Projektowanie materiałów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
I rok II stopnia studiów, semestr I

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Ogniwa lit-powietrze i inne

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

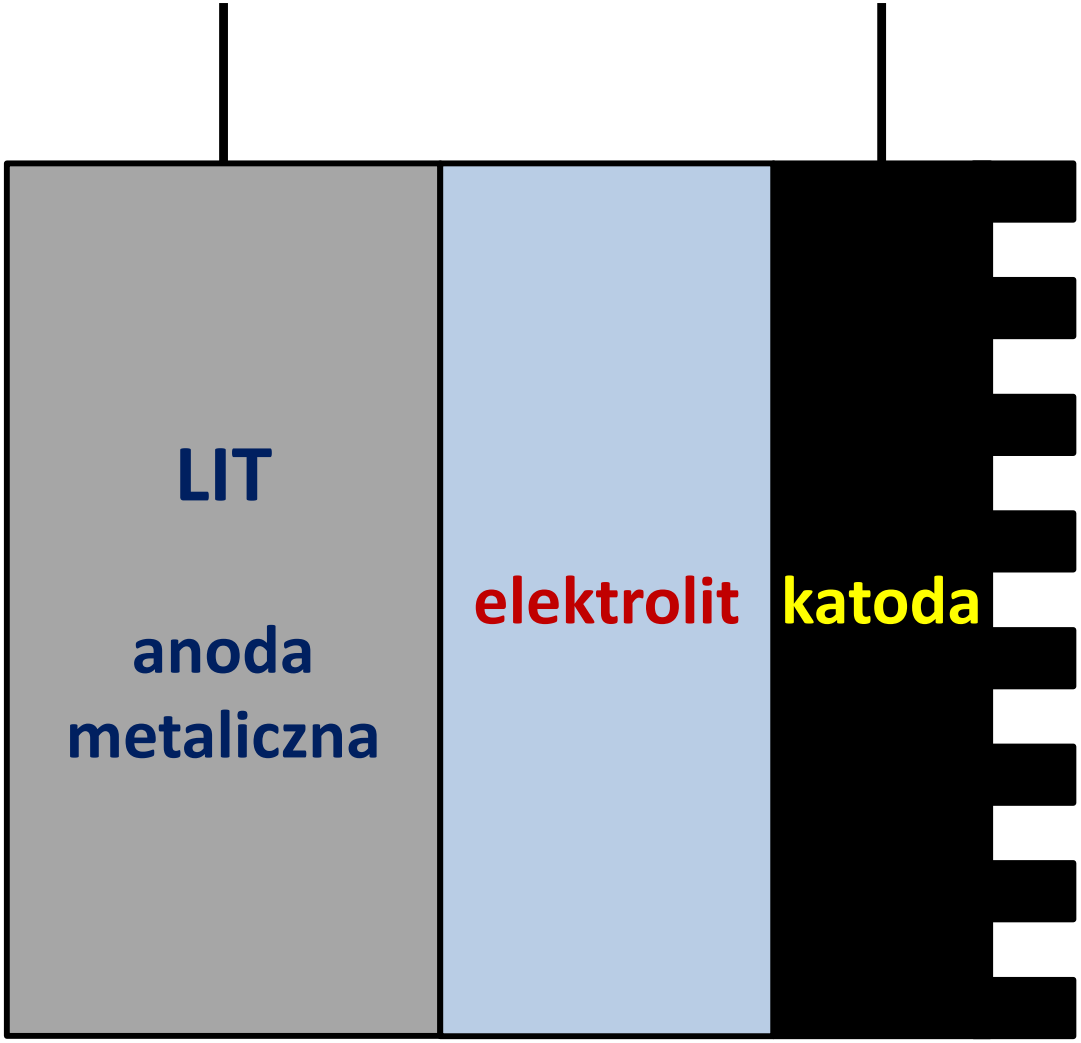
Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

Czemu ogniwa lit-powietrze?

- Mają bardzo wysoką gęstość energii (teoretycznie do 3 500 Wh/kg, realnie ponad 1 000 Wh/kg – dla porównania benzyna ma ok. 10 000 Wh/kg, po uwzględnieniu wydajności silników ok. 3 300 Wh/kg)
- Wśród wszystkich typów ogniw typu metal-powietrze ogniwa Li-O_2 wykazują największą pojemność (masa molowa litu, wielkość jonów, upakowanie, gęstość, ale również produkt reakcji 1:1 – Li_2O_2)

Schemat ogniwa lit-powietrze



Zasada działania

Mechanizm reakcji rozładowania:

$$O_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiO_2$$

i następnie albo dysproporcjonacja:

$$2LiO_2 \rightarrow Li_2O_2 + O_2$$

albo dołączenie kolejnego jonu litu:

$$LiO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow Li_2O_2$$

Sumarycznie: $O_2 + 2Li^+ \rightarrow Li_2O_2$

Podczas ładowania procesy biegną w przeciwnym kierunku.

