

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

Katody do ogniw litowo-jonowych

Katody do ogniw Li-ion

Wymagane właściwości materiału katodowego:

- Zawiera jon/atom łatwy do utlenienia/redukcji (zwykle metal przejściowy);
- Reaguje z litem w sposób odwracalny (interkalacja, wejście jonów litu do struktury bez jej zmieniania);
- Reaguje z litem z wysoką energią swobodną: wysoka pojemność – ≥ 1 jon litu na jeden atom metalu, wysoki potencjał - >4 V;
- Reaguje z litem szybko zarówno w czasie wnikania i wychodzenia jonów litu z materiału;
- Dobrze przewodzi elektronowo (reakcja zachodzi wszędzie a nie tylko na styku materiału katodowego, dodatku zwiększającego przewodnictwo i elektrolitu; nie potrzebne są dodatki zwiększające przewodnictwo, co zwiększa gęstość energii);

Materiały katodowe - historia

Początki materiałów katodowych to prace nad ogniwami litowymi jednorazowymi (lata 70.), w których użyto jako katody grafitu fluorowanego, w który lit się interkalował ale praktycznie nieodwracalnie, gdyż po interkalacji lit reagował z fluorem tworząc inertny LiF. Historycznie pierwszy materiał katodowy spełniający podstawowe warunki działania w ogniwach Li-ion to siarczek tytanu (TiS_2), który był materiałem warstwowym (interkalacja podobna do tej w graficie).

Katody do ogniw Li-ion

Wymagane cechy katody 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;
- Wysoki 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;

Materiały katodowe

Parametry wpływające na właściwości katody:

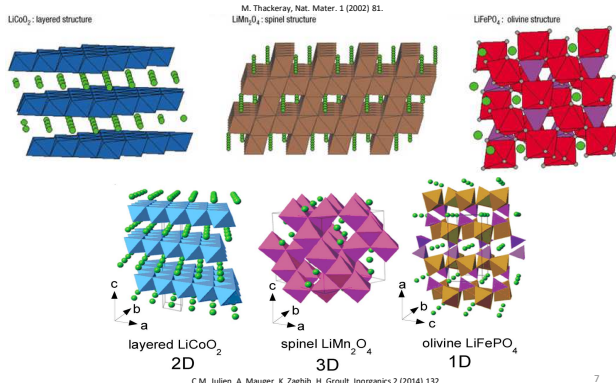
- Forma krystalograficzna;
- Metoda wytwarzania (np. chemiczna, solwotermiczna, termiczna, elektrochemiczna, CVD, itd.);
- Wielkość ziaren;
- Zdefektowanie (jak bardzo struktura rzeczywista różni się od idealnej dla danej formy krystalograficznej);
- Temperatura działania (zakres).

Materiały katodowe - historia

TiS_2 o strukturze warstwowej został wybrany spośród wielu dichalkogenków (tzn. MO_2 , MS_2 , MSe_2 , MTe_2), ponieważ był najlżejszym z nich. Nie dochodziło w nim do zmian fazowych. Przewodził elektronowo, więc nie było potrzebne dodawanie np. grafitu. Niestety jednak TiS_2 miał niski potencjał względem litu (2,5 V vs Li).

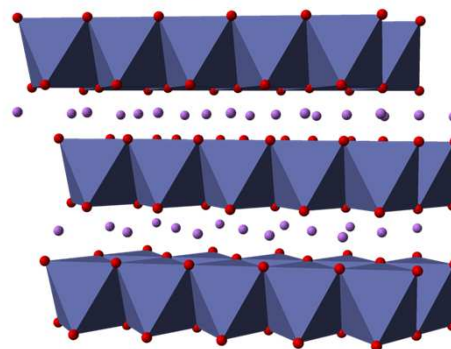
Tlenki nie były początkowo badane, gdyż zakładano, że nie zadziałają (!). Gdy już zaczęto je badać, były to MoO_3 (zbyt wolno reagował z litem) i V_2O_5 (który okazał się mało stabilny przez zmiany fazowe i w dodatku miał olbrzymie zmiany w potencjale w trakcie cyklowania – 2-4 V vs Li).

