

## Uticaj fonona u nanoslojno obloženim elektrodama na povećanje kapacitivnosti Li-jonskih baterija

*U radu su predstavljeni rezultati istraživanja uloge fonona ultratankih prevlaka elektroda Li-jonskih baterija u povećanju efikasnosti jonskog transporta. Metodom Grinovih funkcija pokazano je da se u ultratankim filmovima pojavljuju akustički fononi optičkog tipa i da dolazi do intenziviranja amplituda i energija mehaničkog oscilovanja kristalne rešetke na graničnim površima. Svojim pojačanim oscilovanjem fononi oslobađaju zarobljene jone na elektrodama i time znatno povećavaju jonsku mobilnost i električnu provodnost ovih baterija.*

**Ključne riječi:** jonska mobilnost, Li-jonske baterije, ultratanki filmovi, fononi, toplotna provodnost

### 1. UVOD

U ovom radu će se analizirati nanostrukturni materijali za energetsku konverziju i skladištenje energije. Li-jon baterije bi mogle da zadovolje izuzetno visoko postavljene ciljeve imajući u vidu njihovu zapreminsku (oko 300 Wh/m<sup>3</sup>) i težinsku (oko 130 Wh/kg) specifičnu energetsku gustinu [1], dakle, imaju visoku kapacitivnost, veliku gustina 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 riješiti upotrebom mesoporoznih i makroporoznih aktivnih materijala sa debljinom zidova od oko 10-20 nm [2]. Ovi materijali mogu riješiti 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

---

Adresa autora: Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, 21000 Novi Sad, Vojvodina – Srbija

Primljeno za publikovanje: 12. 06. 2013.

Prihvaćeno za publikovanje: 23. 08. 2013.

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.

### 2. 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 svrhe 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 sposobnosti želatina adsorbovanog pri različitim pH vrijednostima. 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 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i LiCoO<sub>2</sub>.

Poboljšanje inherentne elektronske provodnosti može se postići putem nekoliko metoda, uključujući i ugljenično premazivanje, jonski super-valentni doping na mestu Li i nano-umrežavanje elektronski provodnih metala. Pomoću ove metode, može se dobiti jednako dopirani materijal s elektronskom provodljivošću i do 4,8·10<sup>-2</sup> S/cm. Međutim, čini se da poboljš

šana elektronska provodljivost nije poboljšala performanse  $\text{LiFePO}_4$  kako se i očekivalo. Iz ovih rezultata čini se da osim elektroprovodljivosti i ostale osobine materijala kao što su jonska provodljivost i fazne transformacije mogu imati snažan uticaj na stopu efikasnosti [4].

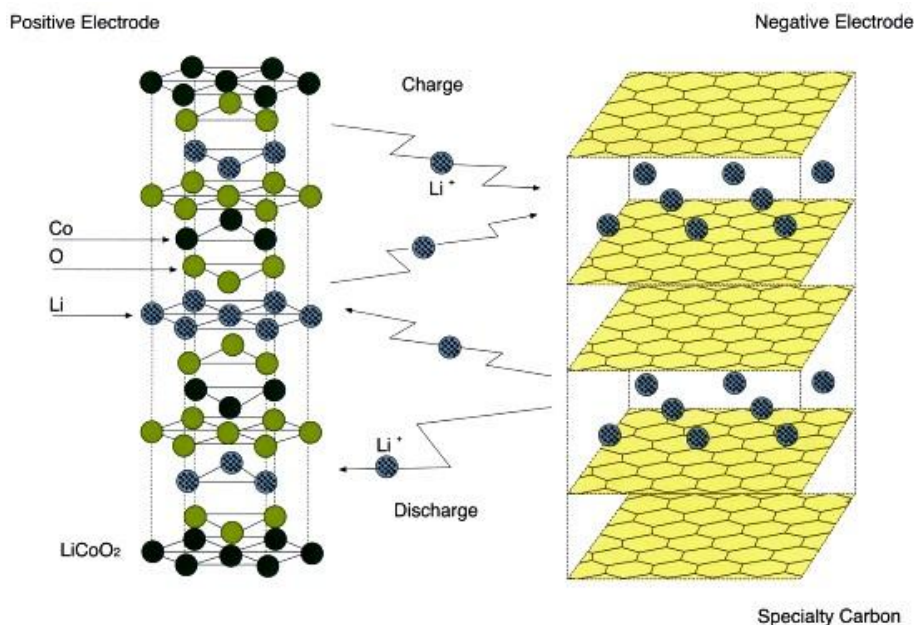
$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  je komercijalno najdostupniji materijal katode. Na žalost, praktična primena  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ograničena je njegovom nestabilnosti. Brzo se raspada na potencijalima višim od 4,2-4,3 V. Ove nestabilnosti se mogu rješavati premazom  $\text{LiCoO}_2$  praha s metalnim oksidnim premazima debljina od 10 do 100 nm [5]. Primeri metalnih oksida koji su istraživani su:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$  i  $\text{AlF}_3$ . Većina metoda formiranja prevlaka zasnivaju se na tehnikama poput sol-gel metoda, ali i sve češće na metodama taloženja atomskog sloja. ALD (Atomic Layer Deposition [5]) je gasno-fazni način formiranja veoma

tankih filmova korišćenjem sekvencijalnih, samoograničavajućih površinskih reakcija.

