Technologia akumulatorów Litowo-jonowych w praktyce
Szkoła Doktorska PW
mile widziane wszystkie dyscypliny

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

1

Sprawy organizacyjne

- **30 godzin wykładu**
- **Dwa zaliczenia – na ósmym i na ostatnim wykładzie**
- **Poprawa do umówienia indywidualnie**
- **Prowadzący: dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. uczelni**

Wydział Chemiczny, Gmach Starej Chemii
Noakowskiego 3, p. 346 (opis „jak dotrzeć" na www)

telefon: **22 234 7421**
email: **leszek.niedzicki@pw.edu.pl**
www: **lniedzicki.ch.pw.edu.pl (wykłady w pdf)**
konsultacje: **MS Teams**
+ aktualne dane na stronie www

2

Treść wykładu

1. Akumulatory litowo-jonowe – zasada działania, podstawowe parametry, główne komponenty.
2. Materiały aktywne anodowe do ogniw litowo-jonowych – przegląd materiałów, klasy materiałów i ich zasada działania, wpływ na parametry akumulatora, parametry, surowce i metody produkcji, sposoby modyfikacji, nowe generacje materiałów rozwijanych i wchodzących na rynek.
3. Materiały aktywne katodowe do ogniw litowo-jonowych – przegląd materiałów, klasy materiałów i ich zasada działania, wpływ na parametry akumulatora, parametry, surowce i sposoby produkcji, sposoby modyfikacji, nowe generacje materiałów rozwijanych i wchodzących na rynek.
4. Elektrolity do akumulatorów litowo-jonowych – klasy elektrolitów, zasada działania zależnie od klasy, przegląd materiałów zależnie od klasy, wpływ na parametry akumulatora, sposoby produkcji, sposoby modyfikacji, zasady doboru materiałów, ograniczenia i kompatybilność z pozostałymi komponentami, nowe klasy i nowe generacje materiałów rozwijanych i wchodzących na rynek.
5. Pozostałe komponenty akumulatorów – separatory, kolektory – wpływ na parametry akumulatora, wpływ na gęstość energii, postępy w stosowaniu i rozwoju.
6. Składowe nieaktywne elektrod, metody wytwarzania elektrod, metody i zasady konstrukcji ogniw, metody składania i produkcji ogniw, modułów, pakietów. Produkcja baterii litowo-jonowych w małej skali i w skali przemysłowej, manualna, półautomatyczna i automatyczna.
7. Problematyka środowiskowa, surowcowa i ekonomiczna produkcji komponentów i całych ogniw. Ekonomia produkcji a parametry komponentów. Redukcja użycia kosztownych i trudno dostępnych materiałów. Stabilność materiałów a zanieczyszczenia. Metody recyklingu baterii.
8. Dobór materiałów i optymalizacja parametrów ogniwa litowo-jonowego pod kątem zastosowania. Metodologia doboru ogniw i analizy specyfikacji pod kątem zastosowania. Maksymalizacja parametrów do zastosowań specjalnych. Ćwiczenia z doboru ogniw do zastosowań oraz tworzenia specyfikacji i składu ogniw.
9. Charakterystyka prądowo-napięciowa akumulatorow litowo-jonowych. Cyklowanie, zużycie ogniwa a jego praca. Diagnostyka ogniw. Typowe wady i usterki ogniw. Uszkodzenia i niebezpieczeństwa związane z ogniwami litowo-jonowymi. Rodzaje zabezpieczeń chemicznych, mechanicznych i elektronicznych.
10. Nowe generacje akumulatorów (3+) jako ewolucja i rewolucja – akumulatory z elektrolitami stałymi, akumulatory litowo-jonowe z anodą z metalicznego litu, akumulatory litowo-siarkowe, litowo-powietrzne i dalej. Przyszłość i trendy rozwoju ogniw. Kierunkowanie badań naukowych.

