jako układ bazowy, pokazujący, jak jednorodne pokrycie materiału medium przewodzącym może poprawić jego właściwości elektrochemiczne. Wspomniana modyfikacja może się sprawdzić nie tylko w przypadku tlenku litowo-tytanowego, ale również dla innych materiałów obecnie stosowanych, lub opracowanych w przyszłości, o niskim przewodnictwie elektronowym.

Wyniki badań zaprezentowane w mojej rozprawie doktorskiej zostały do tej pory opublikowane w dwóch czasopismach o zasięgu międzynarodowym (*Journal of Power Sources* oraz *Powder Technology*) oraz jedna praca jest aktualnie na etapie recenzji (*Electrochimica Acta*). Rezultaty moich badań są również podstawą krajowego zgłoszenia patentowego.