

Porast elektroprovodnosti Li-jonskih baterija oblaganjem elektroda metal-oksidnim nano-filmovima

Jovan P. Šetrajčić, Siniša M. Vučenović, Igor J. Šetrajčić, Stevo K. Jaćimovski, Ana J. Šetrajčić-Tomić, Dušan I. Ilić, Nikola R. Vojnović

Apstrakt — U radu su predstavljeni rezultati teorijskih istraživanja ponašanja fononskog podsistema u ultratankim metal-oksidnim (MO) prevlakama kakve se nanose na elektrode u Li-jonskim baterijama radi povećanja efikasnosti jonskog transporta. Primenjen je metod Grinovih funkcija i numeričkom analizom je pokazano da kod ultratankih filmova i to normalno na granične površi tog filma, dolazi do pojave izrazito pojačanog mehaničkog oscilovanja kristalne rešetke i formiranja stojećih talasa, čime fononi podstiču oslobađanje zarobljenih jona u graničnim slojevima elektroda i time povećavaju efikasnost jonskog transporta između elektroda, a time i doprinose uvećanju elektro-provođenja ovih baterija.

Cljučne reči—Li-jonske baterije; jonska provodnost; fononi; ultratanke film-strukture.

I. UVOD

U ovom radu će se analizirati nanostrukturni materijali za poboljšanje energetske konverzije i skladištenje energije. Li-jon baterije bi trebalo da mogu da zadovolje izuzetno visoko postavljene ciljeve jer imaju vrlo visoku zapreminsku (oko 300 Wh/m^3) i težinsku (oko 130 Wh/kg) specifičnu energetska gustinu [1], tj. imaju visoku kapacitivnost, veliku gustinu energije i radni napon. Ali u praksi se ne dostižu ni približno te vrednosti. Radi povećanja ključnih energetskih parametara, neophodno je obezbediti veću površinu elektroda, jer je glavni problem – relativno slab jonski transport koji još opada u toku svakog radnog punjenja baterije. Tako, na žalost, veća površina ne dovodi do očekivanih rezultata. Naime, prvenstveno – veoma je važno kako napraviti mikrostrukturu kompozita elektrode dostupnom za Li-jone, a da oni ne budu zarobljavani.

U tom smislu, nanostrukturni materijali u Li-jonskim baterijama igraju važnu ulogu. Naime, nanostrukturni materijali, zbog njihove posebne morfologije, pokazuju neočekivano elektrohemijsko ponašanje. Važno je napomenuti da,

Jovan P. Šetrajčić, Igor Šetrajčić i Ana Šetrajčić-Tomić – *Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Banja Luka, Republika Srpska, BiH* (e-mail: jovan.setrajcic@gmail.com, seki_1976@yahoo.com, setrajcic.a@gmail.com).

Siniša M. Vučenović – *Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Dr Mladena Stojanovića 2, 78000 Banja Luka, Republika Srpska, BiH* (e-mail: vucenovic.s@gmail.com).

Stevo K. Jaćimovski, *Kriminalističko-policijski univerzitet, Cara Dušana 196, 11080 Zemun – Beograd, Srbija* (e-mail: jacimovskis@gmail.com).

Dušan I. Ilić i Nikola R. Vojnović – *Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Srbija* (e-mail: dusilic69@gmail.com).

kada se nanostrukturni materijali koriste u Li-jonskim baterijama, njihove male dimenzije (do 10-tak nm) samo dovode do kraće dužine difuzije i veće površine Li inkorporiranja u čvrstu matricu. Ovaj problem se može rešiti upotrebom aktivnih materijala sa debljinom zidova od oko 10 – 20 nm [2]. Ovi materijali pozitivno utiču na jonski kontakt između aktivnih materijala i elektrolita. Jednaku zaslugu oni imaju i u postizanju boljeg elektronskog provođenja.

Dakle, za efikasno funkcionisanje Li-jon baterije potrebno je nesmetano paralenno provođenje elektronima i jonima, a za baterije velike snage ovakvo provođenje je i suštinsko. Ovde će biti analizirano nekoliko vidova nano-arhitektura specifičnog dizajna, prvenstveno od MO materijala.

