

Ćwiczenie laboratoryjne 1

Wysokotemperaturowa synteza w fazie stałej $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ – komercyjnego materiału katodowego dla ogniw Li-ion

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z wysokotemperaturowymi syntezami w fazie stałej służącymi do otrzymywania proszków o zadanej stechiometrii, stosowanych jako materiały elektrodowe w ogniwach Li-ion. Ćwiczenie polega na otrzymaniu jednofazowego $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ – komercyjnego materiału katodowego dla ogniw Li-ion.

2. Wstęp teoretyczny

Reakcje w fazie stałej to oddziaływanie chemiczne dwóch lub więcej faz-substratów stałych, które powoduje powstanie jednej lub więcej faz-produktów stałych, co można zapisać, używając ogólnych równań:



Fazy-substraty są od samego początku rozdzielone granicami rozdziału faz. Aby powierzchnia ich kontaktu była lepsza, stosuje się ucieranie w moździerz, a następnie formowanie wyprasek, co pozwala na chemiczne wzajemne oddziaływanie w tzw. **strefie reakcyjnej**, położonej na granicy rozdziału faz.

Metoda syntezy proszków w fazie stałej wykorzystuje reakcje w fazie stałej, przebiegające w wysokiej temperaturze (powyżej 500°C) i stosowana jest w otrzymywaniu m.in. tlenków metali o mieszanej walencyjności, soli (fosforany, siarczany, azotany, krzemiany) itd. Wysoka temperatura tego rodzaju syntez związana jest z zapotrzebowaniem na znaczną ilość energii potrzebnej do przekroczenia bariery energii sieciowej, po której kation lub anion będzie zdolny dyfundować do innej podsieci.

Prawa decydujące o zachodzeniu reakcji w fazie stałej:

- I prawo Ficka: $J = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)$, gdzie J – strumień dyfuzji (ilość substancji przepływająca przez jednostkowy przekrój w jednostce czasu [mol/(m²s)], D – współczynnik proporcjonalności dyfuzji [m²/s], c – stężenie [mol/m³], x – odległość od źródła dyfundującej substancji [m].

- Reguła Tammana: Reakcja w fazie stałej będzie przebiegać dopiero w temperaturze równej ok. 2/3 temperatury topnienia minimum jednego ze składników. Poniżej temperatury Tammana procesy transportu w ciele stałym sterowane są procesami dyfuzji powierzchniowej wzdłuż „dróg łatwej dyfuzji”, czyli po granicach ziaren. Podczas zwiększania temperatury coraz większe znaczenie

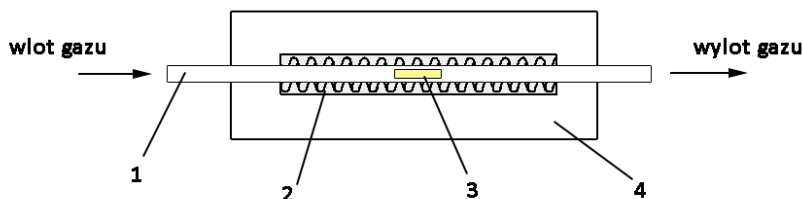
odgrywa dyfuzja objętościowa. Po przekroczeniu temperatury Tammana zaczyna przeważać dyfuzja sieciowa.

Prasowanie

Formowanie przez prasowanie polega na zastosowaniu jedno- lub wielokierunkowego obciążenia ściskającego na masie proszkowej, w wyniku czego otrzymuje się zagęszczone wypraski o zadanym kształcie. Metoda formowania przez prasowanie ma wiele zalet. Daje ona możliwość uzyskania wysokiego stopnia zagęszczenia wyprasek, formowania do pożądanego kształtu, co z kolei pozwala uzyskać dokładność wymiarów.

Proces syntezy wysokotemperaturowej w fazie stałej

Uformowane wypraski ułożone w korundowej łożdeczce umieszczone są w piecu rurowym (rys.1), gdzie odbywa się proces syntezy w fazie stałej.



Rys. 1. Schemat pieca rurowego: 1 – rura ceramiczna; 2 – uzwojenie pieca; 3 – łożeczkę korundową; 4 – obudowa pieca wraz z regulatorem

Czynniki wpływające na proces syntezy w fazie stałej:

- temperatura syntezy [°C]
- tempo grzania i chłodzenia [°C/min]
- czas przetrzymywania próbki w zadanej temperaturze [h]
- atmosfera (tlen/argon/argon-wodór/powietrze syntetyczne)
- zastosowanie procesu „zamrażania” (ang. *quenching*), polegającego na szybkim wyciągnięciu próbki z rozgrzanego pieca do temperatury pokojowej

Wykonanie ćwiczenia:

1. Odważyć w odpowiednich stosunkach molowych substraty: Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tetrahydrat oraz Co_2O_3 . Substraty odważyć na 3g produktu przy użyciu wagi analitycznej.
2. Utrzeć substraty w moździerzu agatowym do uzyskania homogeniczności.
3. Z uzyskanego proszku uformować wypraski przy użyciu prasy hydraulicznej pod naciskiem 1t/cm^2 .
4. Uformowane wypraski poddać obróbce termicznej w atmosferze tlenu w temperaturze 800°C przez 24h.

Przygotowanie sprawozdania:

W sprawozdaniu powinny znaleźć się:

- a) Obliczenia naważek wg poniższego schematu
 - obliczenie masy molowej produktu
 - obliczenie liczby moli, uwzględniając zadaną ilość produktu
 - obliczenia poszczególnych naważek substratów

Literatura

1. R. Pampuch, K. Haberko, M. Kordek, *Nauka o procesach ceramicznych*, wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1992