3

Bibliografia

Pozycje polecane na początek do poszerzenia wiedzy, ale nieobowiązkowe. Polecane dla uzupełnienia wiedzy, powtórzenia materiału. Do zaliczenia wystarczy opanowanie wiedzy przedstawionej na wykładach.

- M. Winter, Chem. Rev. 104 (2004) 4245.
- M.S. Whittingham, Chem. Rev. 104 (2004) 4271.
- Designing Electrolytes for Lithium-Ion and Post-Lithium Batteries (Eds. W. Wieczorek, J. Płocharski), CRC Press, Taylor & Francis Group, Singapore, 2021.
- M. Armand et al., J. Power Sources 479 (2020) 228708. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708
- C. Wölke et al., Adv. Mater. Interfaces (2022) 2101898. DOI: 10.1002/admi.202101898

4

Technologia akumulatorów Litowo-jonowych w praktyce
Szkoła Doktorska PW

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Wstęp - kontekst, słowniczek i podstawy konstrukcji

Miary

Napięcie	– w V (woltach)
Prąd	– w A (amperach)
Moc	– w W (watach)
Energia	– w J (dżulach), w praktyce w Wh (=3600 J)
Gęstość energii	– w Wh/kg lub Wh/dm^3
Gęstość mocy	– w W/kg lub W/dm^3
Gęstość prądu	– w A/cm^2, ew. dzieląc gęstość mocy przez napięcie
Czas życia	– w latach lub ilości cykli ładowania-rozładowania

6

CC BY-SA Leszek Niedzicki

Przechowywanie energii

Od największej do najmniejszej skali stosowania:

- Elektrownie szczytowo-pompowe
- Termiczne (stopiona sól lub oleje mineralne)
- Paliwo do ogniw paliwowych (fuel cells)
- Ogniwa galwaniczne (akumulatory)
- Superkondensatory (EDLC, hybrydowe)
- Ogniwa przepływowe (flow cells)
- Bezwładniki (koła zamachowe – flywheels)
- Sprężone powietrze (CAES) lub inne gazy

OPRÓCZ CENY I SKALI KLUCZOWY JEST CZAS REAKCJI!

7

Ogniwa galwaniczne

Wszelkie chemiczne źródła energii, w których w wyniku reakcji utleniania-redukcji dochodzi do przepływu elektronów przez zewnętrzny obwód. W przeciwieństwie do ogniw paliwowych i przepływowych nie można im „dodać" pojemności i mają zamkniętą strukturę. Jest wiele typów ogniw galwanicznych, ale podstawowy podział jest na ładowalne (wtórne) i nieładowalne (pierwotne). Nieładowalne zwykle nie przekraczają kilku Wh. Zespoły ogniw ładowalnych do zastosowań energetycznych mają skalę do ok. 100 MWh.

8

Przechowywanie energii

Przechowywanie energii za pomocą procesów chemicznych:

- Superkondensatory – niska gęstość energii
- Ogniwa jednorazowe – marnotrawstwo
- **Ogniwa wielorazowe – wysoka gęstość energii i dojrzała technologia**
- Ogniwa paliwowe – potrzeba dostarczania paliwa, (przyszłość w przypadku zasilania wodorem wytwarzanym z wyrównywania dostaw energii z OŹE)
- Ogniwa przepływowe – wciąż eksperymentalne

9

Akumulatory, baterie, ogniwa

- **Ogniwo** – ogniwo galwaniczne (składa się z dwóch elektrod, elektrolitu, separatora, obudowy)
- **Bateria** – bateria ogniw – kilka ogniw (ładowalnych lub nieładowalnych) złożonych w stos (szeregowe połączenie) o napięciu równym sumie napięć ogniw i pojemności jednego ogniwa. Potocznie (i nieprawidłowo) nazywane jest tak ogniwo pierwotne (pojedyncze, nieładowalne).
- **Akumulator** – ogniwo wtórne (ładowalne) – akumulujące energię.
- **Ogniwo pierwotne** – ogniwo nieładowalne
- **Ogniwo wtórne** – ogniwo ładowalne

10

Miara ładowania i rozładowania

Standardową dla branży (choć formalnie niezbyt naukową) miarą tempa rozładowania jest C.
C to taki prąd, że dane ogniwo (bez względu na jego pojemność) naładuje się (rozładuje) w ciągu jednej godziny.
Tak więc 1C oznacza, że prąd jest tak dobrany, żeby ładowanie trwało godzinę.

2C – pół godziny (prąd dwa razy większy, a więc dwa razy krótszy czas ładowania)

5C – 12 minut (1/5 godziny)

C/2 – 2 godziny; C/3 – 3 godziny; C/20 – 20 godzin

1C oznacza, że zarówno 1 Ah jak i 100 Ah akumulator naładują się w godzinę, tylko dla pierwszego oznaczać to będzie 1 A a dla drugiego 100 A.

11

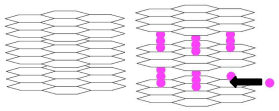
Łączenie ogniw

- Szeregowe – potencjał baterii jest wielokrotnością potencjału pojedynczego ogniwa, ale pojemność baterii jest równa pojemności pojedynczego ogniwa (np. 4 połączone szeregowo ogniwa Li-ion o pojemności 1200 mAh i napięciu 3,6 V dają baterię 14,4 V i 1200 mAh);
- Równoległe – pojemność baterii jest wielokrotnością pojemności pojedynczego ogniwa, ale potencjał baterii jest równy potencjałowi pojedynczego ogniwa (np. 4 połączone równolegle ogniwa Li-ion o pojemności 1200 mAh i napięciu 3,6 V dają baterię 3,6 V i 4800 mAh);
- Oczywiście można łączyć także ogniwa zarówno równolegle jak i szeregowo (np. 2x2 ogniwa Li-ion o pojemności 1200 mAh i napięciu 3,6 V dają baterię 7,2 V i 2400 mAh).

12

CC BY-SA Leszek Niedzicki

Materiały interkalowane



Materiały interkalujące to substancje które są w stanie **odwracalnie** przyjąć jony lub cząsteczki innych substancji pomiędzy warstwy swojej struktury krystalicznej. Normalnie warstwy takie trzymają się za pomocą sił Van der Waalsa. Aby jon lub cząsteczka były w stanie wniknąć pomiędzy warstwy muszą być odpowiedniej wielkości. Muszą też posiadać wystarczającą energię do pokonania sił Van der Waalsa w swoim otoczeniu (rozepchnąć warstwy). Energia ta może pochodzić np. z wymiany ładunku pomiędzy jonem a materiałem interkalującym.

Ogniwa litowo-jonowe

Pierwsze prace prowadzące do stworzenia ogniw litowo-jonowych to w latach 20. odkrycie materiałów interkalujących kationy metali alkalicznych (grafit). W latach 70. odkryto polimery przewodzące kationy litowe (PEO, prace Armanda). W latach 80. rozpoczęły się prace nad „rocking chair" (*pol.* fotel bujany) battery i kontynuowano prace nad grafitem oraz oodkryto tlenki i siarczki metali które potrafiły interkalować lit (prace Goodenougha).

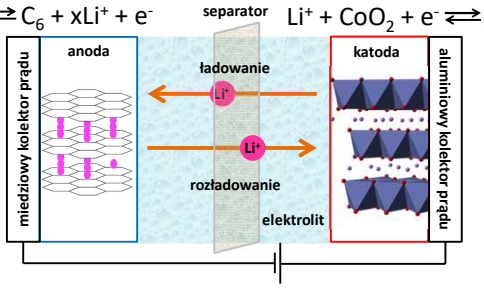
Wśród wielu ośrodków i firm, które równolegle prowadziły te badania, pierwszą firmą, która wprowadziła na rynek ogniwa litowo-jonowe było Sony Corp.

