



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

### III. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2019ko maiatzaren 27, 28 eta 29  
Baiona, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

#### ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Tentsio altuko katodoak geruza  
meheko litio-ioi baterietarako**

*Iñaki Madinabeitia, Jokin Rikarte,  
Giorgio Baraldi, Ane Etxebarria,  
Alberto Garcia, Francisco Fernandez  
eta Miguel Ángel Muñoz*

110-115 or.  
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iii.05.15>



## Tentsio altuko katodoak geruza meheko litio-ioi baterietarako

Madinabeitia, Iñaki<sup>1,2</sup>; Rikarte, Jokin<sup>1</sup>; Baraldi, Giorgio<sup>1</sup>; Etxebarria, Ane<sup>1</sup>;  
Garcia, Alberto<sup>2</sup>; Fernandez, Francisco<sup>2</sup> eta Muñoz, Miguel Ángel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CIC Energigune, Arabako Teknologia Parkea

<sup>2</sup>TECNALIA, Gipuzkoako Zientzia eta Teknologia Parkea  
imadinabeitia@cicenergigune.com

### Laburpena

Tentsio altuko litio-ioi baterietan erabiltzen diren materialen artean  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -aren (LNMO) espinela fasea da etorkizun handienetakoa duena. Ikerketa lan honetan, LNMO geruza mehea altzairu herdoilgaitz substratuen gainean ezarri da AC ihintzadura-katodiko bitartez. Ondoren, tratamendu termikoa aplikatu zaie lorturiko laginen kristalizazioan tenperaturak izan dezakeen eragina aztertzeko asmotan. Azkenik, karga/deskarga test galbanostikoa erabili da beraien ezaugarri elektrokimikoak ezagutzeko eta, bide batez, merkatuan aurki daitezkeen elektrodoarekin konparatu da.

Hitz gakoak: Litio-ioi bateria,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , Geruza mehea, Ihintzadura-katodikoa, Altzairu herdoilgaitza

### Abstract

*The spinel phase of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) is considered one of the most promising material for high-voltage lithium-ion batteries. In this work, the LNMO thin films were deposited by AC magnetron sputtering on Stainless steel substrates. The cathodes were post-annealed to study the impact of the temperature on its crystallization. Finally, the electrochemical properties were investigated with galvanostatic charge/discharge test, and were compared with a commercial LNMO electrode.*

*Keywords: Lithium ion battery,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , Thin film, Sputtering, Stainless steel*

### 1. Sarrera eta uneko egoera

1991.urtean ezagutzera eman zenetik etengabe doa gorantz litio-ioi baterien eskaera. Gaur egun, bateria horiek hainbat gailu elektronikoren energia iturri moduan erabiltzen dira; horien artean, mugikorak, ordenagailu eramangarriak edota ibilgailu elektrikoak aurkitu ditzakegu (Armand *et al.*, 2008). Teknologia hobetuz doan heinean, energia kontsumoa ere gorantz doa. Premia honi aurre egiteko, merkatuan aurkitu daitezkeenak baino energia dentsitate handiagoa duten baterien garapena beharrezkoa da. Hori dela eta, bateriaren osagai desberdinen (elektrodo eta elektrolitoa) ezaugarri elektrokimikoak hobetu ditzaketen material berriak identifikatu eta ikertu behar dira.

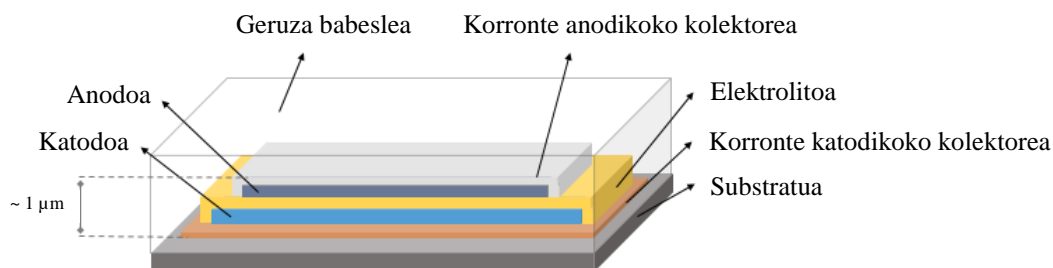
Elektrodo positiboari dagokionez,  $\text{LiCoO}_2$  moduko oxido laminarrak,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  espinelak,  $\text{LiMPO}_4$  (M = Fe, Mn edo Co) erako fosfatoak eta banadio oxidoak dira gehien ikertzen diren materialak (Oudenhoven *et al.*, 2011). Horien artean,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) tentsio altuko espinela da erakargarriena; merkea, ez toxikoa eta energia dentsitate altua daukalako (Santhanam *et al.*, 2010 eta Manthiram *et al.*, 2014). Bere ezaugarrien artean 4.75 V vs. Li/Li<sup>+</sup>-eko lan tentsioa eta 147 mAh/g-ko biltegitratze ahalmena aurkitu ditzakegu (Li *et al.*, 2013).

Hala ere, likido egoerako elektrolitoek tentsio altuan (4-5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) duten egonkortasun urriak mugatzen du litio-ioi baterien teknologia konbentzionala (Aurbach, 2000). Horrez gain, erabiltzen diren disolbatzaileak oso sukoiak dira (*thermal runaway* mekanismoa); zirkuitulabur, gaitzera edo berotze kasuetan segurtasuna murriztuz (Wang *et al.*, 2012).

Beraz, tentsio altuko katodoen merkaturatze eta eskala handiko produkziarako konponbide interesgarria egoera solidoko bateriak dira. Ohiko litio-ioi bateriek ez bezala, aipaturiko bateria horietan elektrolito likidoa egoera solidoko elektrolito batengatik ordezkatzeko da. Horrela, segurtasun eta egonkortasun hobea bermatzen da; era berean, ahalmena biderkatu, karga denbora murriztu eta balio-bizitza luzatzen delarik.

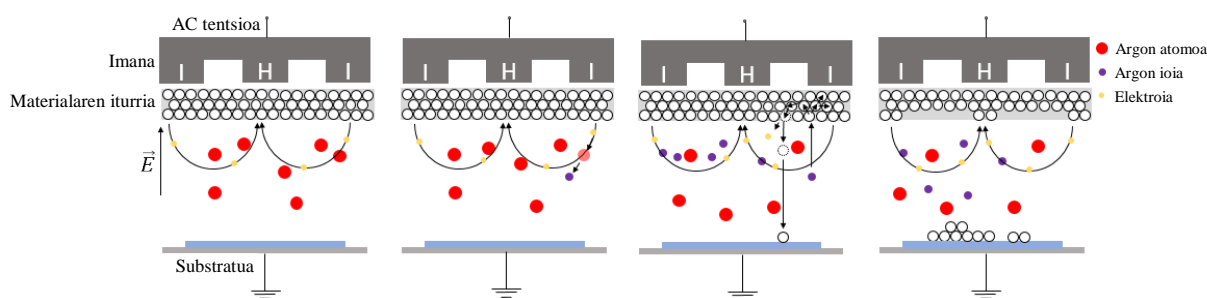
Egoera solidoko baterien barruan geruza meheko bateriak aurkitu ditzakegu (mikrobateria moduan ezagunak), 1. irudia, mikrometro azpiko lodiera duten elektrodo eta elektrolitoengatik bereziak.

### 1. irudia. Geruzaz geruza substratu baten gainean fabrikatu den geruza meheko bateriaren eskema



Gaur egun, geruza meheak egiteko gehien erabiltzen diren teknikak hutsune ganberan oinarritzen dira. Horien artean, laser-ablazioa (PLD, *pulsed laser deposition*), lurrinketa termikoa eta ihintadura-katodikoa (*magnetron sputtering*) dira entzunetak. Ikerketa honetan azken teknika hori erabiliko da, lorturiko estaldurak akats gutxikoak, konposizio egokidunak eta uniformeak direlako (Baggetto *et al.*, 2012). Ihintadura katodikoaren prozesua 2. irudian ikusi daiteke, bertan elektrodi kolisio bitartez sorturiko argon ioiak lortu nahi den geruzaren material iturria kolpatzen dute, talkaren ondorioz bertatik partikulak ateraz; horiek ganbera guztia zeharkatu eta substratuan ezartzen direlarik.

### 2. irudia. Ihintadura-katodikoaren prozesuaren ilustrazioa



Mikrobaterietan teknika honen erabilera baterien diseinu eta arkitektura berriei atea ireki die, bateria flexible eta tamaina txikikoak lortzea ahalbidetuz (Qian *et al.*, 2019). Gaur egun txartel inteligentetan, irati-maiztasun identifikazio etiketetan, gailu elektroniko txikietan eta gauzen Interneta delakoaren kontzeptuan (IOT, *Internet Of Things*) aurkitu ditzakegu.

## 2. Ikerketaren helburuak

Lan honetan, tentsio altuko katodoa fabrikatu eta bere ezaugarri fisiko-kimiko, morfologiko eta elektrokimikoak ikertu dira. Horrela, ondorengo helburu zientifikoak lortzea nahi da:

- Geruza kristalizatzeko beharreko post-tratamendu termikoa optimizatzea.
- Zenbait korrante intentsitate balioen aurrean katodoaren portaera elektrokimikoa aztertzea.
- Gaur egun merkatuan aurki daitezkeen elektrodoekin konparatzea.

### 3. Ikerketaren muina

#### 3.1. Materialaren prestaketa eta ikerketa teknikak

Korrante alternoko (AC) Cemecon 800 CC ihinzadura-katodiko bitartez egin da LNMO estaldura. Geruza mehea 16 mm diametroko 316L altzairu herdoilgaitz diskoen (Honsen Corp.) gainean ezarri da. Substratuak materialaren iturritik 7 cm-tara kokatu dira, 12mm-ko zulodun maskara bat erabiliz. Ganberan 1000 mPa-eko lan presioa ezarri da eta 1.70 W/cm<sup>2</sup>-ko dentsitate potentziala aplikatu da. Baldintza horiekin, 500 nm/h-ko estaldura abiadura erdietsi da. Prozesuaren denbora 1 µm-ko lodiera eta 0.5 mg-ko pisua lortzeko moldatua izan da.

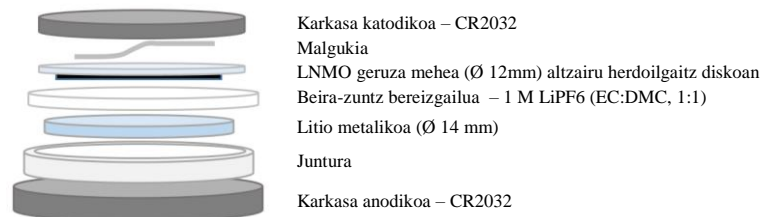
Lorturiko geruza meheak 300°C eta 600°C-ra berotu dira ordubetez airean, 5°C/min berotze maldarekin, ondoren hozten utziz giro-temperatura arte.

X-izpien difrakzio teknika (XRD, *X-ray powder diffraction*) erabili da laginaren tenperaturaren arabeko kristalizazio egoera aztertzeko. Neurketa 15° eta 55° 2θ tartean burutu da Advanced D8 difraktometroa erabiliz.

Laginen gainazalaren morfologia Fei Quanta-200FEG ekorketa bidezko mikroskopia elektroniko (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) bitartez aztertu da.

Katodoen karakterizazio elektrokimikoa botoi-pila (CR2032) bitartez burutu da, 3. Irudia. Bertan 14 mm diametroan litio metalikoa erabili da anodo bezala eta 1M LiPF<sub>6</sub> EC:DMC (etilen karbonatoan eta dimetil karbonatoan 1:1 nahastea bolumentean) elektrolito moduan.

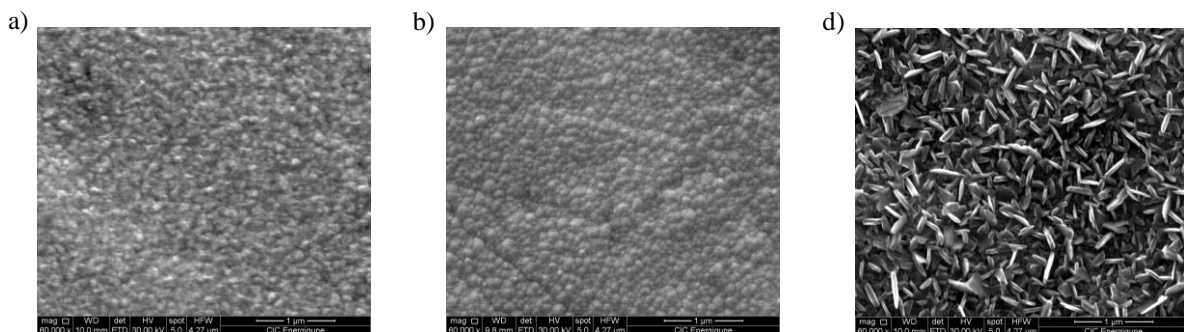
#### 3. irudia. Botoi-pilaren barne egitura (CR2032).



#### 3.2. Karakterizazio estrukturala

4. irudian LNMO geruza mehearen gainazalaren bilakaera ikus daiteke tenperaturarekiko. Tratatu gabeko laginak 100 nm baino txikiagoko ale amorfoz osaturiko zimurtasun gutxiko gainazala erakusten du. 300°C-tara berotu ondoren, aleen tamainen handitze minimo bat antzeman daiteke, baina, ez da inongo kristalizaziorik nabaritzen kasu honetan ere. 600°C-ra beroturiko laginak beste bi kasuen morfologia zeharo desberdina aurkeztzen du; irudian ikus daiteken bezala, 400 nm-ko luzera eta 60 nm-ko zabalera duten kristal luzexkak sortu dira.

#### 4. irudia. Tenperatura desberdinetan trataturiko LNMO laginen gainazalaren SEM irudiak: a) tratatu gabea, b) 300°C eta d) 600°C

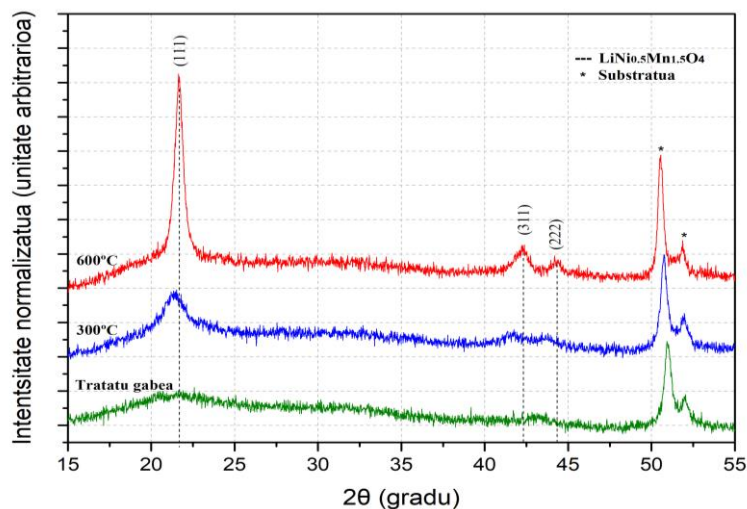


5. irudian temperatura desberdinetan berotu diren katodoen XRD emaitzak agertzen dira. Difrakzioan LNMO-ari dagokien tontor guztiak Fd-3m talde espazialari dagokion espinela estrukturarekin indexatu dira. Lagin guztietan agertzen diren tontor gehigarriak, altzairu herdoilgaitzari dagokienekin bat datoz.

Tratatu gabeko laginaren difraktograman  $50.5^\circ$  eta  $52^\circ$   $2\theta$  posizioetan kokaturiko bi tontor antzematen dira. Horiek, ez dira LNMO-aren kristal estrukturaren parte, aurrez esan bezala, substratuarekin lotu daitezke. Honek, laginaren izaera amorfoa baieztatzen du.

$300^\circ\text{C}$ -ko tratamendu termikoaren ostean, altzairu herdoilgaitzaren ekarpenaz gain,  $21.5^\circ$   $2\theta$  inguruan kristalizazioaren hasiera adierazten duen tontor zabal bat ageri da LNMO-aren (111) difrakzioarekin lotuta dagoena. Temperatura  $600^\circ\text{C}$ -ra igo ahala, (111) tontor nagusia estuagoa da, fasearen kristalizazioa handiagoa iradokiz. Gainera, temperatura honetan, (311) eta (222) faseei dagozkien tontor berriak agertzen dira.

### 5. irudia. Temperatura desberdinetan trataturiko LNMO laginen gainazalaren XRD difraktogramak.



### 3.3. Karakterizazio elektrokimikoa

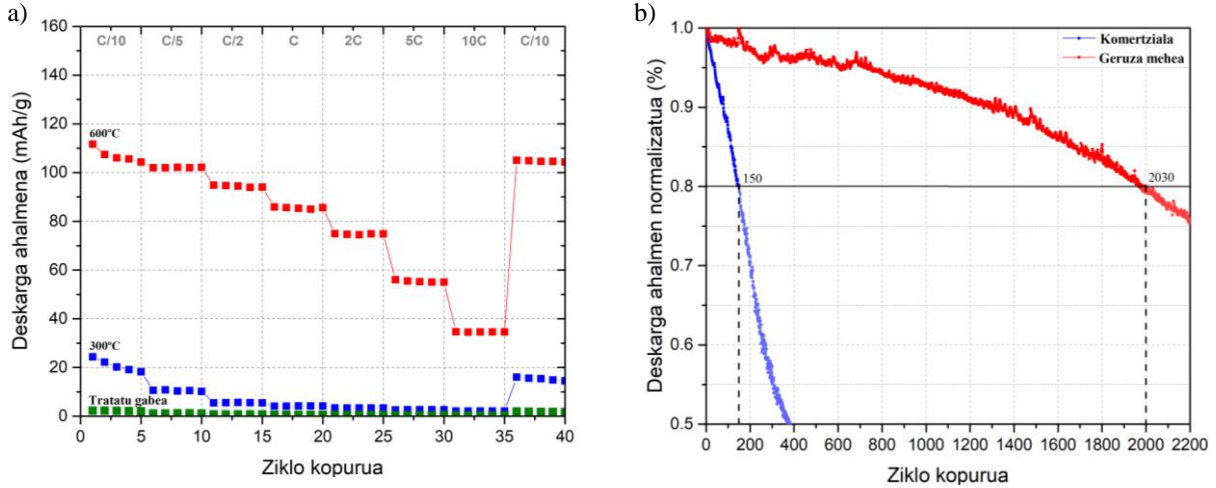
6. irudian tratatu gabeko eta  $300^\circ\text{C}$  eta  $600^\circ\text{C}$ -ko tratamendu termikoa jasan duten laginen jokaera elektrokimikoa erakusten da. Katodo bakoitzaren biltegitze ahalmena aztertu da aplikaturiko zenbait korrante intentsitate balio ezberdinen aurrean, balio bakoitzarekin bost karga eta deskarga ziklo egin dira. 6.a. irudian ikus daitekeen bezala, LNMO-aren biltegitze ahalmena bere kristalizazio mailarekin zuzenki lotuta dago. Emaitza hobereena  $600^\circ\text{C}$ -ra berotutako laginak eman du, C/10-eko korrante intentsitate balioarekin (10h karga eta 10h deskarga) batez besteko  $107.03 \text{ mAh/g}$  lortuz;  $300^\circ\text{C}$ -koak eta tratatu gabeak,  $20.83 \text{ mAh/g}$  eta  $2.15 \text{ mAh/g}$  emanik hurrenez hurren. kristal-sarean litio-ioien difusio zailtasuna dela eta, intentsitatearen balioa handitu ahala karga biltegitze ahalmena jaisten doa. Aplikaturiko korrante handienarekin, 10C, kristalizaturiko lagina oraindik  $35 \text{ mAh/g}$  biltegitzeko gai da, beste biek ez bezala. Testaren lehen eta azken zikloak intentsitate balio berdinarekin burutu dira,  $600^\circ\text{C}$ -aren kasuan hasierako balioaren %95.10-eko gordetze ahalmena lortu da amaieran. Honek esan nahi du testaren zehar elektrodoaren eta elektrolitoaren interfasea egonkor mantendu dela eta ez dagoela bien arteko deskonposaketarik.

Kristalizatzeko beharrezko temperatura zehaztu eta portaera elektrokimikoa aztertu ondoren, merkatuan aurkitu daitekeen geruza meheko elektrodo batekin (CustomCells) konparatu nahi izan da.

Bi bateriak egitura berarekin muntatu dira, parte esperimentalean deskribatzen den bezala, eta C-ra eginiko (1h karga eta 1h deskarga) bizi-zikloa burutu dute. Hau da, lehen zikloan lortu duten biltegitze ahamenaren %80-ra iristen direneko ziklo kopurua zenbatu da; baterien

aplikagarritasun ikuspuntutik parametro garrantzitsua izanik. Lorturiko emaitzak 6.b. irudian ageri dira, bertan deskargako biltegitratze ahalmen normalizatua ziklo kopuruaren funtzio irudikatu da. Lan honetan eginiko geruza meheko LNMO-ak ziklabiltate handiagoa duela ondorioztatu da, 2030 ziklo iraun ditu, komertzialak 150 lortu dituen bitartean.

**6. irudia. a) Korrante desberdinen testa eta b) bizi-zikloa.**



**4. Ondorioak**

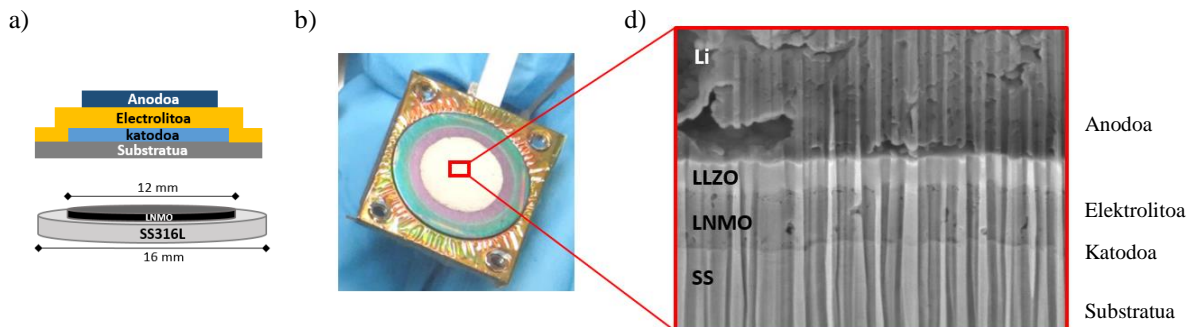
Ikerketa lan honetan, AC ihintadura-katodikoa bitartez LNMO geruza meheak ezarri dira altzairu herdoilgaitzeko substratuetan. Katodo horien morfologia eta kristalizazio maila zuzenki lotuta daude aplikaturiko tratamendu termikoarekin, 600°C izanik espinela fasea lortzeko beharrezko tenperatura. Hori dela eta, azken lagin horrek eman du portaera elektrokimiko hoberena, C/10-era 107.03 mAh/g-ko deskarga biltegitratze ahalmena emanez eta 35 mAh/g lortuz korrante intentsitate balio altuenean. Gainera, emaitza oparoak erdietsi dira elektrodo komertzialarekin alderatutako bizitza zikloan, 2030 ziklo eginik komertzialaren 150-en aurrean.

**5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea**

Une honetan, geruza meheko LNMO katodoa egoera solidoko mikrobaterietan inplementatzen ari gara.

7. irudian bateriaren osagaiak geruzaz geruza ezarri diren lehen proba bat agertzen da. LNMO-aren gainean  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) elektrolitua jarri da ihintadura-katodikoa bitartez, eta guzti hau, baporizazio termikoz lorturiko litio metalikoz estali da.

**7. irudia. Geruzaz geruza fabrikatu den geruza meheko tentsio altuko litio-oi bateria: a) bateriaren eskema, b) bateriaren argazkia eta d) geruzen SEM irudia.**



## 6. Erreferentziak

- Armand, M. et al. (2008): "Building better batteries", *Nature*, 451, 652-657.
- Oudenhoven J. F. M. et al. (2011): "All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts", *Adv. Energy Mater.*, 1, 10-33.
- Santhanam, R. et al. (2010): "Research progress in high voltage spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  material", *J. Power Sources*, 195, 5442-5451.
- Manthiram, A. et al. (2014): "A perspective on the high-voltage  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  spinel cathode for lithium-ion batteries", *Energy Environ. Sci.*, 7, 1339-1350.
- Li, J. et al. (2013): "An artificial solid electrolyte interphase enables the use of a  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  5V cathode with conventional electrolytes", *Adv. Energy Mater.*, 3, 1275-1278.
- Aurbach, D. (2000): "Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries", *J. Power Sources*, 89, 206-218.
- Wang, Q. et al. (2012): "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", *J. Power Sources*, 2018, 210-224.
- Baggetto, L. et al. (2012): "Fabrication and characterization of  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  sputtered thin film high voltage cathodes for Li-ion batteries", *J. Power Sources*, 211, 108-118.
- Qian, G. et al. (2019): "Designing Flexible Lithium-Ion Batteries by Structural Engineering", *ACS Energy Lett.*, 4, 690-701.

## 7. Eskerrak eta oharrak

Lan honetako partaideek eskerrak eman nahi dizkiete Europar Batasunari (Horizon 2020 programa barruan, *Monolithic batteries for spaceship applications* (687561) proiektua) eta Eusko Jaurlaritzari (Elkartek 2017) lan hau aurrera eramateko beharrezko dirulaguntzagatik.