

Ćwiczenie laboratoryjne 4

Montaż ogniwa litowego w obudowie CR2032 w komorze manipulacyjnej oraz testy elektrochemiczne ogniwa pod różnymi obciążeniami prądowymi

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów ze zjawiskiem interkalacji i jego aplikacją w odwracalnych ogniwach litowych. W ramach ćwiczenia studenci dokonują montażu ogniwa litowego z katodą na bazie komercyjnego $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ oraz dokonują testów elektrochemicznych pod różnymi obciążeniami prądowymi.

2. Wstęp teoretyczny

Interkalacja to proces odwracalnego wbudowywania w strukturę ciała stałego jonów, atomów lub cząsteczek innej substancji, przebiegający bez zasadniczych zmian w strukturze krystalicznej interkalowanego materiału. Proces odwrotny nosi nazwę deinterkalacji. Proces interkalacji możliwy jest dla stosunkowo wąskiej grupy materiałów – najczęściej udaje się interkalować materiały o strukturze warstwowej a wprowadzane substancje to zwykle jony metali alkalicznych lub wodoru. Zjawisko interkalacji znalazło powszechne zastosowanie jako mikroskopowy mechanizm działania odwracalnych ogniw litowych typu Li-ion Batteries. Wykorzystany w ogniwach litowych mechanizm interkalacji polega na odwracalnym wbudowywaniu jonów litu (jeden lub więcej moli litu na mol związku) do struktury związków metali przejściowych (stanowiących materiał katodowy) i grafitu (będącego zwykle materiałem anodowym) bez zasadniczej zmiany parametrów struktur krystalicznych tych substancji. Podstawowe elementy komórki elementarnej interkalowanych materiałów pozostają niezmienione za wyjątkiem niewielkich, odwracalnych dystorsji struktury.

Fundamentalne parametry charakteryzujące ogniwa elektrochemiczne:

- Siła elektromotoryczna [V] – to różnica potencjałów pomiędzy elektrodami ogniwa odwracalnego, gdy stan równowagi obu elektrod zostaje zachowany. Sytuacja taka ma miejsce, gdy ogniwo pozbawione jest obciążenia. Siłę elektromotoryczną ogniwa SEM definiuje się, jako:

$$SEM = \frac{\Delta G}{q}$$

gdzie ΔG to zmiana entalpii swobodnej sumarycznej reakcji zachodzącej w ogniwie, zaś q to przepływający ładunek.

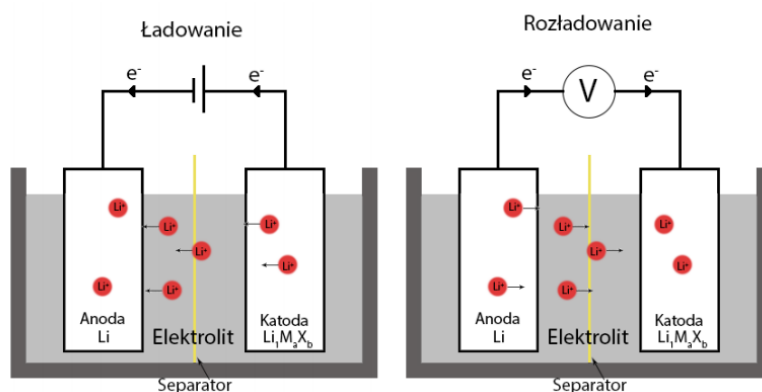
- Pojemność ogniwa [Ah] – jest to ilość ładunku elektrycznego, którą możemy uzyskać z naładowanego ogniwa. Dla ogniw litowych można ją zdefiniować za pomocą wzoru:

$$Q = \frac{F \cdot m \cdot \Delta x}{3600M}$$

gdzie F – stała Faradaya; Δx - zakres zmienności zawartości interkalowanego litu, zaś m i M to odpowiednio masa i masa molowa materiału katodowego.