### 3. ULOGA ULTRATANKIH PREMAZA ELEKTRODA

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

Odmah se postavlja pitanje kako je povećana efikasnost elektroda posledica prisustva premaza, jer premaz u suštini predstavlja dodatnu „barijeru“ za prolazak jona. Verujemo da odgovor leži u mehaničkim osobinama premaza. Naime, moguće je napraviti potpunu analogiju tankih elektrodnih premaza sa ultratankim filmovima. Nakon uspostavljanja analogije ostaje da se ispita uloga fononskog podsistema ultratankih filmova, što je i učinjeno dalje u radu, jer je upravo taj sistem odgovoran za mehaničke osobine.



Slika 1 - Migracija jona u Li-jonskim baterijama

Ultratanki filmovi [6–9] su strukture sa narušenom simetrijom u jednom pravcu. Ovakve strukture se mogu analizirati preko jednočestične talasne funkcije, ali ovakav prilaz nije „zatvoren u sebe“, jer se za izračunavanje statističkih srednjih vrednosti moraju „zajmiti“ statističke formule. Jedini je kompletan – metod Grinovih funkcija, jer on daje i dinamičke i statističke karakteristike sistema.

Treba napomenuti da se u primeni metoda Grinovih funkcija na strukture sa narušenom simetrijom i danas još uvek luta [10–12]. Razlog ovome je činjenica da u pravcu narušenja simetrije Grinova funkcija ne zavisi od razlike prostornih indeksa, već od svakog od njih ponaosob. Ovaj problem se rešava u nekim radovima tako što se ispituje Grinova funkcija dija-

gonalno po prostornim indeksima u pravcu narušenja simetrije, ili se uzima da Grinova funkcija zavisi od razlike prostornih koordinata u pravcu narušenja simetrije, pa se zatim popravke vrše u njenom Furijeliku, koji zavisi od impulsa, na osnovu činjenice da se komponenta impulsa u pravcu simetrije ne održava.

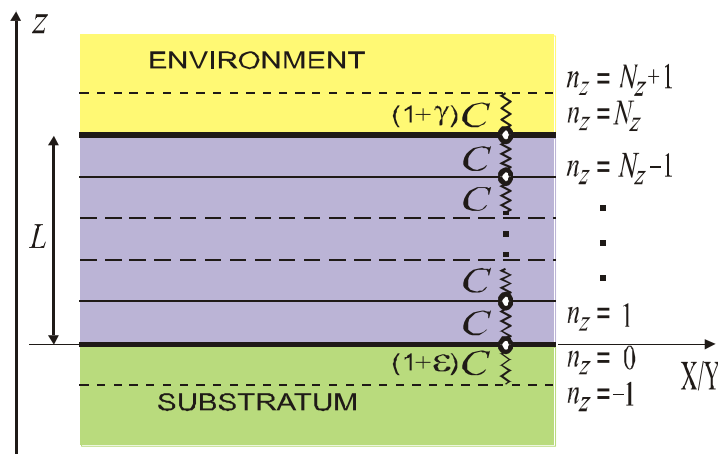
Oba pomenuta prilaza ili uopšte ne reprodukuju osnovnu karakteristiku sistema sa narušenom simetrijom, ili je samo delimično reprodukuju, a ta osobina je zavisnost fizičkih karakteristika strukture sa narušenom simetrijom od prostornih koordinata. Mi smo uspeli da formulišemo korektnu metodologiju računanja Grinovih funkcija [13, 14] u strukturama sa narušenom simetrijom i da je primenimo na analizu mehaničkih oscilacija u ultratankom filmu.

## 4. MEHANIČKO OSCILOVANJE FILMA

Hamiltonijan mehaničkih oscilacija u filmu (slika 2) uzet u aproksimaciji najbližih susjeda 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.



Slika 2 - Ultratanki film

Grinova funkcija tipa pomeraj-pomeraj data je sa:

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

a 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 jednačina za ove Grinove funkcije korišćena je činjenica da je film u  $x$  i  $y$  pravcu translatorno invarijantan. U pravcu narušenja simetrije granični uslovi su

$$u(n_z = -1) = u(n_z = N_z - 1) = 0; \quad p(n_z = -1) = p(n_z = N_z - 1) = 0. \quad (4)$$

Zbog graničnih uslova jednačine za određivanje  $\Psi$  i  $\Phi$  raspadaju se na sistem od tri jednačine. Zbog toga su komponente funkcija  $\Psi$  i  $\Phi$  zavisne od indeksa sloja  $n_z$  morale da se razvijaju po stojećim talasima oblika  $\sin(N_z + 2)\varphi_\mu$ , gde je parametar  $\varphi_\mu$  bio dat sa:

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

Veoma bitna činjenica je to da u formuli (5) broj  $\mu$  nije mogao da uzme vrijednost 0 i  $N_z + 2$ , jer bi tada Grinove funkcije  $\Psi$  i  $\Phi$  bile jednake nuli.

Opisanim postupkom nađene su Grinove funkcije  $\Psi$  i  $\Phi$ , a njihovi polovi u  $\omega$  ravni definisani su sledećom kvadratnom determinantom:

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

gde je

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

i sledećim uslovom:

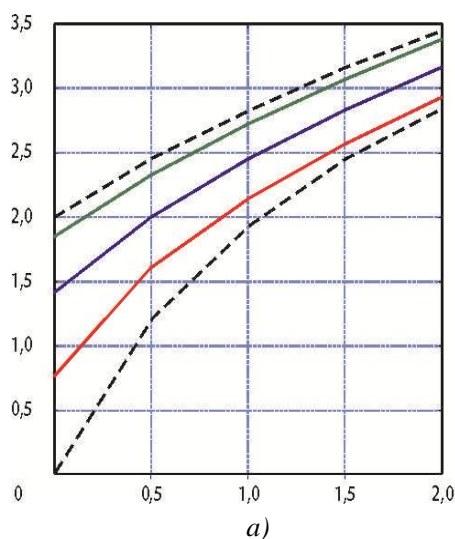
$$D_{N_z+1}(\rho) = 0. \quad (6)$$

U opštem slučaju, uslov (6) nije egzaktno rešiv, jer njegov red, kao i rešenje zavise od tri parametra:  $\varepsilon$ ,  $\gamma$  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:

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

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

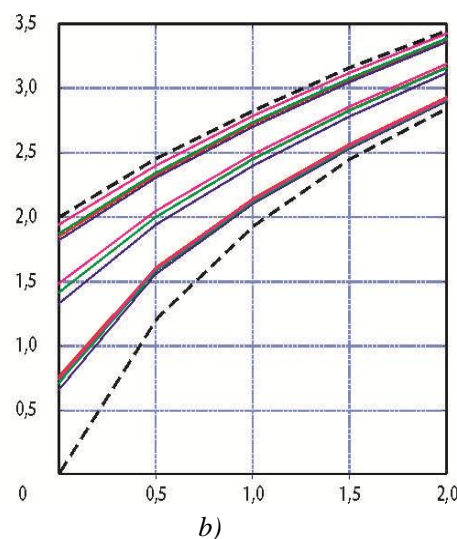
(7)



Ovaj zakon disperzije grafički je predstavljen na slici 3a, 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. Svi ostali slučajevi urađeni su numerički, upotrebom programskog paketa *Mathematica* i prikazano na slici 3b.



Slika 3 - Zakon disperzije fonona u idealnom (a) i perturbovanom filmu (b)

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

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

(8)

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

(9)

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

Pored toga, a za nas veoma bitno i evidentno je da ova 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.

## 5. 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

*Velike zasluge za upoznavanje sa problematikom oblaganja elektroda Li-jonskih baterija pripadaju akademiku, prof.dr Stanislavu Radovanu Pejovniku, rektoru Ljubljanskog univerziteta, te mu se autori ovim putem posebno zahvaljuju.*

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

#### LITERATURA

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414, 359–367 (2001)
- [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 184/2, 593-597 (2008).
- [4] J. Hong, Ch. Wang, U. Kasavajjula, Journal of Power Sources 162, 1289–1296 (2006).
- [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, A75–81 (2010).
- [6] D. Popov, S.K. Jaćimovski, B.S. Tošić, J.P. Šetrajčić, Physica A 317, 129–139 (2003).
- [7] B.S. Tošić, J.P.Šetrajčić, D.Lj. Mirjanić, Z.V. Bundalo, Physica A 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 11, 17–26 (2001).
- [11] V.M. Golovach, G.G. Zegrya, A.M. Makhanets, I. V. Pronishin, N.V. Tkach, Semiconductors 33/5, 564-568 (1999).
- [12] J.M. Wesselinowa, Phys.Stat.Sol. (b) 223, 737 (2001); 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

##### INFLUENCE OF PHONONS IN NANOLAYER COATED ELECTRODES ON CAPACITY INCREASE OF LI-ION BATTERIES

*This paper presents the results of research of the role of phonon subsystem in ultrathin coatings of electrodes in Li-ion battery in increasing the efficiency of ion transport. By the method of Green's functions it was demonstrated that the acoustic phonons of optical type were created in ultrathin films and that the amplitudes and energies of the mechanical oscillations of crystalline lattice on surfaces were intensified. With its increased oscillating, phonons release the captured ions on electrodes, thus significantly increasing the ion mobility and the electric conductivity of these batteries.*

*Key words: Ion mobility, Li-ion batteries, ultrathin films, phonons, heat conductivity*

Scientific paper

Received for Publication: 12. 06. 2013.

Accepted for Publication: 23. 08. 2013.