

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΚΑΘΟΔΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

Π. Αγγελοπούλου^{1,2}, Γ. Αυγουρόπουλος^{1*}

¹Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ελλάδα

²Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Πάτρα, Ελλάδα

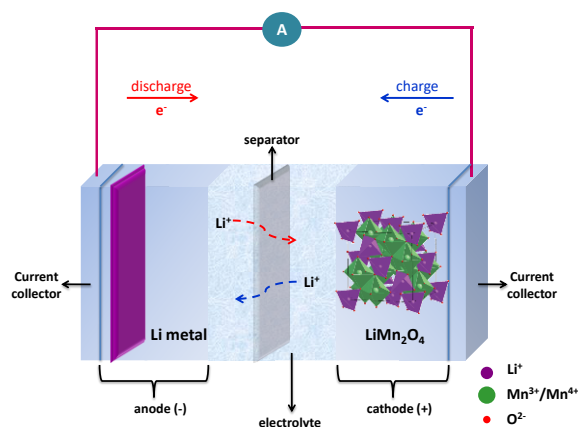
(*geoanq@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκύπτουν από τη συνεχή εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, κρίνεται άμεση η ανάγκη ανάπτυξης διατάξεων για αποθήκευση της ενέργειας. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου εκπροσωπούν επάξια τα μέσα αποθήκευσης της ενέργειας λόγω της υψηλής πυκνότητας ενέργειας (190 Wh/kg-Sony Li-ion Polymer cell ^[1]), του χαμηλού ειδικού βάρους και της μεγάλης διάρκειας ζωής, καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών ^[2]. Το καθοδικό υλικό είναι αυτό που εφοδιάζει τη μπαταρία με τα απαραίτητα ιόντα κατά τη διάρκεια της φόρτισης και κατ'έπекταση κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης. Ανάμεσα στις ήδη υπάρχουσες state-of-the-art καθόδους, η σπινελική νανοδομή LiMn_2O_4 έχει λάβει ιδιαίτερη προσοχή από άποψη υψηλής ειδικής χωρητικότητας, ευκολίας στην παρασκευή, ασφάλειας και χαμηλού κόστους. Η φυσικοχημική και ηλεκτροχημική μελέτη της τροποποιημένης σπινελικής νανοδομής $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ με θεωρητική χωρητικότητα 135.5 mAh/g, αποτελεί το αντικείμενο της εργασίας που ακολουθεί. Η έρευνα επικεντρώνεται στην επίδραση δύο διαφορετικών υποστρωμάτων-φορέων ρεύματος στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά του καθοδικού $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ και παράλληλα στην ποσότητα του ενεργού υλικού που μπορεί να εναποτεθεί στο κάθε υπόστρωμα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα του LiMn_2O_4 (Σχήμα 1) ευνοεί τη μεταφορά των ιόντων Li κατά την ηλεκτροχημική διεργασία ^[3, 4]. Συγκεκριμένα, κατά τη φόρτιση, το LiMn_2O_4 είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση (φεύγουν ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και ταυτόχρονα τα ιόντα Li μεταφέρονται προς την ίδια κατεύθυνση διαμέσου του ηλεκτρολύτη), ενώ την ίδια στιγμή στην άνοδο λαμβάνει χώρα η αναγωγή (έρχονται ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα και τα ιόντα Li μέσω του ηλεκτρολύτη). Κατά την αποφόρτιση συμβαίνει η αντίστροφη διαδικασία (η άνοδος οξειδώνεται ενώ η κάθοδος ανάγεται). Ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί σαν μονωτής ηλεκτρονίων αλλά και σαν ιοντικός αγωγός. Παρέχει δηλαδή ένα μέσο μεταφοράς των ιόντων Li, από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο.



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού κελιού.

Ωστόσο το LiMn_2O_4 υπόκειται σε σημαντική μείωση της χωρητικότητας λόγω της διάλυσης του Mn^{2+} στον ηλεκτρολύτη, της δημιουργίας νέων φάσεων ύστερα από επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης (Jahn-Teller effect) και του χαμηλού συντελεστή διάχυσης του λιθίου (10^{-9} - 10^{-11} cm^2/s). Προκειμένου να ξεπεραστεί το πρόβλημα του φαινομένου Jahn-Teller, τα τρισθενή ιόντα Mn μπορούν να υποκατασταθούν από άλλα ιόντα. Ακολουθώντας αυτή τη στρατηγική, η νανοδομή $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της καύσης, τροποποιήθηκε με ιόντα Al (καταλήγοντας στην ένωση $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$), η οποία προσφέρει καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά σε σχέση με τα μη τροποποιημένα δείγματα σε υψηλούς ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης, σύμφωνα με προηγούμενη εργασία [5]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του ενεργού υλικού είναι μια άλλη κρίσιμη παράμετρος κατασκευής νέων ηλεκτροδίων που θα συναντούν τις ανάγκες της βιομηχανίας των μπαταριών. Οι καινούργιες τάσεις στη βιομηχανία επικεντρώνονται στο να μειωθεί το κόστος παραγωγής και να αυξηθεί η πυκνότητα ενέργειας των κελιών, ενώ παράλληλα να διατηρηθούν η ασφάλεια και η μεγάλη διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Συνεπώς, μια αποτελεσματική μέθοδος είναι η αύξηση της ενεργού μάζας του ηλεκτροδίου (παχύτερα ηλεκτρόδια), με στόχο τη μείωση του αριθμού των συστοιχιών μπαταριών που θα χρειαστούν σε μια διάταξη και κατά συνέπεια τη μείωση του όγκου της διάταξης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κατασκευή των ηλεκτροδίων

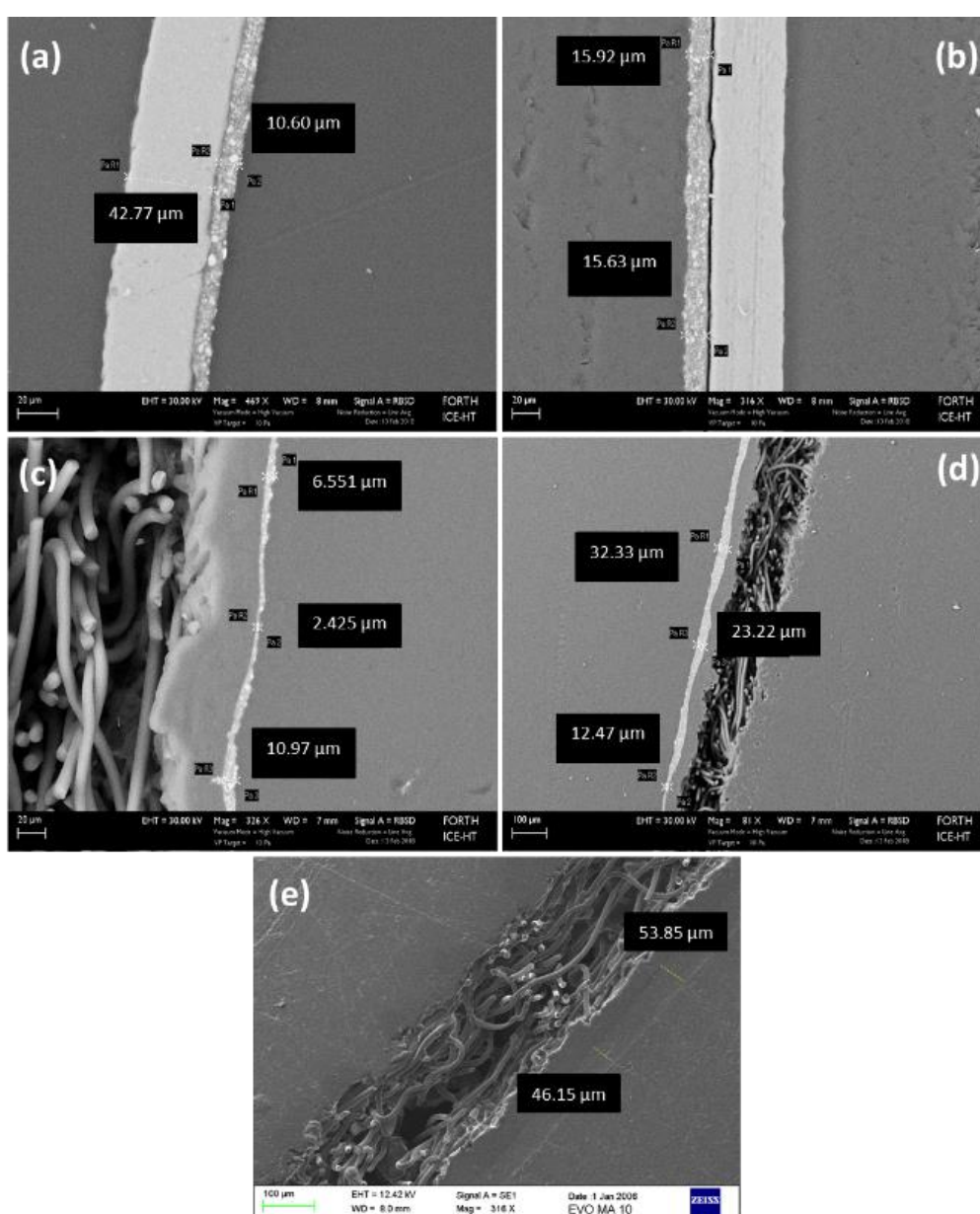
Για την κατασκευή των ηλεκτροδίων, χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές PVdF το οποίο αποτελεί το μέσο συνοχής των σωματιδίων της ενεργούς μάζας ($\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της καύσης) και άνθρακα Vulcan που ενισχύει την αγωγιμότητα του υλικού. Παρασκευάστηκε αιώρημα το οποίο αποτελείται από 77.5 wt.% ενεργούς μάζας, 2.5 wt.% PVdF και 20 wt.% άνθρακα σε περίσσεια διαλύτη DMF. Το αιώρημα αφού αναδεύτηκε για περίπου 1 h σε 8000 rpm, εναποτέθηκε στο υπόστρωμα με τη χρήση ειδικής συσκευής στους 100 °C και με εφαρμογή κενού. Οι φορτίσεις ενεργού φάσης για τα ηλεκτρόδια με carbon paper είναι 1, 4 και 8 mg cm^{-2} (γεωμετρική επιφάνεια) με πάχος περίπου 6, 20 μm και 50 μm (χωρίς το υπόστρωμα carbon paper), τα οποία ονομάστηκαν $\text{CP}_B_{1_6}$, $\text{CP}_B_{4_20}$ και $\text{CP}_B_{8_50}$, αντίστοιχα. Το ποσοστό του υλικού που εναποτέθηκε στο υπόστρωμα αλουμινίου είναι 1 και 4 mg cm^{-2} (γεωμετρική επιφάνεια) με πάχος περίπου 10 και 16 μm , αντίστοιχα. Συνεπώς, τα ηλεκτρόδια με φύλλο αλουμινίου ονομάστηκαν $\text{ALF}_B_{1_10}$ και $\text{ALF}_B_{4_16}$ για τη χαμηλή και υψηλότερη φόρτιση ενεργού μάζας, αντίστοιχα.

Φυσικοχημικός και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

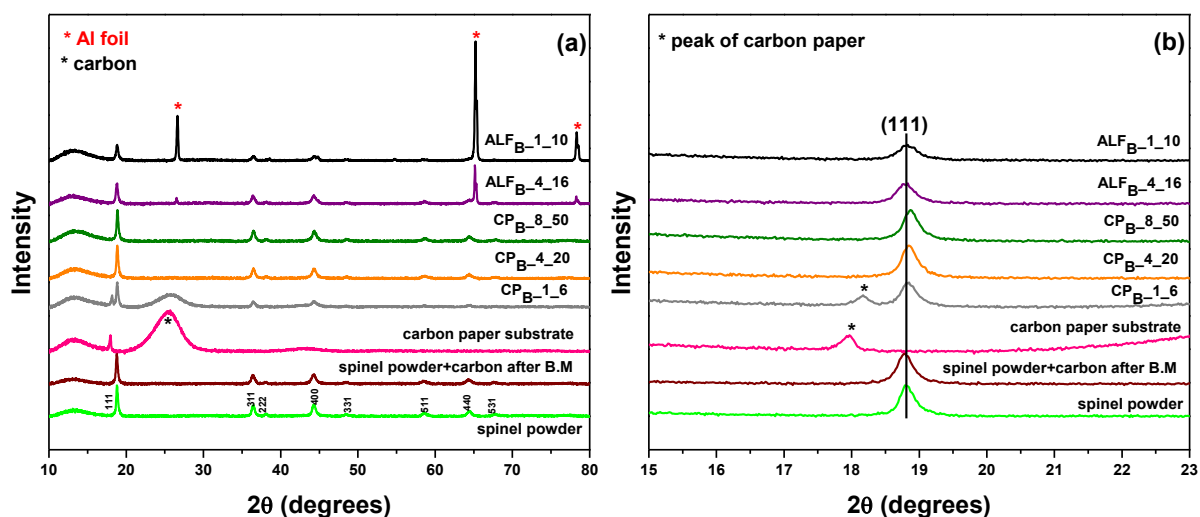
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων μελετήθηκαν μέσω της περίθλασης ακτίνων X (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή μοναδιαία κυψελίδα μπαταρίας (t-cell της εταιρίας Swagelok) με ηλεκτρόδιο καθόδου το προς μελέτη δείγμα, το οποίο αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας (working, W). Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter, C) και ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference, R) χρησιμοποιήθηκε μεταλλικό φύλλο Li. Μεταξύ της ανόδου και καθόδου τοποθετήθηκαν τρεις εμπορικοί πολυμερικοί διαχωριστές, εμποτισμένοι σε ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι ένα διάλυμα 1M LiPF_6 σε μίγμα διαλυτών EC-DMC με μοριακή αναλογία 1:1. Η συναρμολόγηση του κελιού πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα αργού (glove-box) με απουσία οξυγόνου και υγρασίας (< 1ppm $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$). Η διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στους 25 °C, σε ένα εύρος δυναμικού 3.0- 4.8 V.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από την παρατήρηση των δειγμάτων στο SEM (Σχήμα 2), μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι το πάχος των ηλεκτροδίων με 1 mg cm^{-2} φόρτιση ενεργού μάζας είναι περίπου $10 \mu\text{m}$ για το δείγμα με το φύλλο Al ($\text{ALF}_{\text{B}_1_10}$) και $6 \mu\text{m}$ για το δείγμα με το carbon paper ($\text{CP}_{\text{B}_1_6}$). Στην περίπτωση των ηλεκτροδίων με 4 mg cm^{-2} , το πάχος είναι σχεδόν $16 \mu\text{m}$ για το δείγμα με το φύλλο Al ($\text{ALF}_{\text{B}_4_16}$) και $20 \mu\text{m}$ για το δείγμα με το carbon paper ($\text{CP}_{\text{B}_4_20}$). Τέλος, το δείγμα με το carbon paper και με 8 mg cm^{-2} έχει πάχος περίπου $50 \mu\text{m}$ ($\text{CP}_{\text{B}_8_50}$). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλα τα δείγματα που έχουν carbon paper ως υπόστρωμα, παρατηρούνται κενοί χώροι που μπορούν να λειτουργήσουν σαν 'ρεζέρβα' ηλεκτρολύτη, αρκετά σημαντικό για τα πειράματα σταθερότητας. Στα περιθλασιογράμματα που ελήφθησαν (Σχήμα 3), δεν παρατηρείται καμία κορυφή που να αντιστοιχεί σε ενδιάμεση φάση, οπότε πιστοποιείται η υψηλή καθαρότητα της σπινελικής δομής σε όλα τα δείγματα.

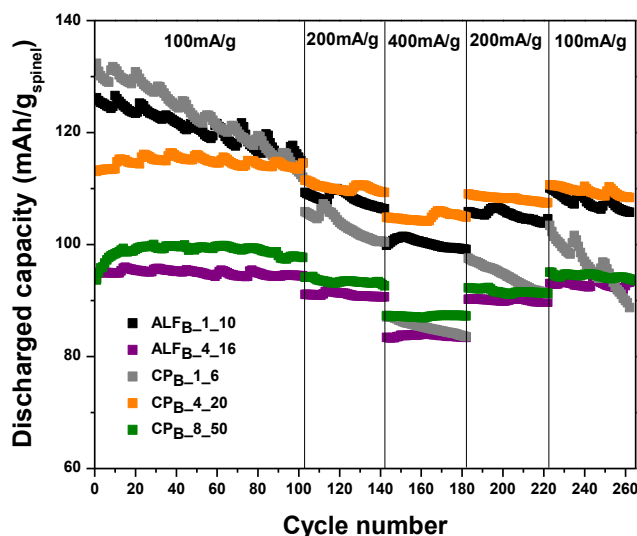


Σχήμα 2. Εικόνες SEM κάθετης τομής των (α) $\text{ALF}_{\text{B}_1_10}$, (β) $\text{ALF}_{\text{B}_4_16}$, (γ) $\text{CP}_{\text{B}_1_6}$, (δ) $\text{CP}_{\text{B}_4_20}$ και (ε) $\text{CP}_{\text{B}_8_50}$.



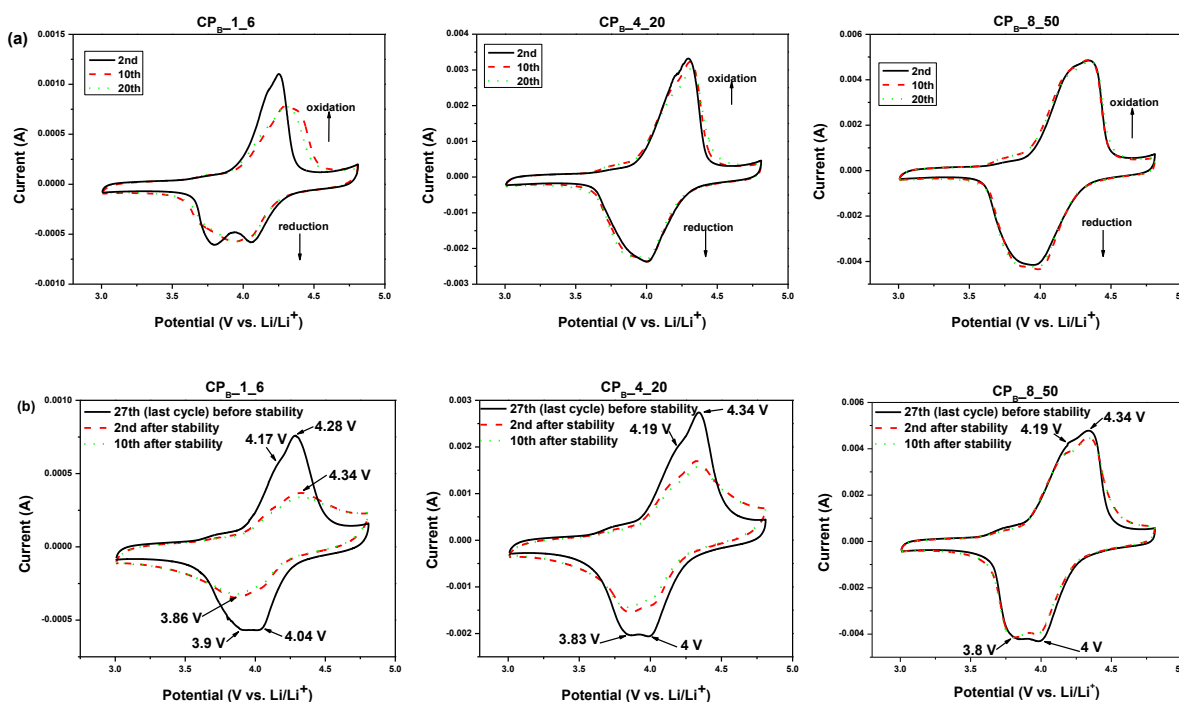
Σχήμα 3. (α) Περιθλασιογράμματα των δειγμάτων και (β) μεγέθυνση της κορυφής (111).

Μια σημαντική παράμετρος ενός καθοδικού υλικού είναι η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διατήρηση της αρχικής χωρητικότητας σε μεγαλύτερους ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης καθώς και η σταθερότητά της στους ρυθμούς αυτούς. Γενικά όσο αυξάνεται ο ρυθμός φόρτισης/αποφόρτισης, μειώνεται η αντιστρεπτή χωρητικότητα. Πρακτικά στους υψηλότερους ρυθμούς η είσοδος/έξοδος των ιόντων Li προς/από τη δομή λαμβάνει χώρα μόνο σε ένα μέρος της μάζας του υλικού λόγω προβλημάτων διάχυσης, οδηγώντας έτσι σε μείωση της χωρητικότητας [6, 7]. Τα προφίλ σταθερότητας των δειγμάτων και ειδικότερα οι τιμές χωρητικότητας για διάφορους ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4. Το ηλεκτρόδιο CP_{B-4_20} παρουσιάζει την καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά στους διάφορους ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης σε συνδυασμό με την υψηλή ειδική χωρητικότητα, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Σε γενικές γραμμές, τα δείγματα με υψηλές φορτίσεις ενεργού φάσης φαίνεται να έχουν καλύτερη διατήρηση της χωρητικότητας όταν ο ρυθμός φόρτισης/αποφόρτισης αλλάζει, συγκριτικά με τις μικρότερες φορτίσεις ενεργού φάσης, αλλά δίνουν χαμηλότερες χωρητικότητες. Τα δείγματα με μικρή φόρτιση ενεργού φάσης ξεκινούν με υψηλότερες χωρητικότητες, αλλά είναι εμφανής η σταδιακή μείωση στο πείραμα σταθερότητας.



Σχήμα 4. Προφίλ σταθερότητας των υλικών για διάφορους ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης σε εύρος δυναμικού 3.0- 4.8 V.

Η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων μελετήθηκε μέσω μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας (CV) με ταχύτητα σάρωσης 1 mV/s (Σχήμα 5α). Αναμένεται ότι τα δείγματα με υψηλότερη φόρτιση ενεργού φάσης, έχουν και μεγαλύτερη ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια. Τα ηλεκτρόδια CP_B_4_20 και CP_B_8_50 έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια η οποία προκύπτει από την κορυφή οξείδωσης και αναγωγής και αντιστοιχεί στην ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου. Επιπλέον, όσο συνεχίζονται οι κύκλοι, οι κορυφές οξείδωσης και αναγωγής μειώνονται ταχύτερα στην περίπτωση του ηλεκτροδίου CP_B_1_6, συγκριτικά με τα άλλα δύο δείγματα, κάτι που συνεπάγεται βελτιωμένη αντιστρεπτότητα και μεγαλύτερη ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια στην περίπτωση των ηλεκτροδίων με μεγαλύτερη φόρτιση ενεργού φάσης. Ύστερα από περίπου 30 κύκλους στο CV, τα ηλεκτρόδια μετρήθηκαν γαλβανοστατικά για επιπλέον 50 κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης στα 100 mA/g και ξαναμετρήθηκαν με κυκλική βολταμμογραφία (Σχήμα 5β), προκειμένου να εξεταστούν πιθανές διαφορές στην ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια. Το σχήμα των κυκλικών βολταμμογραφημάτων είναι αρκετά διαφορετικό για τα ηλεκτρόδια CP_B_1_6 και CP_B_4_20, ενώ παράλληλα οι κορυφές έχουν μετακινηθεί ελαφρώς στην περίπτωση του CP_B_1_6. Αυτό υποδεικνύει ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερα δυναμικά (λόγω υπέρτασης) που προκύπτει από την υποβάθμιση του ηλεκτροδίου. Είναι φανερό ότι μεταξύ των τριών δειγμάτων, το ηλεκτρόδιο CP_B_8_50 διατηρεί μεγαλύτερη ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια ύστερα από τους 50 κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης.



Σχήμα 5. Κυκλικά βολταμμογραφήματα (α) πριν και (β) ύστερα από 50 κύκλους φόρτισης/αποφόρτισης, των CP_B_1_6, CP_B_4_20 και CP_B_8_50.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η σπινελική νανοδομή LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄ αφού παρασκευάστηκε μέσω της μεθόδου καύσης, εναποτέθηκε σε δύο διαφορετικά υποστρώματα και μελετήθηκε σαν καθοδικό ηλεκτρόδιο για μπαταρίες ιόντων λιθίου. Κατασκευάστηκε μια σειρά ηλεκτροδίων με διαφορετική φόρτιση ενεργού μάζας, είτε σε φύλλο αλουμινίου, είτε σε carbon paper τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα και συλλέκτες ρεύματος. Από τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό που πραγματοποιήθηκε στα ηλεκτρόδια, φάνηκε ότι αυτά με μεγαλύτερη φόρτιση ενεργού μάζας

έχουν καλύτερη διατήρηση της χωρητικότητας στους διάφορους ρυθμούς φόρτισης/αποφόρτισης. Από πρακτικής άποψης, το ηλεκτρόδιο με carbon paper και 4 mg cm^{-2} φόρτιση ενεργού υλικού (CP_{B_4_20}), παρουσίασε ελκυστικές ιδιότητες όσον αφορά την υψηλή χωρητικότητα σε συνδυασμό με τη διατήρηση αυτής στα πειράματα σταθερότητας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ) και το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) για την οικονομική υποστήριξη, καθώς επίσης και τους Δρ. Στυλιανό Νεοφυτίδη (Διευθυντή Ερευνών ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) και Δρ. Φώτη Παλούκη (Μεταδιδακτορικό Ερευνητή ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), για τις χρήσιμες συζητήσεις σχετικά με τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Y. Nishi. J. Power Sources 100 (2001) 101-106.
- [2] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He. Energy Storage Mater. 10 (2018) 246-267.
- [3] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough. Mater. Res. Bull. 18 (1983) 461-472.
- [4] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce, J.B. Goodenough. Mater. Res. Bull. 19 (1984) 179-187.
- [5] P. Angelopoulou, F. Paloukis, G. Słowik, G. Wójcik, G. Avgouropoulos. Chem. Eng. Journal 311 (2017) 191-202.
- [6] B.N. Rao, P. Muralidharan, P.R. Kumar, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana. Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 1207-1220.
- [7] H. Zhao, F. Li, X. Liu, W. Xiong, B. Chen, H. Shao, D. Que, Z. Zhang, Y. Wu. Electrochim. Acta 166 (2015) 124-133.