Projektowanie materiałów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu

Wydział SiMR, kierunek IPEiH

I rok II stopnia studiów, semestr I

Dr inż. Marta Kasprzyk

Korozja w ogniwach Li-ion
Niezbędna, czy szkodliwa?

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

Korozja - ogólnie

Jest to zbiór procesów chemicznych/zjawisk, które powodują przekształcenie powierzchni metali w inne związki np. tlenki, wodorotlenki i inne (zależne od istniejącego środowiska). Niekiedy jest opisywana jako proces „starzenia się” elementów.

Korozja jest jednym z poważniejszych problemów spotykanych w technologii. Można jej zapobiegać, co zwykle pozwala na przedłużenie życia danego elementu. Ochrona przeciwkorozyjna zwykle wymaga pewnych nakładów finansowych, ale w ostatecznym rozrachunku jest bardzo opłacalna.

Korozja – „lepiej zapobiegać niż leczyć”

Przykład:

Konstrukcja mostu stalowego bez ochrony będzie wymagała wymiany po stosunkowo niedługim czasie.

Możliwe skutki niepożądane:

- Konieczność wyłączenia mostu z użycia na czas wymiany konstrukcji (koszty społeczne, koszty transportu – objazdy, większe zużycie paliwa itp.)
- Koszt nowych całych elementów konstrukcji (koszt produkcji, transportu, zatrudnienia ludzi do wymiany konstrukcji itp.)
- Niebezpieczeństwo katastrofy w ruchu lądowym

Gdy ochrona została zapewniona:

- Koszt przeglądów (okresowych)
- Koszt konserwacji obiektu (farba, drobne naprawy itp.)

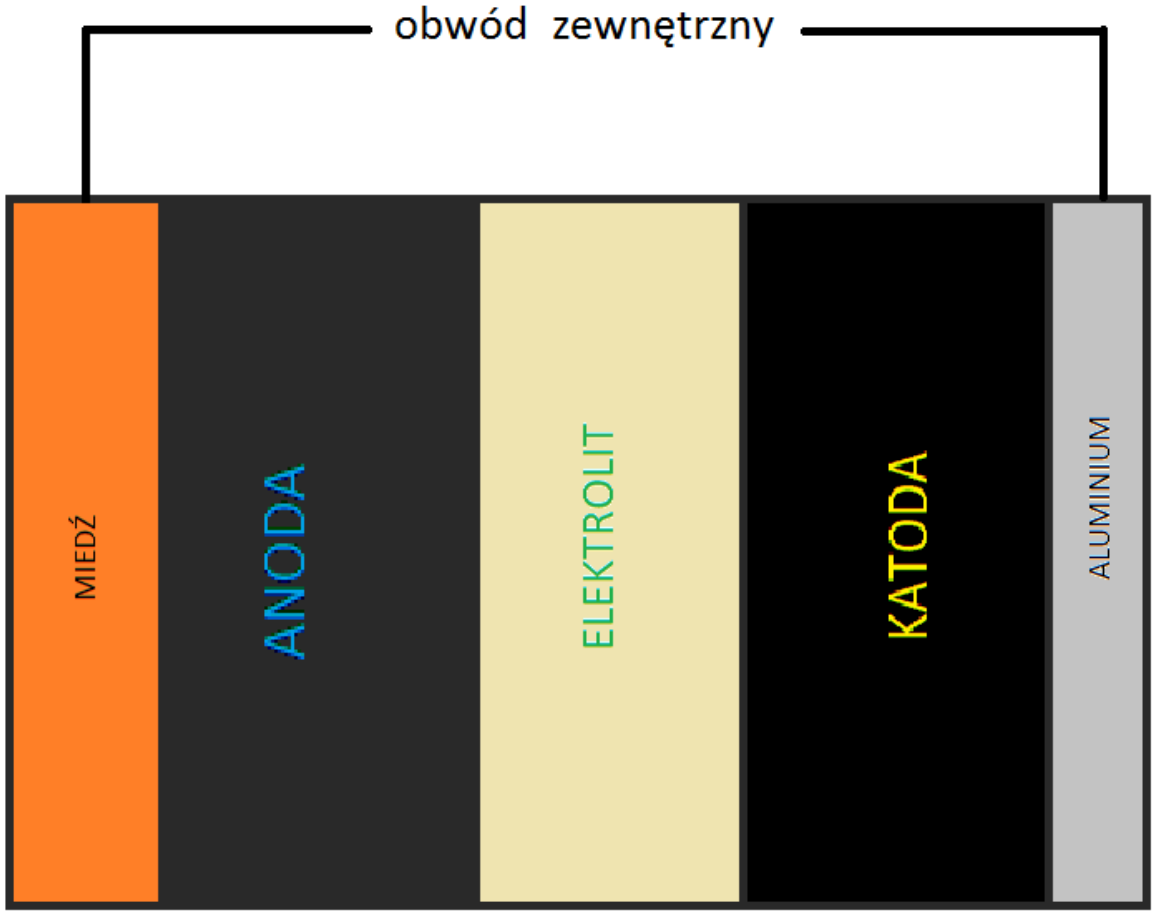
Czy w ogniwach Li-ion jest tak samo?