Zasada działania

Nadtlenek litu Li_2O_2 nie jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, stąd osadza się na elektrodzie i blokuje dalsze działanie ogniwa. Li_2O_2 jest nieprzewodzący i tworzy bardzo szczelne warstwy, zaledwie kilkunanometrowe. W związku z tym nawet jednorazowa pojemność jest bardzo niska.

Zasada działania

Rozwiązaniem jest stosowanie rozpuszczalników (i ew. dodatków) o wysokich liczbach donorowych, co pozwala na silniejsze wiązanie warstwy solwatacyjnej i tworzenie pośrednich wiązań między Li a O_2 w ponadtlenku LiO_2. To pozwala na tworzenie ziaren Li_2O_2 w roztworze, ich wzrost i osadzenie się jako dużych ziaren na elektrodzie, które wówczas tworzą mocno porowatą strukturę i nie blokują elektrody.

Anody do ogniw lit-powietrze

Materiałem anody jest metaliczny lit.

Największym wyzwaniem jest zapewnienie możliwości odtwarzania powierzchni litu w czasie ładowania, jak również ograniczenie reakcji pobocznych, które mogłyby powodować utratę materiału elektrody.

Na anodzie (podczas rozładowania) dochodzi tradycyjnie do reakcji:

$$Li \rightarrow Li^{+} + e^{-}$$

Anody do ogniw lit-powietrze

Oczywiście metaliczny lit ma swoje liczne wady, zwłaszcza reaktywność (wszystkie rozpuszczalniki są termodynamicznie niestabilne w kontakcie z litem, mogą być najwyżej metastabilne lub mieć duży nadpotencjał reakcji, i/lub może je chronić SEI). Oprócz tego jest tez nierozwiązana kwestia tworzenia się dendrytów w czasie cyklowania. Stąd też poszukuje się innych materiałów anodowych, ale tylko lit pozwala na wysoką pojemność, która jest głównym powodem zainteresowania ogniwami lit-powietrze.

Anody do ogniw lit-powietrze

Stąd mamy trzy metody zabezpieczania litu przed reakcjami niechcianymi:

1. tworzenie (inżynieria) sztucznego SEI przy produkcji anody
2. pokrywanie go cienką membraną selektywną dla jonów litu, a nieprzepuszczająca tlenu, CO_2, zanieczyszczeń i ograniczająca kontakt z elektrolitem
3. Stosowanie struktur stopowych (np. z krzemem) – w praktyce nieużyteczne z powodu niskiej pojemności a także pobocznych problemów nierozwiązanych także w ogniwach Li-ion.

Katody do ogniw lit-powietrze

Naturalnym pomysłem było użycie uważanych za inertne wobec tlenu materiały węglowe – pozwalające na uzyskanie rozwiniętych powierzchni potrzebnych przy reakcjach katalitycznych z gazem. Okazuje się jednak, że dość szybko reagują one powierzchniowo z tak reaktywnym jonem jak O_2^- i tworzą m.in. węglan litu blokujący elektrody (i wiążący nieodwracalnie lit zmniejszając pojemność ogniwa). Stąd poszukuje się nowych materiałów. Najlepsze i najbardziej odporne na warunki to węglik tytanu TiC oraz mieszany tlenek tytanu (II i IV) Ti_4O_7. Niestety nie pozwalają one na uzyskanie tak rozwiniętych powierzchni jak węgle. Wciąż rozpatrywane są też nanostruktury węglowe jak grafen.

Lepiszcze do katod

W ostrych warunkach ogniwa Li-O_2 nie wytrzymują tradycyjnie używane jako lepiszcza polimery, jak PVdF, PVP, czy PVdF-HFP. Również inne polimery używane w ogniwach Li-ion jako elektrolity jak PAN a nawet tak odporne konstrukcyjne polimery jak PVC nie są stabilne.

Mogą być natomiast używane Nafion, PMMA i PTFE (teflon). Przy tym PMMA to materiał mogący być używany w elektrolitach. PEO jest częściowo stabilne, ale może ulegać pewnym modyfikacjom które osłabiają jego elastyczność wraz z pracą ogniwa.

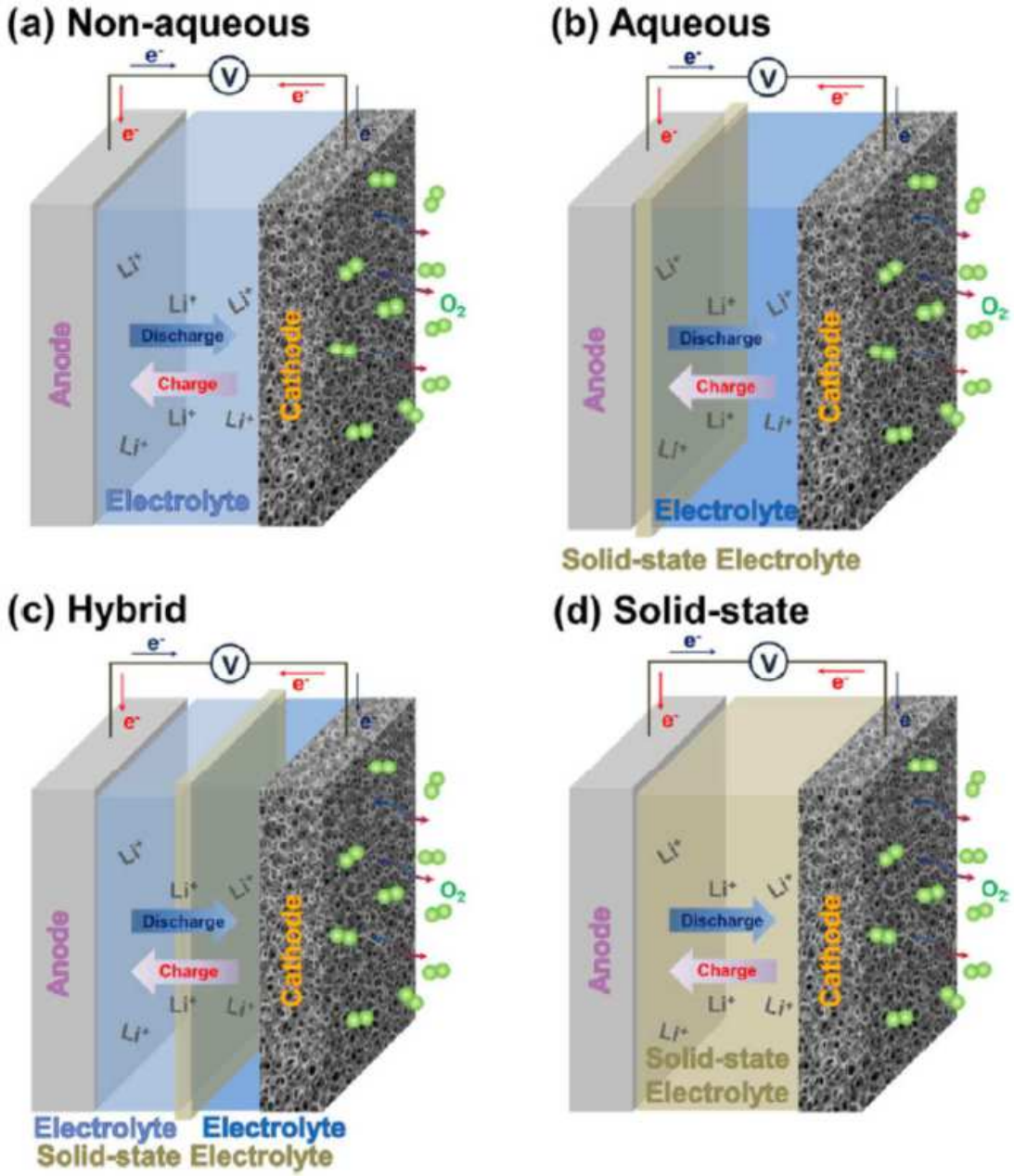
Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Istnieją obecnie trzy klasy elektrolitów:

- bezwodne (organiczne)
- wodne
- stałe

Zależnie od wyboru elektrolitu rozróżniamy cztery podstawowe konstrukcje ogniw lit-powietrze.

Elektrolity do ogniw lit-powietrze



Źródło: P. Tan et al., Appl. Energy 204 (2017) 780.

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Elektrolity bezwodne:

Najlepszymi rozpuszczalnikami są krótkie glymy, np. diglym. Zapewniają wszystkie parametry użytkowe przy jednoczesnej stabilności. Dłuższe PEGi nie są wskazane jako mniej stabilne i mające niższą liczbę donorową. Węglany organiczne rozkładają się, podobnie jak większość innych rozpuszczalników (DMSO, AN, itd.).

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Sole stosowane najczęściej na razie to $LiNO_3$, LiTFSI, LiTf i ew. $LiPF_6$. $LiNO_3$ ma dodatkową zaletę zabezpieczania elektrod węglowych przed rozkładem i katalizowania reakcji z tlenem.

Innym rozwiązaniem jest stosowanie superstężonych roztworów typu rozpuszczalnik-w-soli, czyli z solami o stężeniach ponad 10M, głównie chodzi o LiTFSI, ew. $LiNO_3$ – pozwalają na ograniczenie rozkładu rozpuszczalnika.

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Dodatki stosowane mają za zadanie zmniejszyć rozpuszczalność zanieczyszczeń i produktów ubocznych, katalizować reakcje (zwiększanie wydajności kulombowskiej ogniwa), zwiększać stabilność komponentów ogniwa. Zmniejszają także nadpotencjały lub polaryzacje. Dzięki temu można uzyskiwać napięcia ogniwa ok. 4 V. Przykładem katalizatora jest TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl).

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Elektrolity wodne:

Zamiast problematycznego Li_2O_2 tworzy się wodorotlenek LiOH, który jest relatywnie dobrze rozpuszczalny w wodzie (ok. 12,3g/100g H_2O w 20°C)

Woda jednak musi być oddzielana od litu, co wymaga drogich membran selektywnych (i dotąd nie uzyskano w pełni działającej dającej poziom bliski 100% selektywności) i/lub konstrukcji hybrydowej ogniwa. Ograniczony jest także zakres napięć ze względu na stabilność wody.

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Dodatkowe problemy tworzy też stworzenie odpowiednich warunków do dobrej wydajności reakcji, przy czym trzeba zapewnić dobrą rozpuszczalność produktu, aby nie trzeba było stosować olbrzymich ilości wody (zmniejszanie tak ważnej gęstości energii). Woda jest zużywana na reakcję, więc dodatkowo trzeba zapewnić jej nadmiar. Stąd stosuje się wieloskładnikowe mieszaniny wody z $LiNO_3$-LiCl-LiOH lub $LiNO_3$-HNO_3. Inną drogą jest użycie układów rozpuszczalnik w soli, np. 27M roztwory LiTFSI lub mieszanin LiTFSI i LiBETI w wodzie.

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Elektrolity ceramiczne:

Dotąd głównie je stosowano jako membrany o wysokiej selektywności, blokujące dostęp wody do litu. Membrany muszą także blokować dostęp zanieczyszczeń jak CO_2. Są to najczęściej związki litu typu $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$, $Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O_4$, z klasy $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$, LiPON, $LiZr_2(PO_4)_3$, itd. Dodatkowo, aby zwiększyć stabilność i kontakt, pokrywane są na powierzchni azotkiem litu lub fosforkiem litu Li_3N i/lub Li_3P.

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Elektrolity ceramiczne mogą też służyć jako separatory dla elektrolitów ciekłych. W większości jednak są niestabilne w środowisku wodnym, albo nie są stabilne na dłuższą metę w kontakcie z agresywnymi jonami O_2^-, albo ulegają korozji selektywnej metali, ew. zmieniają pod wpływem tlenu skład, tracąc właściwości przewodzące, jak klasa LLZO ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$).

Niezależnie od wszystkiego, pozostaje problem znany z Li-ion, braku kontaktu elektrody i elektrolitu.

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

Ogniwo z elektrolitem hybrydowym:

W tym pomyśle wykorzystano wieloletnie doświadczenia technologii ogniw paliwowych. Półogniwo z elektrodę litową oddziela się od półogniwa katodowego membraną przepuszczalną dla jonów litu. Elektrolit dzielony jest na dwie części:

Lit | el. bezwodny | m | el. wodny | Katoda

W ten sposób chronimy anodę przed działaniem wody i katodę przed powstawaniem Li_2O_2.

Elektrolity do ogniw lit-powietrze

W praktyce rozwiązania hybrydowe jeszcze długo nie będą praktyczne, gdyż oprócz bardzo wysokich cen każdego z komponentów, a używane są wszystkie elektrolity naraz, zwłaszcza elektrolity ceramiczne/membrany wciąż nie mają wymaganych parametrów (przewodnictwo, stabilność, selektywność). Wady rozwiązań się sumują, a dodatkowo dochodzą problemy na stykach elektrolitów, co wymaga dodatkowych warstw oddzielających (np. polimerowych) zwiększając i tak już wysoki koszt produkcji.

Typy ogniw metal-powietrze

- sód-powietrze;
- potas-powietrze;
- magnez-powietrze;
- glin-powietrze;
- cynk-powietrze; ← zwłaszcza te są rozwinięte
- żelazo-powietrze.

Wg teoretycznej gęstości energii w Wh/kg:

Li-air, Mg-air, Al-air, Zn-air, Fe-air, Na-air, K-air.

Przyszłość ogniw metal-powietrze i problemy do rozwiązania

- Selektywność membran rozdzielających tlen od wody, dwutlenku węgla, itd. Są niezbędne, aby zapewnić możliwość działania ogniwom w warunkach rzeczywistych (powietrze, a nie czysty tlen) i utrzymywanie pojemności i wysokiej wydajności kulombowskiej.
- Uzyskanie stabilności elektrod węglowych (np. poprzez użycie mediatorów, pokryć, itd.) – niezbędne dla praktycznych porowatych katod – muszących funkcjonować z gazem.

Dziękuję za udział w wykładzie!

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny