



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Litio metalikoaren gainazalaren
egokitzea bateria elektrikoetarako**

*Ane Etxebarria-Dueñas,
Oleksandr Bondarchuk eta
Miguel Ángel Muñoz-Márquez*

159-164 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.05.23>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



UDALBILTZA



Litio metalikoaren gainazalaren egokitzea bateria elektrikoetarako

Ane Etxebarria-Dueñas, Oleksandr Bondarchuk, Miguel Ángel Muñoz-Márquez

CIC energiGUNE, Albert Einstein 48, 01510, Miñano, Araba
aetxebarria@cicenergigune.com

Laburpena

Energiaren biltegitratze finkoa, garraio elektrikoa eta gailu eramangarri elektronikoen arloen garapena atzerapenak jasaten ari da ez baitago eremu hauen aplikagarritasuna bermatuko duen baterien teknologia nahikoa garaturik. Litio metalikoa, kapazitate teoriko handiena daukan elementua izanik, baterietako anodo bezala luze aztertua izan da. Hala ere, oraingo ez da aurkitu berau erabiltzeko modurik egokiena era seguru eta errentagarri batean. Litio metalikoaren egonkortasuna zehazten duen gakoetako bat atmosfera desberdinetan kontaktuan egon ondoren bere gainazalean sortzen den geruzan aurkitzen da. Lan honetan litio metalikoaren geruzaren bilakaera aztertzen da oxigeno, karbono dioxido eta nitrogeno gasen eragina duenean. Horretarako gainazalean sorturako konposatu berriak eta egitura elektronikoa emandako aldaketak zehazten dira.

Hitz gakoak: bateria, litio metalikoa, anodoa, gainazala, espektroskopia

Abstract

The areas of the stationary energy storage, the electric transport and the portable electronic devices are affected by a poor development of battery technology, which does not allow a viable and efficient application of them. Lithium metal, the element which has the highest theoretical capacity, has been widely studied as anode of the batteries, but there is still a lack of knowledge in how to use it in a safety and profitable way. One of the keys that determined the stability of the lithium metal is the passivation layer which is formed on the surface of it when the metal is in contact with different atmospheres. In this work this surface is analyzed by the compounds that form it and the change in the electronic structure of the surface which are produced by these gases: O₂, CO₂ and N₂.

Keywords: battery, metallic lithium, anode, surface, spectroscopy

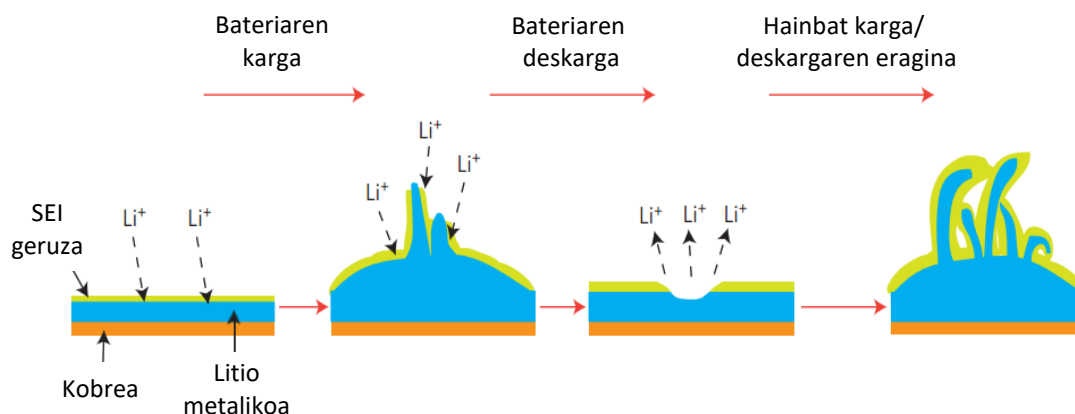
1. Sarrera eta motibazioa

Baliabide berriztagarri gehienek ez dute energia era jarraian sortzen, baldintza klimatikoen menpe daude, eguzki energia edo energia eolikoan ikus daitekeenez. Hori dela eta, berebiziko garrantzia dauka baliabide berriztagarriek sortzen duten energia bilduko duen gailu egokiak egoteak. Horrela, metaturiko energia beharrezkoa denean erabili ahalgo da. Honako lana bateriek betetzen dute, energia elektrikoa energia kimiko bihurtuz. Hala ere, oraindik baterien teknologia ez dago nahikoa garaturik funtzio hau era eraginkor eta seguru batean betetzeko. Honetaz gain, baterien garapena funtzioa da etorkizunean erregai autoak auto elektrikoengatik ordezkatu nahi baldin badira (Roy eta Srivastava, 2015). Gailu elektronikoen eramangarriak energiaz hornitzeko arduradunak ere badira bateriak, baina egun ez dira teknologia honen garapen abiadura jarrartzeko gai. Honekin guztiarekin ezin ukatuzkoa da baterien merkatu potentzialen existentzia, non, gainera, karbono dioxido gasaren isurpena gutxitu daitekeen potilika egokiak erabiltze gero, berotegi efektua murrizte bidean.

Baterietan hiru konposatu nagusi bereiz daitezke: anodoa edo elektrodo positiboa, katodoa edo elektrodo negatiboa eta elektrolitoa, zeina elektrikoki isolatzailea eta ioiekiko eroalea den. Propietate hauekin elektrolitoak bi elektrodoen arteko ioien migrazioa ahalbidetzen du. Egun erabiltzen den anodo nagusia grafitoa da. Litio metalikoak baditu grafitoaren aurrean abantailua ugari: kapazitate espezifiko teoriko altuagoa (3860 mA h g⁻¹, grafitoaren kapazitatea 372 mA h g⁻¹ izanik), dentsitate baxua (0.53 g cm⁻³) eta ezagutzen den potentzial elektrokimiko negatibo

txikiena (-3.040 V hidrogeno estandarra erreferentziatzen hartuta), azken hau bateriak energia handiagoa ematearen erantzulea delarik. Hala ere, gaur egun ez dago litio metalikoa bateriak birkargagarrietan erabiltzerik segurtasun eta eraginkortasun arazoak direla eta. Arazo hauen jatorria litioa eta elektrolitoaren artean sortzen den geruzan dago. Bateriaren karga eta deskargak geruzaren morfologia aldatzen dute, 1. irudian ikusten den bezala. Honek bateriaren zirkuitulaburrak sortzea eta bere bizitza laburtzea eragiten du, baita biltzeko gai den energia txikiagoa izatea ere (Xu et al., 2014). Beraz, baterietan litio metalikoa erabiltzeko arlo garrantzitsuenetako bat elektrolito eta gainazalaren artean sortzen den geruzan dago, zeina SEI (*Solid Electrolyte Interface*) bezala ezagutzen den. Hori dela eta, ikerketa honetan geruza hau oinarritik aztertzea erabaki da litioa egonkortzeko gakoak topatu nahian.

1. irudia. Karga eta deskarga prozesuen ondorioz litio metalikozko anodoan sortzen diren egitura desberdinen diagrama, baterian hutsa eragiten dutenak.



2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

SEI geruza egonkortzeko estrategiak bi multzotan sailka daitezke: SEI geruza litioaren eta elektrolitoaren kontaktu zuzenaz sortzen dutenak (*in situ* SEI) eta litioari aurre tratamendu bat egiten diotenak aurretiazko babes kapa bat izan dezan metalak (*ex situ* SEI).

Lehenengo teknika elektrolitoaren konposizioaren bariazioan oinarritzen da. Elektrolitoan bi osagai bereizten dira: disolbatzailea eta gatzak. Disolbatzaileak erabilienak dimetilo karbonatoa (DMC) eta dimetoxietanoa (DME) dira, baina hauen alternatiba ugari ere aztertu dira azken urteotan, garrantzi berezia hartuz tetrahidrofuranoak (THF), propileno karbonatoak (PC) eta disolbatzaile organiko desberdinen nahasketek. Disolbatzaile bakoitzak eragin desberdina du bateriaren gain. Esterako, THF-ak PC-ren eraginkortasuna hobetzen du, baina azken hau egonkorragoa da oxidazioarekiko. Gatzak dagokienez, SEI geruza fina sortzen dute LiBr, LiClO₄ y LiAsF₆ gatzek. Hala ere, artsenikoa daukaten gatzak baztertu egin dira material honen toxikotasuna dela eta. SEI geruza sendoago bat osatzeko bidean gatz errektiboagoak ere aztertu dira: LiBF₄, LiPF₆, LiSO₃CF₃ eta LiTFSi (Xu et al., 2014). Beste aukera bat elektrolito komertzialetan gehigarriak sartzea izan da. Hauen artean CO₂, HF eta LiF dira ipagarrienetarikoa. Nahiz eta ikerkuntza oso zabala den, oraindik ez da elektrolitoaren konposizio egokirik lortu litio metalikoaren erabilera bermatuko duena.

Bigarren ildoan jarraitzen duten teknikak litioaren gainazalaren modifikazioak eragiten dituzte elektrolitoarekin kontaktuan jarri aurretik. Honakoaren adibide bat tetraetoxisilanoaren (TEOS) erabilera da. Litioak konposatu honekin erreakzionatzen du eta litioaren inguruan siliziozko geruza bat sortzen da, berau babestuz (Umeda et al., 2011). Beste lan interesgarri batean Al₂O₃ partikulen eta

kopolimero batean nahastearen ondorioz sortzen den geruza erabiltzen dute litio metalikoa egonkortzeko (Hongkyung et al., 2015).

Ikerketa honetan aurkezten den lana bigarren ildo honetan kokatzen da. Honakoan *ex situ* SEI geruza sortzeko erabiltzen den teknika hurrengoa izan da: metala gas desberdinetara bistararazi da huts altuko egoeran (UHV, *Ultra High Vacuum*). Horrela, elektrolitoan oinarritik ez duen SEI geruza sortzen da litioaren gainazalean. Gasekin kontaktuan egon aurretik litio honen gainazala garbitu egin da. Honi esker, lagina gainazalpeko ezpurutasunez libre egongo da, litio metalikoa daramaten baterietako bizi-iraupen laburra eta efizientzia eskasaren erantzuleetako bat (Harry et al., 2013). Aztertu diren gasak atmosferan aurkitzen diren O₂, CO₂ eta N₂ gasak izan dira. Izan ere, litio metalikoa lantzen den ingurugiroan ohikoa izango da honako gasak aurkitzea, eta interesgarria da litio gainazalak gas hauen ondorioz dituen aldaketak ulertzea oinarri-oinarritik. Fotoigorpen espektroskopia teknikak erabili dira sorturiko gainazalak aztertzeko: XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) eta UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*). Lehengo teknika jada zabalki erabilia izan da landuriko gainazalean sortzen diren konposatuak zehazteko (Li et al., 2015). Bigarren teknikaren bidez gainazalen lan-funtzioa (w_f , *work-function*) determina daiteke. Parametro honek elektroio bat gaianzaletik ateratzeko beharrezko energia zenbat den adierazten du, non ikerketa teorikoek aurreikusten duten gas hauekin sorturiko gainazala litio metalikoa baino are metalikoagoa izango dela (Koch et al, 2015). Beraz, helburua litioaren gainazalean geruza egonkorra sortzea da metal hau bateria birkargagarrietan erabili ahal izateko.

3. Ikerketaren muina

3.1 Prozedura esperimentalak

Bai laginaren prestaketa bai karakterizazio espektroskopikoa ekipo berdinean burutu dira: CIC energiGUNEko Gainazalen Azterketa Plataforman aurkitzen den teknika anitzeko ekipoan, *Especs GmbH* etxekoa. Ekipo bakarra izateak prozesu guztiak UHV baldintzapean egitea ahalbidetzen du, lagina kutsatzea ekidinez.

Laginen prestaketa. Laginak prestatzeko bi pausu burutu dira: lehenik litio metalikoaren gainazalaren garbiketa eta ondoren gasen deposizioa. Litio metaliko komertzialak, nahiz argoi atmosferapean gorde, gainazaleko litioa guztia oxidatua dauka. Helburua litio metalikoaren interakzioak aztertzea denez, gasak depositatu aurretik litioaren garbiketa egin da. Honakoa Ar ioien bombardaketaren bidez burutu da. Horrela, %90 baino litio metaliko gehiagoko gainazala lortzen da. Behin litio gainazal hau izanda, gasen deposizioa burutu da UHV-eko baldintzapean.

Laginen karakterizazioa. Bi teknika espektroskopiko baliatu dira gainazala aztertzeko. Biak efektu fotoelektrikoan oinarritzen dira, baina aztertzen dituzten elektroioak desberdinak izanik informazio desberdina eskeintzen dute. XPS-ren bidez gainazaleko (10 nm inguru) elementuen barne elektroioen energia aztertzen da, bertan daude elementuak identifizatuz, baita beraien oxidazio egoera ere. Elementuak elkarren artean erlazionatuz gainazalean sortu diren konposatuak determina daitezke. UPS teknikak, berriz, gainazaleko elementuen balentzi bandako elektroioak aztertzen ditu, eta beraiekin, besteak beste, lehen elektroioak askatzeko beharrezko energia azter daiteke, gainazalaren lan-funtzioa emango duena.

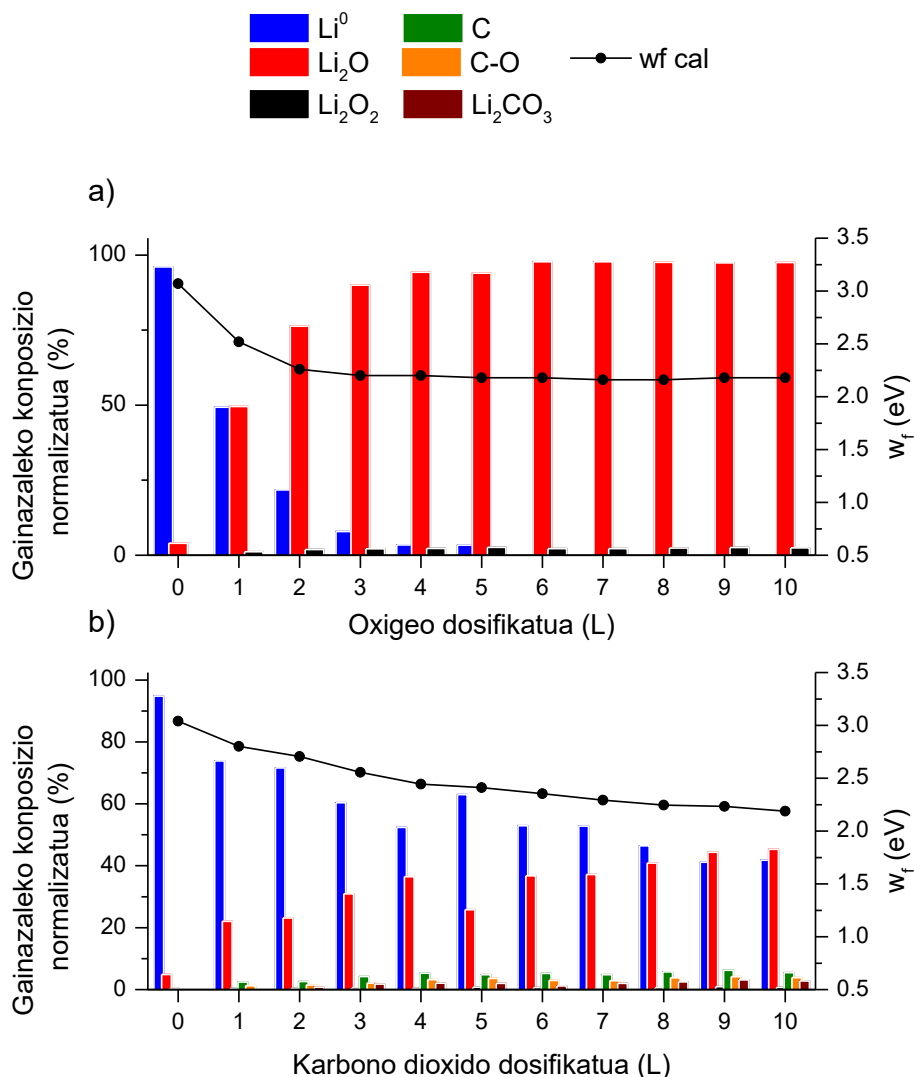
3.2 Emaitza esperimentalak

Gasen dosifikazioak 1-1000 Langmuir (L) artean burutu dira, non Langmuir batek 10⁻⁶ Torr-eko presiopean 1 s irauten duten dosifikazioa adierazten duen. Ondoren, lorturiko emaitza esperimentalak adieraziko dira, bi multzotan banatuak: 1-10 L arteko dosifikazioak eta 1-1000 L artekoak.

1-10 L arteko dosifikazioak. Oxigenoaren eta karbono dioxidoaren ondorioz gainazalean sorturiko konposatuak 2. irudian adierazi dira. Azterturiko bi gas hauek erreakzio abiadura desberdina daukate

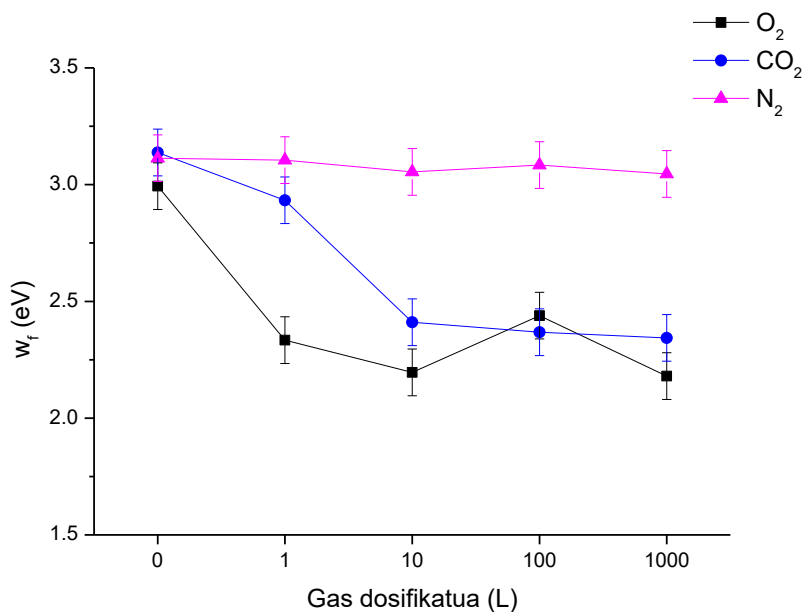
litioarekin. Oxigenoaren kasuan, 2 L nahikoa dira gainazaleko konposatu nagusia litio metalikoa ez izateko. Karbono dioxidoaren kasuan, berriz, litio metalikoak gainazalean dirau, konposatu nagusi bezela. Lan funtzioari dagokionez bi gas hauek litio metalikoaren lan-funtzioa txikiagotzea dakarte, 2. irudian ikus daitekeenez. Honakoak adierazten du errazagoa dela gainazaletik elektroli bat askatzea, beratu metalikoago bihurtuz. Lorturiko emaitzak jadanik eginiko kalkulu teorikoekin bat datoz (Koch et al, 2015). Dosifikazio hauetarako nitrogenoak ez du litioarekin erreakzionatu, konposatu eta lan funtzioak konstante mantenduz 10 dosifikazioetarako.

2. irudia. Oxigeno (a) eta karbono dioxido (b) gasen ondorioz litio gainazalean sortzen diren konposatuak eta gainazalaren lan-funtzioaren aldaketa, 1-10 L-eko dosifikazioetarako.



1000 L arteko dosifikazioak. 1000 L arteko dosifikazioetan lorturiko lan funtzioak 3. irudian irudikatu dira. Aurretik ikusiriko tendentzia mantentzen dela baieztatzen dute emaitza hauek: O_2 eta CO_2 gasak lan funtzioaren dekretzioa dakarte, eta N_2 gasak baldintza hauetan erreakzionatu gabe darrai. O_2 eta CO_2 gasak alderatuz gero, oxigenoak lan funtzioaren beherakada nabarmenagoa eragiten du (100 L-ko emaitza errore esperimentalaren barnean koka daiteke), lagina gehiago erreakzionatzen (oxidatzen) ari den seinale.

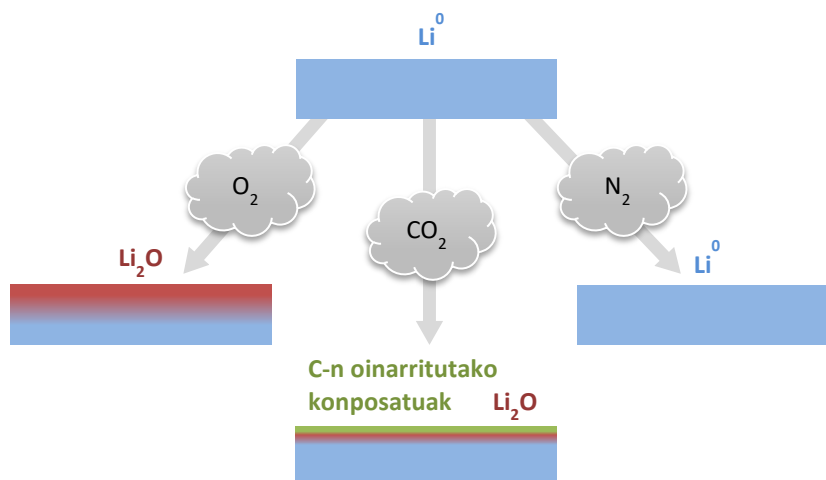
3. irudia. Oxigenoa, karbono dioxidoa eta nitrogenoaren eragina litio gainazalaren lan-funtzioan, 1-1000 L arteko dosifikazioetarako.



4. Ondorioak

Ikusiriko emaitzen ondorio nagusia konposizioari dagokionez 4. irudian laburtu da. Bertan agertzen den bezala, litioak abiadura handiagoan erreakzionatzen du oxigenoarekin karbono dioxidoarekin baino, litio gehiago oxidatuz lehenengo kasuan. Baliteke honen erantzulea litio gainazalean sortzen diren karbonoan oinarritutako konposatuak izatea, zeinak adieraziko lukeen litioa oxidaziotik babesteko gai direla. Nitrogenoari dagokionez, ez du litio metalikoarekin erreakzionatzen aztertutako kasuetarako. Bestalde, litio metalikoaren lan funtzioa txikiagotu egiten da gainazalak O₂ eta CO₂ gasekin erreakzionatzen duenean, gainazala metalikoago bihurtuz. Honakoa emaitza interesgarria da litio egokitu hau anodo bezala erabili nahi baldin bada. Izan ere, baterietako anodoetan gainazalaren lan funtzioa handitzea komenigarriagoa da. Ikuspuntu honetatik oxigenoa eta karbono dioxidoak ez lukete bateriaren funtzionamendua hobetu beharko.

4. irudia. Gas desberdinen eragina litioaren gainazalaren konposizioan.



5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Hurrengo pausua landuriko litio lagin hauekin bateriak eratzea litzateke, aurreikusiriko portaera betetzen duten aztertzeke. Horrela, euren errendimendu elektrokimikoaren eta lan funtzioaren artean korrelazio bat bilatu daiteke. Portaera hau gainazalean dauden konposatu berriekin erlazionatzea ere planteatzen da. Honetaz gain, dosifikazio altuagoak egitea eta gas desberdinekin gainazalaren bilakaera aztertzea aurreikusia dago.

6. Erreferentziak

Harry K. J., Hallinan D. T., Parkinson D. Y., Alastair A. MacDowell A. A., eta Balsara N. P., (2013), Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes, *Nature Materials*, 13, 69-73.

Hongkyung L., Dong J. L., Yun-Jung K., Jung-Ki P. eta Hee-Tak K. (2015), A simple composite protective layer coating that enhances the cycling stability of lithium metal batteries, *Journal of Power Sources* 284, 103-108.

Koch S. L., Morgan B.J, Passerini S., eta teobaldi G., (2015), Density functional theory screening of gas-treatment strategies for stabilization of high energy-density lithium metal anodes, *Journal of Power Sources*, 296:150–161.

Li W., Yao H., Yan K., Zheng, Liang Z., Chiang Y. M., eta Cui Y., (2015), The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth, *Nature Communications*, 6:7436.

Roy, P., eta Srivastava, S. K. (2015), Nanostructured anode materials for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6), 2454-2484.

Umeda G. A., Menke E., Richard M., Stamm K. L., Wudl F., eta Dunn B. (2011), Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane; *Journal of Materials Chemistry*, 21, 1593–1599.

Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y., eta Zhang, J. (2014), Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy and Environmental Science*, 7(2), 513-537.

7. Eskerrak eta oharrak

Proiektu honek Europar Batasuneko diru-laguntza jaso du ondorengo programatik: European Union's Seventh Programme for research, technological development and demonstration, 608502 zenbakiko beka akordioaren bidez.