

Akumulatory

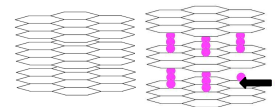
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
III rok I stopnia studiów, semestr V
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Wstęp do ogniw litowo-jonowych.
Anody do ogniw litowo-jonowych.

Materiały interkalowane

Materiały interkalujące to substancje które są w stanie odwracalnie przyjąć jony

lub cząsteczki innych substancji pomiędzy warstwy swojej struktury krystalicznej. Normalnie warstwy takie trzymają się za pomocą sił Van der Waalsa. Aby jon lub cząsteczka były w stanie wnikać pomiędzy warstwy muszą być odpowiedniej wielkości. Muszą też posiadać wystarczającą energię do pokonania sił Van der Waalsa w swoim otoczeniu (rozepchnąć warstwy). Energia ta może pochodzić np. z wymiany ładunku pomiędzy jonom a materiałem interkalującym.



2

Ogniwa litowo-jonowe

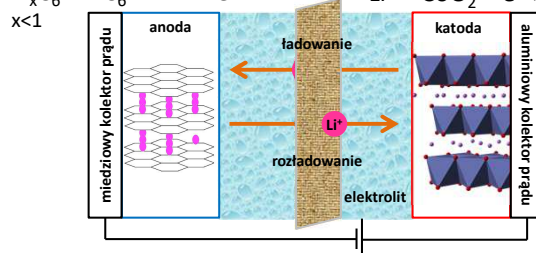
Pierwsze prace prowadzące do stworzenia ogniw litowo-jonowych to w latach 20. odkrycie materiałów interkalujących kationy metali alkalicznych (grafit). W latach 70. odkryto polimery przewodzące kationy litowe (PEO, prace Armanda). W latach 80. rozpoczęły się prace nad „rocking chair” (pol. fotel bujany) battery i kontynuowano prace nad grafitem oraz odkryto tlenki i siarczki metali które potrafiły interkalować lit (prace Goodenougha).

Wśród wielu ośrodków i firm, które równolegle prowadziły te badania, pierwszą firmą, która wprowadziła na rynek ogniwa litowo-jonowe było Sony Corp.

3

Ogniwa litowo-jonowe

Zasada działania



Li_xC_6 | elektrolit | związek metalu przejściowego

4

Ogniwa litowo-jonowe

Zasada działania:

Ładowanie: kation litu „wychodzi” ze struktury grafitu, co powoduje oddanie przez grafit ładunku do obwodu zewnętrznego. Kation litu płynie przez elektrolit w wyniku różnicy potencjałów między anodą i katodą. Kation wbudowuje się w strukturę katody, gdzie metal przejściowy zmienia swój stopień utlenienia w wyniku otrzymania elektronu z obwodu zewnętrznego. Kation litu umieszcza się w okolicy metalu przejściowego.

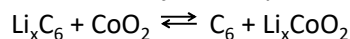
Rozładowanie – odwrotna droga.

5

Ogniwa litowo-jonowe

Nazwa „bateria bujana” (ang. „Rocking chair” battery) pochodzi od tego, że kation litu nie zmienia swojego stopnia utlenienia, tylko przemieszcza się pomiędzy elektrodami. Nazwa „ogniwo litowo-jonowe” wynika z faktu, że lit istnieje cały czas w formie jonu w tym typie ogniwa.

Przykładowa reakcja sumaryczna:



6

Litowo-jonowe: budowa

Najczęściej występują w formach:

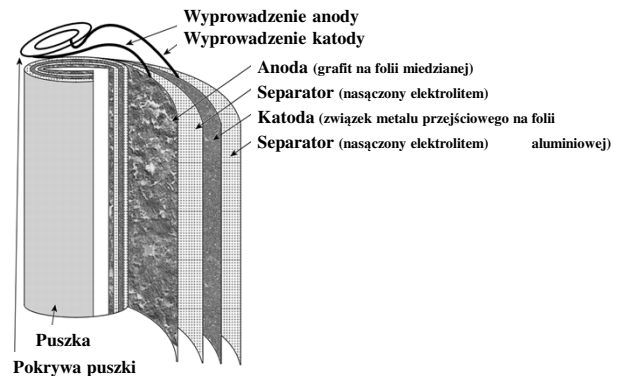
- pryzmatycznej (prostopadłościennej);
- cylindrycznej (o różnej geometrii);
- guzikowej.

W ostatnim czasie pojawiły się też ogniwa o budowie:

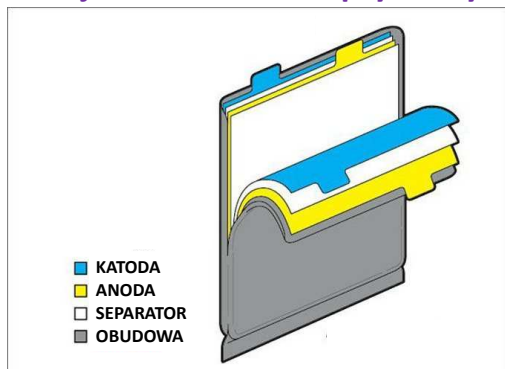
- elastyczne (Samsung);
- tarasowej (Apple, modyfikacja pryzmatycznych);
- sześciokątne (LG, modyfikacja pryzmatycznych).

7

Litowo-jonowe: budowa cylindryczna



Litowo-jonowe: budowa pryzmatyczna



© C. Philpot, Car and Driver 04-2011

9

Litowo-jonowe: wady i zalety

Zalety:

- Bezobstępowe; szczelne;
- Najlżejsze (największa gęstość energii);
- Skalowalne (do parudziesięciu Ah);
- Wytrzymałość na niepełne ładowanie i rozładowanie (brak efektu pamięci);
- Niewielka zmiana napięcia w czasie rozładowania;
- Minimalne samorozładowanie;
- Wysokie napięcie;
- Dość dobrze znoszą szybkie ładowania/rozładowania (do 5C), chociaż kosztem dużego spadku pojemności.

10

Litowo-jonowe: wady i zalety

Wady:

- Źle znoszą głębokie rozładowanie (przeładowanie nieco lepiej);
- Różnie znoszą impulsowe rozładowania;
- Źle znoszą niskie temperatury (poniżej -20°C);
- Najdroższy w produkcji (najdroższe komponenty);
- Największe wymagania czystości komponentów, atmosfery produkcji i, co gorsza, zawartości wilgoci.

Na niskie temperatury i impulsowe rozładowania istnieją modyfikacje, które kosztem innych parametrów zlikwidują te wady.

11

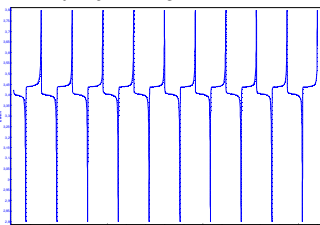
Litowo-jonowe: warunki pracy

- OCV to zależnie od składu elektrod od ok. 3 do 4,2 V (i rośnie wraz z postępem);
- Duże zmiany napięcia przy początku/końcu ładowania i początku/końcu rozładowania, w trakcie działania zmiany wystarczająco duże, żeby móc określić poziom naładowania, chociaż tylko w przybliżeniu;
- Lekkie zmiany potencjału w czasie życia;
- Wydajność cyklu do 90%;
- Brak zmian stężenia elektrolitu pomijając pierwszy cykl ogniwa i początkowe pasywacje;

12

Litowo-jonowe: warunki pracy

- Czas życia zależnie od składu ogniwa 800-4000 cykli ładowania-rozładowania;
- Zakres pracy, zależnie od składu ogniwa od 2,5 V do 4,5 V (albo i wyżej). Większość tradycyjnych (grafit/LiCoO₂) od ok. 3,2 do 4,2 V.



13

Litowo-jonowe: warunki pracy

Przechowywanie:

- W osłoniętym od słońca i źródeł ciepła miejscu;
- W temperaturze nie niższej niż -10°C i nie wyższej niż 60°C; W praktyce, aby nie zmniejszał się czas życia ogniwa, powinno to być poniżej 20°C;
- Dla długotrwałego przechowywania stopień naładowania nie powinien przekraczać 80% i nie powinien być niższy niż 20%.

14

Litowo-jonowe: zastosowania

- Wszystkie współcześnie (przynajmniej od ok. 2005 roku) produkowane urządzenia mobilne: laptopy, palmtopy, tablety, 2in1, telefony komórkowe;
- Elektryczne: samochody, motocykle, rowery, autobusy, hulajnogi, skutery;
- Testy elektrycznych ciągników, pociągów metra;
- Zasilanie zapasowe budynków (choć wciąż więcej kwasowo-ołowiowe);
- Przechowywanie energii na potrzeby niedoborów w sieci elektroenergetycznej (grid storage) i/lub wyrównywanie napięcia, częstotliwości, itd.

15

Anody do ogniw Li-ion

Wymagane cechy anody w ogniwie (lista życzeń):

- **Wysoka pojemność** (wysoka gęstość energii);
- **Kompatybilność z innymi elementami ogniwa**;
- Długi czas życia (w cyklach i czasie);
- **Niska cena** (prosta i tania produkcja, tanie materiały);
- Wysoka gęstość prądu;
- Niski potencjał;
- Mała degradacja wraz z cyklem, w tym mała pojemność tracona w pierwszym cyklu;
- Mała zmiana gęstości w czasie pracy;
- Zachowanie wysokiej pojemności wraz ze wzrostem szybkości cyklowania (rate capability);
- Bezpieczeństwo i przyjazność wobec środowiska;

16

Anody do ogniw Li-ion - lit

Naturalną anodą do ogniw litowych powinien być metaliczny lit. Gęstość energii tej anody jest ogromna - ponad 3840 mAh g⁻¹. Lit jest także przewodnikiem elektronowym (nie potrzeba stosować dodatków zwiększających przewodnictwo). Niestety metaliczny lit ma dwie podstawowe wady:

- 1) Jest bardzo reaktywny, tak że wiele materiałów nie jest z nim kompatybilnych i jest redukowanych.
- 2) W czasie ładowania tworzą się na powierzchni dendryty. Mogą one spowodować zwarcia, dodatkowo po odłamaniu się są trwałą stratą pojemności.

17

Anody do ogniw Li-ion - lit

Ze względu na problemy (do dziś nie rozwiązane) z litem, metalicznego litu używa się obecnie tylko w ogniwach jednorazowych, gdzie nie ma potrzeby ładowania (a to ładowanie powoduje większość kłopotów). Problemy związane z reaktywnością litu częściowo przezwyciężono w skali laboratoryjnej...

18

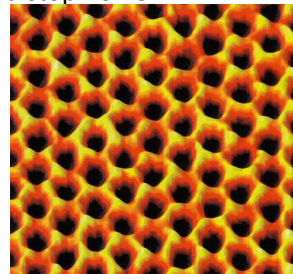
Anody do ogniw Li-ion - grafit

Podstawowym składnikiem anod do ogniw litowo-jonowych jest grafit. Był to pierwszy materiał zaproponowany do ogniw Li-ion, który prawidłowo zadziałał (interkalacja). Z zalet – jest względnie tani i względnie mało reaktywny z substancjami obecnymi w ogniwie. Jest też dobrym przewodnikiem elektronowym (nie są potrzebne dodatki zwiększające przewodnictwo). Względnie niewiele zmienia się też jego gęstość w wyniku naładowania (litem) – o ok. 10%. Niestety ma dość niską (względnie) teoretyczną pojemność – jedynie 372 mAh g⁻¹ (dla LiC₆).

19

Anody do ogniw Li-ion - grafit

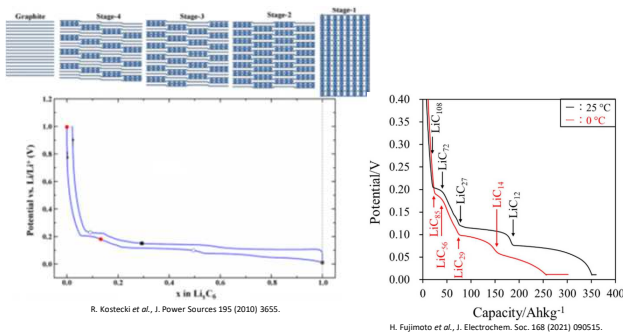
Grafit ładuje się stopniowo – przyjmując kationy litu etapami pozwalając na stopniowe odkształcanie się oryginalnej struktury.



Wygląd warstwy grafitu pod TEM

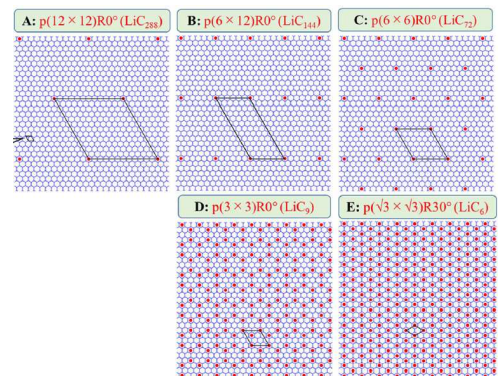
20

Anody do ogniw Li-ion - grafit



21

Anody do ogniw Li-ion - grafit



H. Fujimoto et al., J. Electrochem. Soc. 168 (2021) 090515.

22

Anody do ogniw Li-ion - grafit

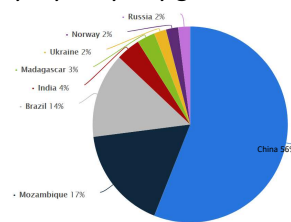
Właściwości grafitu wynikają z jego budowy. Jest ona krystaliczna i doskonale uporządkowana (pomijając brzegi warstw). Warstwy węgla są ułożone ściśle (0,335 nm), przez co dochodzi do zmian gęstości w wyniku interkalacji jonami litu. Grafit ma różne właściwości zależnie od płaszczyzny w której ma działać (anizotropowość).

Grafit posiada jednak także wady – dochodzi do jego eksfoliacji (odrywania warstw) w wyniku kontaktu z niektórymi rozpuszczalnikami, np. węglanem propylenu. Co więcej, gorzej działa przy szybkim cyklowaniu (powyżej 2C). Jest też go trudno modyfikować.

23

Anody do ogniw Li-ion - grafit

- Grafit pochodzi z wydobycia w kopalniach (np. Chiny, Mozambik, Brazylia, itd.) i jego wydobycie wynosi ok. 1,1 mln ton rocznie;
- Oprócz tego można tworzyć syntetyczny grafit, który jednak rzadko ma identyczne parametry i czystość jak naturalny (kopany). Jest też droższy w produkcji, ale za to jego cena jest stabilna, nie jak ceny naturalnego.



© Statista, dane za 2018

24

Anody do ogniw Li-ion - grafit

- Zwiększone zapotrzebowanie na grafit powoduje gwałtowny wzrost cen – w latach 2005-2015 istotnie rosła cena (spadki wydobycia na Zachodzie, wzrost popytu ze strony przemysłu bateryjnego) a następnie znów gwałtownie wzrosła (ok. 6-krotnie) w latach 2017-2018.
- Baterie stanowią już 25% zużycia grafitu. Pozostałe zastosowania to szczotki do silników elektrycznych, dodatki do stali i produkcja materiałów ognioodpornych, elementy motoryzacyjne i smary.
- W ogniwie litowo-jonowym jest 10 razy więcej grafitu niż litu.

25

Anody do ogniw Li-ion – węgiel

Inne struktury węglowe również mogą być materiałami anodowymi. W tym celu stosuje się tak zwane hard carbons i soft carbons a także nanostruktury - grafen w różnych odmianach, nanorurki, itd.

Materiały te produkuje się; nie występują one w naturze.

26

Anody do ogniw Li-ion – hard carbon

Hard carbon to materiał wytworzony poprzez zwęglanie prekursora w wyniku pirolizy (nie dochodzi do samoporzędkowania się do grafitu).

Prekursor materiału to materiał początkowy, który przekształca się w docelowy materiał dopiero pod wpływem czynników zewnętrznych, ew. reakcji. W przypadku materiałów węglowych jest to związek organiczny, który pod wpływem pirolizy zmienia się w formę węgla o strukturze przestrzennej i/lub o odpowiedniej gęstości i/lub składzie chemicznym (odpowiedni stosunek węgla do innych pierwiastków).

27

Anody do ogniw Li-ion – hard carbon

Hard carbon jest to materiał mocno nieuporządkowany, warstwy grafenowe (warstwy węgla o strukturze płaskiej, gdzie węgle tworzą sześciokąty). Są losowo porozrzucane, brak jest uporządkowania dalekiego zasięgu, przez co materiał jest izotropowy (ma identyczne właściwości bez względu na kierunek). Hard carbon jest niekrystaliczny – amorficzny. Duże przeciętne przerwy między warstwami (0,380 nm) skutkują pomijalnymi różnicami w gęstości materiału w czasie cyklowania.

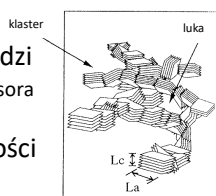
28

Anody do ogniw Li-ion – hard carbon

Zaletami hard carbon są potencjalnie wyższa gęstość energii od grafitu, brak zagrożenia eksfoliacją, lepsze zachowanie w obliczu szybkiego cyklowania, łatwość modyfikacji (użycia zarówno jako składnika kompozytów jak i modyfikacje domieszkowe).

Pojemność hard carbon dochodzi do 500 mAh g^{-1} (zależnie od prekursora i warunków pirolizy).

Wadą jest duża strata pojemności w pierwszym cyklu (10-20%).



I. Mochida, Carbon 39 (2001) 399. 29

Anody do ogniw Li-ion – soft carbon

Soft carbon to materiał wytworzony poprzez zwęglanie prekursora organicznego, który w czasie podgrzewania najpierw się topi a dopiero potem dochodzi do pirolizy a tworzona struktura jest zbliżona do grafitu.

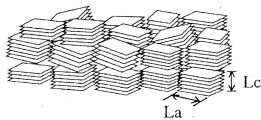
Przez to struktura jest uporządkowana i miejscami zbliżona do grafitu, chociaż odległości między warstwami grafenu są różne i przeciętnie nieco większe od tej w graficie (0,375 nm). Soft carbon jest częściowo krystaliczny i jest anizotropowy.

30

Anody do ogniw Li-ion – soft carbon

Zaletami soft carbon są niska cena, znacznie lepsze zachowanie (od grafitu) wobec szybkiego cyklowania (i zachowanie wysokiej pojemności).

Wadami są niska pojemność względem grafitu (poniżej 300 mAh g^{-1}), możliwość eksfoliacji, gorsze właściwości mechaniczne i spora pojemność tracona przy pierwszym cyklu.

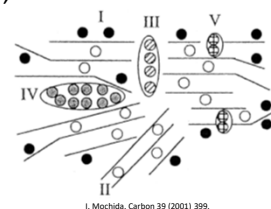


31

Anody do ogniw Li-ion – węgiel

Pojemności soft i hard carbon wynikają z dodatkowych miejsc, w których mogą przebywać kationy litu (oprócz interkalowanych między warstwami grafitu). Są to:

- I: powierzchnie zewnętrzne,
 - II: pozycje interkalowane,
 - III: luki międzyklastrowe,
 - IV: luki w ramach klastrow,
 - V: defekty klastrow
- I-V w hard carbon,
I-III w soft carbon



32

Anody do ogniw Li-ion – węgiel

Wspólnymi właściwościami hard carbon, soft carbon i grafitu jest tworzenie w miarę powtarzalnych i przepuszczalnych dla kationów litu SEI (warstw międzyfazowych, *ang.* Solid Electrolyte Interphase).

33

Anody do ogniw Li-ion – grafen i nanostruktury

Inne formy węgla takie jak grafen (pojedyncze warstwy węglowe o strukturze grafitu) i nanorurki, nanowstążki i inne struktury nanometryczne (2D, 3D).

Zaletami są wysokie pojemności (grafen 960 mAh g^{-1} , nanorurki 1100 mAh g^{-1} , inne o zbliżonych pojemnościach), dobre zachowanie przy cyklowaniu (również szybkim), niewielkie spadki pojemności w pierwszym cyklu, duża żywotność.

Do podstawowych wad należą olbrzymia cena produkcji, brak technologii powiększania skali powyżej laboratoryjnej, niewystarczająca powtarzalność produkcji i wciąż nieco zbyt mała wiedza o tych materiałach.

34

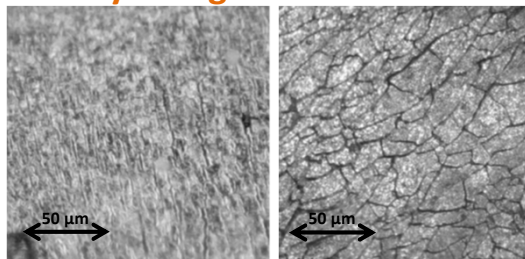
Anody do ogniw Li-ion – krzem

Teoretyczna pojemność ok. 4200 mAh g^{-1} .

Krzem w czasie interkalacji litem zmienia swoją strukturę z krystalicznej na amorficzną (nieuporządkowaną). Powstający stop ma stechiometrię $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$). Wiąże się to ze zmianą właściwości mechanicznych a także gwałtownym wzrostem objętości (spadek gęstości) – o ok. 300%.

35

Anody do ogniw Li-ion – krzem



Tak duże zmiany objętości powodują naprężenia i pękanie materiału co powoduje szybki spadek jego pojemności ze względu na nieodwracalność procesów i utratę kontaktu elektrycznego z częścią materiału.

36

Anody do ogniw Li-ion – krzem

Oprócz podstawowej ogromnej wady jaką jest pękanie i szybki spadek pojemności (nawet parę % na cykl), krzem także tworzy mało trwałą SEI w stosunku do typowych elektrolitów zawierających związki fluoru.

Olbrzymia pojemność wynika ze struktury stopu, w której atomy litu otaczają pojedyncze atomy krzemu w przestrzeni, a nie gromadzone są w ramach warstw, np. interkalowanych.

37

Anody do ogniw Li-ion – krzem

Niska cena krzemu i olbrzymia pojemność stanowią magnes dla badaczy anod do ogniw litowo-jonowych. Stąd mnogość modyfikacji i kompozytów zawierających krzem.

Popularnymi metodami obejścia problemów zmian objętości/gęstości w czasie cyklowania są:

- stosowanie nanocząstek krzemu, w których zmiany objętości są relatywnie nieduże (ze względu na małą ilość atomów krzemu);
- stosowanie kompozytów zawierających domeny krzemu, ale bazujące na innych materiałach, np. na węglu.

38

Anody do ogniw Li-ion – krzem

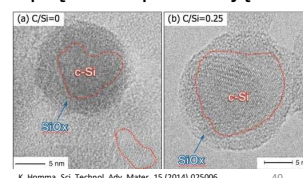
Tzw. nanokrzem (nanocząstki krzemu) ma pojemność nawet do 2000 mAh g⁻¹ i wprawdzie pojemność potrafi być stabilna wraz z cyklowaniem, ale w pierwszym cyklu traci się bezpowrotnie do 30% pojemności. Wynika to z dużej powierzchni anody (rozdrobienie) i w związku z tym tworzenia SEI na dużej powierzchni (na co tracony jest materiał anody i elektrolit). Materiały te są również bardzo drogie (wysokie koszty produkcji).

Dużą zaletą jest jednak doskonałe znoszenie szybkiego cyklowania (powyżej 5C).

39

Anody do ogniw Li-ion – krzem

Kompozyty rzadko mają pojemność większą niż 1500 mAh g⁻¹, jednak charakteryzuje je stabilna pojemność, odporność na szybkie cyklowanie i dobre właściwości mechaniczne. Niestety zwykle również tracą dużo pojemności w pierwszym cyklu. Kompozyty bazują na otaczaniu nanocząstek krzemu bardziej elastyczną fazą buforową przejmującą naprężenia i pozwalającą cząstkom krzemu się rozszerzać i kurczyć do woli bez wpływu na właściwości mechaniczne całego materiału.



K. Honma, Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014) 025006.

40

Anody do ogniw Li-ion - cyna

Cyna, podobnie jak krzem może tworzyć związki interkalowane z litem o stechiometrii Li₂₂Sn₅. Pojemność teoretyczna (maksymalna) to jednak „tylko” 994 mAh g⁻¹, czyli dużo mniej niż krzem (ale wciąż dużo więcej niż grafit). Jednocześnie posiada te same wady co krzem, czyli olbrzymie zmiany objętości w trakcie cyklowania skutkujące tymi samymi wadami. Dodatkowo cyna jest droższa a także wg niektórych doniesień tworzy whiskersy w warunkach takich jak w ogniwie Li-ion (tak jak lit metaliczny).

41

Anody do ogniw Li-ion - tytanian

Wyjątkiem od materiałów węglowych, krzemowych i ich kompozytów jest tytanian litu – Li₄Ti₅O₁₂. Jego główną zaletą jest długa żywotność (do 20 000 cykli z równomiernym spadkiem pojemności), dobre znoszenie rozładowań do 5C (nadal świetna żywotność) i bezproblemowa praca do 10C (z niewielkim spadkiem pojemności). Materiał jest także bezpieczny: dobre właściwości mechaniczne (brak zmian objętości w czasie cyklowania i elastyczność - trudno pęka pod wpływem zewnętrznej siły), odporność na przegrzanie, niepalność, prawidłowa praca na mrozie (do ok. -40°C, niewielki spadek pojemności do -20°C) i brak samozapłonu od przegrzania.

42

Anody do ogniw Li-ion - tytanian

Wadą jest wysoki potencjał materiału (materiały oparte na krzemie i graficie mają blisko 0 V względem litu, a więc bez wpływu na napięcie ogniwa) – 1,5 V względem litu, co oznacza, że ogniwa mają napięcie ok. 2,5 V (1,5 raza mniejsza gęstość energii w ogniwie tylko z tego faktu). Kolejną wadą jest niska pojemność materiału – ok. 175 mAh g⁻¹, czyli ponad dwa razy mniejsza od grafitu.

43

Anody do ogniw Li-ion - tytanian

Mimo dużych dwóch wad, zalety są nie do przecenienia. Długa żywotność i wysokie bezpieczeństwo zwróciło uwagę producentów samochodów elektrycznych, gdzie tytanian znalazł główne zastosowanie w ogniwach trakcyjnych.

44

Anody do ogniw Li-ion

- W praktyce w ogniwach dostępnych komercyjnie stosowany jest grafit (ok. 80% - po połowie kopalny i sztuczny) i tytanian – ok. 5% (do wybranych zastosowań), a także (z rosnącym udziałem) hard carbon – ok. 6% rynku.
- Zwiększa się liczba producentów, którzy dodają w małych ilościach (do 15%) krzem do grafitu (w praktyce to kompozyty krzem-węgiel), nie zawsze to upubliczniając, stąd trudno oszacować dokładny udział rynkowy takiego rozwiązania (w 2015 to ok. 2% rynku, ale wiadomo, że od tego czasu ten udział szybko rósł). W ostatnich 3 latach wzrastają średnie pojemności ogniw w masowej produkcji (co uznaje się za efekt użycia krzemu).

45

Anody do ogniw Li-ion - inne

Proponowane są różne materiały jako anody – german, aluminium i inne, tzw. „stopowe”. Testuje się także tlenek krzemu (SiO, nie SiO₂), tlenki metali, siarczki, fosforiki, azotki i inne, zarówno w formie czystej jak i jako składniki kompozytów (zwykle z udziałem węgla). Cechą wspólną wszystkich tych materiałów jest bardzo wstępna faza prac nad nimi a także najczęściej wysoka cena produkcji i/lub surowców do produkcji. Prace nad lepszymi anodami jednak trwają.

46