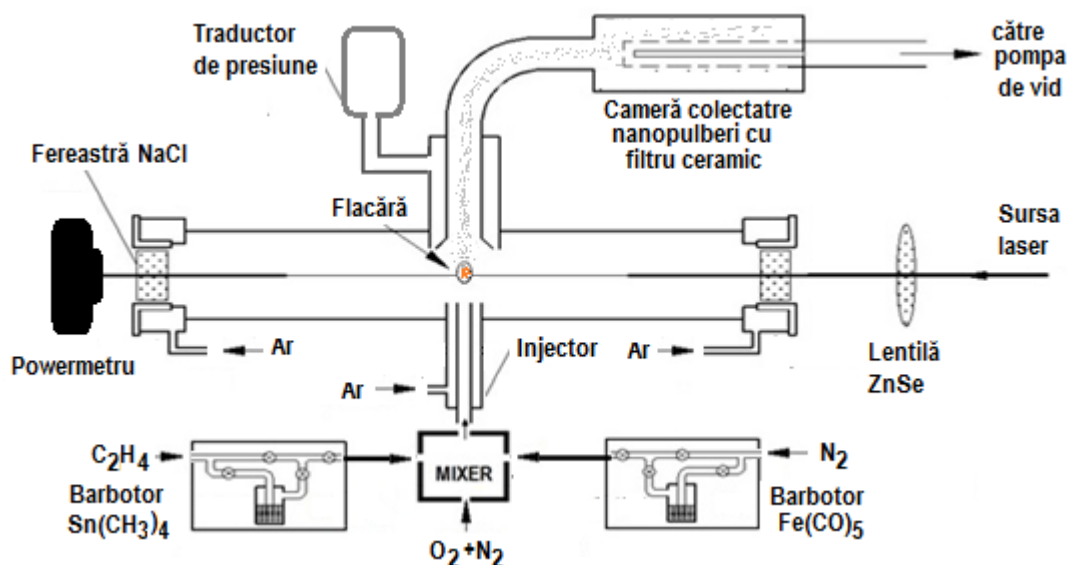


REZUMAT RAPORT DE FAZA

Sinteza, caracterizarea, testarea ca anodi pt. bateriile Li-ion a nanocompozitelor binare de tip $\text{SnO}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Oxidul de staniu în ambele stări cristalografice, poate fi utilizat în prepararea anodului bateriilor reîncărcabile tip Li-Ion cu scopul de a crește energia acumulată/eliberată în comparație cu materialele clasice pe bază de carbon. Capacitatea teoretică de încărcare a staniului este 988 mAhg^{-1} și a dioxidului de staniu este de 782 mAhg^{-1} ceea ce înseamnă de 2-3 ori mai mult ca cea teoretică a grafitului (372 mAhg^{-1}). În procesul de litiere, nano- SnO_2 se reduce întâi ireversibil prin reacția cu ionii de Li^+ la Sn metalic sub formă de nanoparticule dispersate într-o matrice de Li_2O . Apoi litierea continuă cu formarea de aliaje SnLi_x (tot în matricea de Li_2O) ce au un volum mai mare decât Sn nealiat. Deci în procesul de încărcare/descărcare se produce o modificare a volumului până la 259% (pentru SnO_2) și acest fapt va induce inevitabil distrugerea cristalului, transformarea sa într-o pulbere și pierderea proprietăților electrice de conducție. Probleme suplimentate la folosirea SnO_2 ca anodi în bateriile cu ioni de Li provin de la capacitatea ireversibilă mare din primul ciclu datorită formării Li_2O , degradarea matricei oxidice (de litiu) în timpul ciclărilor și de la tendința nanoparticulelor de a se agrega apoi în particule mai mari.

În prezentul studiu sunt prezentate sinteza și analizarea nanopulberilor de oxid de staniu dopat cu fier având ca tehnică de obținere piroliza laser, iar ca precursori $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ și $\text{Fe}(\text{CO})_5$



Schema Instalației de obținere a nanoparticulelor de SnO_2 dopate cu Fe

Tabelul 1 Parametrii experimentali pentru sinteza de oxid de Sn dopat cu Fe ce vizează optimizarea compoziției Sn/Fe/ O și pentru anodi în baterii reîncărcabile tip Li-Ion

Proba	$\phi_{\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{SnMe}_4}$ [sccm]	ϕ_{SnMe_4} [sccm]	ϕ_{O_2} [sccm]	ϕ_{N_2} [sccm] →	$\phi_{\text{Fe}(\text{CO})_5}$ [sccm]	Yield [g/h]
-------	---	----------------------------------	-------------------------------	------------------------------	---	----------------

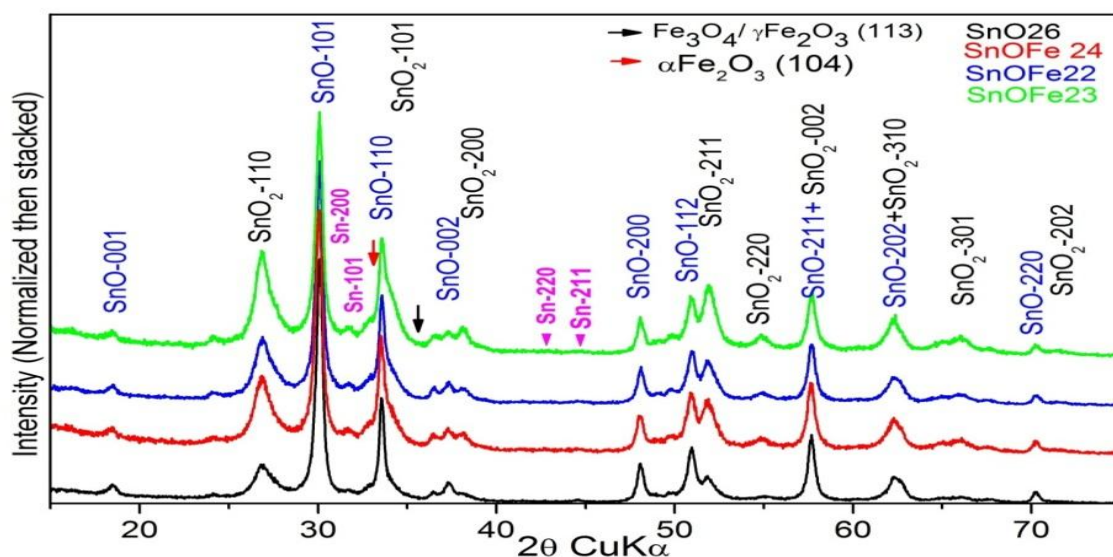
				central	Fe(CO) ₅		
SnO26	15	15	10	10	-	-	0.55
SnO27	15	15	16	8	-		0.54
SnO28	15	15	27	18	-		0.73
SnOFe22	15	15	10	9.50	0.50	0.06	0.50
SnOFe23	15	15	10	9	1	0.12	0.45
SnOFe24	15	15	10	9.75	0.25	0.03	0.40
SnOFe25	15	15	10	9.62	0.38	0.05	0.40

Alegerea studiilor parametrice a urmărit atingerea cronologică a următoarelor obiective:

Condiții optime de sinteză pentru a obține nanopulberi de oxid de staniu în care faza SnO să fie majoritară, în detrimentul fazei SnO₂.

De asemenea este de dorit ca faza metalică, cea de Sn să fie cât mai slab prezentă, deoarece prin piroliza laser sinteza permite obținerea unor nanocristale relativ mari (cel puțin 33 nm), iar în eventuala aplicare a materialului nanostructurat în stocare de energie sunt de dorit nanoparticule cât mai mici, sub 20 nm pentru a micșora efectul de tensionare, generat de gradientul compozițional produs în ciclurile de încărcare/ descărcare cu atomi de Li. În condiții de sinteză ce mențin restul parametrilor constanți (ex. debit precursor de staniu, de senzitivant, presiune, putere și densitate de putere laser) s-a încercat varierea raportului debitelor de oxigen și azot (SnO26, SnO27, SnO28).

Pe baza datelor experimentale corespunzând probei SnO26 s-a realizat un studiu experimental vizând nivele diferite de dopaj cu Fe, prin varierea debitului de vapori de Fe (acesta este în strictă legătură cu debitul de gaz purtător: azot): SnOFe22- SnOFe25.



Analize XRD pentru setul de probe de oxizi de staniu dopați cu diferite proporții de fier

Evaluarea compoziției elementale (partea stângă) din spectrele EDAX și parametrii de cristal pentru cele două faze cristaline: SnO (1) și SnO₂ (2): raportul intensităților de maxim absolut, dimensiuni de cristalit, extrase din difractograme de raze X.

Proba	EDAX [at%]				XRD		
	Sn	O	C	Fe	I_{SnO_2}/I_{SnO}	D_{SnO_2} [nm]	D_{SnO} [nm]
SnO26	34.00	49.34	16.66		0.16	7.1	18.8
SnO27	33.21	51.45	15.72		0.42	8.3	14.1
SnO28	32.63	52.91	14.46		0.94	10.7	20.0
SnOFe22	33.39	53.59	12.24	0.78	0.27	7.30	18.30
SnOFe23	31.69	52.60	13.36	2.35	0.43	8.00	17.70
SnOFe24	33.48	51.74	13.31	1.47	0.32	7.60	17.80
SnOFe25	35.25	51.32	12.53	0.90			

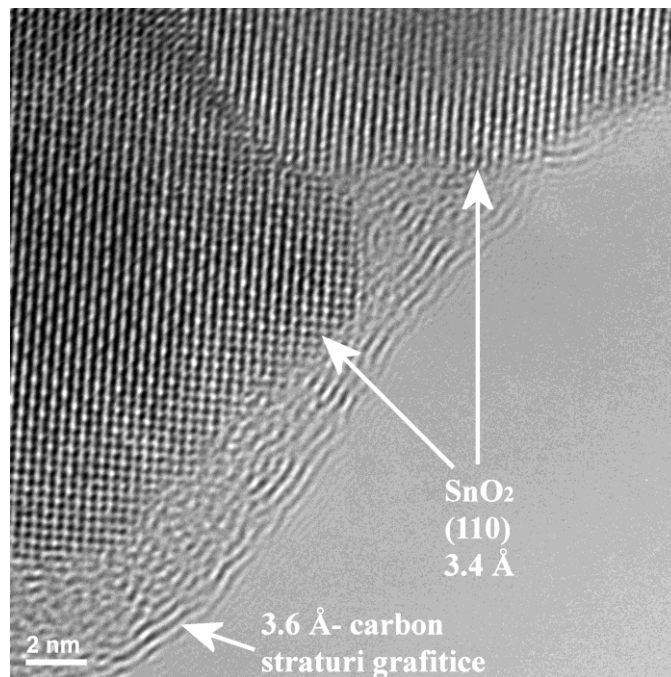
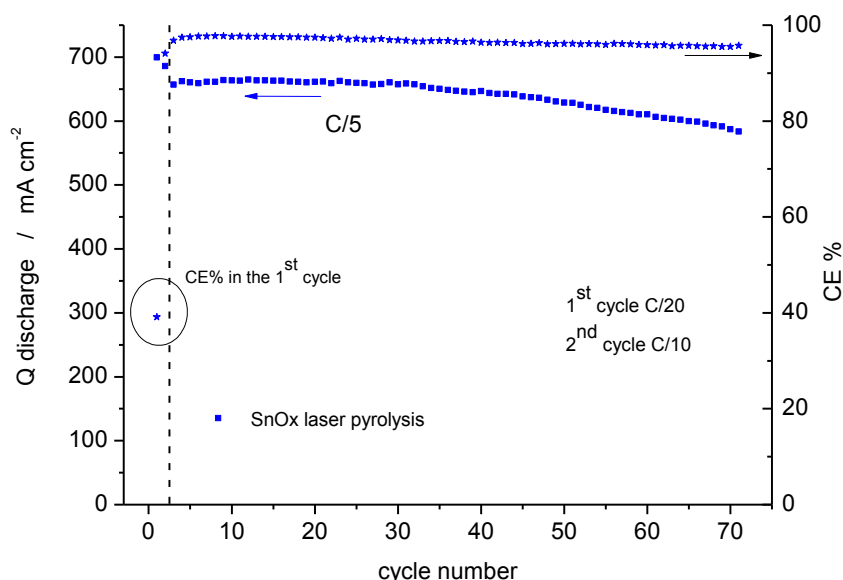


Figura 7 Imagine HRTEM (TEM de înaltă rezoluție) pe proba SnOFe25

În imaginea de înaltă rezoluție (Figura 7) se identifică două nanodomenii cristaline de SnO₂ ce par să formeze structura unei nanoparticule. La suprafața acestora se observă un strat amorf, formând o pătură de sudură a celor două domenii cristaline. Se disting ordonări pe

straturi monoatomice tip *sandwich* distanțate la 3.6 Å (0.36 nm), probabil structuri de carbon turbostratic, insuficient structurat pentru a da semnal de ordine la analiza XRD.

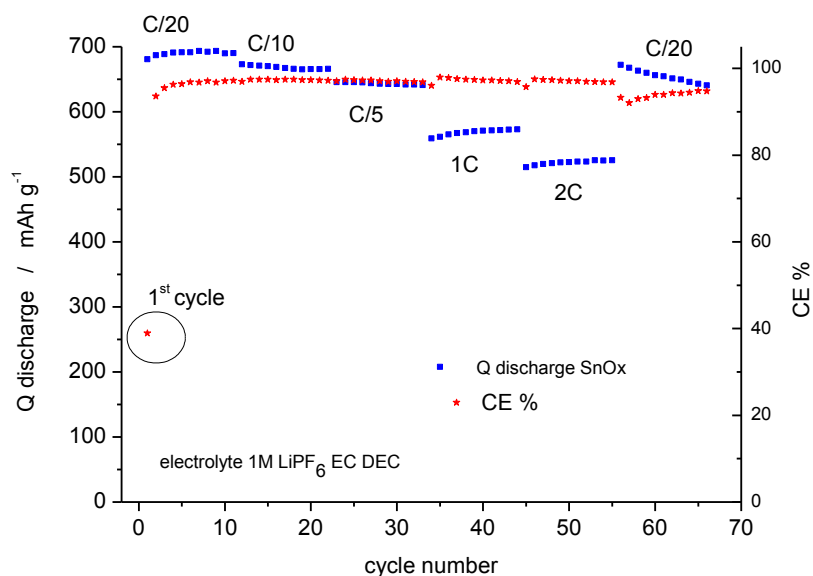
Se cunoaște faptul că o baterie se încarcă optim: la 100 % din capacitatea sa în condițiile în care se folosește un curent redus de încărcare și după un timp ridicat. Însă pentru aplicații este important ca încărcarea să se realizeze rapid; în coloana din dreapta se observă rata de încărcare după un timp fixat per fiecare ciclu de încărcare. Inițial valoarea maximă de sarcină înmagazinată (realizată după ciclul 4) este considerată ca reperul de maxim pentru capacitatea de încărcare (100% CE). Se observă că sarcina maximă este de 700 mAcm⁻², o valoare foarte apropiată de cea teoretică pentru SnO și destul de aproape de valoarea Sn metalic (960 mA/cm²).



Teste de ciclare și de evaluare a sarcinii electrice înmagazinate/ eliberate

Pe de altă parte, se observă că valoarea maximă de încărcare rămâne relativ constantă chiar și după aproximativ 100 de cicluri. În ce privește sarcina încărcată pe timp definit, valoarea se menține ridicată după testarea pe c.c.a. 100 cicluri cu o diminuare de până în 20%. Numai în acești parametri se poate ușor evalua ca pe un telefon mobil sau tabletă, având timp de descărcare la o activitate standard de 3 zile, prin multiplicarea cu 2.5 a energiei înmagazinate se ajunge la timp de descărcare de o săptămână. Numai testele evaluate aici

(100 cicluri de încărcare/ descărcare- cicluri galvanostatice) indică faptul că o baterie construită cu electrozi de SnO are un timp de viață garantat de cel puțin 2 ani.



Teste galvanostatice la diferite rate de încărcare

Testul care simulează condițiile specifice de încărcare a bateriilor, și anume, în regimuri cu pompaj accelerat, specific reîncărcării bateriilor de mașini electrice prezintă o importanță deosebită. Este important de studiat cum reacționează o baterie în condiții grele de încărcare: dacă menține rata de încărcare și dacă nu se deteriorează în timp. Din nou primul ciclu nu conduce decât la o încărcare parțială și are scopul de a genera interfața de conducție. Primele cicluri sunt realizate la valori de C/20 primul și C/10, și au o rată de eficiență scăzută, de 40%. Acest lucru se poate explica prin formarea la ciclurile inițiale a interfeței solid/ electrolit ce conține de asemenea Li₂O. Pentru ciclurile standard: C/5 capacitatea de încărcare este una ridicată și rămâne stabilă de-a lungul testului. Printr-o creștere a curentului de încărcare de la C/20 la C/10, C/5, 1C sau 2C se distinge doar o mică descreștere a valorii capacității de încărcare. La revenirea la ciclarea cu C/20 se observă că valoarea capacității de încărcare este apropiată de cea inițială, semn că celula de baterie nu a suferit în procesele de încărcare rapidă

Ca material pentru anozii din bateriile Li-ion, testele galvanostatice de încărcare/descărcare și cele de încărcare accelerată pentru un mare număr de cicluri, nanomaterialele noastre bazate pe oxizi de staniu au performanțe înalte pentru stocarea energiei acompaniate de o bună stabilitate în timpul ciclării.