

Maciej Boczar

Synteza i właściwości elektrochemiczne materiałów elektrodowych do wysokonapięciowych ogniw litowo-jonowych

AUTOREFERAT

Technologia baterii litowo-jonowych została w dużej mierze opracowana przez J. Goodenougha, S. Whittinghama, R. Yazamiego i A. Yoshino w latach 70' i 80' XX wieku. Natomiast marketingowy termin baterie litowo-jonowe (Li-ion) wprowadziła firma Sony wraz z ich komercjalizacją w 1991r. Baterie litowo-jonowe szturmem podbiły rynek elektrochemicznych źródeł energii. Zaczynając od małych przenośnych urządzeń elektrycznych, laptopów, hulajnóg czy rowerów elektrycznych, a kończąc na samochodach elektrycznych. Zapotrzebowanie na LIB (lithium-ion batteries) ciągle rośnie ze względu na ich użyteczność w każdej dziedzinie życia. Mimo ogromnych zalet: duża pojemność, moc i energia właściwa, a także niewielka masa w porównaniu do innych źródeł energii elektrycznej, mają też wady: są drogie i szkodliwe dla środowiska. Obecne badania nad bateriami litowo-jonowymi skupiają się głównie nad znalezieniem tańszych i bezpieczniejszych materiałów elektrodowych.

W swojej pracy naukowej skoncentrowałem się na dwóch materiałach katodowych jakimi są: ortokrzemian litowo-manganowy (LMS) i warstwowy tlenek litowo-niklowo-manganowo-kobaltowy (NMC). Oba materiały mają wysoką teoretyczną pojemność właściwą i szeroki zakres potencjału pracy elektrody. Dzięki wysokiemu potencjałowi robocznemu badanych materiałów można uzyskać wysoką właściwą gęstość energii. Wykorzystanie materiału z grupy krzemianów manganowo-litowych może być dodatkowo odpowiedzią na problemy związane z kosztem i bezpieczeństwem ogniw litowo-jonowych. Natomiast badania nad stabilnością materiału NMC mają istotne znaczenie dla poprawy bezpieczeństwa pracy nowych generacji ogniw LIB.

W badaniach nad ortokrzemianem litowo-manganowym poszukiwałem najlepszej metody syntezy do otrzymania materiału LMS charakteryzującego się wysoką pojemnością właściwą i wysoką odpornością cykliczną. W pracy przedstawiłem szereg syntez metodami zol-żel i solwotermalną. W celu poprawienia przewodnictwa elektronowego materiału LMS, próbki pokrywałem otoczką węglową na różnych etapach syntezy. Pokrycie otoczką węglową pozwala odprowadzić ładunek z ziarna materiału do kolektora prądowego. Otrzymane produkty w postaci proszków $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ scharakteryzowałem przy użyciu metod XRD, SEM, adsorpcji/desorpcji N_2 , chronopotencjometrii i chronowoltamperometrii cyklicznej. W celu zwiększenia odporności cyklicznej, materiał domieszkowałem jonami obcymi: Al^{3+} i Fe^{2+} .

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie syntezy warstwowego tlenku litowo-niklowo-manganowo-kobaltowego (NMC) o stechiometrycznych ilościach pierwiastków w materiale (NMC111), o różnej zawartości niklu (NMC111, NMC622 i NMC811) i o wzbogaconej zawartości litu $\text{Li}_{1,4}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. Celem tych badań było otrzymanie materiału, który mógłby być zastosowany w komercyjnym ogniwie litowo-jonowym, czyli charakteryzującego się wysoką użyteczną pojemnością właściwą i wysoką odpornością cykliczną.

Następnym celem był dobór odpowiedniego elektrolitu organicznego do ogniwa litowo-jonowego zawierającego materiał katodowy $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. Przedstawiłem wyniki badań grupy elektrolitów organicznych przy pracy ogniwa w zakresie potencjału pomiędzy 2,9V, a 4,3V względem Li^+/Li^0 , a także w wyższym zakresie potencjału pracy mieszczącym się w granicach 2,9V–4,6V względem Li^+/Li^0 .

W kolejnej części rozprawy zaprezentowałem model teoretyczny pozwalający na wyliczenie optymalnych parametrów ilościowo-jakościowych dla elektrod zawierających warstwowo tlenek $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. Przedstawiłem również testy elektrochemiczne elektrod składających się z jednej i wielu warstw ziaren NMC w powłoce z wykorzystaniem wyżej wspomnianego modelu teoretycznego.

Ostatnia część pracy poświęcona jest zmianom struktury krystalicznej zachodzącym w materiale $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ w zależności od różnego stanu naładowania ogniwa, z wykorzystaniem metod pomiarowych takich jak: *ex-situ* SEM i XRD oraz *ex-situ* i *in-situ* spektroskopii Ramana.

Podsumowując, w przedstawionej rozprawie doktorskiej osiągnąłem wszystkie zakładane cele. W ramach badań przeprowadziłem szereg syntez wysokonapięciowych materiałów na elektrodę dodatnią. Udało mi się otrzymać materiał katodowy, cechujący się wysoką pojemnością właściwą i wysoką odpornością cykliczną. W mojej dysertacji opisałem rezultaty przeprowadzonych badań dotyczących zmian zachodzących w ogniwie podczas jego pracy. Przedstawienie zmian parametrów podczas działania elektrody to wkład w lepsze zrozumienie mechanizmu pracy warstwowego tlenku litowo-niklowo-manganowo-kobaltowego w ogniwie litowo-jonowym.

Badania omówione w niniejszej dysertacji z powodzeniem łączą badania o charakterze podstawowym z aplikacyjnymi, zmierzającymi do stworzenia materiału na elektrodę dodatnią, do zastosowania w wysokonapięciowym ogniwie litowo-jonowym.