Można powiedzieć, że tak. Zapobieganie korozji w tym przypadku jest jednak nieco trudniejsze. Ogniwa nie możemy „wyremontować” ani ponownie „pomalować”.

Zwykle niestety jest niezbędna jego wymiana na nowe, sprawne ogniwo.

Czy korozję można przewidzieć i jak jej zapobiegać?
W ogniwach typu Li-ion bardzo istotne jest zaprojektowanie nie tylko pojedynczych składników ogniwa i metody ich wytwarzania, ale przede wszystkim sprawdzenie/przeanalizowanie jak te elementy ze sobą oddziałują.

Schemat ogniwa Li-ion - przypomnienie



Które elementy mogą korodować?

Należy rozważać dwa główne obszary:

- kolektory prądu lub elementy obudowy (ochrona przed ewentualnym rozszczelnieniem ogniwa)
- obszar styku elektrod (anody i katody) z elektrolitem i tworzenie warstw SEI (solid electrolyte interface)

Obudowa

(jej korozja może mieć poważne skutki)

Jeżeli obudowa ogniwa przestanie być szczelna, to może to prowadzić do wycieku elektrolitu i dostania się wilgoci lub tlenu do wnętrza ogniwa. W takim przypadku może dojść do pożaru (stąd nie wolno otwierać ogniw) i zatrucia osób szkodliwymi gazami.

Stąd jednym z typów obudowy stosowanej współcześnie są zamknięcia typu *coffee bag.* Innym sposobem jest wykorzystanie stali nierdzewnej (używane w przypadku ogniw guzikowych i cylindrycznych). Jednak takie rozwiązanie: a) zwiększa wyraźnie masę końcowego produktu; b) wymaga użycia odpowiednio wytrzymałej i w związku z tym droższej stali (nierdzewnej, wysokiej jakości SS304 lub SS316).

Obudowa typu „*coffee bag*”

W tym przypadku zabezpieczenie przeciwkorozyjne jest bardzo proste. Materiał, z którego wytwarzana jest obudowa, to nie stal nierdzewna, a aluminium, które dodatkowo jest pokryte warstwami polimeru (zwykle PE lub PP). Jest on inertny wobec środowiska ogniwa, więc nie reaguje ani nie jest degradowany przez składniki ogniwa. Nazwa pochodzi od kompozytów, w które pakuje się próżniowo kawę. Jest to taki sam typ opakowania, ale nieco inaczej wykonany na potrzeby ogniw (zwykle grubszy i trudniejszy do przebicia).

Obudowa – c.d.

Na zdjęciu poniżej widać wyraźnie, że takie rozwiązanie może się sprawdzić, szczególnie gdy w ogniwie zaczęły zachodzić szkodliwe procesy prowadzące do nadmiernego wydzielania gazów.

Należy też zwrócić uwagę, że takie rozwiązanie pozwala na stosunkowo łatwe formowanie ogniwa pod wybrany kształt (co jest ważne, gdy chcemy np. zmienić wymiary ogniwa pod konkretne zastosowanie).

Obudowa

Zalety elastycznej obudowy:

- Pozwala na delikatne rozszerzanie się ogniwa bez jego otwarcia (daje pewien margines błędu w produkcji i w czasie użytkowania);

- Bardziej wytrzymała mechanicznie – mniej podatna na pęknięcia po uderzeniu lub zgięciu;

- Pozwala na łatwiejsze formowanie ogniwa – lepsze dopasowanie kształtu do dostępnego miejsca;

Uwaga: ogniwo podczas ładowania/rozładowania się nagrzewa, dlatego należy zapewnić mu optymalne warunki pracy w urządzeniu (chłodzenie).

Kolektory prądu w ogniwach Li-ion

W przypadku kolektora anodowego zwykle stosowana jest miedź.

Po stronie katodowej najczęściej znajduje się aluminium.

Aluminium tworzy stopy z litem przy niskich potencjałach, więc nie może być stosowany po stronie anodowej.

Dla równowagi gęstość miedzi jest zdecydowanie wyższa niż w przypadku aluminium, więc zwiększa to masę ogniwa.

Stopy aluminium z litem

Powstanie stopów może zmieniać znacząco właściwości materiału, ale w przypadku stopów aluminium z litem ich powstawanie nie jest zjawiskiem korzystnym.

Jeśli kolektor prądu w czasie ładowania ogniwa tworzy stop, to:

- tracona jest część litu na utworzenie stopu
- zmieniają się właściwości kolektora
- istnieje niebezpieczeństwo, że lit będzie chciał ostatecznie opuścić stop (w trakcie rozładowania ogniwa) i przyczyni się to do korozji (rzeszotowienia) kolektora.

Korozja aluminium

W czasie utworzenia stopu okazuje się, że część litu wnika w strukturę aluminium. Gdyby lit był mało reaktywnym metalem, to taka sytuacja prawdopodobnie nie byłaby aż tak groźna. Niestety w momencie, w którym lit opuszcza strukturę stopu lub ulega reakcjom, to powoduje powstawanie w aluminium pewnych „luk”. Materiał staje się coraz bardziej porowaty, a przez to mniej odporny m.in. na pękanie. Także istotną kwestią jest sprawa kontaktu pomiędzy kolektorem prądu a materiałem anodowym. Jeśli kontakt zostanie przerwany lub połączenie nie będzie z całą powierzchnią a jedynie przez cienką, nieregularną „siatkę”, to będzie ono mniej efektywne lub anoda w ogóle nie będzie funkcjonować.

Korozja aluminium – c.d.

Nawet jeśli materiał elektrodowy będzie się jeszcze utrzymywał na powierzchni, to może się okazać, że wyprowadzenie z ogniwa zostanie przerwane przez skruszenie kolektora prądu.

Niezależnie od powodu, etapu i miejsca uszkodzenia. Ogniwo przestanie funkcjonować, gdy zostanie zatrzymany przepływ elektronów do elektrody.

Dlatego aluminium nie może być metalem stosowanym jako kolektor w przypadku anod.

Dodatkowo jeszcze dochodzi problem choćby niewielkich zmian objętości aluminium podczas tworzenia stopu, co może dodatkowo ułatwiać jego pękanie.

Kontakt kolektor-materiał elektrodowy

Materiały elektrodowe co do zasady nanosi się na chropowatą powierzchnię kolektora.
W innym przypadku materiał anodowy nie byłby w stanie dobrze przylegać do kolektora prądu.

Zwiększenie powierzchni kontaktu ułatwia adhezję materiałów do siebie, zwłaszcza na etapie nanoszenia pasty, która jest gęstą cieczą (zawiesiną).

Reakcje metalicznego litu

Jeśli metaliczny lit w stopie będzie miał dostęp do np. śladowych ilości wody (na styku kolektor-materiał anodowy), to wówczas może dochodzić do następującej reakcji:

$$2Li + 2H_2O \rightarrow 2Li(OH) + H_2$$

Największym problemem powyższej reakcji jest powstawanie wodoru.

Wodór bardzo często może przyczyniać się do pękania metalu, gdy zachodzi korozja wodorowa. Poza tym potencjalne tworzenie pęcherzyków gazu pod materiałem elektrodowym nie będzie sprzyjało jego przyleganiu do kolektora ani nie będzie poprawiało kontaktu elektrody z elektrolitem.

Anoda grafitowa

Należy cały czas pamiętać o tym, że materiał anodowy (zbudowany z grafitu) jest niezwykle delikatnym, kruchym materiałem. Wystarczy tylko sobie przypomnieć na ile łatwo można złamać wkład ołówka.

Korozja aluminium po stronie katodowej

Niestety korozja aluminium może również zachodzić przy wyższych potencjałach (powyżej 4,3 V vs. Li). Wtedy w wyniku reakcji utleniania rozpuszczalników (m.in. polarnych węglanów) dochodzi do ich rozkładu. Na powierzchni aluminium są naturalne warstwy ochronne Al_2O_3 i/lub inne (np. AlF_3) związane z rozkładem anionu soli litowej i/lub rozpuszczalników lub dodatków. Niestety obecność HF (silny kwas) pochodzącego z rozkładu np. soli $LiPF_6$ powoduje rozpuszczanie tej warstwy:

$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$$

Dodatkowo odtwarzana jest woda, która może napędzać rozkład soli $LiPF_6$.

Stąd pojawia się problem w ogniwach o wysokich napięciach (5V)

Istnieją dodatki, które pozwalają na ograniczenie korozji kolektorów prądu. Jednym z takich przebadanych dodatków jest sól LiBOB (bis(szczawianoboran) litu).

Można też próbować zastosować sól, która nie ulega rozkładowi.

Jednym z proponowanych rozwiązań jest również stosowanie nowych rozpuszczalników, jak np. ciecze jonowe lub sulfolany, czy nitryle, które nie będą ulegały rozkładowi w wyższych potencjałach, a dodatkowo nie będą zdolne do rozpuszczania związków aluminium (soli).

Korozja kolektora po stronie katodowej

Dowiedziono, że aluminium może ulegać bardzo intensywnej korozji wżerowej. Niekiedy nawet niewielka zmiana w składzie elektrolitu może powodować dramatyczne w skutkach efekty korozji. Stąd badanie aluminium pod kątem powstawania korozji po stronie katodowej jest kluczowe dla możliwości rozszerzenia wartości napięcia ogniwa (powyżej 5V) i możliwości zastosowania nowych materiałów katodowych oraz nowych elektrolitów.

Do zobaczenia za tydzień!

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny