Projektowanie materiałów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu

Wydział SiMR, kierunek IPEiH

I rok II stopnia studiów, semestr I

Dr inż. Marta Kasprzyk

Ogniwa Na-ion

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

Skąd pomysł na ogniwa Na-ion?

Złoża litu na Ziemi są stosunkowo ograniczone. Sód jest dużo powszechniej występującym pierwiastkiem, a co za tym idzie, tańszym (8-10x). Jest dostępny praktycznie wszędzie na świecie. Co więcej, udowodniono, że ogniwa Na-ion są również mniej szkodliwe dla środowiska w stosunku do ogniw Li-ion w przeliczeniu na kWh przechowywanej energii.

Faktem jest, że sód jest również dużo bardziej reaktywnym metalem od litu, stąd wymaga zachowania szczególnie czystych warunków podczas testowania i operowania, co zwiększa koszty badań i produkcji.

Początek ogniw sodowych

Początkowo (od 1985r) występowały w formie układów Na/S i Na/$NiCl_2$ (tzw. ZEBRA).
Z uwagi na zastosowanie ceramicznego elektrolitu stałego, w formie Na^+-*β*-aluminy, wykorzystanie tego ogniwa było możliwe jedynie w znacznie podwyższonych temperaturach (ponad 280°C i powyżej 180°C nawet dla ulepszonej ZEBRA z $NaAlCl_4$ jako elektrolitem).

Porównanie jonów Li^+ i Na^+

Obydwa jony są umieszczone w pierwszej grupie głównej. Zasadnicza różnica polega na wielkości promienia jonowego. Z tego względu materiały, które bez większych problemów funkcjonowały w ogniwa typu Li-ion, niekoniecznie w tej samej formie muszą dobrze działać w układach typu Na-ion. Kation litu jest mniejszy niż kation sodu.

Promienie jonowe:

0,98 Å w przypadku kationu Na^+ oraz

0,76 Å w przypadku kationu Li^+

Rozpuszczalniki do ogniw Na-ion

Oczywiście jednym z podstawowych badanych materiałów są elektrolity ciekłe oparte na:

- węglanach organicznych (zarówno cyklicznych, jak i liniowych) i ich mieszaninach;
- acetonitrylu i innych nitrylach;
- eterach i polieterach (glimy);
- cieczach jonowych, które stale zdobywają coraz większą popularność; zwykle są to pochodne związków imidazolowych oraz pirolidyniowych;
- wodzie – z uwagi na węższy zakres potencjałów pracy w porównaniu z ogniwami Li-ion.

Mieszaniny rozpuszczalników

Okazało się, że nie da się bezpośrednio przenieść wiedzy o elektrolitach z ogniw Li-ion na elektrolity do Na-ion. Jednym z przykładów mogą być mieszaniny EC:DMC oraz EC:DEC, które w układach elektrolitów litowych wykazywały wysoką stabilność.
W elektrolitach sodowych okazało się, że jedną z najbardziej stabilnych mieszanin jest EC:PC.
W przypadku projektowania elektrolitu często wykorzystuje się modelowanie komputerowe, które dzięki zaawansowanemu oprogramowaniu, pozwala przewidywać właściwości, czy też zachowanie w poszczególnych układach rozpuszczalników.

Użycie glimów, a proces cyklowania

Udowodniono, że zastosowanie elektrolitu opartego na tri- lub tetraglimie, może poprawić zachowanie pojemności początkowej ogniwa podczas ładowania-rozładowania, w porównaniu z układami zawierającymi węglany. Okazuje się, że poprawiają istotnie kinetykę podczas procesu rozładowania ogniwa. Tą poprawę przypisuje się kompleksom jonów sodu z glimami, które solwatują szczelnie jon i mogą również ko-interkalować się w grafitową elektrodę.
Co więcej, wówczas proces interkalacji jonu sodu nie zależy od długości łańcucha użytego glimu.

Sole do ogniw Na-ion

Wiele typów soli stało się przedmiotem badań m.in.:

- $NaBF_4$;
- $NaPF_6$;
- $NaClO_4$;
- NaFSI;
- NaTFSI;
- NaTDI oraz NaPCP;
- Na_2SO_4 – m.in. w układach wodnych.

Co z innymi typami elektrolitów?

Są znane prace nad układami polimerowymi opartymi na politlenku etylenu (PEO) z rozpuszczoną w matrycy solą sodową oraz z dodatkiem plastyfikatorów w postaci cieczy jonowych.

Istotne, by temperatura topnienia cieczy jonowej była możliwie niska oraz by lepkość tej cieczy była jak najniższa. Dzięki temu uzyskiwany materiał może odznaczać się stosunkowo wysoką przewodnością.

Badania nad sodową, metaliczną elektrodą

Wzrost dendrytów na elektrodzie

Testowano metaliczny sód, jako materiał anodowy i zaobserwowano, podobnie jak w przypadku metalicznego litu, że podczas ewentualnego ładowania na powierzchni metalu rosną dendryty. Jednak sposób ich narastania, a właściwie ich morfologia, jest nieco inny od przypadku litu.
O ile lit narasta na powierzchni w formie igieł lub dendrytów silnie uporządkowanych (wyraźne „gałęzie” w ramach dendrytu), o tyle sód na powierzchni tworzy formy bardziej przypominające mech lub bardzo małe „krzaczki” o wysokim stopniu rozgałęzienia.

Wzrost dendrytów na elektrodzie

Nie zmienia to faktu, że jeden i drugi sposób narastania metalu, może prowadzić do zwarcia w ogniwie. Z uwagi na znaczną reaktywność sodu, ten typ narastania warstw powoduje szybki wzrost wartości oporów SEI. Powstawanie SEI w przypadku układów z węglanami wygląda inaczej w obydwu układach. W układach z metalicznym sodem zaobserwowano znacznie więcej produktów nieorganicznych w warstwie SEI, w porównaniu z układami z metalicznym litem. Świadczyć to może o innym mechanizmie rozpadu rozpuszczalników.

SEI – problemy ze stabilnością

Stabilność SEI jest znacząco mniejsza
w przypadku układów z metalicznym sodem,
w porównaniu do układów z metalicznym litem.

A jak już było wspominane w czasie wykładu:
wytworzenie stabilnej warstwy jest kluczem
do szczęścia dobrze działającego układu.

Na^+ co jeszcze należy uważać?

Niestety z uwagi na znaczną reaktywność sodu, powstawanie pęcherzyków gazu jest jednym z istotnych problemów, na które należy poświęcić nieco czasu przy projektowaniu ogniwa. Wiadomo, że niekontrolowane powstawanie znacznej ilości gazu może prowadzić do wzrostu ciśnienia w ogniwie i otwarcia jego obudowy, co kończy się pożarem. Należy zaznaczyć, że w przypadku metalicznego sodu stanowi to znacznie większe niebezpieczeństwo niż w przypadku metalicznego litu. Wynika to głównie z różnic w temperaturach topnienia: $T_{\text{top Na}} = 97{,}79^{o}C$ $T_{\text{top Li}} = 180{,}54^{o}C$

Pęcherzyki gazu

Wytwarzanie gazu ma miejsce w układach z PC. Nawet zastosowanie eterów nie powstrzymuje powstawania pęcherzyków gazu (badano m.in. układy z tetraglimem). W układach z sodem tworzenie pęcherzyków gazu jest dodatkowo ułatwione poprzez typ dendrytów tworzonych na powierzchni. Zbadano, że dodatek FEC (węglan fluoroetylenu) pozwala na znaczące zahamowanie wydzielania pęcherzyków gazu w ogniwie.

Stosowanie metalicznej anody

Badania nad stabilnością tego typu układów nadal trwają. Z uwagi na znaczne różnice w:

- tworzeniu dendrytów,
- formowaniu się niestabilnego SEI,
- tworzeniu pęcherzyków gazu;

w stosunku do układów z litem nie da się prosto użyć wiedzy zdobytej przez 30 lat badań nad ogniwami Li-ion. Ułatwiły jednak one początki badań ze względu na istnienie zaplecza, podobną infrastrukturę i metody badawcze.

Jednak powyżej pokazane przeszkody muszą zostać rozwiązane, by zastosowanie w pełni metalicznej sodowej elektrody było możliwe w układach komercyjnych.

Ogniwa Na-ion

Materiały anodowe – układy węglowe

Z uwagi na stosunkowo duży promień jonowy sodu w stosunku do jonu litu, nie mogą być stosowane standardowe materiały grafitowe, które tak dobrze sprawdzają się w ogniwach Li-ion. Badania wykazały, że jony Na^+ nie są w stanie tak dobrze wpasować się w te materiały (stąd uzyskiwana pojemność tych elektrod jest znacznie mniejsza niż wynikałoby to ze wstępnych wyliczeń). Dlatego dopiero zastosowanie różnego typu układów amorficznych lub innych nieuporządkowanych układów węglowych pozwala na prawidłowe funkcjonowanie elektrod. Wykazują one pojemności na poziomie 250 mAh/g.

Inne propozycje anod węglowych

Proponowane są często różnego typu układy porowate (o strukturze w skali mikro zbliżonej do gąbki).

Jednym ze sposobów wytwarzania takiego materiału jest karbonizacja węgla. Wówczas powierzchnię takiego materiału zalewa się stopionym sodem. Wypełnia on wtedy dostępne przestrzenie. Jest to jeden z pomysłów na uporządkowanie materiału anody z pomocą naturalnych, ogólnie dostępnych i tanich materiałów.

Inna ilość jonów Na^+ vs Li^+ w elektrodzie

Wynika to przede wszystkim z otoczenia jonu i jego preferencji koordynacyjnych.

Jon Li^+ w strukturach elektrod zwykle „woli” być w ułożeniu oktaedrycznym lub tetraedrycznym.

Natomiast jon Na^+ zwykle występuje w ułożeniu koordynacyjnym oktaedrycznym lub pryzmatycznym.

Ta zmiana ułożenia w niektórych materiałach powoduje istotne różnice w funkcjonowaniu poszczególnych materiałów i należy o tym pamiętać w trakcie projektowania ogniwa.

Anody do ogniw Na-ion

Jednymi z popularnych materiałów do badań są układy typu $NaVO_2$ (w układzie oktaedrycznym) lub $Na_{0,7}VO_2$ (w układzie pryzmatycznym).

Wykazują odpowiednio pojemności:

120 i 100 mAh g^{-1}

Istnieją badania nad układami zawierającymi układy: $Na_4V_2(PO_4)_3$

Układy są wytwarzane w następujących etapach:

1. uzyskanie $Na_3V_2(PO_4)_3$;
2. pre-interkalacja jonami Na^+;
3. naniesienie warstwy węglowej i uzyskanie stabilnej warstwy SEI;
4. cyklowanie.

Układy symetrycznych ogniw Na-ion

Układ składa się z $Na_3V_2(PO_4)_3$ jako katody oraz $Na_4V_2(PO_4)_3$ jako anody. <u>Jak to działa?</u>

Jednostkowe reakcje elektrodowe podczas ładowania można zapisać jako:

$Na_4V_2(PO_4)_3 + e^- + Na^+ \rightarrow Na_5V_2(PO_4)_3$

$Na_3V_2(PO_4)_3 \rightarrow NaV_2(PO_4)_3 + 2Na^+ + 2e^-$

Całe ogniwo działa dzięki temu, że wanad może przyjmować kilka różnych stopni utlenienia. Stąd powstają pary red-ox:

Na anodzie: V^{2+}/V^{3+} (mieszane)$\leftrightarrow V^{2+}$

Na katodzie: $V^{3+} \leftrightarrow V^{4+}$

Materiały katodowe

Podobnie jak w przypadku ogniw Li-ion, w układach Na-ion są proponowane rozwiązania oparte na tlenkach metali przejściowych. Jon sodu ma dość duże rozmiary i dlatego w inny sposób będzie rozmieszczony w strukturze katody. Bardzo często związek, który się tworzy z udziałem jonów sodu, prowadzi do układu niestechiometrycznego (w granicach stabilnej i odwracalnej fazy).

Przykładowo: Na_xMeO_2, gdzie Me to metal przejściowy np. Mn, Fe; $0,6 < x < 0,7$ (dla układu pryzmatycznego).

Separator

W celu zwiększenia bezpieczeństwa i stabilności bardzo często stosuje się cienką matę szklaną jako separator.

Jest to bardzo wygodne rozwiązanie, które gwarantuje, że nawet podczas badań w półogniwach, z użyciem metalicznego sodu, nie powinny występować znaczne problemy spowodowane wzrostem dendrytów.

Do zobaczenia za tydzień!

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny