

Termodinamsko ozadje spominskega efekta v katodnih materialih s fazno separacijo

Klemen Zelič¹ – Igor Mele¹ – Ivo Pačnik¹ – Jože Moškon² – Miran Gaberšček² – Tomaž Katrašnik^{1,*}

¹ Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Slovenija

² Kemijski inštitut, Slovenija

Litij ionske baterijske celice, ki temeljijo na katodnih materialih s fazno separacijo so zaradi ustrezne energijske gostote in visoke stopnje varnosti med obratovanjem pogosto uporabljene. Za učinkovito vsakdanjo uporabo ter produkcijo takšnih baterijskih celic je ključno razumevanje osnovnih kemijsko fizikalnih procesov, ki vplivajo na njihovo delovanje. Znan pojav v katodnih materialih s fazno separacijo je spominski efekt, ki pa še ni docela razumljen in ustrezno opisan na mehanističen način. Nerazumevanje spominskega efekta predstavlja težavo pri določanju napolnjenosti baterije, saj se glede na predhodni potek polnjenja in praznjenja, baterija lahko znajde v stanjih z različnimi napetostmi pri enaki stopnji napolnjenosti.

Namen predstavljene raziskave je dopolnitev dosedanje teoretične razlage za spominski efekt, na podlagi eksperimentov, ter implementacija ugotovitev v elektrokemijski model celotne baterijske celice. Takšen model je ustrezen za napovedovanje pojava spominskega efekta v katodnih materialih s fazno separacijo in posledično pomembna izboljšava v razvoju tehnologije za spremljanje napolnjenosti baterije med polnjenjem in praznjenjem.

Na baterijskih celicah LFP/kovinski litij, ki smo jih sestavili sami, smo opravili meritve časovne odvisnosti napetosti pri predpisnem tokovnem protokolu. Protokol po katerem smo uravnavali tok skozi celice, je bil osnovan na podlagi predhodno objavljenih meritev o spominskem efektu. Prvi eksperimentalni rezultat dokazuje, da je spominski efekt mogoče reproducirati in je uporabljen za parametrizacijo in validacijo modela, s katerim smo spominski efekt simulirali. Drugi eksperimentalni rezultati prvič pokažejo brisanje spominskega efekta z nizko spodnjo dovoljeno napetostjo (2,8 V) in prisotnost spominskega efekta ob odsotnosti prvega počitka v apliciranem tokovnem protokolu. Oba eksperimentalna rezultata, ki sta v članku prikazana prvič, sta v diskusiji uporabljena kot razširitev trenutnega znanja na področju spominskega efekta.

Nedvoumnost predlagane razlage za spominski efekt je potrjena s simulacijskimi rezultati. Simulacijski rezultati so bili pridobljeni s kontinuumskim elektrokemijskim modelom baterijske celice, ki smo ga razvili. Model vsebuje opis nemonotonega kemijskega potenciala aktivnih katodnih delcev, velikostno porazdelitev aktivnih delcev v katodi ter odvisnost oblike kemijskega potenciala od velikosti delcev, kar so ključni parametri, ki vplivajo na spominski efekt, in torej nujni pogoji za simuliranje spominskega efekta. Rezultati simulacije dobro sovpadajo z izmerjenimi rezultati, kar potrjuje teoretično razlago spominskega efekta predstavljeno v diskusiji.

Prispevek tega dela je razrešitev nejasnosti glede obstoja spominskega efekta pri nizkih spodnjih dovoljenih napetostih ter kratkih časih prve relaksacije v tokovnem protokolu. Obe nejasnosti sta v članku obravnavani tako eksperimentalno kot simulacijsko in ustrezno teoretično utemeljeni. Ponujena razlaga popolnoma sovпада s predhodno objavljenimi razlagami spominskega efekta, vendar je ustrezno razširjena. S takšno razširitvijo teoretski opis mehanizma spominskega efekta pojasni vse do sedaj znane eksperimente v zvezi s spominskim efektom.

Ključne besede: Litij ionske baterije, spominski efekt, katodni material s fazno separacijo, večdelna porozna elektroda