II. ELEKTRODE U LI-JONSKIM BATERIJAMA

Sve funkcionalne tehnologije baterija imaju kinetičkih problema sa opadajućom jonskom difuzijom kako u čvrstim Li elektrodama, tako i sa provodljivošću kroz elektrolite. U te svrhe, za poboljšanje jonske kinetike obično se predlažu specijalne arhitekture nano-strukturnih elektroda [2], koje se izrađuju u obliku dodatnog nanošenja ultratankih filmova na korišćene elektrode.

U toku rada baterije kontakt između elektroda i tih dodatnih filmova treba da obezbedi mehaničku koheziju, ali i da pozitivno utiče na električne osobine elektroda preko površinske modifikacije. Korišćenjem mikroskopije atomskom silom (AFM), u radu [3] proučavane su površinski strukturni nanosi sa tri veziva: polivinildenfluorid (PVDF), carboksimethyl celuloza (CMC) i želatin. Učinjeni su veliki naponi da se pronađe veza između svojstava i arhitekture posmatranih struktura i elektrohemijskih karakteristika procesa punjenja–pražnjenja baterije.

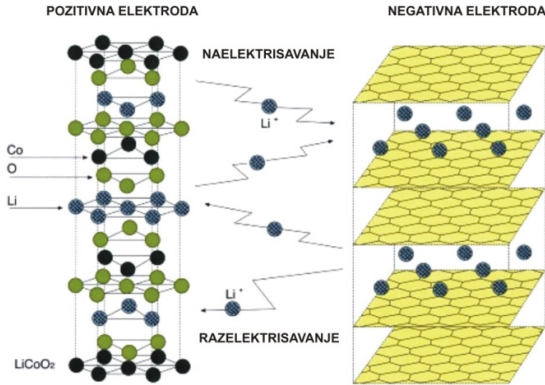
Poboljšanje jonske/elektronske provodnosti može se postići primenom više metoda, uključujući i nanošenje ugljenika, jonski super-valentni doping umesto Li i nano-umrežavanje elektronski provodnih metala. Pomoću ovoga može se dobiti dopirani materijal sa značajnom elektronskom provodljivošću – i do $4,8 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$. Iz ovih rezultata sledi da će i ostale osobine upotrebljenih materijala, kao što su fazne transformacije, imati značajan uticaj na ukupnu efikasnost [4].

$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ je komercijalno najdostupniji materijal katode. Na žalost, njegova praktična primena je ograničena relativno velikom nestabilnošću, jer se brzo raspada već pri naponima iznad 4,2 V. Međutim, i ove nestabilnosti mogu se razrešiti upotrebom premaza LiCoO_2 praha nanošenjem MO nanoskopske debljine – do nekoliko desetina nm [5]. Primeri MO koji su istraživani su, npr. Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , SiO_2 , TiO_2 ,

AlPO₄ i AlF₃. Većina metoda formiranja prevlaka zasnivaju se na tehnikama kao što je *sol-gel*, ali se sve češće koristi metoda taloženja atomskog sloja (ALD – *Atomic Layer Deposition* [5]), koja je zapravo gasno-fazno formiranje ultratankih filmova.

III. ULOGA ULTRATANKIH PREMAZA ELEKTRODA

U najopštijem slučaju, efikasnost elektroda se može dovesti u direktnu vezu sa migracijom jona: što je ona veća, veća je i efikasnost elektrode (Sl. 1).



Sl. 1. Prikaz migracije jona u Li-jonskim baterijama (iz [3])
Fig. 1. Demonstration of ion migration in Li-ion batteries (from [3])

Opravdano se postavlja sledeće pitanje: na osnovu čega je povećana efikasnost elektroda posledica prisustva premaza, jer premaz, suštinski predstavlja dodatnu „barijeru“ prolasku jona. Pokazaćemo da odgovor leži u izmenjenim mehaničkim svojstvima premaza zbog delovanja „konfajment“ uslova. Naime, nije nemoguće napraviti totalnu analogiju tankih elektrodnih premaza i ultra-tankih MO filmova. Nakon uspostavljanja ove analogije, ostaje da se istraži uloga fononskog podsistema ultratankih filmova, a to je i učinjeno nadalje u ovom radu, jer je upravo taj sistem odgovoran za neobične mehaničke osobine.

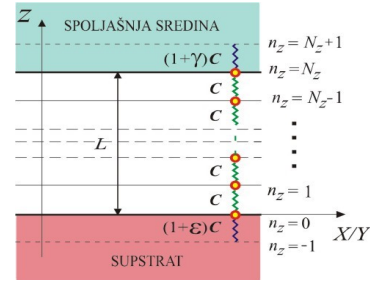
Modelni ultratanki filmovi [6–9] predstavljaju strukture sa narušenom translacionom simetrijom duž jednog pravca. Ovakve kristalne nanostrukture mogu se teorijski analizirati pomoću metoda sa jednočestičnim talasnim funkcijama, ali ovakav prilaz nije „zatvoren u sebe“, jer se za izračunavanje statističkih srednjih vrijednosti moraju „uzajmljaviti“ statističke formule. Jedini potpuno kompletan je metod Grinovich funkcija (GF) [10–15], jer on pruža mogućnost za ozračunavanje dinamičkih i statističkih karakteristika posmatranog sistema. Kao prvo i osnovno, ovaj metod smo uspešno „prilagodili“ za istraživanje nanoskopskih kristalnih struktura [16–20] u kojima egzistiraju nanoskopske dimenzije i postoje različite granične površi, poznate kao „konfajment“ uslovi, koji unose najbitnije promene u sve fundamentalne osobine date strukture.

IV. MEHANIČKO OSILOVANJE U FILM-STRUKTURI

Hamiltonijan mehaničkih oscilacija u ultratankom filmu (Sl. 2) uzet u aproksimaciji najbližih suseda i uz zanemarivanje torzionih efekata je oblika

$$H = \frac{1}{2M} \sum_{\bar{n}} p_{\bar{n}}^2 + \frac{C}{2} \sum_{\bar{n}} \left[(u_{\bar{n}} - u_{\bar{n}-\bar{a}_x})^2 + (u_{\bar{n}} - u_{\bar{n}-\bar{a}_y})^2 + (u_{\bar{n}} - u_{\bar{n}-\bar{a}_z})^2 \right], \quad (1)$$

gde su u – pomjeraji, p – impulsi, M – mase molekula i C – Hukove konstante istezanja. Torzioni efekti mogu biti isključeni, jer se fundamentalni efekat postiže u pravcu normalnom na granične površi strukture, dakle duž pravca gde je posmatrana struktura debljine do desetak nm i zanemariiva je u odnosu na druge dve dimenzije!



Sl. 2. Model fononskog ultratankog filma (iz [15])
Fig. 2. Model of phonon ultrathin film (from [15])

Posmatraćemo GF tipa pomeraj-pomeraj, koja se definiše [13–15], na sledeći način:

$$\Psi_{\bar{n},\bar{m}}(t) \equiv \Psi_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}(t) \equiv \langle\langle u_{\bar{n}}(t) u_{\bar{m}}(0) \rangle\rangle = \theta(t) \langle [u_{\bar{n}}(t), u_{\bar{m}}(0)] \rangle, \quad (2)$$

a GF tipa impuls-impuls:

$$\Phi_{\bar{n},\bar{m}}(t) \equiv \Phi_{n_x,n_y,n_z;m_x,m_y,m_z}(t) \equiv \langle\langle p_{\bar{n}}(t) p_{\bar{m}}(0) \rangle\rangle = \theta(t) \langle [p_{\bar{n}}(t), p_{\bar{m}}(0)] \rangle. \quad (3)$$

Pri rešavanju sistema jednačina za ove GF iskorišćena je činjenica da je film dimenziono neograničen u x i y pravcu i da je translaciono invarijantan. Međutim, duž pravca narušenja simetrije (z) granični uslovi postoje i moraju se pravilno definisati:

$$\begin{aligned} u(n_z = -1) &= u(n_z = N_z - 1) = 0; \\ p(n_z = -1) &= p(n_z = N_z - 1) = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Zbog ovakvih graničnih uslova jednačine za određivanje Ψ i Φ „raspadaju se“ na sistem od tri jednačine [13]. Zbog toga, komponente funkcija Ψ i Φ zavise od indeksa sloja n_z , pa se moraju razvijati po stojećim talasima oblika $\sin(N_z + 2)\varphi_\mu$, gde je parametar φ_μ definisan kao:

$$\varphi_\mu = \frac{\pi\mu}{N_z + 2}; \quad \mu = 1, 2, \dots, N_z + 1. \quad (5)$$

Veoma je bitna činjenica ta da, u formuli (5), broj μ ne može da uzme vrijednost 0, a ni N_z+2 , jer bi tada GF Ψ i Φ bile jednake nuli, a to je neinteresantan – trivijalni slučaj.

Opisanim postupkom određene su GF Ψ i Φ , a njihovi polovi u ω ravni, koji određuju energetsa stanja elementarnih pobuđenja – ovde fonona, definisani su sledećom kvadratnom determinantom:

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

gde je

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

Ali i sledećim uslovom:

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

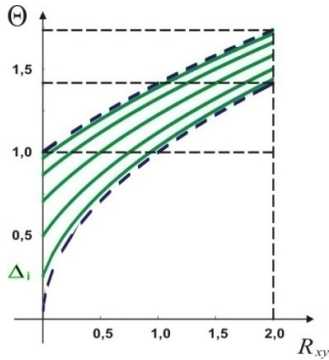
U sasvim opštem slučaju, uslov (6) nije egzaktno rešiv, jer njegov red, kao i rešenje zavise od tri parametra: ε , γ i N_z , čije vrednosti diktira sama modelna struktura, njena arhitektura, ali i precifična kontaktna svojstva supstrata, ovde elektroda i lepka, i okoline, ovde elektrolita.

Egzaktno rešenje ipak postoji, u potpuno idealizovanom slučaju [16], kada parametri filma imaju vrednost: $\varepsilon = \gamma = 0$. 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: $R_{xy} = \sin^2 \frac{a_x k_x}{2} + \sin^2 \frac{a_y k_y}{2}$. Uočljive su diskretne vrednosti mogućih energija.



Sl. 3. Zakon disperzije fonona u „idealnom“ filmu
Fig. 3. Dispersion law of phonons in „ideal“ film

Iako je ovo idealizovan slučaj i udaljen od prakse, on se mora izučiti, iz više razloga. Prvi je taj koji će nam omogućiti već nekakvo zaključivanje, a to je odsustvo kontinualnosti, tj. postojanje izrazite diskretnosti i prebrojive brojnosti energetskih fononskih stanja. Drugi razlog proizilazi iz činjenice – rešenja za GF, da se između dve granične površi ne prostire običan mehanički (zvučni) talas, nego specifičan stojeći, koji ima dvostruko veću amplitudu! Treći razlog je da

u proračunima koji slede i koje ćemo morati numerički da rešavamo, imamo „kontrolnu tačku“, kada drastično smanjimo vrednosti graničnih parametara. Dakle, svi ostali – neidealni slučajevi urađeni su numerički, upotrebom programskog paketa *Mathematica*. Grafici su slični onom prikazanom na pređašnjoj Sl. 3, ali se raspored (zelenih) fononskih stanja menja u zavisnosti od veličine graničnih parametara.

Evidentno je i to da u ovakvom sistemu ne mogu da nastanu izolovana, tj. lokalizovana fononska stanja, njihov broj ostaje uvek isti i unutar „balkovskih“ granica, a definisan je brojem kristalnih ravni duž pravca narušenja translacione simetrije.

Nakon ovoga, uobičajenom procedurom [13] određene su srednje vrednosti kvadrata pomeraja i kvadrata impulsa i one su bile date formulama:

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

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

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

Moramo podvući, da je za nas veoma bitno i evidentno da rešenja GF uvek 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 ANALIZA REZULTATA

U fononskom podsistemu ultratankih kristalnih filmova, koji je odgovoran, odnosno – koji opisuje mehanička svojstva posmatrane strukture, dolazi do pojave znatno pojačanog oscilovanja i formiranja stojećih talasa. Pojačanim fononskim delovanjem – za očekivati je, i njihovo vrlo intenzivno i pozitivno delovanje na veličinu jon-fonon interakcije, jer najveći deo njihove – mehaničke energije, ide upravo na ovo povećanje. Usled toga može se jasno zaključiti da bi odgovor na pitanje mehanizma za poboljšanje efikasnosti jonskog transporta, upravo mogao da bude u značajnom pozitivnom uticaju vibracija kristalne rešetke prevlaka elektroda na „razbijanje“ klopki koje zarobljavaju jone u graničnom sloju elektroda. Ove znatno jače vibracije – na neki poseban način „razmrdavaju“ ili „oživljavaju“ jone, i na taj način im stvaraju uslove za brojniji, neometaniji i, u svakom slučaju, mnogo brži transfer kroz elektrolit, sa jedne na drugu elektrodu i nazad.

Istovremeno, svojim znatno ojačanim oscilovanjem, fononi oslobađaju u elektrodama i u zaprečnom međusloju između graničnog sloja elektroda i elektrolita, one „zarobljene“ jone koji, bez prisustva predloženih i ovde analiziranih MO prevlaka, ne bi više nikako mogli da učestvuju u prenosu

naelektrisanja i energije između elektroda unutar elektrolita u Li-jonskim baterijama. Na taj način, sistem: elektrode sa ultratankim MO filmovima – u mogućnosti je da značajnije i trajnije povećava efikasnosti Li-jon provođenja.

ZAHVALNICA

Istraživanja čiji su rezultati ovde prezentovani, finansijski su potpomognuta od Ministarstva za naučnotehnološki razvoj, visoko obrazovanje i informaciono društvo Republike Srpske (Projekti br. 19/6-020/961-2/18, 19/6-020/961-35/18, 19.032/961-36/19 i 19.032/961-42/19).

LITERATURA

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414, (2001) 359-367
- [2] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizat, 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. Makhanets, 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] J.P. Šetrajčić, S.K. Jaćimovski, Review of Results of Theoretical Approaches to Phonon Engineering of Thermodynamic Properties for Different Quantum Structures, *NBP* 20/3, 67-82 (2015).

- [14] J.P. Šetrajčić, S.K. Jaćimovski, D. Ilić, Process of Phonon Diffusion through Crystalline Structures, *NBP* 22/2, 1-12 (2017).
- [15] B.S. Tošić, J.P. Šetrajčić, S.K. Jaćimovski: Metodi teorijske fizike, Kriminalističko-policijski univerzitet, Zemun 2018.
- [16] M. Mozetič et al: Recent developments in surface science and engineering, thin films, nanoscience, biomaterials, plasma science, and vacuum technology, Thin Solid Films 660, 120-160 (2018)
- [17] B.S. Tošić: Statistička fizika, PMF, Novi Sad (1978).
- [18] S. Doniach, E.H. Sondheimer: Green's Functions for Solid State Physicists, Imperial College Press, London (1999).
- [19] D.Lj. Mirjanić and J.P. Šetrajčić, Proceedings UNITECH'08 3, 566-571 (2008).
- [20] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York (1986).

ABSTRACT

The paper presents the results of theoretical research of the phonon subsystem behavior in ultrathin metal-oxide (MO) coatings when they are applied to electrodes in Li-ion batteries in order to increase the efficiency of ion transport. The method of Green's functions was applied and numerical analysis showed that in ultra-thin films (in direction perpendicular to the boundary surfaces of the film) occur distinctly amplified mechanical oscillation of the crystal lattice and the formation of standing waves, whereby phonons stimulate the release of trapped ions in the boundary layers of the electrodes and with that increase the efficiency of ion transport between the electrodes, and thus contribute to increasing of the electrical conductivity in these batteries.

Increase in the Electrical Conductivity of Li-ions Batteries by Electrode Coating Metal-Oxide Nano-Films

Jovan P. Šetrajčić, Siniša M. Vučenović,
Igor J. Šetrajčić, Stevo K. Jaćimovski,
Ana J. Šetrajčić-Tomić, Dušan I. Ilić, Nikola R. Vojnović