Ogniwa litowo-jonowe

Zasada działania

$Li_xC_6 \rightleftarrows C_6 + xLi^+ + e^-$ x<1

np.: $Li^+ + CoO_2 + e^- \rightleftarrows LiCoO_2$



Li_xC_6 | elektrolit | związek metalu przejściowego

Ogniwa litowo-jonowe

Zasada działania:

Rozładowanie: kation litu „wychodzi" ze struktury grafitu, co powoduje oddanie przez grafit ładunku do obwodu zewnętrznego. Kation litu płynie przez elektrolit w wyniku różnicy potencjałów między anodą i katodą. Kation wbudowuje się w strukturę katody, gdzie metal przejściowy zmienia swój stopień utlenienia w wyniku otrzymania elektronu z obwodu zewnętrznego. Kation litu umieszcza się w okolicy metalu przejściowego.
Ładowanie – odwrotna droga.

Ogniwa litowo-jonowe

Nazwa „bateria bujana" (*ang.* „Rocking chair" battery) pochodzi od tego, że kation litu nie zmienia swojego stopnia utlenienia, tylko przemieszcza się pomiędzy elektrodami. Nazwa „ogniwo litowo-jonowe" wynika z faktu, że lit istnieje cały czas w formie jonu w tym typie ogniwa.

Przykładowa reakcja sumaryczna:

$$Li_xC_6 + CoO_2 \rightleftarrows C_6 + Li_xCoO_2$$

Zmiana napięcia w zależności od naładowania

Ogniwa (i baterie) posiadają swoje nominalne napięcie. To napięcie to zwykle średnia ważona (wg uzyskiwanego ładunku) wyciągnięta z minimalnego i maksymalnego użytecznego napięcia osiąganego przez ogniwo. Generalnie ogniwa gdy są w pełni naładowane posiadają wyższe (maksymalne) napięcie, a gdy są w pełni rozładowane, mają niższe (minimalne) napięcie. Wynika to z faktu, że różne materiały mają różny potencjał. W dużym uproszczeniu można powiedzieć, że elektrody w miarę „napełniania się" lub „opróżniania się" zmieniają swój skład.

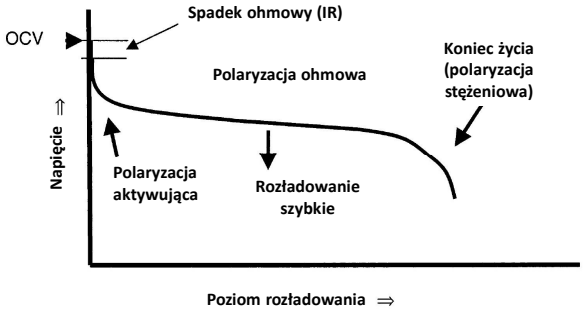
CC BY-SA Leszek Niedzicki

Zmiana napięcia w zależności od naładowania

W związku z tym w różny sposób napięcie ogniwa zmienia się wraz z postępem ładowania. Z punktu widzenia pomiaru stopnia naładowania (*ang.* SOC – State of Charge) ogniwa/baterii dobrze by było, gdyby ta zmiana była liniowa, tak jednak nie jest. Dodatkowo wraz ze starzeniem się ogniwa maksymalne i minimalne napięcie zmieniają się. To dlatego w telefonach i laptopach często źle jest oceniany stopień naładowania akumulatora.

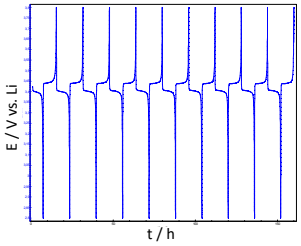
Ważniejsze jest jednak to, że napięcie ogniwa nie spada liniowo, ale charakterystyczną krzywą ładowania-rozładowania.

Krzywa ładowania-rozładowania



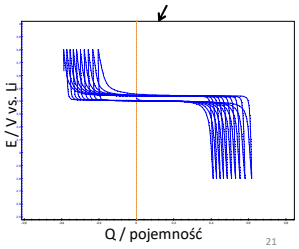
M. Winter, R.J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245

Krzywa ładowania-rozładowania



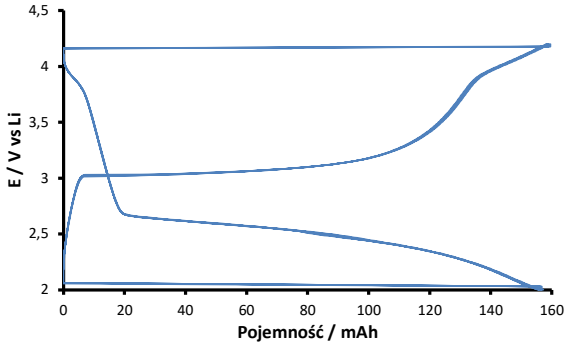
rozładowanie ze stałym natężeniem prądu

spadek pojemności i ładunku wprowadzanego do ogniwa wraz z kolejnym cyklami



Rzeczywiste wykresy z punktów pomiarowych

Krzywa ładowania-rozładowania



Efekt pamięci i formatowanie

Jeśli ogniwo zostanie rozładowane tylko do pewnego stopnia (ale daleko od pełnego rozładowania) a następnie naładowane do pełna, to niektóre typy ogniw nie naładują się w pełni i stracą pojemność. Taki efekt nazywamy **efektem pamięci**. We współczesnych ogniwach litowo-jonowych nie występuje poza wadliwymi ogniwami. Efekt pamięci i podobne usterki powodujące tymczasowy spadek pojemności mogą być usuwalne (lub też nie) poprzez **formatowanie**. Formatowanie to powolne rozładowywanie do końca i bardzo wolne ładowanie do pełna – C/20 lub mniej (wolniej).

Litowo-jonowe: budowa

Najczęściej występują w formach:

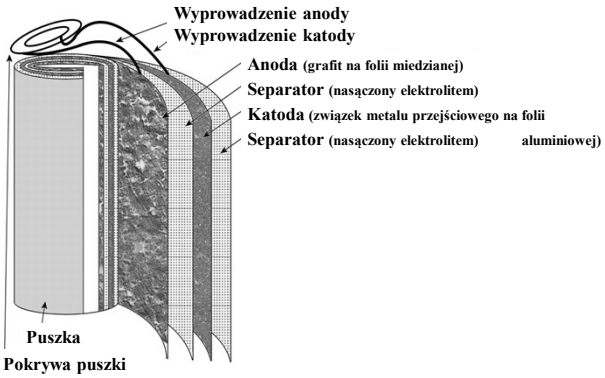
- pryzmatycznej (prostopadłościennej);
- cylindrycznej (o różnej geometrii);
- guzikowej.

W ostatnim czasie pojawiły się też ogniwa o budowie:

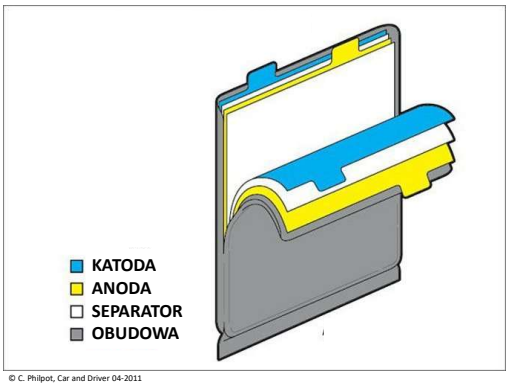
- elastyczne (Samsung);
- tarasowej (Apple, modyfikacja pryzmatycznych);
- sześciokątne (LG, modyfikacja pryzmatycznych).

CC BY-SA Leszek Niedzicki

Litowo-jonowe: budowa cylindryczna



Litowo-jonowe: budowa pryzmatyczna



© C. Philpot, Car and Driver 04-2011

Litowo-jonowe: wady i zalety

Zalety:

- Modyfikacje na każdą okazję;
- Najlżejsze (największa gęstość energii); Wysokie napięcie;
- Skalowalne (do parudziesięciu Ah);
- Wytrzymałość na niepełne ładowanie i rozładowanie (brak efektu pamięci);
- Niewielka zmiana napięcia w czasie rozładowania;
- Minimalne samorozładowanie;
- Dość dobrze znoszą szybkie ładowania/rozładowania (do 5C), chociaż kosztem dużego spadku pojemności;
- Bezobsługowe; szczelne.

Litowo-jonowe: wady i zalety

Wady:

- Źle znoszą głębokie rozładowanie (przeładowanie nieco lepiej);
- Różnie znoszą impulsowe rozładowania;
- Źle znoszą niskie temperatury (poniżej 0/-20°C);
- Najdroższy w produkcji (najdroższe komponenty);
- Największe wymagania czystości komponentów, atmosfery produkcji i, co gorsza, zawartości wilgoci.

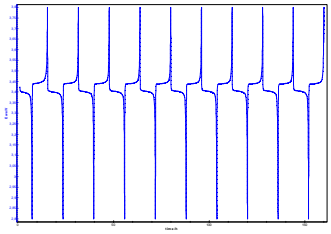
Na niskie temperatury i impulsowe rozładowania istnieją modyfikacje, które kosztem innych parametrów zlikwidują te wady.

Litowo-jonowe: warunki pracy

- OCV to zależnie od składu elektrod od ok. 3 do 4,2 V (i rośnie wraz z postępem);
- Duże zmiany napięcia przy początku/końcu ładowania i początku/końcu rozładowania, w trakcie działania zmiany wystarczająco duże, żeby móc określić poziom naładowania, chociaż tylko w przybliżeniu;
- Lekkie zmiany potencjału w czasie życia;
- Wydajność cyklu do 90%;
- Brak zmian stężenia elektrolitu pomijając pierwszy cykl ogniwa i początkowe pasywacje;

Litowo-jonowe: warunki pracy

- Czas życia zależnie od składu ogniwa 800-4000 cykli ładowania-rozładowania;
- Zakres pracy, zależnie od składu ogniwa od 2,5 V do 4,5 V (albo i wyżej). Większość tradycyjnych (grafit/$LiCoO_2$) od ok. 3,2 do 4,2 V.



CC BY-SA Leszek Niedzicki

Litowo-jonowe: warunki pracy

Przechowywanie:

- W osłoniętym od słońca i źródeł ciepła miejscu;
- W temperaturze nie niższej niż -10°C i nie wyższej niż 60°C; W praktyce, aby nie zmniejszał się czas życia ogniwa, powinno to być poniżej 20°C;
- Dla długotrwałego przechowywania stopień naładowania nie powinien przekraczać 80% i nie powinien być niższy niż 20%.

31

Litowo-jonowe: zastosowania

- Wszystkie współcześnie (przynajmniej od ok. 2005 roku) produkowane urządzenia mobilne: laptopy, palmtopy, tablety, 2in1, telefony komórkowe;
- Elektryczne: samochody, motocykle, rowery, autobusy, hulajnogi, skutery, furgonetki, półciężarówki;
- E-ciągniki siodłowe, pierwsze lokomotywy, pociągi metra, trolejbusy, promy, statki;
- Zasilanie zapasowe/awaryjne budynków, domów (chociaż wciąż więcej kwasowo-ołowiowe), centra danych, UPSy, itd.;
- Przechowywanie energii na potrzeby niedoborów w sieci elektroenergetycznej (grid storage) i/lub wyrównywanie napięcia, częstotliwości, buforowanie farm wiatrowych, itd.

32

CC BY-SA Leszek Niedzicki