

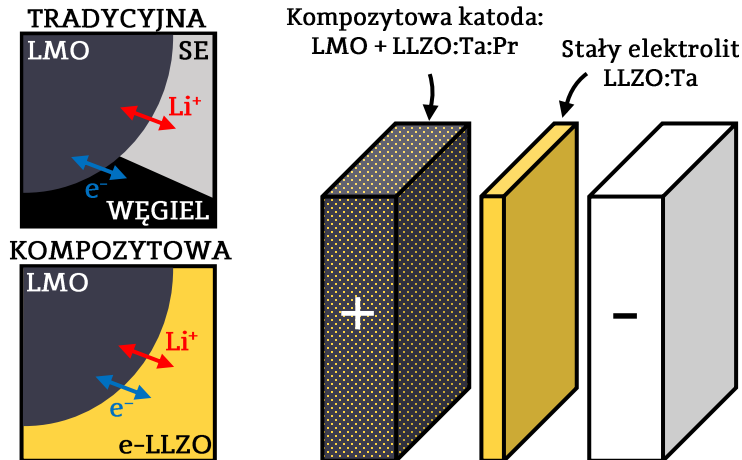


Wytworzenie i badania elektrochemiczne katody z LiMn_2O_4 jako materiałem aktywnym do zastosowań w tlenkowych ogniwach litowych

Inż. Aleksandra Cuper

Promotorzy pracy: dr inż. Michał Struzik – Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
dr inż. Magdalena Winkowska-Struzik – Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Celem niniejszej pracy było wytworzenie i przebadanie właściwości kompozytowej katody z LiMn_2O_4 i modyfikowanym przez jednoczesne domieszkowanie tantalumem i praeodymem elektrolitem stałym o strukturze granatu $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Domieszkowanie miało na celu ustabilizowanie struktury kubicznej związku oraz wprowadzenie przewodnictwa elektronowego. Zastosowanie stałych elektrolitów w ogniwach Li-ion może zwiększyć bezpieczeństwo ich użytkowania, poszerzyć zakres dopuszczalnych temperatur pracy, a także umożliwić integrację ogniwa z układami elektronicznymi (z ang. *on-chip integration*).

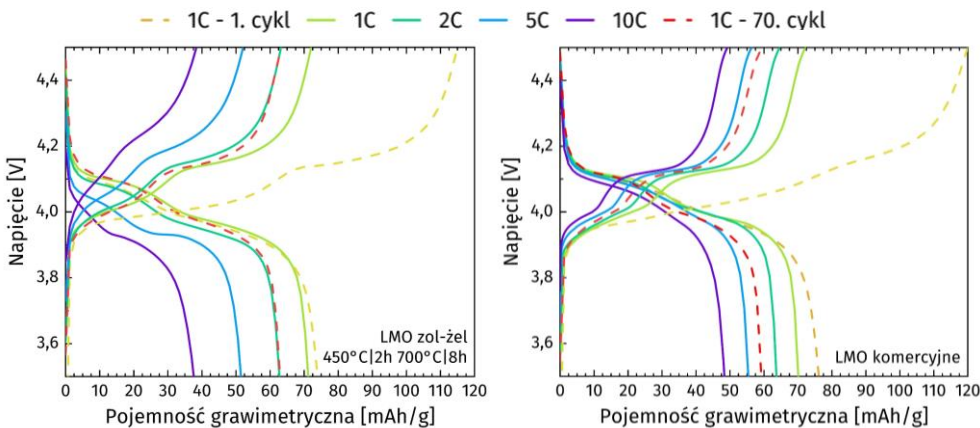


Rys. 1: Koncept w pełni ceramicznego ogniwa Li-ion z kompozytową katodą i stałym elektrolitem wraz ze schematem wymiany ładunku elektrycznego.

MATERIAŁ AKTYWNY LiMn_2O_4

1

Materiał aktywny katody LiMn_2O_4 (LMO) wytworzono za pomocą metody zol-żel, a następnie przebadano pod względem strukturalnym i elektrochemicznym oraz porównano z materiałem komercyjnym. Badania galwanostatycznego ładowania i rozładowania wykazały, że dla obu materiałów wartości pojemności grawimetrycznej były niższe niż wartość praktyczna, która wynosi 120mAh/g (rys. 2). Ogniwa zawierające materiał LMO zol-żel wykazały wyższą pojemność (63 mAh/g) oraz lepszą odwracalność po 70 cyklach ładowania i rozładowania niż ogniwa z materiałem komercyjnym (59 mAh/g).



Rys. 2: Krzywe ładowania i rozładowania z pomiarów galwanostatycznych ogniw zawierających materiał LiMn_2O_4 wytworzonego metodą zol-żel (po lewej) oraz dla materiału komercyjnego (po prawej).

MATERIAŁ KOMPOZYTOWY

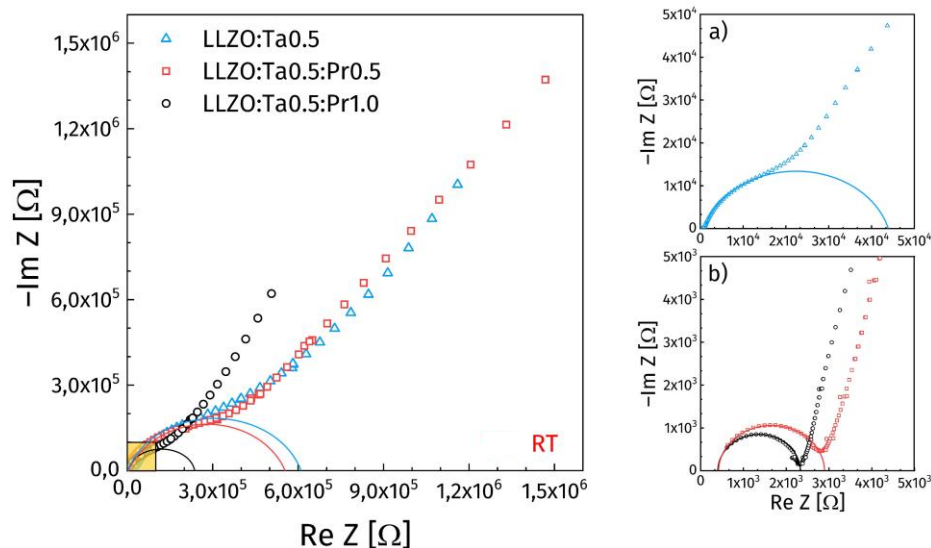
3

Kompozytowa katoda została wytworzona poprzez wymieszanie materiałów składowych, w stosunku 1:1 objętościowo, w młynie wysokoobrotowym, a następnie przebadana pod względem strukturalnym i elektrochemicznym. Badania strukturalne wykazały, że wytworzony kompozyt jest jednorodną mieszaniną materiałów LMO i domieszkowanego LLZO (rys. 4). Wyniki pomiarów elektrycznych porównano z wynikami otrzymanymi dla materiałów składowych i przedstawiono w tabeli. Wykazano, że podwójnie domieszkowany elektrolit stały ma istotny wpływ na przewodność elektryczną wytworzonego kompozytu.

2

ELEKTROLIT STAŁY ZWIĄZKI UKŁADU $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Zr}_2\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$

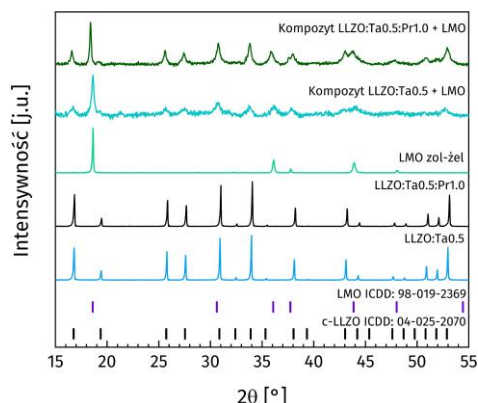
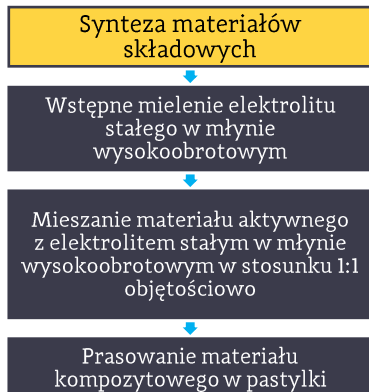
Materiały wytworzono przy użyciu syntezy w ciele stałym oraz przebadano pod względem strukturalnym oraz elektrochemicznym. Proces syntezy oraz spiekania został zoptymalizowany (temperatura i czas wygrzewania) w celu otrzymania czystych fazowo i gęstych materiałów. Wytworzone próbki miały ponad 90% gęstości referencyjnej (dla niedomieszkowanego LLZO $\rho = 5,108 \text{ g/cm}^3$). Badania strukturalne (XRD oraz spektroskopia Ramana) wykazały, że podwójne domieszkowanie materiału stabilizuje strukturę kubiczną, natomiast pomiary elektryczne (spektroskopia impedancyjna (rys. 3) i metoda polaryzacyjna Bruce'a-Vincenta) potwierdziły wprowadzenie składowej elektronowej przewodności. Wykazano, że wprowadzone kationy Ta^{5+} wbudowywały się w położenia cyrkonowe zgodnie z oczekiwaniami.



Rys. 3: Wykresy Nyquista dla materiałów układu $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Zr}_2\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ w temperaturze pokojowej: a) przybliżenie w zakresie wysokich częstotliwości dla materiału o koncentracji domieszki praeodymu $x = 0$; b) przybliżenie dla materiałów o koncentracji domieszki $x = 0.5$ i $x = 1.0$.

Tabela 1: Porównanie przewodności całkowitej i elektronowej dla wytworzonych w pracy materiałów.

Materiał	$\sigma_{\text{całkowita}}$ [S/cm]	$\sigma_{\text{elektronowa}}$ [S/cm]
MATERIAŁY SKŁADOWE		
LMO zol-żel	$2,54 \cdot 10^{-6}$	-
LLZO:Ta0.5	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$4,88 \cdot 10^{-9}$
LLZO:Ta0.5:Pr1.0	$4,07 \cdot 10^{-7}$	$9,49 \cdot 10^{-8}$
KOMPOZYTY		
LMO + LLZO:Ta0.5	$6,32 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-8}$
LMO + LLZO:Ta0.5:Pr1.0	$1,88 \cdot 10^{-8}$	$2,86 \cdot 10^{-9}$



Rys. 4: Proces technologiczny wytwarzania materiału kompozytowego elektrody (po lewej) oraz wyniki badań strukturalnych XRD dla wszystkich wytworzonych w pracy materiałów.