# 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
# Niezbędna, czy szkodliwa?

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

# Ogniwa litowe i litowo-jonowe 4. generacji

Zawierają one m.in. anodę z metalicznego litu.

Lit jest pierwiastkiem niezwykle reaktywnym i jego pasywację (pokrywanie produktami korozji) możemy obserwować niezwykle szybko.

Lit zanurzony w elektrolicie musi wytwarzać stabilne warstwy pasywne, by nawet po długim czasie przechowywania ogniwa, możliwe było jego wykorzystanie.

W przeciwnym razie opory na granicy faz elektroda-elektrolit będą zbyt duże i procesy będą zakłócone. Alternatywnie – lit zostanie cały zużyty w reakcjach korozyjnych (nieodwracalnie), zamiast (odwracalnie) w produkcji energii.

# Tworzenie warstw pasywnych

Proces tworzenia warstw pasywnych na metalicznym licie w kontakcie z ciekłym elektrolitem zachodzą najintensywniej w czasie gdy metaliczny lit nie jest jeszcze pokryty produktami korozji i roztwór ma pełny kontakt z cieczą. W późniejszym etapie (zależnie od szczelności warstwy) te reakcje przebiegają nieco wolniej. Wytworzenie stabilnej warstwy pasywnej na elektrodzie jest niezbędne dla prawidłowego działania ogniwa.

# Szczelność warstw a opór

Im mniej przewodząca jonowo i szczelniejsza warstwa wytworzy się na powierzchni metalicznego litu, tym wyższy będzie opór warstwy pasywnej i tym opór w całym ogniwie będzie większy. Przypomnijmy prawo Ohma:

$$U = I \cdot R$$

Jeśli napięcie ustalimy jako stałe, to wówczas jeśli opór *R* będzie zwiększany, to natężenie prądu *I* płynącego w układzie będzie spadało.

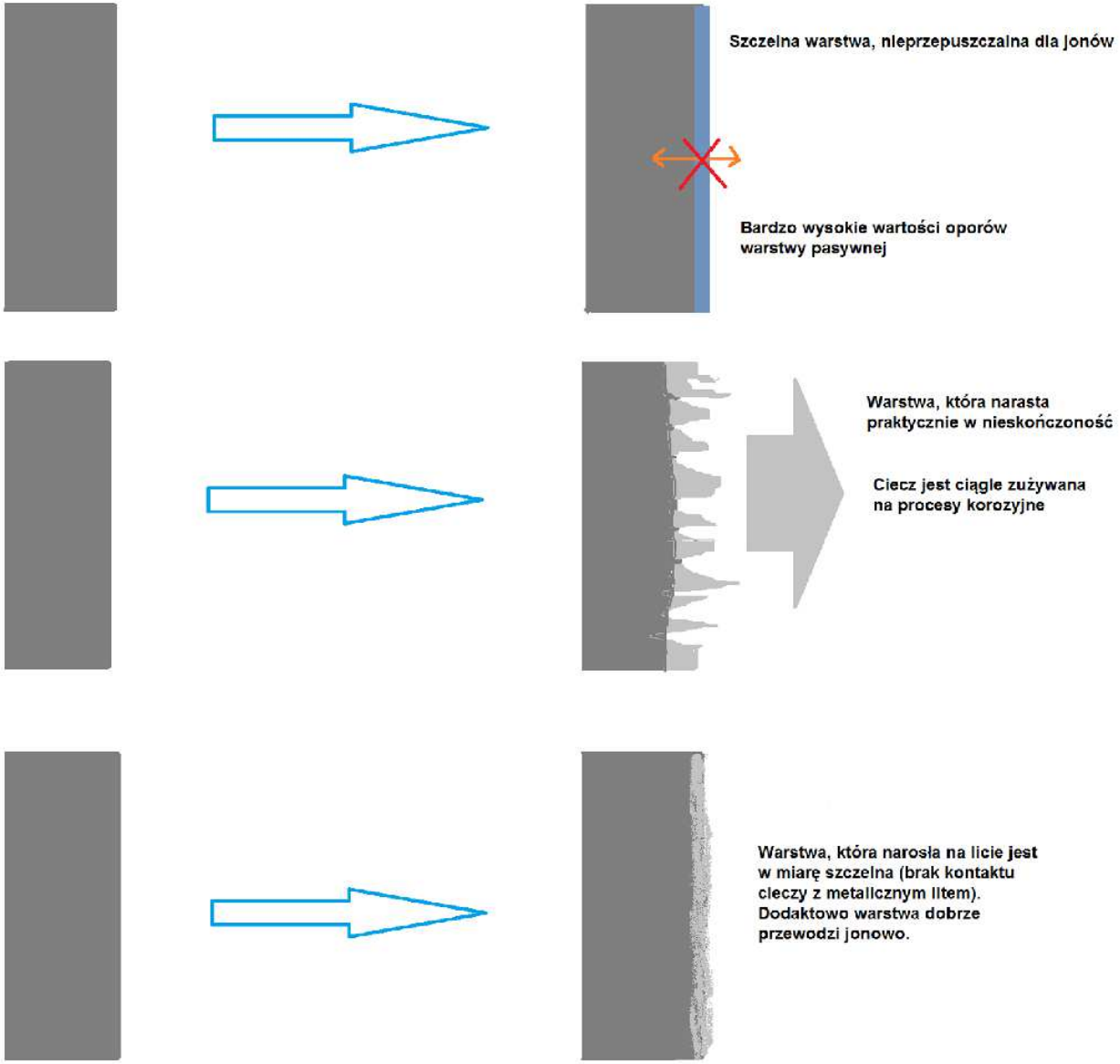
Dodatkowym efektem wzrostu oporu, który na pewno będzie obserwowany, będzie znaczny wzrost temperatury ogniwa podczas jego działania.

## A co jeśli powstająca warstwa nie jest szczelna?

Wówczas (zależnie od środowiska) może okazać się, że proces nabudowywania się warstwy pasywnej nie zostaje zahamowany i postępuje.

Jeśli jest to warstwa dobrze przewodząca jony i jest w miarę szczelna (dla elektrolitu i rozpuszczalnika), to wówczas układ dochodzi do pewnej stabilizacji. Tempo narastania warstwy pasywnej powinno wówczas zwolnić a opór powstałej warstwy powinien uzyskać stabilizację.

# Porównanie powstawania różnych warstw



# Z czego tworzy się warstwa?

W dużej mierze warstwa pokrywająca lit może zostać wytworzona z reakcji rozpuszczalników z metalicznym litem. Dotyczy to również śladowych ilości wody. Inne zanieczyszczenia znajdujące się w elektrolicie również mogą powodować narastanie warstwy.

Rozpad soli litowych oraz późniejsze reakcje produktów ich rozpadu z metalicznym litem również mogą prowadzić do narastania warstw.

Powstałe w czasie rozkładu składowych ogniwa nowe związki mogą niestety również powodować trawienie stabilnie wytworzonej warstwy i powodować korozję, co jest zjawiskiem niezwykle niekorzystnym.

# Jak badać powstawanie warstwy pasywnej?

Jednym z podstawowych pomiarów jest pomiar pasywacyjny z użyciem metody EIS (elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna). Jest to metoda, która w sposób nieniszczący delikatnych warstw pasywnych pozwala na ich kontrolowanie.

Celem pomiaru jest uzyskanie co najmniej 3 powtarzalnych pomiarów. Stąd zwykle przygotowywane są 4 próbki. Próbki powinny być składane szybko jedna po drugiej. Czas złożenia każdej z nich powinien być zapisywany.

# „Pasywacja”

Próbki muszą być przygotowywane w atmosferze gazu ochronnego. Celki pomiarowe powinny być dodatkowo otaczane parafilmem, w celu ich doszczelnienia.

Następnie próbki powinny być skanowane metodą EIS, możliwie w tym samym czasie, w stabilnych warunkach temperaturowych. Czas powinien być rejestrowany, tak by było możliwie nałożenie wyników na oś czasu.

# Analiza wyników

Analiza wyniku polega zwykle na rozdzieleniu poszczególnych oporów: elektrolitu, przeniesienia ładunku oraz warstwy pasywnej.

Stąd otrzymujemy informację, czy:

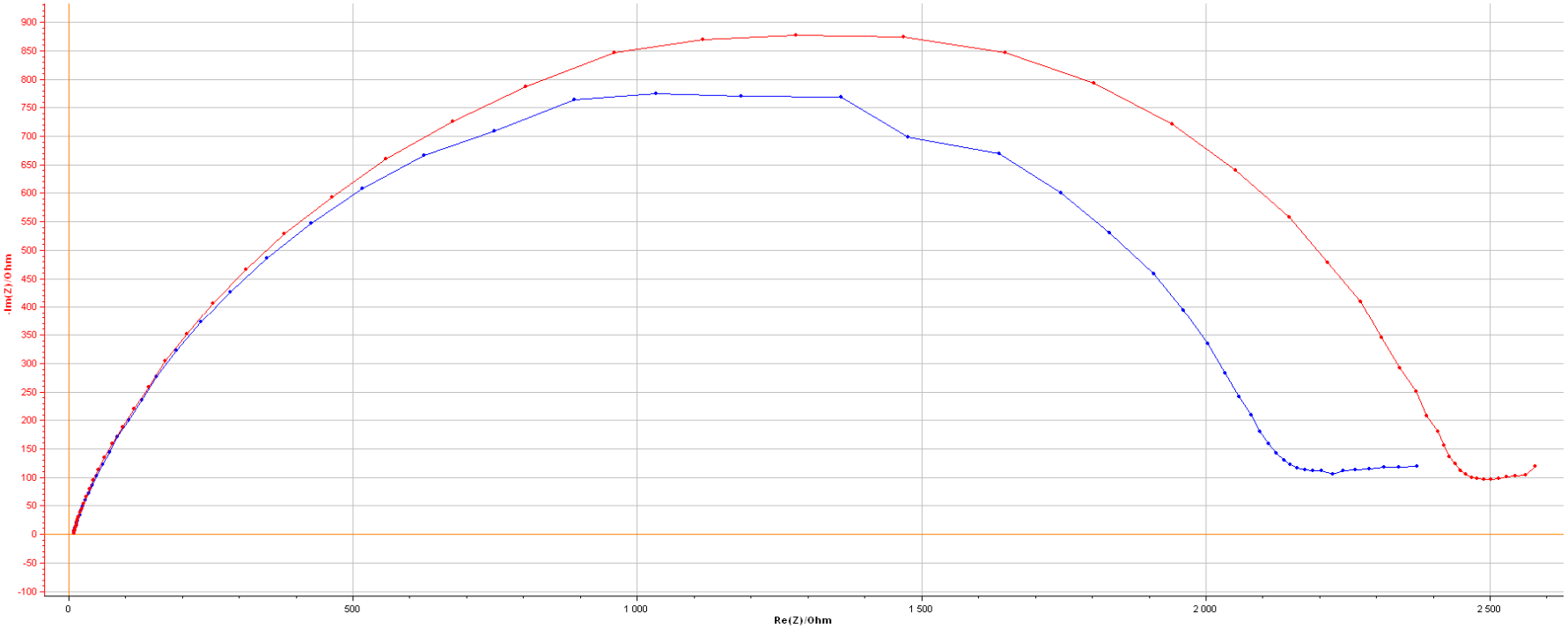
1. Elektrolit jest stabilny chemicznie, czy nie jest zbytnio zużywany w reakcjach z litem;
2. Opór przeniesienia ładunku nie ulega zmianie, a zatem, czy zmianie nie ulega mechanizm przeniesienia ładunku (jest to bardzo istotne dla zachowania prawidłowego funkcjonowania ogniwa);
3. Opór warstwy pasywnej ulega stabilizacji i jaki wykazuje poziom (w [Ω]) w porównaniu z wartościami początkowymi.

# Sposób prezentowania danych

Bardzo często w literaturze prezentowane są wyniki na wykresie Nyquista z zaznaczoną jedynie godziną lub dniem dla konkretnego pomiaru. Dzięki takiemu przedstawieniu danych można z łatwością porównać kształt poszczególnych widm, co będzie dawało istotą informację dotyczącą np.:

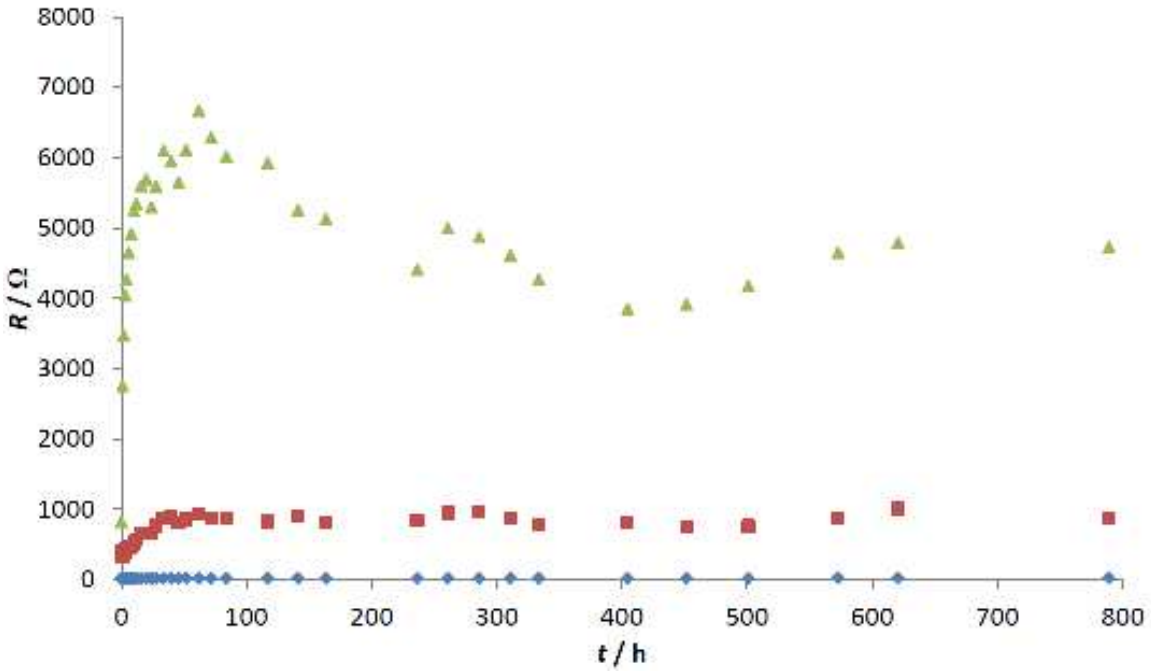
- porowatości warstwy;
- jej grubości (pojemności warstwy pasywnej);
- czy porowatość warstw zmienia się w czasie przechowywania, itp.

# Wykresy Nyquista




Te dwa wykresy zostały wykonane w odstępie zaledwie kilku godzin. Proszę zauważyć, że opór elektrolitu praktycznie nie uległ zmianie. Wartości dotyczące oporu przeniesienia ładunku również nie zmieniły się znacznie, a świadczy o tym nakładanie się obydwu wykresów w wysokoczęstotliwościowej części spektrum (po lewej na wykresie). Największe zmiany są obserwowane w obszarze niższych częstotliwości, gdzie obserwowana jest głównie warstwa pasywna. Zmiana w samym oporze warstwy pasywnej szacunkowo wynosi ok. 300 Ω.

# Jak wyglądają wykresy zmian w czasie?




Wyniki pomiarowe wykonane przez Panią mgr inż. B. Świątkowską w czasie pracy dyplomowej

Na zielono zostały pokazane punkty dla oporu warstwy pasywnej, na czerwono zmiany oporów przeniesienia ładunku, a na niebiesko pokazano zmiany oporów elektrolitu.
Na wykresie wyraźnie widać, że zmiany w oporze elektrolitu są praktycznie niezauważalne. Zmienia się w pewnym stopniu wartość oporu przeniesienia ładunku, ale głównie w pierwszych kilkunastu godzinach, potem następuje stabilizacja. Największym zmianom ulega opór warstwy pasywnej, który w początkowej fazie gwałtownie rośnie, potem stopniowo maleje i ulega stabilizacji, co świadczy o wytworzeniu stabilnej warstwy pasywnej.

# Dlaczego opór warstwy pasywnej tak bardzo się zmienia?

Warstwy pasywne bardzo często są utworzone z dobrze rozpuszczalnych soli. Stąd, gdy warstwa staje się szczelna i spada stopniowo tempo jej narastania (metaliczny lit nie jest już tak łatwo dostępny dla elektrolitu), to zaczyna się proces odwrotny. Warstwa pasywna stopniowo ulega:

1. Przebudowie;
2. Częściowemu rozpuszczaniu.

Stąd tak łatwo można obserwować jej zmiany. Gdy rozpuszczanie warstwy pasywnej jest zbyt silne, to znów część metalu zostaje odkryta i staje się podatna na dalszą korozję. Wtedy często obserwujemy bardzo duże zmiany w oporze nie tylko samej warstwy pasywnej, ale również w oporze elektrolitu (zmienia się jego skład).

# Co gwarantuje stabilna warstwa pasywna?

Określenie stabilności chemicznej litu względem elektrolitu daje nam informację dotyczącą tego, czy dany elektrolit, będący w kontakcie z litem, nie spowoduje zniszczenia układu. Jeśli wyobrazimy sobie ogniwo litowe, które trafia na półkę w sklepie, to zanim zostanie kupione, może tam spędzić nawet kilka lat...

Producent musi zapewnić, że do czasu daty ważności umieszczonej na opakowaniu produkt będzie spełniał swoje parametry.

Jest to szczególnie istotne w przypadku zasilania awaryjnego (np. UPS) w formie baterii, które mogą być przetrzymywane przez długi czas zanim pierwszy raz zostaną podłączone do urządzenia.

# A co z ogniwami Li-ion?

Zwykle najpierw prowadzi się pomiar stabilności elektrolitu względem czystego metalicznego litu. Później można dodatkowo badać jak materiał elektrodowy zachowuje się w obecności elektrolitu, czy nie zmienia znacząco jego składu.

Dodatkowo prowadzi się badania pozwalające określić jakie związki powstają na powierzchni elektrod, by ustalić mechanizm ich powstawania.

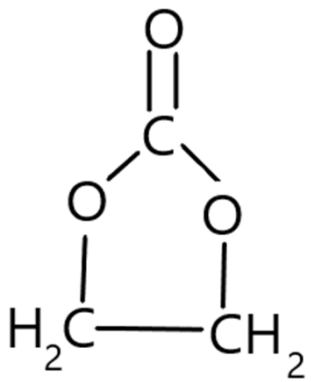
Jest to kluczowe dla ochrony przed korozją elektrod.

# Jak skład elektrolitu może wpływać na długość życia elektrod?

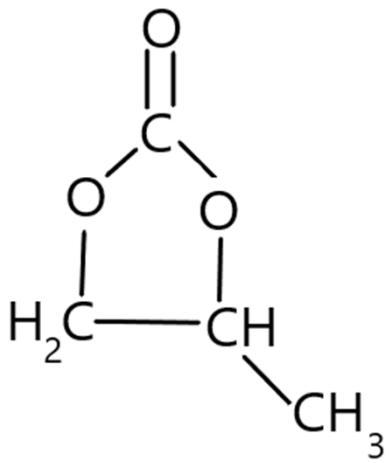
Dowiedziono, że stosowanie elektrolitu opartego na czystym węglanie propylenu (PC) może powodować eksfoliację anod grafitowych.

Gdy do elektrolitu poza PC zostanie dodany węglan etylenu (EC), nawet w stosunkowo niewielkiej ilości (10-15%), to ten proces może zostać zahamowany praktycznie całkowicie.

# Rozpuszczalniki i ich budowa

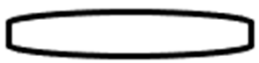



EC




PC

Poniżej widok od boku, w płaszczyźnie tablicy:



Widać wyraźnie, że EC jest cząsteczką planarną (płaską). PC z uwagi na grupę $-CH_3$ nie zachowuje planarności. Ma to bardzo istotne znaczenie w przypadku elektrod grafitowych.

# Elektroda grafitowa

Jeśli przedstawimy elektrodę grafitową, jako zbiór płaszczyzn ułożonych równolegle do siebie, to wówczas możemy zrozumieć efekt niszczenia ich przez węglan propylenu. Wiadomo, że jon litu jest solwatowany przez cząsteczki rozpuszczalnika. Stąd, gdy jon przechodzi z elektrolitu w elektrodę, może okazać się, że niektóre cząsteczki rozpuszczalnika będą ulegały współ-interkalacji. O ile cząsteczka, która jest planarna (płaska) jest w stanie pomiędzy te przestrzenie wniknąć, nie powodując znacznych uszkodzeń struktury, o tyle cząsteczka niespełniająca takich warunków, będzie powodowała powstawanie naprężeń.

# Elektroda grafitowa – c.d.

Gdy mamy do czynienia z elektrolitem opartym na czystym PC, to te naprężenia są na tyle duże, że powodują mechaniczne pękanie elektrody i tym samym utratę pojemności ogniwa (mniej przestrzeni, w które mogą się interkalować jony). Część przestrzeni może zostać mechanicznie zablokowana i stąd jony mogą zostać „uwięzione” w elektrodzie, z której nie będą w stanie już nigdy opuścić, co też wpływa na zmniejszenie pojemności ogniwa.

# Jak w związku z tym działa mieszanina EC:PC?

Działanie tego układu wynika przede wszystkim z istotnej różnicy w polarności obydwu rozpuszczalników. EC jest rozpuszczalnikiem znacząco bardziej polarnym.

Jakie to ma implikacje?

Okazuje się, że dzięki temu, to EC stanowi pierwszą warstwę solwatacyjną, tą najbliżej jonu i jednocześnie tą, z którą jon może potencjalnie współ-interkalować się w elektrodę.

Wynika to z wyższej polarności, czyli właściwie lokalnie silniejszego ładunku znajdującego się na EC. Solwatacja działa zgodnie z prawami elektrostatyki i stąd wystarcza niewielki dodatek EC, aby powstrzymać eksfoliację elektrody grafitowej i przedłużyć jej życie.

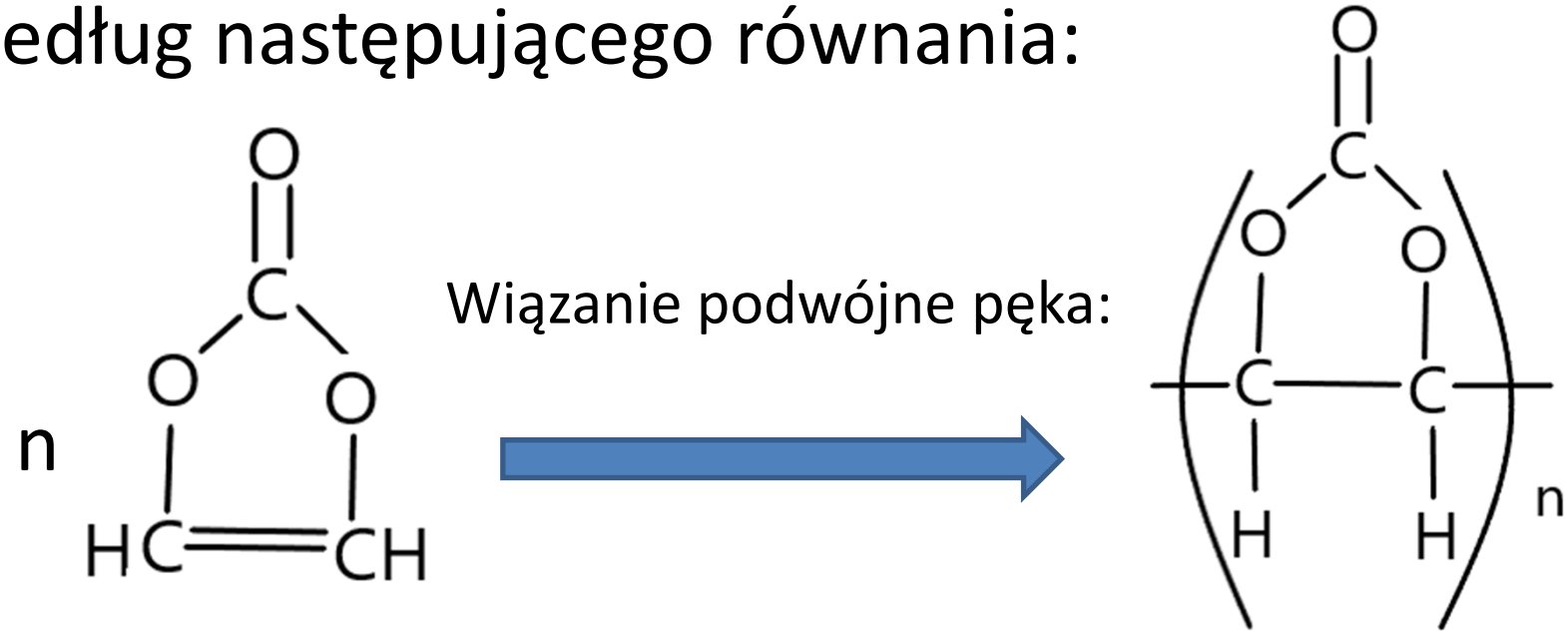
# Czy tylko „sterując” składem elektrolitu można ochraniać elektrody przed uszkodzeniem?

Odpowiedź brzmi: nie.

Istnieje cały szereg metod pozwalających przedłużyć życie elektrod, a jednocześnie całego układu. Jedną z metod jest stosowanie najróżniejszego rodzaju dodatków. Są dodatki, które tak jak np. węglan winylenu, pozwalają na utworzenie polimerowej warstwy ochronnej, która zapobiega interkalacji składników niebędących jonami litu. Zastosowanie takiego rozwiązania powoduje również brak zmartwień dotyczących np. powstawania nierównomiernej lub niestabilnej warstwy pasywnej.

# Dlaczego może dochodzić do polimeryzacji?

Węglan winylenu zawiera w swej strukturze podwójne wiązanie. Przy odpowiednim potencjale może dochodzić do jego polimeryzacji, według następującego równania:




W taki sposób na powierzchni elektrody powstaje cienka warstwa ochronna.

# Jakie jeszcze dodatki mogą być stosowane?

Jednym typem takich dodatki są takie zwiększające stabilność soli, której produkty rozpadu mogą niszczyć ogniwo od wewnątrz. Jedną z takich soli, która absolutnie wymaga dodatków, jest sól $LiPF_6$. Niestety w trakcie jej rozpadu powstaje bardzo szkodliwy dla ogniwa HF. Ta sól może rozpadać się samoczynnie, nawet bez obecności śladów wody. Stąd dodatek czynników stabilizujących jest niezbędny dla prawidłowego funkcjonowania ogniwa.

# Podsumowując

Bardzo ważne jest, by projektując materiały elektrolityczne lub elektrodowe pamiętać o korozji i ją kontrolować. Tylko gdy jesteśmy w stanie opanować korozję i jej skutki, możemy zapewnić ogniwu sprawne i właściwe funkcjonowanie. Korozja może pojawiać się nieoczekiwanie, ale musimy umieć ją przewidywać, żeby być w stanie ochronić ogniwo przed uszkodzeniem. Awaria ogniwa może powodować bardzo poważne problemy dla użytkownika. W najlepszym przypadku brak działania urządzenia, w najgorszym powstanie groźnego dla życia pożaru.

# Do zobaczenia za tydzień!

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny