

Optimalizace přípravy LiCoO_2 metodou depozice z pevné fáze

T. Kazda¹, O. Čech¹

¹ Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT Brno, Technická 10,
616 00 Brno, Česká Republika

E-mail : xkazda02@stud.feec.vutbr.cz, xcecho01@stud.feec.vutbr.cz

Anotace:

Tato práce se zabývá zlepšováním postupu výroby katodového materiálu na bázi LiCoO_2 pro lithno-iontové akumulátory, pomocí metody depozice z pevné fáze. Článek navazuje na problematiku prezentovanou na konferenci NZEE 20012. Hlavním cílem je dosažení kapacity, která by se co nejvíce blížila teoretické hodnotě 155 mAh/g u tohoto typu materiálu, další požadavek je docílení co nejmenších ztrát kapacity při opakovaných nabíjecích a vybíjecích cyklech. Po dosažení co nejlepších výsledků se dále otevírá možnost dopovat tento materiál dalšími prvky, s cílem vylepšit jak kapacitu, tak především cyklovatelnost, k jejímuž zhoršování má tento materiál díky své struktuře přirozené tendence.

Abstract:

This work deals with the improvement of the production based cathode material LiCoO_2 for lithium-ion batteries, using the method of deposition of the solid phase. The main objective is to achieve a capacity that would be as close as possible theoretical value 155 mAh/g for this type of material, additional requirement is to achieve the smallest capacity loss during repeated charge and discharge cycles. After achieving the best possible results also opens up the possibility of doping the material other elements. In order to improve both capacity and especially cycling, for whose deterioration of this material due to its structure natural tendencies.

ÚVOD

V roce 1991 přišla na trh první komerční lithno-iontová baterie od firmy Sony, jako katodový materiál byl v této baterii využit LiCoO_2 . Tento materiál je v současnosti nejvíce využívaným materiálem pro kladné elektrody lithno-iontových článků. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 155 mAh/g s napětím vůči lithiu o velikosti 3,88 V. Tento materiál se vyznačuje vrstvenou strukturou, tedy atomy kobaltu jsou obsaženy v kyslíkatých mezirovinách a atomy lithia jsou v prostoru mezi vrstvami kyslíku. Díky této struktuře dochází k snadnému uvolňování lithných iontů, ale dochází také při opakované deinterkalaci a interkalaci k hroucení této struktury a snížení kapacity. Dalším problémem tohoto materiálu je teplotní nestabilita, při vyšších teplotách dochází k uvolňování kyslíku ze struktury. Toto uvolňování může v reakci s organickými rozpouštědly obsaženými v elektrolytu směřovat až k explozi článku. Z tohoto důvodu se hledají zcela nové katodové materiály, nebo dochází k dopování LiCoO_2 dalšími prvky ve snaze stabilizovat strukturu tohoto materiálu. [1],[2]

Existuje několik typů metod výroby LiCoO_2 , kupříkladu metoda srážení z roztoků, metoda sol-gel a metoda depozice z pevné fáze. Metoda srážení z roztoků využívá pro výrobu LiCoO_2

$\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$ (hydroxid lithný) rozpuštěný v destilované vodě, který je následně smíchán $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (dusičnan kobaltnatý) a vzniklá směs je dále míchána a probublávána CO_2 , následně dojde ke

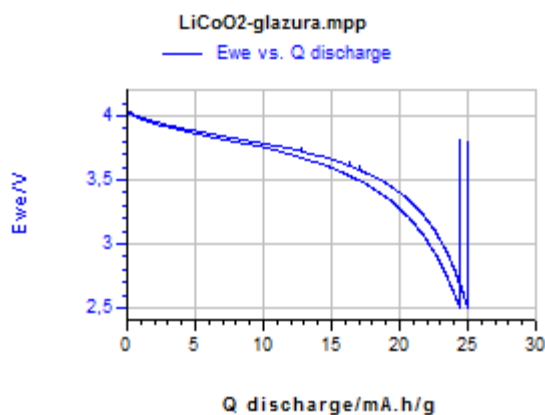
vzniku sraženiny která je dále přefiltrována a několikrát propláchnuta destilovanou vodou a nakonec žhána při teplotě 900°C po dobu 24h. Při využití metody sol-gel dochází k rozmíchání $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (octan lithný) a $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (octan kobaltnatý) v destilované vodě a následnému překapání do vodného roztoku kyseliny glykolové. Výsledná směs je vysušena při teplotě 80°C za vzniku gelu, jež je žhán při teplotě 450°C po dobu 8h. Po tomto žhání je vzniklý prášek peletován a následně naposledy žhán při teplotě 900°C podobu 3h.[3]

EXPERIMENT

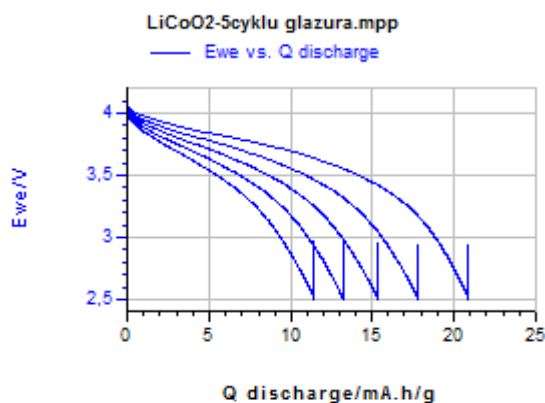
Základní snahou této práce bylo vytvoření materiálu LiCoO_2 , který by se co nejvíce blížil svými vlastnostmi předpokládaným vlastnostem. Pro výrobu tohoto materiálu byla zvolena metoda depozice z pevné fáze. Jako základní materiály pro výrobu mohou být použity dusičnany případně uhličitany lithia a kobaltu. V našem případě byl zvolen Li_2CO_3 (uhličitan lithný) a CoCO_3 (uhličitan kobaltnatý) tyto dva materiály byly smíchány v ekvivalentním množství 0,02M, množství uhličitanu lithného bylo zvýšeno o 10% z důvodu částečné ztráty během žhacího procesu. Základní materiály byly smíseny, původně doporučené suché míchání bylo nahrazeno rozmícháním ve směsi destilované vody a etylalkoholu v poměru 2:1 a následně vysušeny při teplotě 90°C po dobu 12h. Vysušená směs byla rozemleta v kulovém mlýnu, nasypána do glazurované misky a žhána po dobu 30h při teplotě

400°C. Vyžíhaný materiál byl následně rozemlet a peletován, vzniklá peleta byla opět žhána při teplotě 650°C po dobu 8h. V dalším kroku se opakoval proces rozemílání, peletování a žhání tentokrát při teplotě 950°C po dobu 8h.[4] Při žhání při 950°C došlo k reakci vzorku s glazurou a jejímu roztavení. Výsledný materiál byl rozemílán v kulovém mlýnu a následně byla smíchána ve vialce směs složená z rozpouštědla NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon), pojidla PVDF (Polyvinylidenfluorid) a uhlíkem Super P. Hmotnostní poměr látek byl LiCoO₂ 80%, Super P 10%, PVDF 10%. Výsledná směs byla nanášena pomocí těrky na Al folii vysušena a zalisována. Z potažené Al folie byl vyseknut disk o průměru 18mm a vložen do ECC-STD elektrochemické cely sestavené v argonové atmosféře uvnitř glove boxu, jako anodový materiál bylo použito čisté lithium a jako elektrolyt 1M LiPF₆ napuštěné v separátoru ze skelné tkaniny.

Pro měření bylo použito galvanostatické nabíjecí a vybíjecí cyklování, přičemž potenciálové okno bylo nastaveno na 2,5 – 4,2V proti lithiu. Vždy byly provedeny dva vybíjecí a nabíjecí cykly, při nichž byl pomocí hmotnosti nanášeného vzorku vypočten vybíjecí a nabíjecí proud 0,5C za předpokladu že kapacita materiálu je 120mAh/g. Z těchto dvou cyklů byla odečtena skutečná kapacita vzorku a vzorek byl následně desetkrát cyklován proudem 0,5C.

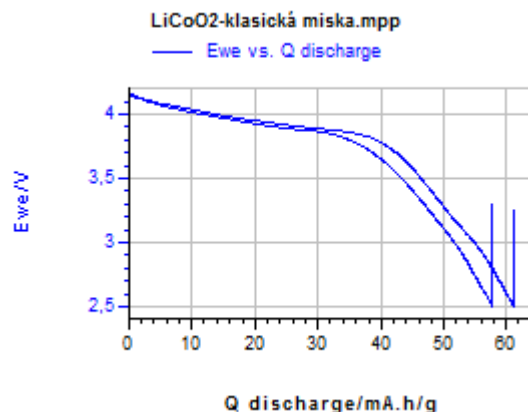


Obr. 1: Kapacita v prvních dvou vzorku z glazurové misky



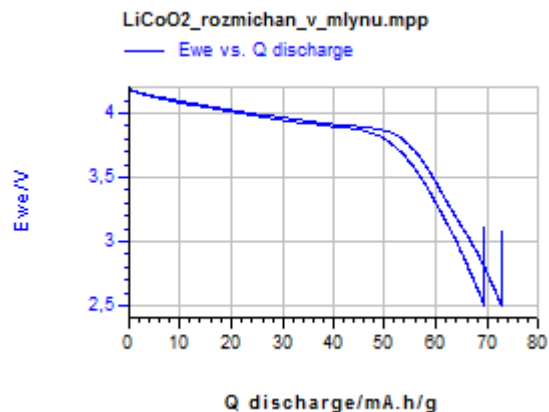
Obr. 2: Kapacita při 5 cyklech vzorku z glazurové misky

Vzorek vyrobený v glazurové misce vykazoval již v prvních dvou cyklech malou kapacitu 25mAh/g, proto byla u dalšího vzorku nahrazena glazurová miska žhací miskou bez glazury.



Obr. 3: Kapacita v prvních dvou cyklech s miskou bez glazurové při míchání směsi v mlýnu

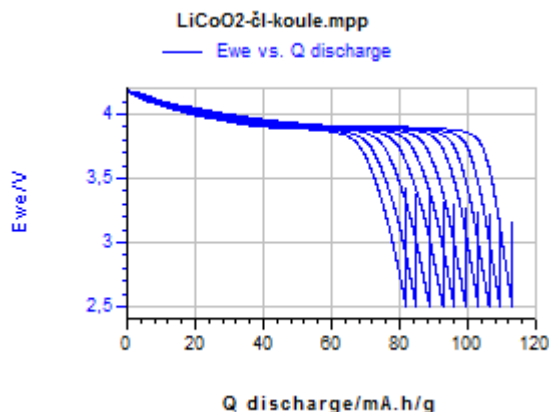
Druhý materiál vyrobený v misce bez glazury vykázal zvýšení kapacity na 61,1mAh/g, tato hodnota je ale stále daleko od teoretické hodnoty 155mAh/g. Proto byl tento materiál znovu rozmíchán v NMP společně s PVDF a Super P tentokrát ale v kulovém mlýnu.



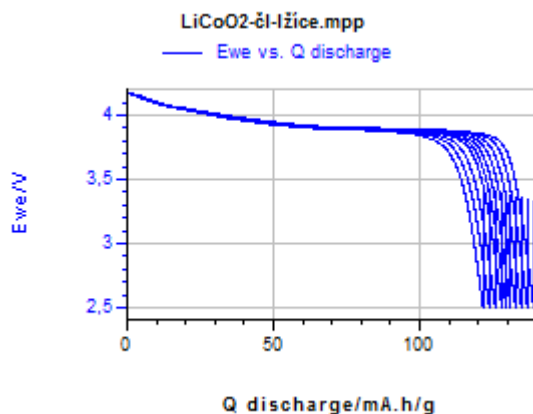
Obr. 4: Kapacita v prvních dvou cyklech s miskou bez glazurové při míchání směsi v mlýnu

Vzorek rozmíchaný v kulovém mlýnu vykázal zvýšení kapacity na 71,8mAh/g. Toto zvýšení je nejspíše zapříčiněno lepším promícháním směsi. Dále byla vyrobena sada čtyř vzorků označených I-IV u kterých bylo při výrobě na základě zjištěných poznatků upraveno několik kroků. Kulový mlýn byl po každém mletí několikrát vyčištěn vodou a alkoholem a vysušen v sušárně, před každým mletím plněn argonem a směs určená k nanášení na Al folii byla míchána v kulovém mlýnu. Při nanášení směsi s PVDF a Super P pomocí těrky docházelo k velkému rozpadu nanášené vrstvy a znemožnění vyseknutí

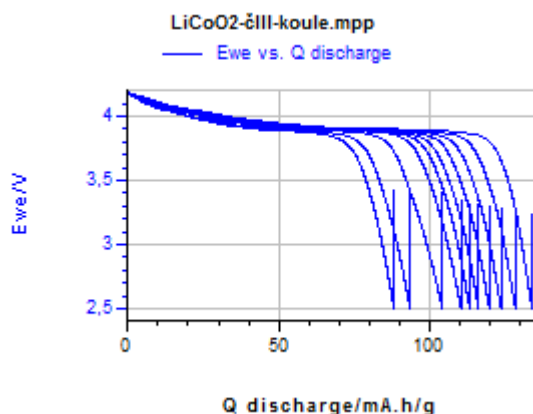
disku, proto byly testovány jiné metody nanášení a různé podmínky sušení. Z těchto zkoušek byly vybrány dvě metody nanášení a to pomocí odkapávání ze špičky lžice a stečení na folii z koule kulového mlýnu.



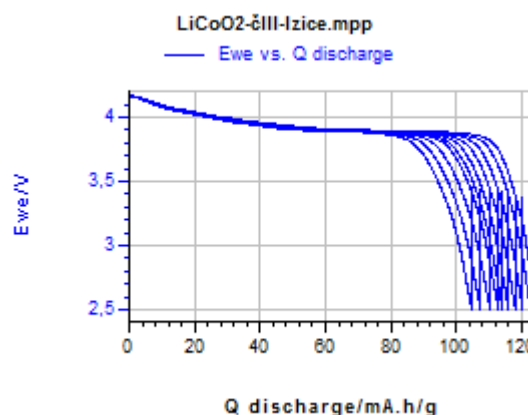
Obr. 5: Kapacita vzorku č. I nanášeného pomocí koule při 10 cyklech



Obr. 6: Kapacita vzorku č. I nanášeného pomocí lžice při 10 cyklech



Obr. 7: Kapacita vzorku č. III nanášeného pomocí koule při 10 cyklech



Obr. 8: Kapacita vzorku č. III nanášeného pomocí lžice při 10 cyklech

Tab. 1: Kapacity vzorků LiCoO₂ č.I - IV nanášených lžicí v prvních dvou cyklech vybití

Cyklus	LiCoO ₂ č. I	LiCoO ₂ č. II	LiCoO ₂ č. III	LiCoO ₂ č. IV
1	143,5 mAh/g	130,1 mAh/g	135,7 mAh/g	119,2 mAh/g
2	141,7 mAh/g	128,9 mAh/g	132,4 mAh/g	116,8 mAh/g

Nanášení pomocí lžice se ukázalo jako vhodnější, materiál nesený pomocí této metody vykazuje lepší vlastnosti, co se týče kapacity tak menší ztrátu kapacity při cyklování. Kapacity čtyř vyrobených vzorků při prvním cyklu byly v rozmezí 143,5 až 119,2 mAh/g.

SHRnutí

Postupnými úpravami výrobního postupu jako například mletí v argonu, změna způsobu nanášení a míchání směsi bylo docíleno zvýšení kapacity vytvářeného materiálu LiCoO₂ až na hodnotu 143,5mAh/g. Tato hodnota je velmi blízká teoretické hodnotě a díky změně nanášení došlo i ke snížení ztrát kapacity při cyklování. Upravený postup může být dále použit k určování změn vlastností materiálu LiCoO₂ v případě dopování dalšími prvky.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podporovaná grantem FEKT-S-11-7.

LITERATURA

- [1] Linden, D, Reddy B., T., Handbook of batteries, 3. vydání 2002 ISBN 0-07-135978-8
- [2] SCHALKWIJK, V.A., B. SCROSATI, Advances in Lithium-Ion Batteries. 2002, London: Kluwer Academic Publishers.
- [3] Park, S. -H., Shin, S. -S., Sun, Y. -K.: The effects of Na doping on performance of layered Li_{1.1-x}Na_x[Ni_{0.2}Co_{0.3}Mn_{0.4}]O₂ materials for

lithium secondary batteries, *Materials Chemistry and Physics*. 2006, 95, s. 218-221

- [4] J. Bludská, J. Vondrák, P. Stopka and I. Jakubec, *Journal of Power Sources*, **39**, 313 (1992).