

Ćwiczenie laboratoryjne 3

Przygotowanie warstwy katodowej w komorze manipulacyjnej

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z procedurami przygotowania warstwy katodowej oraz zapoznanie z podstawowymi czynnikami determinującymi parametry pracy ogniwa na podstawie zastosowanych materiałów. Ćwiczenie polega na otrzymaniu pasty katodowej w komorze manipulacyjnej, wykorzystując komercyjny materiał katodowy dla ogniw Li-ion - $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

2. Wstęp teoretyczny

Podstawowymi czynnikami wpływającymi na parametry pracy ogniwa są zastosowane do jego konstrukcji materiały. Materiał katodowy, anodowy oraz elektrolit muszą spełnić szereg warunków.

Wymagania dla materiałów katodowych i anodowych

- wysokie mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe;
- szeroki zakres interkalacji jonów litu/sodu;
- niewielkie spadki SEM podczas ładowania/rozładowania;
- wysoka stabilność chemiczna i termiczna;
- wysoka odwracalność procesu interkalacji/deinterkalacji;
- brak reaktywności z elektrolitem;
- niskie koszty tworzenia;
- bezpieczeństwo związane z użytkowaniem ogniw Li-ion na ich bazie;
- obfitość występowania złóż substratów na świecie;
- Wysoki potencjał elektrochemiczny względem sodu, ale nieprzekraczający potencjału okna elektrochemicznego elektrolitu (materiał katodowy)
- Niski potencjał elektrochemiczny względem sodu, ale nieprzekraczający potencjału okna elektrochemicznego elektrolitu (materiał anodowy)

MATERIAŁ KATODOWY: zazwyczaj tlenki warstwowe metali przejściowych typu $\text{Li}_x\text{M}_a\text{O}_b/\text{Na}_x\text{M}_a\text{O}_b$, struktury trójwymiarowe typu oliwiny $\text{LiMPO}_4/\text{NaMPO}_4$, struktury NASICON: $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = metal 3d)

MATERIAŁ ANODOWY: lit/sód metaliczny (tylko testy), związki węgla (grafit, sadza itp.), struktury NASICON: $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}$), tlenki metali przejściowych $\text{Na}_x\text{M}_a\text{O}_b$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$), stopy metaliczne (np. sodu z cyną, cynkiem czy ołowiem).

Wymagania dla elektrolitów

- wysokie przewodnictwo jonowe przy jednoczesnym braku przewodnictwa elektronowego;
- szerokie okno elektrochemiczne (stabilność elektrochemiczna);
- stabilność termiczna (możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur);
- brak reaktywności z elektrodami;
- nietoksyczność;
- niski koszt wytworzenia

ELEKTROLITY: sole litu/sodu w rozpuszczalnikach organicznych (NaClO_4 , $\text{LiPF}_6/\text{NaPF}_6$, NaTFSI w PC, DEC, EC, DMC); elektrolity polimerowe – sól litu/sodu w polimerowej matrycy, np. PEO-NaF, PEONaCF₃SO₃; elektrolity ceramiczne: związki o strukturze β'' -alumina)

3. Wykonanie ćwiczenia:

Sporządzenie warstwy katodowej z otrzymanego materiału ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$):

- 1) Do komory rękawicowej wprowadzić moździerz agatowy, naczynko wagowe wraz z mieszałką magnetyczną, łyżeczkę, szpatułkę, szkiełko zegarowe lub folię aluminiową do naważania.
- 2) Odważyć ok. 0,2 g materiału katodowego. Do materiału katodowego doważyć grafit oraz *carbon black* w odpowiednich proporcjach podanych poniżej. Zapisać wyniki.

masa materiału [g] ----- 70%
masa grafitu [g] ----- 15%
masa *carbon black* [g] ----- 10%

- 3) Całość zmieszać w moździerze agatowym do uzyskania homogeniczności. Powtórnie zważyć. Wynik zapisać i obliczyć ilość potrzebnego PVDF* (polifluorek winylidenu), który służy za lepszycze warstwy katodowej.

masa materiału [g] ----- 95%
masa PVDF [g] ----- 5%

*należy wziąć pod uwagę, że PVDF dodaje się w formie 10% roztworu w NMP (N-metylo-2-pirolidon), dlatego otrzymaną wartość należy pomnożyć przez 10.

- 4) Za pomocą strzykawki dodać odpowiednią ilość NMP i odstawić na mieszadło magnetyczne na 12h.

4. Przygotowanie sprawozdania:

- 1) Opisać sposób przygotowania warstwy katodowej.
- 2) Przedstawić obliczenia ilości grafitu i *carbon black*.
- 3) Przedstawić obliczenia ilości potrzebnego PVDF.

5. Literatura:

- „Advances in Lithium-Ion Batteries”; Walter van Schalkwijk; Springer; ISBN: 0306473569; edition 2002
- “Lithium Ion Batteries” Masataka Wakihara and Osamu Yamamoto, Wiley-VCH Verlag GmbH
- "Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies”; Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd, Akiya Kozawa, Springer; ISBN: 0387344446; edition 2009
- "Lithium-ion Batteries" Chong Rae Park; InTech; 2010; ISBN 9789533070582