Materiały katodowe



7

Katody do ogniw Li-ion – CoO₂



8

Katody do ogniw Li-ion – CoO₂

- Struktura warstwowa Li_xCoO₂, interkalacja jak w graficie, lit nieco rozpycha warstwy CoO₂, kobalt redukuje się z 4+ do 3+. Lit obsadza pozycje oktaedryczne.
- W praktyce nie da się użyć całej pojemności teoretycznej tlenku kobaltu, gdyż powyżej x=0,5 zaczynają się zmiany fazowe powodujące zmiany gęstości, pękanie i trwały spadek pojemności. Stąd cyklowanie w praktyce oznacza użycie około połowy pojemności (np. 140-150 z 272 mAh/g)

9

Katody do ogniw Li-ion – CoO₂

- Stabilny przez ok. 800 cykli;
- Potencjał 3-4,2 V vs Li;
- Pojemność rzeczywista 150 mAh g⁻¹ (uwzględnia max x=0,5);
- Wolna dyfuzja litu w ziarnach, dość niskie przewodnictwo elektronowe, stąd dodaje się grafit w niedużych ilościach (kilka %) oraz stosuje się duże rozdrobnienie, co zmniejsza problem wolnej dyfuzji w głębi ziaren.
- Zmiana elektrolitu z LiPF₆ na inny, nie tworzący HF (HF reaguje z Co⁴⁺), sprawia, że można ładować CoO₂ głębiej – do 4,5 V i do 180 mAh g⁻¹.

10

Katody do ogniw Li-ion – CoO₂

CoO₂ jest umiarkowanie bezpiecznym materiałem i był pierwszym materiałem, którego użyto w komercyjnie dostępnych ogniwach litowo-jonowych. W związku z tym zdominował rynek na długie lata i jest wciąż jednym z częściej stosowanych. Niestety duża produkcja (wciąż rosnąca) uruchomiła olbrzymie zapotrzebowanie na kobalt. Kobaltu jest mało w skorupie ziemskiej, co w połączeniu z zapotrzebowaniem spowodowało duży wzrost cen i tak już drogiego kobaltu. W związku z tym rozpoczęły się poszukiwania nie tylko lepszych materiałów, ale i przede wszystkim tańszych.

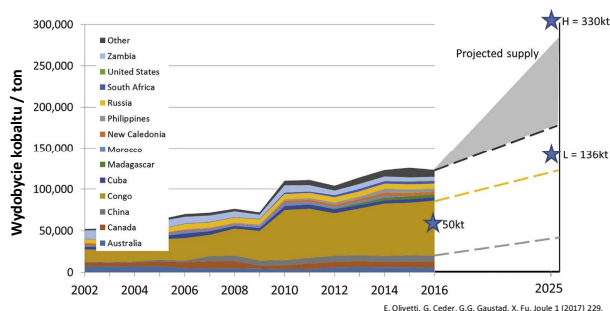
11

Katody do ogniw Li-ion

Ceny kobaltu po gwałtownym wzroście produkcji ogniw Li-ion rosły błyskawicznie. Stąd zainteresowano się materiałami opartymi na niklu i manganie. W latach 2010-2015 ceny powoli zaczęły spadać z 40 do 30 \$/kg. Miejscami jednak dalej potrafią sięgać 100\$ a obecnie ceny wahają się w zakresie 50-60\$. W tym czasie ceny manganu spadły z 3 do 1,6 \$/kg. Ogromnym jednak problemem jest skumulowanie wydobycia w niestabilnym (wojny domowe) i korzystającym z pracy dzieci Kongo. Problem więc to brak zrównoważenia także w rozumieniu społecznym. Niemcy potrzebujący dużo kobaltu do swoich fabryk uczynili z tego metodę nacisku na rząd Kongo aby odszedł od korzystania z pracy dzieci.

12

Katody do ogniw Li-ion



13

Katody do ogniw Li-ion

Inne warstwowe tlenki niestety nie spełniły oczekiwań. Badania skupiały się na NiO_2 ze względu na wysoki potencjał względem litu i MnO_2 ze względu na niską cenę.

NiO_2 okazał się być bardzo trudny w syntezie i niestabilny.

MnO_2 w czystej formie również jest niestabilny elektrochemicznie, gdyż stabilną formą dla MnO_2 jest forma spinelowa LiMn_2O_4 (o strukturze innej niż warstwowa).

Stąd też rozpoczęły się badania nad tlenkami mieszanymi, w których obecność manganu zmniejszała cenę, niklu zwiększała potencjał a kobaltu wprowadzała stabilność.

14

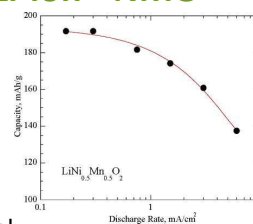
Katody do ogniw Li-ion - NMO

Jednym z pierwszych pomysłów było stworzenie tlenku mieszanego nikiel-mangan o stechiometrii $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (NMO). Powstały też tlenki o innych stechiometriach o ogólnym wzorze $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, ale stechiometria $x = 0,5$ okazała się najbardziej optymalna. Cyklowanie w praktyce daje dobre wyniki (bez spadku pojemności) do ok. 4,7 V vs Li. Niestety obecność niklu pomiędzy warstwami tlenku powoduje spadek dyfuzji litu między warstwami, co zmniejsza pojemność i czas życia elektrody.

15

Katody do ogniw Li-ion - NMO

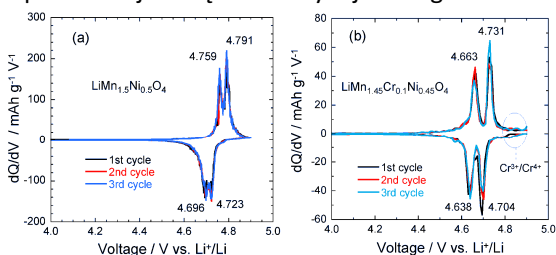
- Pojemność, zależnie od zakresu potencjałów cyklowania, jest w zakresie 140-160 mAh g⁻¹;
- Dobrze znosi szybkie cyklowanie;
- Im szerszy zakres potencjału cyklowania, tym szybszy spadek pojemności;
- Modyfikacje powierzchni ziaren zmniejszają problem z cyklowaniem w wyższych napięciach (ale powodują wzrost ceny materiału).
- Teoretycznie dobry materiał, ale ogólna stabilność i czas życia w cyklach umiarkowane.



16

Modyfikacje katod - przykład

Dodatki mogą spowodować spadek nadpotencjałów, które zmniejszają różnice między pikami ładowania i rozładowania dla tych samych etapów reakcji. Zwiększa to wydajność ogniwa.



C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Inorganics 2 (2014) 132.

17

Katody do ogniw Li-ion – NMC

W czasie prac nad NMO okazało się, że domieszki kobaltu znacząco poprawiają parametry materiału. Optymalnym materiałem o budowie warstwowej, był mieszaný tlenek niklu-manganu-kobaltu o stechiometrii $\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$. Spełnia on założenia jakie przyświecały pomysłowi mieszaných tlenków i jest obecnie stosowany w ogniwach Li-ion. Zmiany gęstości są na poziomie 2% (CoO_2 ma ok. 10%). Materiał jest nieco tańszy i można go cyklować do ok. 4,5 V vs Li.

18

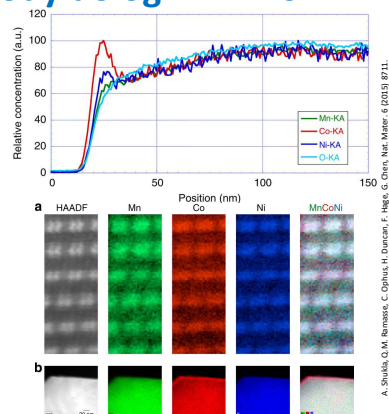
Katody do ogniw Li-ion – NMC

Nikiel w strukturze jest obecny między warstwami w znacznie mniejszym stopniu (2-3%) niż w przypadku NMO (ok. 10%), powodując lepsze przewodnictwo jonów litu w ziarnach i większą pojemność. W praktyce nikiel nie jest aktywny aż do ok. 4,5 V vs Li, ale podwyższa potencjał całego materiału względem litu.

Głównym składnikiem aktywnym jest kobalt, co widać w badaniach (mimo zwiększonej ilości manganu). Zwłaszcza na powierzchni to głównie kobalt odpowiada za „wpuszczanie” litu do środka ziarna.

19

Katody do ogniw Li-ion – NMC



A. Shukla, O.M. Ranaivosoa, C. Ophus, M. Duncan, F. Hage, G. Chen, Nat. Mater. 6 (2007) 87-91.

20

Katody do ogniw Li-ion – NMC

- Ze względu na małe zmiany gęstości materiał jest trwalszy niż inne tlenki mieszane;
- Pojemność sięga 190 mAh g⁻¹ przy cyklowaniu do ok. 4,5 V vs Li; 160-170 mAh g⁻¹ do 4,2 V vs Li;
- Średnie napięcie ogniwa to 3,7 V vs Li, niezależnie od stechiometrii;
- Mały spadek pojemności w czasie cyklowania;
- Dobrze znosi szybkie cyklowanie.
- Wyższy koszt materiałów wejściowych i produkcji (obecność kobaltu, metoda termiczna ok. 900°C, wysokie koszty energii).

21

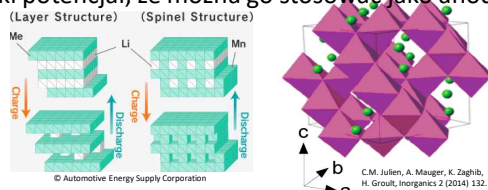
Katody do ogniw Li-ion – NMC

- Obecnie dzięki rozwojowi technologii, poprawie procesu produkcji i ulepszeniom w zakresie struktury krystalicznej zwiększa się pojemność katody jednocześnie obniżając zawartość kobaltu (i manganu).
- Od kilku lat produkuje się całą gamę coraz lepszych materiałów z serii NMC (oznacza się stosunek metali do siebie w składzie katody): 532 (oznaczający LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂), 622, 811 i pracuje się nad 9:0,5:0,5.

22

Katody do ogniw Li-ion – MnO₂ (spinel)

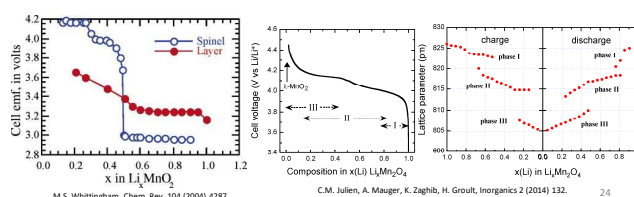
Materiały o budowie spinelu trzymają jony litu w swojej strukturze równomiernie – w trzech wymiarach są luki pozwalające na przechowywanie i poruszanie się jonów litu. Zwiększa to przewodnictwo litu w ziarnach. Spinelem jest też tytanian Li₄Ti₅O₁₂ (materiał anodowy), który ma tak niski potencjał, że można go stosować jako anodę.



23

Katody do ogniw Li-ion – MnO₂ (spinel)

Materiały o budowie spinelu charakteryzują się tym, że najczęściej mają co najmniej jedno przejście fazowe (zmianę struktury) w trakcie interkalacji litu, około stosunku 1 Li:2 Me.



24

Katody do ogniw Li-ion – MnO₂ (spinel)

Zalety spinelowego MnO₂ to:

- Bezpieczeństwo – odporność na przeladowanie i przegrzanie (odwrotnie niż NMC i CoO₂);
- Względnie dobrze wytrzymuje szybkie cyklowania, chociaż powyżej 5C kosztem szybkiego spadku pojemności (w danym cyklu) wraz z szybkością;
- Niska cena – surowce ok. 5 razy tańsze niż NMC (niski koszt materiału, ale produkcji wyższy);
- Przyjazność środowisku (brak kobaltu i niklu).

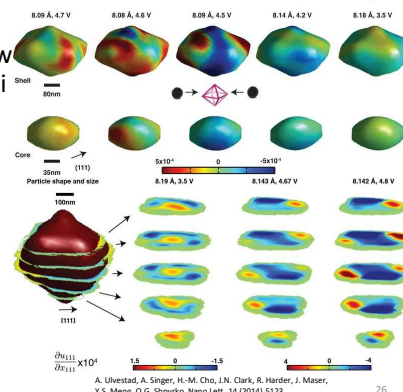
Wady:

- Wykorzystuje tylko jedną formę strukturalną, więc niska gęstość energii, pojemność ok. 110 mAh g⁻¹.

25

Naprężenia w ziarnach materiału aktywnego

Jednym z powodów spadku pojemności w katodach są naprężenia w ziarnach w głębi i na powierzchni w czasie cyklowania, przez co dochodzi do pęknięć.

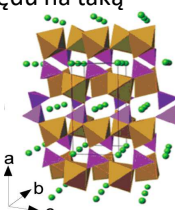


A. Ulvestad, A. Singer, H.-M. Cho, J.N. Clark, R. Harder, J. Maser, Y.S. Meng, O.G. Shpyrko, Nano Lett. 14 (2014) 5123.

26

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO₄

Materiały oparte o sole metali przejściowych i aniony kwasów nieorganicznych zwykle mają strukturę oliwiny i lit interkaluje się w lukach podłużnych (tunelach) w ramach struktury katody (i tylko w jednym kierunku). Ze względu na taką budowę materiał jest silnie anizotropowy i w praktyce ma niskie przewodnictwo jonowe (jony muszą wchodzić i wychodzić „po kolei”). W związku z tym nie da się go cyklować prądami wyższymi niż ~1C.

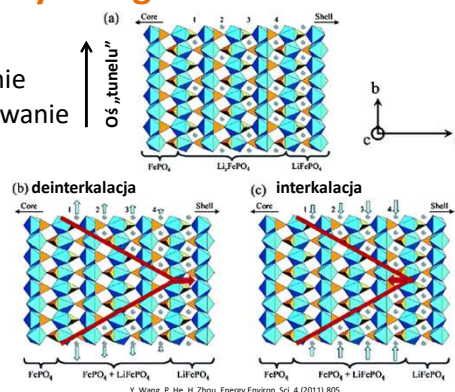


C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Inorganics 2 (2014) 132.

27

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO₄

Ładowanie i rozładowanie LiFePO₄

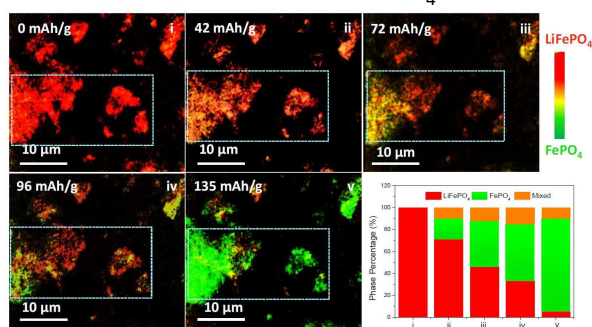


Y. Wang, P. He, H. Zhou, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 805.

28

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO₄

Ładowanie i rozładowanie LiFePO₄



J. Wang, Y.-C.K. Chen-Wiegart, J. Wang, Nat. Commun. 5 (2014) 4570.

29

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO₄

Zalety LiFePO₄:

- Niska cena;
- Przyjazny środowisku/nietoksyczny, także proces produkcji używa wody, kwasu askorbinowego i podobnie bezpiecznych i nietoksycznych związków;
- Praktycznie brak degradacji/spadku pojemności wraz z cyklowaniem;
- Bezpieczeństwo;
- Teoretycznie duża pojemność – max 170 mAh g⁻¹, w większości do uzyskania w praktyce – 150 mAh g⁻¹.

30

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO₄

Wady LiFePO₄:

- Niski potencjał względem litu (średnio 3,45 V vs Li);
- Nie da się ładować ani rozładować szybko ciągle ani impulsowo (nie więcej niż ok. 1C)
- Praktycznie nie przewodzi elektronowo (trzeba dodawać dużo dodatku zwiększającego przewodnictwo elektronowe);
- Wysoka pojemność osiągalna tylko dla małych szybkości rozładowania – dla wyższych szybkości rozładowania osiągalne tylko ok. 150 mAh g⁻¹ – wynika to z dużej ilości węgla przewodzący (obniża pojemność) i złego znośności szybkiego ładowania/rozładowania.

31

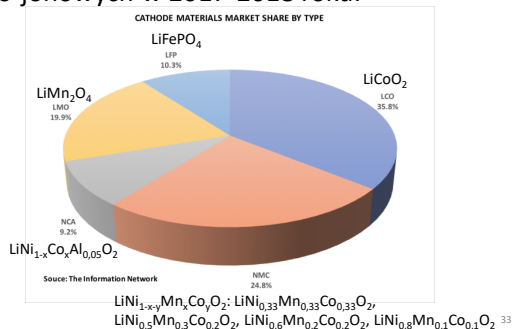
Katody do ogniw Li-ion

Materiały mogące interkalować więcej niż jeden kation litu (np. Li₂FeSiO₄, Li₂MnSiO₄) na jeden atom metalu przejściowego są uważane za przyszłość ogniw litowo-jonowych nie tylko ze względu na większą pojemność, ale też i wyższe potencjały względem litu i niższe ceny. Większość nowych materiałów katodowych stara się produkować z manganu, żelaza, krzemu i fosforu, które są rozpowszechnione na ziemi i bardzo tanie. Żelazo i krzem są najbardziej rozpowszechnionymi odpowiednio metalem przejściowym i niemetałem w skorupie ziemskiej (pomijając tlen, który też jest obecny w tych wszystkich materiałach katodowych).

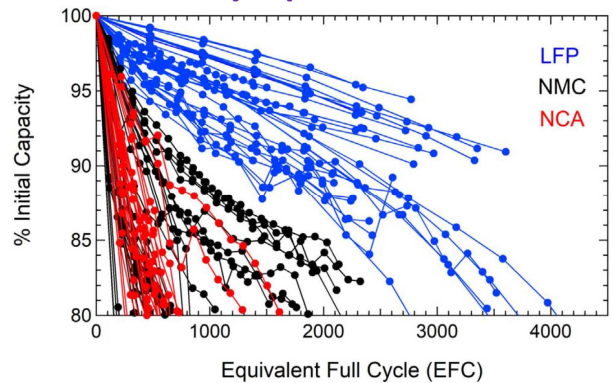
32

Materiały katodowe

Użycie materiałów katodowych w ogniwach litowo-jonowych w 2017-2018 roku:

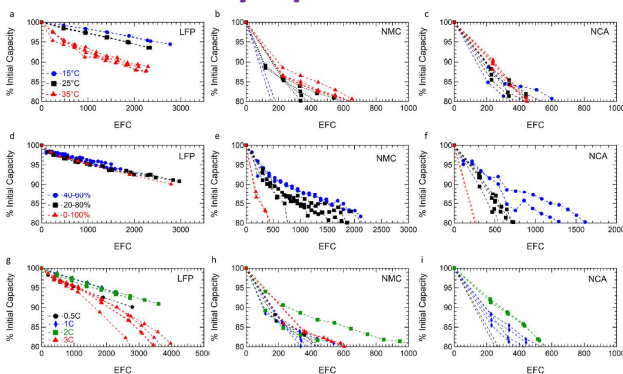


Katody – porównanie



34

Katody – porównanie



35

Katody – porównanie

Katoda	struktura	E / V	d / g cm ⁻³	gęstość Q / mAh/g	gęstość E / Wh/kg	max C	życie / cykl	bezpieczeństwo
LiCoO ₂	warstwowa (2D)	3,9	5,1	150	585	1	700	średnie
LiMn ₂ O ₄	spinel (3D)	3,8	4,3	110	420	10	600	średnie
LiFePO ₄	oliwin (1D)	3,45	3,6	160	550	1	2000	wysokie
Li(Ni _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,7	160	590	2	1000	średnie
Li(Ni _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,6	165	610	5	1000	średnie
Li(Ni _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,5	170	630	5	800	średnie
Li(Ni _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,4	190	700	2	800	średnie
Li(Ni _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,7	180	665	1	700	średnie

36