

Ogniwa galwaniczne i paliwowe

Wydział Chemiczny, kierunek TCh

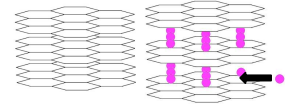
I rok II stopnia studiów, semestr II

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Akumulatory litowo-jonowe

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 wnikać 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.



2

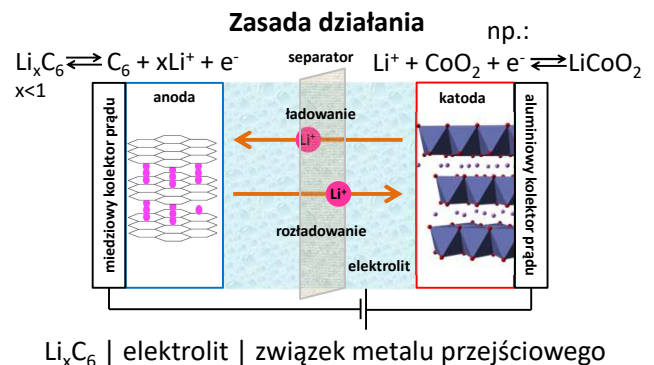
Ogniwa litowo-jonowe

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 odkryto 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.

3

Ogniwa litowo-jonowe



4

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.

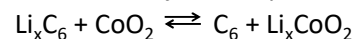
Ładowanie – odwrotna droga.

5

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:



6

Litowo-jonowe: budowa

Najczęściej występują w formach:

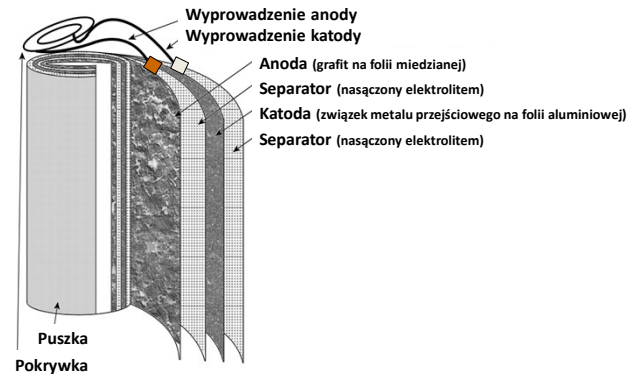
- pryzmatycznej (prostopadłościennej);
- cylindrycznej (o różnej geometrii);
- guzikowej.

W ostatnim czasie pojawiły się też ogniwa o budowie:

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

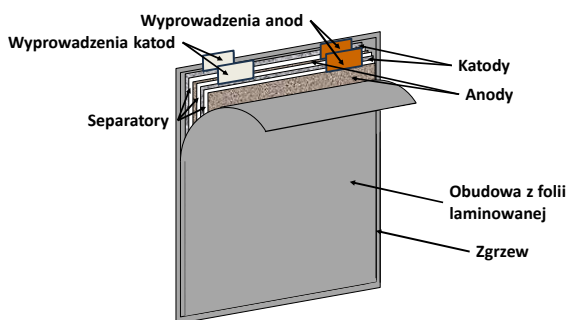
7

Litowo-jonowe: budowa cylindryczna



8

Litowo-jonowe: budowa kieszeniowa



9

Litowo-jonowe: wady i zalety

Zalety:

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

10

Litowo-jonowe: wady i zalety

Wady:

- Źle znoszą głębokie rozładowanie (przeładowanie nieco lepiej);
- Różnie znoszą impulsowe rozładowania;
- Źle znoszą niskie temperatury (poniżej -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.

11

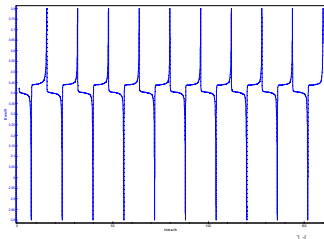
Litowo-jonowe: warunki pracy

- 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;

12

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/LiCoO₂) od ok. 3,2 do 4,2 V.



13

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%.

14

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;
- Testy elektrycznych ciągników, pociągów metra;
- Zasilanie zapasowe budynków (choć wciąż więcej kwasowo-ołowiowe);
- Przechowywanie energii na potrzeby niedoborów w sieci elektroenergetycznej (grid storage) i/lub wyrównywanie napięcia, częstotliwości, itd.

15

Anody do ogniw Li-ion

Wymagane cechy anody w ogniwie (lista życzeń):

- **Wysoka pojemność** (wysoka gęstość energii);
- **Kompatybilność z innymi elementami ogniwa**;
- Długi czas życia (w cyklach i czasie);
- **Niska cena** (prosta i tania produkcja, tanie materiały);
- Wysoka gęstość prądu;
- Niski potencjał;
- Mała degradacja wraz z cyklem, w tym mała pojemność tracona w pierwszym cyklu;
- Mała zmiana gęstości w czasie pracy;
- Zachowanie wysokiej pojemności wraz ze wzrostem szybkości cyklowania (rate capability);
- Bezpieczeństwo i przyjazność wobec środowiska;

16

Anody do ogniw Li-ion - lit

Naturalną anodą do ogniw litowych powinien być metaliczny lit. Gęstość energii tej anody jest ogromna - ponad 3840 mAh g⁻¹. Lit jest także przewodnikiem elektronowym (nie potrzeba stosować dodatków zwiększających przewodnictwo). Niestety metaliczny lit ma dwie podstawowe wady:

- 1) Jest bardzo reaktywny, tak że wiele materiałów nie jest z nim kompatybilnych i jest redukowanych.
- 2) W czasie ładowania tworzą się na powierzchni dendryty. Mogą one spowodować zwarcia, dodatkowo po odłamaniu się są trwałą stratą pojemności.

17

Anody do ogniw Li-ion

- W praktyce w ogniwach dostępnych komercyjnie stosowany jest grafit (ok. 80% - po połowie kopalny i sztuczny) i tytanian – ok. 5% (do wybranych zastosowań), a także (z rosnącym udziałem) hard carbon – ok. 6% rynku.
- Zwiększa się liczba producentów, którzy dodają w małych ilościach (do 15%) krzem do grafitu (w praktyce to kompozyty krzem-węgiel), nie zawsze to upubliczniając, stąd trudno oszacować dokładny udział rynkowy takiego rozwiązania (w 2015 to ok. 2% rynku, ale wiadomo, że od tego czasu ten udział szybko rósł). W ostatnich 3 latach wzrastają średnie pojemności ogniw w masowej produkcji (co uznaje się za efekt użycia krzemu).

18

Anody do ogniw Li-ion - inne

Proponowane są różne materiały jako anody – german, aluminium i inne, tzw. **stopowe**. Testuje się także materiały o mechanizmie **konwersyjnym** lub mieszanym (stop-interkalacja, stop-konwersja, itd.), np. tlenek krzemu (SiO , nie SiO_2), tlenki metali, siarczki, fosforiki, azotki i inne, zarówno w formie czystej jak i jako składniki kompozytów (zwykle z udziałem węgla). Cechą wspólną wszystkich tych materiałów jest bardzo wstępna faza prac nad nimi a także najczęściej wysoka cena produkcji i/lub surowców do produkcji. Prace nad lepszymi anodami jednak trwają.

19

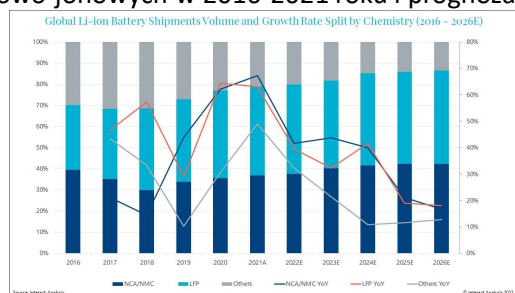
Anody - porównanie

Anoda	Mechanizm	E / V vs Li	d / g cm ⁻³	gęstość Q / mAh/g	max C	życie / cykle	bezpieczeństwo
Grafit (naturalny / sztuczny)	interkalacja (warstwowa)	~0,1	1,9-2,3	372	3	800	średnie
Hard carbon	interkalacja (warstwowo-defektowa)	~0,1	0,9-1,5	400-500	10	500-1000	średnie
Kompozyt Si/C	stopowy / interkalacja	0,1-0,4	1,5	560-2200 (5-50%)	3-10	500-1000+	średnie
Krzem	stopowy	0,3-0,4	2,3	4211	1-5	200?	średnie
LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	warstwowa	1,55	3,48	175	20	10000	wysokie
Lit	-	0	0,534	3860	?	<100	niskie

20

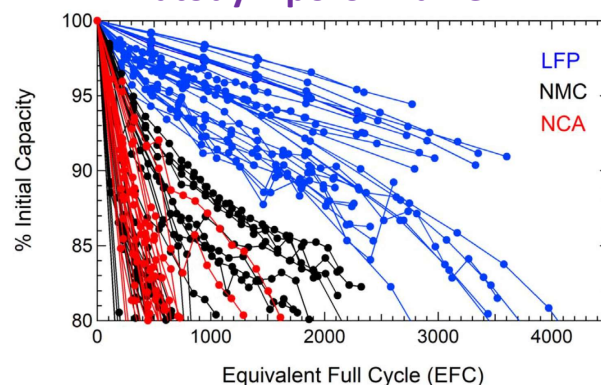
Katody – porównanie

Użycie materiałów katodowych w ogniwach litowo-jonowych w 2016-2021 roku i prognoza:



21

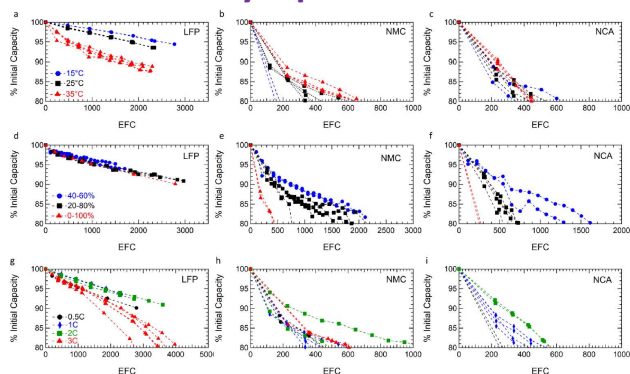
Katody – porównanie



Y. Preger, H. M. Barkholtz, A. Fresquez, D.L. Campbell, B.W. Juba, J. Román-Kustas, S.R. Ferreira, B. Chalamala, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 120532.

22

Katody – porównanie



Y. Preger, H. M. Barkholtz, A. Fresquez, D.L. Campbell, B.W. Juba, J. Román-Kustas, S.R. Ferreira, B. Chalamala, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 120532.

23

Katody – porównanie

Katoda	struktura	E / V	d / g cm ⁻³	gęstość Q / mAh/g	gęstość E / Wh/kg	max C	życie / cykle	bezpieczeństwo
LiCoO_2	warstwowa (2D)	3,9	5,1	150	585	1	700	średnie
LiMn_2O_4	spinel (3D)	3,8	4,3	110	420	10	600	średnie
LiFePO_4	oliwin (1D)	3,45	3,6	160	550	1	3000	wysokie
$\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$	warstwowa (2D)	3,7	4,7	160	590	2	1000	średnie
$\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$	warstwowa (2D)	3,7	4,6	165	610	5	1000	średnie
$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$	warstwowa (2D)	3,7	4,5	170	630	5	800	średnie
$\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$	warstwowa (2D)	3,7	4,4	190	700	2	800	średnie
$\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$	warstwowa (2D)	3,7	4,7	180	665	1	600	średnie

24