- Zgromadzona energia [Wh] – to iloczyn pojemności i siły elektromotorycznej ogniwa (przy założeniu, że SEM jest stałe w zakresie pracy ogniwa, ponieważ w ogólności wielkość zgromadzonej energii wyraża się wzorem całkowym)
- Wolumetryczna gęstość zgromadzonej energii [Wh/dm³] oraz grawimetryczna gęstość zgromadzonej energii [Wh/kg] – jest to wielkość energii zgromadzona przez ogniwo odniesiona odpowiednio do jednostki objętości lub masy ogniwa.

Zasada działania odwracalnego ogniwa litowego (rys.1.) opiera się na zjawisku interkalacji/deinterkalacji litu do lub ze struktury, stanowiącego materiał katodowy, związku metalu przejściowego typu LiM_aX_b (M – metal, X – tlen, siarka, ...), podczas gdy komplementarny proces, odpowiednio deinterkalacji lub interkalacji, zachodzi na anodzie (zwykle jest to grafit). Podczas rozładowania, gdy jony litu samorzutnie wędrują poprzez elektrolit z interkalowanej litem grafitowej anody do materiału katodowego, po dotarciu do materiału katodowego sytuują się w dostępnych lukach w jego strukturze a równocześnie obwodem zewnętrznym płynie prąd elektronowy, kompensujący prąd jonowy w elektrolicie. Ten prąd elektronowy jest wykorzystywany do wykonywania pracy zewnętrznej. W trakcie tego procesu zarówno jony litu jak i elektrony muszą być przyjęte i rozproszony w strukturze materiału katodowego z odpowiednio dużą szybkością, tak by możliwe stało się czerpanie prądów o natężeniach potrzebnych do zasilania urządzeń. Dlatego też gęstość prądu czerpanego z ogniwa zależy przede wszystkim od współczynnika dyfuzji chemicznej litu D_{Li} w materiale katodowym, który ilościowo opisuje sprzężoną dyfuzję elektronów i jonów litu w materiale katodowym (tzw. dyfuzja ambipolarna). Proces odwrotny, czyli deinterkalację materiału katodowego i powtórna interkalację grafitowej anody trzeba wymusić przykładając zewnętrzne źródło napięcia (ładowanie). Również i w tym przypadku wartość współczynnika dyfuzji chemicznej litu D_{Li} w materiale katodowym w największym stopniu określi maksymalną prędkość tego procesu.



Rys.1. Schemat działania odwracalnego ogniwa litowego z testową anodą z metalicznego litu.

Interkalacja jonów metalu alkalicznego A do związków metali przejściowych typu M_aX_b

Proces interkalacji metalu alkalicznego do związków metali przejściowych M_aX_b , wykazujących własności metaliczne lub półprzewodnikowe to odwracalna reakcja topotakyczna typu redox, w której metal przejściowy zmienia swoją wartościowość. Interkalacja metalu alkalicznego A do przewodzącej sieci M_aX_b zachodzi poprzez wprowadzenie jonów alkalicznych A^+ wraz z taką samą ilością elektronów e^- . Schematycznie reakcję tę można zapisać w następujący sposób:



Jony alkaliczne wprowadzane w procesie interkalacji zajmują dostępne w strukturze luki krystalograficzne, natomiast elektrony zajmują dostępne stany elektronowe w strukturze elektronowej $A_xM_aX_b$. Struktura elektronowa związków $A_xM_aX_b$ w pobliżu poziomu Fermiego utworzona jest głównie z orbitali d metalu przejściowego, a tylko dla niektórych tlenków należy uwzględnić wpływ orbitali p atomów tlenu. Metal alkaliczny pełni tu jedynie rolę donora, dostarczając elektrony do już ukształtowanej struktury elektronowej.

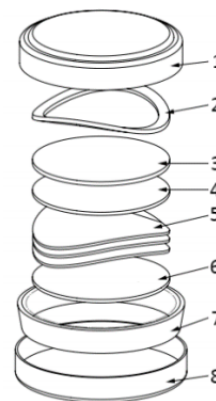
Dokonująca się w procesie interkalacji jonów alkalicznych zmiana stanu wartościowości metalu przejściowego oraz zmiana składu powoduje systematyczną modyfikację szeregu właściwości fizycznych związków $A_xM_aX_b$ przy niezmięnionej strukturze krystalograficznej. Związki metali przejściowych M_aX_b tworzą struktury trójwymiarowe lub quasi-dwu-, oraz quasi-jednowymiarowe. Wszystkie te typy struktur są zdolne do interkalacji jonów alkalicznych.

3. Wykonanie ćwiczenia:

Konstrukcja ogniwa testowego w obudowie CR 2032 (coin cell):

- 1) Włożyć do komory rękawicowej 2 pęsety, skalpel oraz szkiełko i przygotować elementy ogniwa w komorze rękawicowej.
- 2) Zważyć krążek z folii aluminiowej oraz krążek pokryty warstwą. Zapisać obie masy.
- 3) Wykorzystując metaliczny lit, złożyć ogniwo w obudowie typu CR 2032 wg poniższego schematu:

- 1 – obudowa górna (mniejsza)
- 2 – sprężyna
- 3 – interkonektor (krążek)
- 4 – anoda (metaliczny lit)
- 5 – trzy separatory nasączone elektrolitem ($LiPF_6$ w EC/DEC)
- 6 – katoda (otrzymany materiał)
- 7 – uszczelka
- 8 – obudowa dolna (większa)



Ogniwo sprasować w prasie Hochsen.

Cykliczne testy ładowania/rozładowania ogniwa (ogniwo w obudowie typu CR2032)

- 1) Przed testami elektrochemicznymi należy zmierzyć napięcie spoczynkowe skonstruowanego ogniwa.
- 2) Testy wykonać na amerostacie/galwanostacie Atlas PGStat 0361.
- 3) Obliczyć masę materiału aktywnego wg wzoru: $\Delta m = 0,7 \cdot (m_w - m_p)$, gdzie m_w , m_p to odpowiednio masa krążka z warstwą katodową i masa krążka bez warstwy.
- 4) Obliczyć prąd 1C potrzebny do rozładowania ogniwa w ciągu 1 godziny.
Prąd obliczyć wg wzoru:

$$I_{1C} = \frac{F \cdot \Delta m}{3600 \cdot M_{mol}} \cdot \Delta x$$

gdzie:

F – stała Faraday’a; F = 96485 C

Δm – masa materiału aktywnego [mg]

M_{mol} – masa molowa materiału katodowego

Δx – zakres zmienności jonów mobilnych.

- 5) Ogniwo cyklować w zakresie napięć 2-4,5V (przy dolnym i górnym napięciu odcięcia: 1,5V oraz 5V) pod różnymi obciążeniami prądowymi: C/5, C/2 oraz 1C.

4. Przygotowanie sprawozdania:

- 1) Opisać sposób konstrukcji ogniwa testowego w obudowie CR 2032.
- 2) Obliczyć pojemność teoretyczną materiału katodowego.
- 3) Na wykresie napięcia od pojemności przedstawić 2 cykl ładowania/rozładowania ogniwa dla każdego obciążenia prądowego. Określić, które krzywe odpowiadają procesowi interkalacji, a które deinterkalacji litu.
- 4) Przedstawić zależność pojemności rozładowania ogniwa od nr cyklu (przyjąć ostatnią wartość pojemności rozładowania dla każdego cyklu).
- 5) Odnosząc się do otrzymanych wyników, porównać rzeczywistą pojemność materiału katodowego do obliczonej pojemności teoretycznej. Jakie metody poprawy właściwości elektrochemicznych stosuje się w celu uzyskania wyższych pojemności rozładowania?

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