

Ελληνική Περίληψη

Οι μπαταρίες ιόντων-λιθίου αποτελούν υποσχόμενα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας υψηλής ενεργειακής πυκνότητας για μελλοντικές εφαρμογές. Ο σπινέλιος $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) αποτελεί ένα από τα πιο υποσχόμενα καθοδικά υλικά εξαιτίας της υψηλής αντιστρεπτής χωρητικότητας και θερμικής αντοχής, του χαμηλού κόστους, της φιλικότητας προς το περιβάλλον και της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση νανο-δομημένων LNMO υλικών μέσω αυτοπροωθούμενης αντίδρασης υψηλών θερμοκρασιών στην υγρή φάση (LPSHS) και της μεθόδου Πυρόλυσης Νέφους Αερολύματος (ASP) για εφαρμογή σε μπαταρίες ιόντων-λιθίου. Στην περίπτωση της LPSHS, οι παράμετροι της θερμοκρασίας έψησης (calcination) και της ποσότητας του μέσου συμπλοκοποίησης («καύσιμο», fuel) στο πρόδρομο διάλυμα, εκφρασμένη μέσω του γραμμομοριακού λόγου αντιδρώντων/καυσίμου. Τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με τις μεθόδους XRD, SEM, TEM και Φασματοσκοπίας Raman για την μελέτη της μορφολογίας, της σύστασης, της κρυσταλλικότητας και για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής φάσης του LNMO, (ordered $\text{P4}_3\text{32}$ ή disordered Fd-3m). Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική αξιολόγηση στα υλικά με διαφορετικό γραμμομοριακό λόγο αντιδρώντων/καυσίμου όπου αύξηση του λόγου βελτίωσε την ηλεκτροχημική απόδοση του LNMO. Στην περίπτωση της ASP, πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη σε μονάδα εργαστηριακής κλίμακας όπου μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας σύνθεσης, του χρόνου παραμονής (μέσω της ροής φέροντος αερίου), της συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος και της ύπαρξης του παράγοντα συμπλοκοποίησης («καυσίμου», fuel) σε αυτό, στην μορφολογία, σύσταση, κρυσταλλικότητα, ειδική επιφάνεια και κρυσταλλική φάση του LNMO μέσω των τεχνικών XRD, SEM, TEM, BET και Raman. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλή κρυσταλλικότητα στην θερμοκρασία σύνθεσης των 800°C . Το μέγεθος κρυσταλλίτη παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστο από την θερμοκρασία σύνθεσης, την ροή φέροντος αερίου και την αφαίρεση του καυσίμου από το πρόδρομο διάλυμα, ενώ αύξησή του παρατηρήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος. Η ειδική επιφάνεια παρουσίασε μείωση, τόσο με την αύξηση της συγκέντρωσης όσο και με την αφαίρεση του καυσίμου. Σε όλες τις περιπτώσεις τα προϊόντα παρουσίασαν δομή σφαιρικών, «κούφια» σωματιδίων τα οποία κατέρρευσαν μετά την θερμική κατεργασία λαμβάνοντας τη μορφή μη-σφαιρικών συσσωματωμάτων αποτελούμενα από μικρότερα σωματίδια. Η αφαίρεση του «καυσίμου» οδήγησε στην λήψη συμπαγέστερων σωματιδίων τα οποία διατήρησαν τη σφαιρική τους δομή, ακόμα και μετά την θερμική κατεργασία. Η ύπαρξη ή απουσία του «καυσίμου», οδήγησε σε δύο μορφολογίες, “fuel solution” και “no-fuel solution” υλικών, που επιλέχθηκαν για την παραγωγή σε πιλοτική μονάδα ASP. Οι προκύπτουσες LNMO κόνεις υπέστησαν θερμική κατεργασία σε διάφορα προφίλ έψησης, διατηρώντας το σφαιρικό τους σχήμα. Μορφολογικά, τα “fuel solution” υλικά, αποτελούνταν από σφαιρικά, «κούφια» σωματίδια διατηρώντας το σφαιρικό τους σχήμα μετά την έψηση ως σφαιρικά συσσωματώματα μικρότερων σωματιδίων. Αύξηση της θερμοκρασίας έψησης οδήγησε στην αύξηση τους μεγέθους κρυσταλλίτη των υλικών. Τα “no-fuel solution” υλικά, παρουσίασαν παρόμοια μορφολογία αλλά με συμπαγέστερη δομή περιβλήματος. Αυξάνοντας την θερμοκρασία έψησης παρατηρήθηκε σταδιακή «κατάρρευση» του περιβλήματος των σωματιδίων και μετατροπής του σε μικρότερα σφαιρικά συμπαγή σωματίδια, ενώ η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος κρυσταλλίτη παρέμειναν σχεδόν σταθερά, σε αντίθεση με την περίπτωση μετάβασης από τους 700°C στους 800°C . Τα “no-fuel solution” υλικά αποκρίθηκαν ηλεκτροχημικά, σε αντίθεση με τα “fuel solution” που απεδείχθησαν ανενεργά. Το βέλτιστο υλικό εμφανίστηκε στην περίπτωση έψησης των 850°C με υψηλή ειδική χωρητικότητα σε χαμηλούς ρυθμούς φόρτισης-αποφόρτισης και χαμηλότερη στους υψηλότερους ρυθμούς.