

Povećanje provodnosti Li-jonskih baterija upotrebom ultratankih metaloksidnih prevlaka elektroda

Jovan P. Šetrajčić*

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet,
Departman za fiziku
Novi Sad, Vojvodina – Srbija
jovan.setrajcic@df.uns.ac.rs

Dragoljub Lj. Mirjanić*

Univerzitet u Banjoj Luci,
Medicinski fakultet
Banja Luka, Republika Srpska – BiH
mirjanicd@gmail.com

*Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske,
Banja Luka, Republika Srpska – BiH,
anurs@blic.net

Sadržaj – U radu su predstavljeni rezultati istraživanja ponašanja fononskog podsistema u ultratankim prevlakama kakve se nanose na elektrode u Li-jonskim baterijama i povećavaju efikasnost jonskog transporta. Metodom Grinovih funkcija i numeričkom analizom (pomoću paketa *Mathematica*) pokazano je da u ultratankim filmovima dolazi do pojave pojačanog mehaničkog oscilovanja kristalne rešetke i formiranja stojećih talasa, čime fononi podstiču oslobađanje jona, koji su zarobljeni na elektrodama, i povećavaju efikasnosti jonskog provođenja.

Ključne reči – Jonska provodnost, Li-jonske baterije, fononi, ultratanki filmovi

I. UVOD

U ovom radu će se analizirati nanostrukturni materijali za energetske konverzije i skladištenje energije. Li-jon baterije bi mogle da zadovolje izuzetno visoko postavljene ciljeve imajući u vidu njihovu zapreminsku (oko 300 Wh/m³) i težinsku (oko 130 Wh/kg) specifičnu energetske gustinu [1], dakle, imaju visoku kapacitivnost, veliku gustinu energije i radni napon. Radi povećanja ovih parametara, neophodno je obezbediti veću površinu elektroda. Nažalost, ova veća površina ne dovodi obavezno i do očekivanih rezultata. Naime, jednako važno ili čak i važnije je kako napraviti mikrostrukturu kompozita elektrode dostupnom za Li-jone.

U tom smislu, nanostrukturni materijali igraju važnu ulogu u Li-jonskim baterijama. U nekim slučajevima, nanostrukturni materijali, zbog njihove posebne morfologije, pokazuju neočekivano elektrohemijsko ponašanje. Ipak, u većini slučajeva, kada se nanostrukturni materijali koriste u Li-jonskim baterijama, smanjenje veličine do 10–20 nm samo dovodi do kraće dužine difuzije i veće površine Li inkorporiranja u čvrstu matricu. Ovaj problem se može rešiti upotrebom mesoporoznih i makroporoznih aktivnih materijala sa debljinom zidova od oko 10–20 nm [2]. Ovi materijali mogu rešiti jonski kontakt između aktivnih materijala i elektrolita. Jednaku pažnju treba pružiti i u postizanju dobrog elektronskog provođenja.

U celini, za funkcionisanje Li-jon baterije potrebno je paralelno provođenje elektronima i jonima, a za baterije velike snage ovakvo provođenje je i esencijalno. Biće predloženo nekoliko nano-arhitektura specijalnog dizajna, gde je poseban

dizajn potreban za dati materijal i takav dizajn nije moguće proširiti na druge tipove aktivnih materijala.

II. ELEKTRODE KOD LI-JONSKIH BATERIJA

Sve tehnologije baterija imaju kinetičkih problema vezanih za *solid-state* difuziju Li u elektrodama, a u nekim slučajevima i sa provodljivošću elektrolita. U svrhu poboljšanja kinetike obično se predlažu specijalne arhitekture nano-strukturnih elektroda, iako njihova izrada nije trivijalna [2]. Izrađuju se u obliku ultratankih film-nanosa, odnosno prevlaka.

Kontakt između elektroda treba da obezbeđuje mehaničku koheziju u toku rada baterije ali može da utiče i na osobine elektroda preko površinske modifikacije. Korišćenjem mikroskopije atomskom silom (AFM), u radu [3] proučavane su površinske strukture tri veziva: poliviniliden fluorid (PVDF), carbokimethyl celuloze (CMC) i želatin. Činjeni su napor da se pronađe veza između posmatranih struktura i odrede elektrohemijske karakteristike punjenja–pražnjenja. Merene su vezujuće sposobnost želatina adsorbovanog pri različitim pH vrednostima. Iako najbolje osobine želatina ima pri pH oko 9, najmanja polarizacija je utvrđena pri pH vrednosti od 12. Veruje se da je ovaj pad električne otpornosti upravo ono što značajno poboljšava performanse kod različitih katodnih materijala, kao što su LiMn₂O₄ i LiCoO₂.

Poboljšanje inherentne elektronske provodnosti može se postići putem nekoliko metoda, uključujući i ugljenične pre-maze, jonski super-valentni doping na mestu Li i nano-umrežavanje elektronski provodnih metala [4]. Pomoću ove metode, može se dobiti jednako dopirani materijal s elektronskom provodljivošću i do 4,8·10⁻² S/cm. Međutim, čini se da poboljšana elektronska provodljivost nije poboljšala performanse LiFePO₄ kako se i očekivalo. Iz ovih rezultata čini se da osim elektroprovodljivosti i ostale osobine materijala kao što su jonske provodljivost i fazne transformacije mogu imati snažan uticaj na stopu efikasnosti [4].

Li_{1-x}CoO₂ je komercijalno najdostupniji materijal katode. Na žalost, praktična primjena Li_{1-x}CoO₂ ograničena je njegovom nestabilnošću. Brzo se raspada na potencijalima višim od 4,2–4,3 V. Ove nestabilnosti se mogu rešavati premazom

Veoma bitna činjenica je to da u formuli (2.5) broj μ nije mogao da uzme vrednost 0 i N_z+2 , jer bi tada Grinove funkcije Ψ i Φ bile jednake nuli.

Opisanim postupkom nađene su Grinove funkcije Ψ i Φ , a njihovi polovi u ω ravni definisani su sledećom kvadratnom determinantom:

$$D_{N_z+1}(\rho) = \begin{vmatrix} \rho - \varepsilon & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \rho & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \rho & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \rho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & \rho & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \rho - \gamma \end{vmatrix}_{N_z+1}$$

gde je

$$\rho_k^\alpha = \frac{\omega^2}{\Omega_\alpha^2} - 4 \sin^2 \frac{ak_x}{2} - 4 \sin^2 \frac{ak_y}{2} - 2 \equiv \rho$$

i sledećim uslovom:

$$D_{N_z+1}(\rho) = 0. \quad (6)$$

U opštem slučaju, uslov (7) nije egzaktno rešiv, jer njegov red, kao i rešenje zavise od tri parametra: ε , γ i N_z .

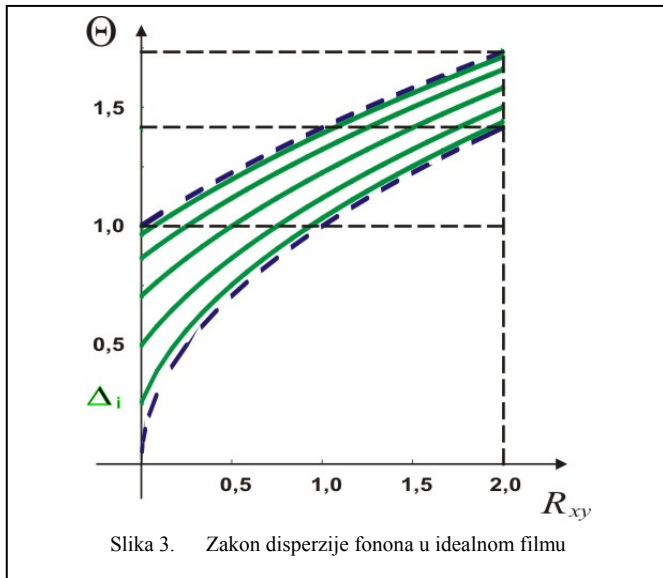
Egzaktno rešenje ipak postoji, u idealizovanom slučaju [15] kada su parametri filma: $\varepsilon = \gamma = 0$. Tada se zakon disperzije (spektar dozvoljenih energija) fonona u filmu dobija u obliku:

$$\Theta \equiv \frac{E}{\hbar \Omega} = 2 \sqrt{\sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \sin^2 \frac{a_y k_y}{2} + \sin^2 \frac{\pi \mu}{2(N_z + 2)}}; \quad (7)$$

$$\Omega = \sqrt{\frac{C}{M}}; \quad \mu = 1, 2, \dots, N_z + 1.$$

Ovaj zakon disperzije grafički je predstavljen na Sl. 3, gde je:

$$R_{xy} = \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}.$$



Slika 3. Zakon disperzije fonona u idealnom filmu

Uočljive su diskretne vrednosti mogućih energija.

Svi ostali slučajevi urađeni su numerički, upotrebom programskog paketa Mathematica.

Nakon ovoga, uobičajenom procedurom [16] određene su srednje vrednosti kvadrata pomeraja i kvadrata impulsa i one su bile date forulama:

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{\hbar}{M} \frac{1}{N_x N_y} \frac{1}{N_z + 2} \sum_{k_x, k_y} \sum_{\mu=1}^{N_z+1} \frac{1}{\omega_{k_x, k_y, \mu}} \cdot \sin^2(n_z + 1) \frac{\pi \mu}{N_z + 2} \coth \frac{\hbar \omega_{k_x, k_y, \mu}}{2\Theta}; \quad (8)$$

$$\langle p_n^2 \rangle = \frac{\hbar M}{N_x N_y (N_z + 2)} \sum_{k_x, k_y} \sum_{\mu=1}^{N_z+1} \omega_{k_x, k_y, \mu} \cdot \sin^2(n_z + 1) \frac{\pi \mu}{N_z + 2} \coth \frac{\hbar \omega_{k_x, k_y, \mu}}{2\Theta}. \quad (9)$$

Iz dobijenih izraza se vidi da, za razliku od idealne strukture, srednji kadrtati pomeraja i impulsa zavise od prostorne koordinate n_z .

Pored toga, a za nas veoma bitno i evidentno je da rešenja predstavljaju stojeće talase, slično kao kod vazdušnog stuba. Pri tome, trbusi se nalaze na graničnim ravnima filma, što ukazuje da atomi na tim ravnima imaju najveću energiju i amplitudu oscilovanja.

V. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

U fononskom podsistemu ultratankih filmova, odgovornom za mehaničke osobine, dolazi do pojave pojačanog oscilovanja i formiranja stojećih talasa. Usled pojačanja fononskog uticaja za očekivati je i njihovo pozitivno delovanje na veličinu jon-fonon interakcije, jer znatniji deo mehaničke energije ide na ovo povećanje. Usled toga možemo zaključiti da bi odgovor na mehanizam bolje efikasnosti jonskog transporta mogao da bude u pozitivnom uticaju vibracija kristalne rešetke prevlaka elektroda Te vibracije – na neki način „razmrdavaju” ili „oživljavaju” jone, i tako im stvaraju uslove za brojniji i brži transfer. S druge strane, svojim pojačanim oscilovanjem fononi oslobađaju u i na elektrodama „zarobljene” jone koji, bez prisustva prevlaka, ne bi više nikako mogli da učestvuju u prenosu naelektrisanja i energije između elektroda unutar Li-jonskih baterija. Na taj način ovaj sistem: elektrode sa ultratankim premazima – utiče na povećanje efikasnosti Li-jon provođenja.

ZAHVALNICA

Istraživanja čiji su rezultati ovde prezentovani, finansijski su potpomognuta od Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije (ON171039) i od Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske.

LITERATURA

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414, (2001) 359-367
- [2] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon & J.-M. Tarascon, Nature Materials 5, 567 – 573 (2006).

- [3] S. Pejovnik, R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek and J. Jamnik, [Journal of Power Sources](#), Vol. 184, Issue 2, 593-597 (2008).
- [4] J. Hong, Ch. Wang, U. Kasavajjula, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1289–1296.
- [5] Yoon Seok Jung, Andrew S. Cavanagh, Anne C. Dillon, Markus D. Groner, Steven M. George, and Se-Hee Lee, *Journal of The Electrochemical Society*, 157, 1, A75-A81, 2010.
- [6] D. Popov, S.K. Jaćimovski, B.S. Tošić, J.P. Šetrajčić, *Physica A* vol.317, 129-139 (2003).
- [7] B.S. Tošić, J.P.Šetrajčić, D.Lj. Mirjanić, Z.V. Bundalo, *Physica A* vol.184, 354-366 (1992).
- [8] S.G. Davison and M. Steslicka: *Basic Theory of Surface States*, Clarendon, Oxford (1996).
- [9] M. Prutton: *Introduction to Surface Physics*, Clarendon, Oxford (1995).
- [10] M. Tkach, V. Holovatsky, O. Voitsekhivska, *Physica E* vol.11, 17-26 (2001).
- [11] V.M. Golovach, G.G. Zegrya, A.M. Makhnety, I.V. Pronishin, N.V. Tkach, *Semiconductors*, vol.33/5, 564-568 (1999).
- [12] J.M. Wesselinowa, *Phys.Stat.Sol. (b)*, vol.223, 737 (2001); vol.229, 1329 (2002).
- [13] B.S. Tošić: *Statistička fizika*, PMF, Novi Sad (1978).
- [14] S. Doniach, E.H. Sondheimer: *Green's Functions for Solid State Physicists*, Imperial College Press, London (1999).
- [15] D.Lj. Mirjanić and J.P.Šetrajčić, *Proceedings UNITECH'08* 3, 566-571 (2008).
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1986).

ABSTRACT

This paper presents the results of research of behavior of phonon sub-system in ultrathin coatings that are applied on electrodes in Li-ion batteries and that increase the efficiency of ion transport. Using the method of Green functions and numerical analysis (using the *Mathematica* package), it was demonstrated that in ultrathin films increased mechanical oscillating of crystalline lattice and forming of standing waves occur. With its increased oscillating, phonons release the ions captured on and within electrodes, and influence the increase of efficiency of ion conductivity.

CONDUCTIVITY INCREASE OF LI-ION BATTERIES BY USING ULTRATHIN METAL-OXIDE ELECTRODE COATINGS

Jovan P. Šetrajčić, Dragoljub Lj. Mirjanić