

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr Krystiana Chudzika

„Optymalizacja i integracja rozwiązań dla wysokosprawnych technologii akumulatorów litowo-jonowych opartych o nanostrukturalny spinel litowo-manganowy”

Promotor: Dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ

Promotor pomocniczy: dr inż. Michał Świątosławski

Magazynowanie energii jest obecnie fundamentem polityki energetycznej i ekologicznej. Bez sprawnych systemów jej gromadzenia i przechowywania nie mogą funkcjonować elektrownie bazujące na odnawialnych źródłach energii, pojazdy elektryczne czy przenośna elektronika. Wzrost znaczenia technologii ogniw litowo-jonowych (Li-ion) obserwowany w ostatnich latach skorelowany jest z lawinowym przyrostem ilości pojazdów elektrycznych, który nie zmniejszy w najbliższym czasie swojej dynamiki. Pomimo względnej dojrzałości technologii, systemy magazynowania energii oparte na litie borykają nierozwiązanymi od lat problemami i ograniczeniami, które zmniejszają ich skuteczność. Są to między innymi kwestie związane z bezpieczeństwem użytkowania, postępującą degradacją urządzeń czy wysoką zawartością toksycznego i drogiego kobaltu. Skutkiem tego jest utrudnienie szybkiej i masowej przemiany cywilizacyjnej w kierunku wzrostu udziału odnawialnej energii oraz rozwoju tanich magazynów energii, co jest koniecznością w obliczu galopujących zmian klimatycznych.

Celem badań naukowych prowadzonych w ramach przygotowywania rozprawy doktorskiej jest synteza, modyfikacja i charakterystyka wybranych bezkobaltowych materiałów katodowych do ogniw Li-ion o wysokiej mocy. Badane materiały oparte są o modyfikowany spinel litowo-manganowy LiMn_2O_4 (LMO) (domieszkowany potasem, nikiem i siarką). W celu poprawy wydajności pracy jest on poddawany modyfikacjom powierzchniowym.

LMO może być uważany za kompromis pomiędzy niską ceną surowców, zdolnością do szybkiego ładowania i rozładowania, brakiem kobaltu w strukturze, łatwością syntezy i niewielką toksycznością. Opracowane metody modyfikacji materiału pozwalają na jego

funkcjonalizację w zależności od potrzeby zastosowania. Celem nadrzędnym prowadzonych prac jest poznanie oraz zredukowanie czynników limitujących dyfuzyjność układu bazującego na modyfikowanych spinelach litowo-manganowych. Wymaga to wyznaczenia relacji pomiędzy metodyką syntezy, obróbki termicznej i modyfikacji materiałów a zdolnością układu do pracy w warunkach obciążenia wysokim prądem.

Ograniczenia szybkiej dyfuzji kationów litu w strukturze materiału katodowego wynikają z szeregu czynników: przewodnictwo elektronowe i jonowe związku, parametry sieci krystalicznej materiału czy zdefektowanie struktury. Poprawa mobilności jonu Li^+ w strukturze LiMn_2O_4 przeprowadzona może zostać na różne sposoby: modyfikowanie sieci krystalicznej, powierzchni lub morfologii ziaren materiału. Zmianę parametrów strukturalnych materiału możemy wywołać poprzez wprowadzenie domieszek w podsieci krystaliczne litu, manganu lub tlenu. Stosowana w pracy metoda syntezy zol-żel pozwala na precyzyjne wprowadzenie podstawień wymienionych pierwiastków. Wprowadzenie niewielkiej ilości izoelektronowych kationów K^+ w podsieć litu pozwala na znaczącą poprawę mobilności jonów Li^+ . Dzieje się to dzięki znacznie większemu promieniowi jonowemu domieszki, której obecność powoduje zwiększenie stałej sieciowej w strukturze spinelu LiMn_2O_4 . Z kolei wprowadzenie jonów Ni^{2+} w podsieć metalu przejściowego wywołuje podniesienie średniego stopnia utlenienia manganu, co skutkuje poprawą stabilności pracy materiału oraz zaburzenie symetrii oktaedrow $\text{Mn}^{3+}(\text{O}^{2-})_6$. Skutkuje to zahamowaniem zjawiska dystorsji Jahn-Tellera, będącej przyczyną przyspieszonej degradacji katod bazujących na LMO. Podobny wpływ na symetrię sieci spinelowej ma wprowadzenie do podsieci tlenkowej izoelektronowej siarki. Aniony S^{2-} powodują zahamowanie przejścia Jahn-Tellera, co skutkuje poprawą stabilności w wielokrotnych cyklach pracy. Ponadto siarka poprawia mobilność kationów Li^+ podnosząc parametr sieci (podobnie jak w przypadku potasu).

Właściwości powierzchni materiału katodowego mogą mieć wpływ na szereg parametrów pracy ogniwa Li-ion. Modyfikacja interfejsu elektroda-elektrolit okazuje się mieć kluczowy wpływ na parametry ogniwa w zastosowaniach o wysokiej mocy. Badania zaprezentowane w pracy wykazały, że poprawa kontaktów elektrycznych ziaren poprzez modyfikację ich powierzchni ma kluczowy wpływ na wydajność ogniwa w pracy pod wysokimi obciążeniami prądowymi. Sugeruje to, że poprawa przewodnictwa na granicy ziaren ma krytyczne znaczenie w kwestii możliwości efektywnej insercji i ekstrakcji litu w całej objętości materiału katodowego. Poznanie relacji pomiędzy wymienionymi parametrami, a zdolnością układu do szybkiego ładowania i rozładowania, przybliży badaczy do opracowania rozwiązań gotowych

na nadchodzącą konieczność wprowadzenia technologii ekstremalnie szybkiego ładowania (eXtreme Fast Charge, XFC) do przemysłu pojazdów elektrycznych.

Metodyka pracy opiera się o zaawansowane testy elektrochemiczne pozwalające na dogłębne zrozumienie parametrów limitujących zdolność układów do pracy w zastosowaniach o wysokiej mocy. Wyniki analiz elektrochemicznych korelowane są ze wszechstronnymi badaniami strukturalnymi materiałów, czego skutkiem jest dogłębne zrozumienie czynników limitujących mobilność nośników ładunku w układach bazujących na spinelu litowo-manganowym.

Wynikiem realizacji pracy będzie opis relacji pomiędzy parametrami materiałów opartych o modyfikowany spinel litowo-manganowy i elementów składowych ogniwa a zdolnością układu do przenoszenia wysokich prądów przy zachowaniu lub jednoczesnej poprawie kluczowych parametrów (gęstość energii, wytrzymałość względem długotrwałej pracy, przyjazność środowisku i bezpieczeństwo).