

Ćwiczenie laboratoryjne 1

Przygotowanie warstwy katodowej w komorze manipulacyjnej

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procedurami przygotowania warstwy katodowej oraz 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 – LiFePO₄.

2. Wstęp teoretyczny

W latach siedemdziesiątych wprowadzono na rynek pierwsze litowe ogniwa nieodwracalne, które w późniejszym czasie przyczyniły się do rozwoju elektroniki. Po tym sukcesie starano się opracować odwracalny układ Li/Li⁺, który byłby podstawą wydajnego i pracującego z wysoką odwracalnością ogniwa. W celu opracowania takiego ogniwa kluczowym aspektem jest dobranie dwóch elektrod: anody oraz katody, a także elektrolitu pomiędzy nimi. Wydajne ogniwo litowe powinno cechować się:

- znaczną energią właściwą (> 150 Wh/kg oraz 400 Wh/dm³)
- znacznym napięciem podczas pracy w granicach 3-4V
- długość życia powinna wynosić ponad 500 cykli ładowanie/rozładowanie
- trwałością podczas przechowywania
- efektywnym działaniem w znacznym przedziale temperatur (-30°C do ok. 60°C)

Wymagania dla materiałów katodowych i anodowych

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

MATERIAŁ KATODOWY: zazwyczaj tlenki warstwowe metali przejściowych typu $\text{Li}_x\text{M}_a\text{O}_b$ struktury trójwymiarowe typu oliwinu LiMPO_4 , struktury NASICON: $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = metal 3d)

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

Wymagania dla elektrolitów

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

ELEKTROLITY: sole litu w rozpuszczalnikach organicznych (LiClO_4 , $\text{LiPF}_6/\text{NaPF}_6$ w PC, DEC, EC, DMC); elektrolity polimerowe – sól litu w polimerowej matrycy, np. PEO-LiF, PEOLiCF₃SO₃; elektrolity ceramiczne: związki o strukturze β'' -alumina)

Warstwa katodowa/anodowa – co to takiego?

Ze względu na to, że zazwyczaj związki stosowane jako materiały katodowe/anodowe są półprzewodnikami lub izolatorami (nie dotyczy to stosowanych jako anody aktywnych węgli, takich jak grafit, *carbon black*, czy inne), miesza się je z wysokoprzewodzącymi węglami, które pozwalają na makroskopową poprawę przewodnictwa elektrycznego danego materiału. Najczęściej materiał taki jest łączony ze specjalną mieszaniną grafitu i *carbon black* (sadzy o wysokiej czystości) w odpowiednich proporcjach. Następnie, aby uzyskać gęstą pastę dodaje się lepiszcze – PVDF (fluorek poliwinylidenu) rozpuszczony w NMP (n-metylo-2-pyrrolidon). Składniki te pozwalają na uzyskanie gęstej konsystencji, która jest rozprowadzana na folii aluminiowej (katoda) lub miedzianej (anoda).

Proces rozprowadzania warstwy katodowej w rozwiązaniach komercyjnych można obejrzeć pod adresem: <https://www.youtube.com/watch?v=QCjhZh7wXPm>

Otrzymana warstwa katodowa/anodowa jest suszona, a następnie cięta na:

- odpowiedniej długości paski, które są zwijane i umieszczane w ogniwach typu cylindrycznego (np. popularne „paluszki”)
- odpowiedniej długości paski, które zagina się i umieszcza w ogniwach typu „pouch-cell”
- krążki o zadanej średnicy do ogniw zegarkowych.

3. Wykonanie ćwiczenia:

Sporządzenie warstwy katodowej z materiału komercyjnego LiFePO₄:

- 1) Do komory rękawicowej wprowadzić moździerz agatowy, naczynko wagowe wraz z mieszadłem magnetycznym, łyżeczkę, szpatułkę, szkło zegarowe lub folię aluminiową do naważania.
- 2) Odważyć ok. 0,2 g LiFePO₄. 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 moździerzu agatowym do uzyskania homogeniczności. Powtórnie zważyć. Wynik zapisać i obliczyć ilość potrzebnego PVDF* (polifluorek winylideny), który służy za lepiszcze warstwy katodowej.

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

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

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