

STUDY OF THE PROPERTIES OF A CATHODE MATERIAL FOR LI-ION CELLS DEPENDING ON THE STRUCTURE OF ACTIVE LAYER

Jiří Kršňák

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xkrsna01@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Tomáš Kazda

E-mail: xkazda02@stud.feec.vutbr.cz

Abstract: The project deals with secondary lithium-ion cells study, specifically with properties of cathode material of lithium-ion cells in a term of active layer dependence. Aim of the work is to get familiar with problematic of cathode material production and diagnostics and to compare different active layer application methods.

Keywords: Li-ion accumulator, cathode material production, active layer structure, LiCoO₂

1. ÚVOD

Tato práce se zabývá studiem výroby katodového disku z materiálu LiCoO₂ (oxid kobalto-lithný) a prověřením vlastností nanesené vrstvy aktivní hmoty. Zmíněný materiál má vrstevnatou strukturu, jeho prakticky využitelná kapacita dosahuje hodnot kolem 130 mAh/g a potenciál proti lithiu u tohoto materiálu je 3,9 V. Cílem práce je porovnání vlastností u různých tloušťek vrstev aktivní hmoty za účelem prověření, zda mají jednotlivé vrstvy požadované elektrochemické vlastnosti a pro jaké tloušťky vrstev je pasta, při uvedeném postupu jejího zpracování, použitelná. [1] [2] [3]

2. PŘÍPRAVA AKTIVNÍ HMOTY LiCoO₂

Pro přípravu aktivní hmoty bylo použito ověřeného postupu uvedeného v odborném článku [4].

2.1. PŘÍPRAVA PRÁŠKOVÉHO LiCoO₂

Látkové množství aktivní hmoty LiCoO₂ bylo stanoveno na 0,04 mol. Nejprve bylo třeba připravit prvotní materiály a spočítat jejich množství ve směsi. Prekurzory pro přípravu LiCoO₂ jsou Li₂CO₃ (uhličitan lithný) a CoCO₃ (uhličitan kobaltnatý). Pro výpočet jejich množství byl použit následující vztah:

$$m = n \cdot M \cdot A \quad (1)$$

kde m je hmotnost prekurzoru [g], n je látkové množství [mol], M je molární hmotnost [g·mol⁻¹], A je zastoupení materiálu v aktivní hmotě [-]

Směs prekurzorů byla zpracována následujícím postupem:

Li₂CO₃ a CoCO₃ byli vloženi do planetového mlýna za účelem zmenšení částic a zároveň promíchání směsi za pomoci 10 ocelových kuliček o průměru 10 mm. Směs byla rozemílána při rychlosti 300 ot/min po dobu 9 minut. V dalším kroku byla směs žíhána ve vakuové peci za přístupu vzduchu. Teplota žíhání byla nastavena na 400°C, doba žíhání na 30 hod. a teplotní gradient ohřevu na 3°C/min. Tepl. gradient chladnutí byl rovněž 3°C/min. Vyžíhaná směs byla rozemleta v mlýnu opět při 300 ot/min po dobu 9 minut. Rozemletá prášková směs byla nasypána do válcového přípravku a stlačena do peletky při tlaku 800 kg/cm² po dobu 15 min. Opakování procesu žíhání tentokrát však při teplotě 650°C po dobu 30 hod. při stejných tepl. gradientech ohřevu a chladnutí jako

při žhání při 400°C. Dále proběhlo opět rozemletí směsi v mlýnu při 300 ot/min po dobu 9 minut a peletování při tlaku 800 kg/cm². Třetí žhání probíhalo při 950°C po dobu 30 hod. rovněž při tepl. gradientu ohřevu a tepl. gradientu chladnutí 3°C/min. Po tomto vyžhání práškové směsi byl získán požadovaný práškový materiál LiCoO₂. [4]

2.2. PŘÍPRAVA A NANESENÍ PASTY AKTIVNÍ HMOTY

Z celkového množství 0,4 gramu pasty byly jednotlivé složky obsaženy v následujícím množství: prášek LiCoO₂ 80 %, pojivo PVDF (polyvinyliden-flourid) 10%, uhlík super-P 10% a 1300 µl rozpouštědla NMP (N-methyl-pyrrolidon).

Míchání složek probíhalo ve třech fázích. Prvně byly promíchány PVDF a NMP, poté bylo přidáno super-P a jako poslední bylo přidáno LiCoO₂, všechny složky byly promíchány dohromady v kulovém mlýnu po dobu 45 minut. Vytvořená pasta byla nanášena na speciální hliníkovou folii. Pro nanášení pasty byly použity dvě metody. Standardní metoda (klasik), kdy je pasta nanášena skapáváním ze špičky lžičky a metoda nanášení pomocí speciální tyče pro nanášení tenkých vrstev. V tomto případě byly použity tyče pro tloušťku pasty 200 µm, 150 µm a 100 µm. Po usušení byly z vrstev vyseknuty 18 mm výsečnickem kruhové elektrody, které byly následně vyrovnány lisováním při tlaku 800 kg/cm. Připravené elektrody byly následně vloženy do vakuového prostředí rukavicového boxu pro sestavení měřicí cely.

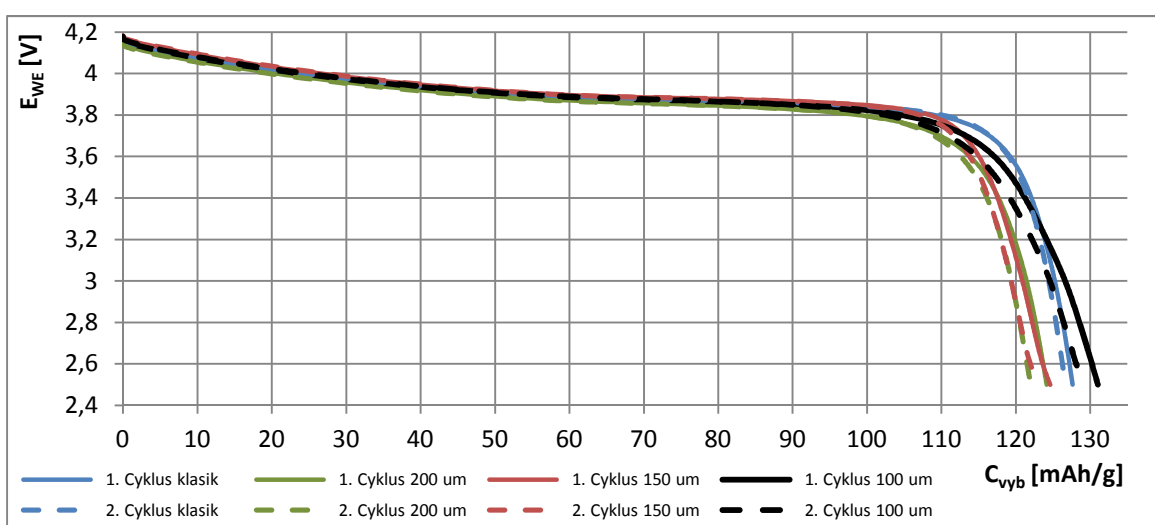
3. ELEKTROCHEMICKÁ MĚŘENÍ – MĚŘENÍ ZÁVISLOSTI KAPACITY AKTIVNÍ HMOTY NA CYKLOVÁNÍ

Pro měření kapacity aktivní hmoty bylo použito galvanostatické cyklování, při kterém prochází mezi pracovní a protielektrodou proud a snímá se potenciál na pracovní elektrodě (E_{WE}). Hodnota proudu $I_{nab/vyb}$ se nastavuje jako násobek stanovené vybíjecí kapacity C_{pr} pracovní elektrody; v tomto případě jde o $\frac{1}{2}C_{pr}$. Pro výpočet nabíjecího a vybíjecího proudu byl použit následující vztah:

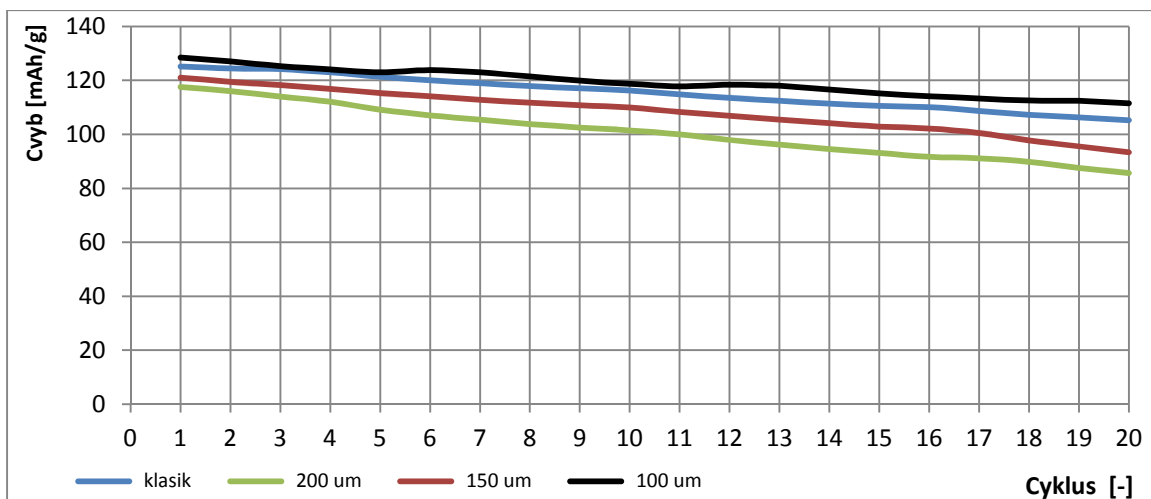
$$I_{nab/vyb} = 0,8 \cdot \Delta \cdot \frac{C_{pr}}{2} = 0,8 \cdot (m_C - m_D) \cdot \frac{C_{pr}}{2} \quad (2)$$

kde $I_{nab/vyb}$ je nabíjecí/vybíjecí proud, který proteče mezi elektrodami [mA], Δ je hmotnost aktivní hmoty [g], m_C je hmotnost disku s aktivní hmotou [g], m_D je hmotnost čistého disku [g], C_{pr} je prakticky dosažitelná kapacita elektrodového materiálu, stanovená na 120 mAh/g.

Po nastavení vypočteného proudu byly provedeny první dva nabíjecí-vybíjecí cykly (Obrázek 1) za účelem prvotního ověření funkčnosti elektrody a zjištění kapacity vytvořených materiálů.



Obrázek 1: Průběhy vybíjecí kapacity katod při prvních dvou cyklech.



Obrázek 2: Průběhy vybíjecí kapacity katod v závislosti na cyklování

Obrázek 2 ukazuje průběhy vybíjecí kapacity katody. Na těchto charakteristikách je vidět, jak se kapacita s rostoucím počtem cyklování postupně snižuje.

4. ZÁVĚR

Vybíjecí kapacity katod dosahují u prvního cyklu těchto hodnot: klasická vrstva 125,1 mAh/g, 200 µm vrstva 117,5 mAh/g, 150 µm vrstva 121,1 mAh/g a 100 µm vrstva 128,4 mAh/g. Z kapacitních křivek pak lze vyčíst, že celkový pokles kapacity po cyklování dosahuje u klasické vrstvy hodnoty 15,9 %, u 200 µm vrstvy přibližně 27,1 %, u 150 µm vrstvy hodnoty 22,8 % a u 100 µm vrstvy hodnoty 13,2 %. Z toho lze vyvodit, že 100 µm vrstva dosahuje nejnižšího poklesu a v rámci tloušťek vrstev zkoumaných v této studii se z pohledu vybíjecí kapacity chová nejstabilněji. Pro ověření tohoto tvrzení je však třeba provést další sérii výroby a měření v širším spektru sledovaných tloušťek aktivní vrstvy. Dalším směrem studie je modifikace a optimalizace výrobního procesu pasty za účelem získání nejlepších vlastností aktivní hmoty, především z hlediska stability.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory projektu č. LO1210 – „Energie v podmínkách udržitelného rozvoje (EN-PUR)” řešené v rámci Centra výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie (CVVO-ZE), dále z podpory projektu FEKT-S-14-2293 a Společnosti FEI.

REFERENCE

- [1] Linden, D., Reddy, T.B. *Handbook of Batteries - Third Edition*, McGraw-Hill Handbooks, 2001, ISBN 0-07-135978-8
- [2] Cenek, M., Jindra J., Jon, M., Kazelle, J., Kozumplík, J., Vrba, J. *Akumulátory od principu k praxi*, FCC Public, 2003, ISBN 80-86534-03-0
- [3] Whittingham, M.S. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Binghamton: State University of New York, Department of Chemistry and Materials Science, Chem. Rev. 2004, 104, str. 4271-4301
- [4] Sedlaříková, M., Kazda, T., Vondrák, J. *Effect of Potassium on the Steadiness of the Structure of LiCoO₂*. *ECS Transactions*, 2014, roč. 48, č. 1, s. 141-152. ISSN: 1938- 5862. Dostupné z: <http://ecst.ecsdl.org/content/48/1/141.abstract>