

# Ogniwa litowe :

## part I

Wykład 3

# Podstawowe pojęcia

Nazwa polska	Nazwa angielska	Opis	Jednostka
Pojemność grawimetryczna	Gravimetric capacity	Ładunek możliwy do zmagazynowania w urządzeniu na jednostkę masy	Ah/kg
Pojemność wolumetryczna	Volumetric capacity	Ładunek możliwy do zmagazynowania w urządzeniu na jednostkę objętości	Ah/l
Energia grawimetryczna	Gravimetric energy	Energia możliwa do zmagazynowania w urządzeniu na jednostkę masy	Wh/kg
Energia wolumetryczna	Volumetric energy	Energia możliwa do zmagazynowania w urządzeniu na jednostkę objętości	Wh/l
Moc grawimetryczna	Gravimetric power	Moc możliwa do uzyskania z urządzenia na jednostkę masy	W/kg
Moc wolumetryczna	Volumetric power	Moc możliwa do uzyskania z urządzenia na jednostkę objętości	W/l

# Charakterystyczne jednostki

## **Amperogodzina (ładunek, jednostka „pojemności”)**

ładunek, który gromadzi się w wyniku przepływu prądu o natężeniu jednego ampera przez jedną godzinę

$$1\text{Ah}=1\text{A}\cdot 1\text{h}=1\text{A}\cdot 3600\text{s}=3600\text{A}\cdot \text{s}=3600\text{C}$$

## **C (jednostka natężenia prądu)-prąd „jednogodzinny”**

Natężenie prądu prowadzące do rozładowania baterii w ciągu jednej godziny

$$\text{Niech } Q=2000\text{mAh}$$

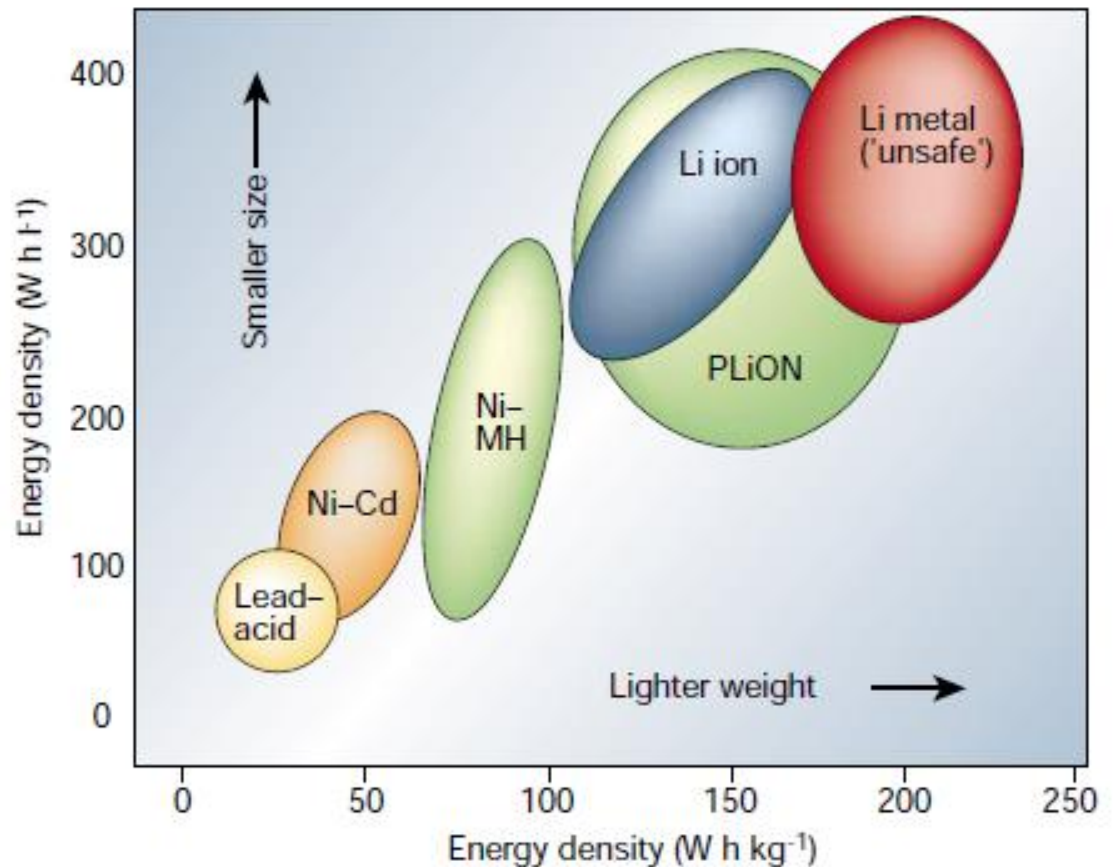
$$C=2000\text{mA}=2\text{A}$$

$$10C=20\text{A}$$

$$C/10=200\text{mA} \text{ (prąd „dziesięciogodzinny”)}$$

# Ogniwa produkowane na dużą skalę

- Niklowo-wodorkowe: Ni-MH
- Ogniwa litowe:
  - Li-ion
  - Li-polymer



# Krótką historia elektrochemicznych źródeł energii

- 1854 – akumulator ołowiowy
- 1920 – Ni-Cd
- 1972 – interkalowane ogniwa litowe:  $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{TiS}_2$
- 1990 – Ni-MH
- 1991 – *Li-ion batteries* :  $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}^+/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

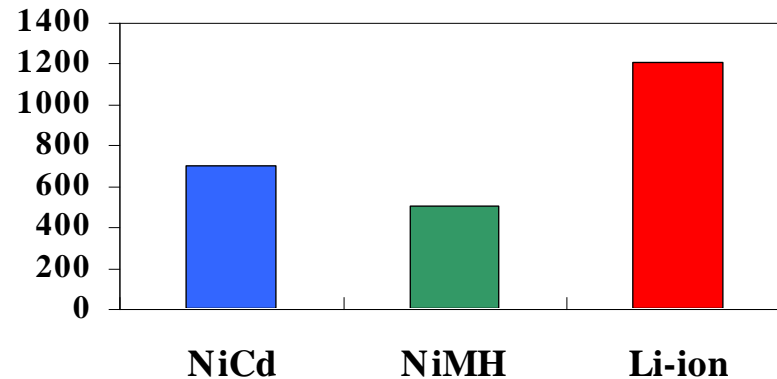
## AKUMULATORY LITOWE - podział

- z anodą litową – ogniwa litowe
- z anodą węglową – ogniwa litowo-jonowe

# Podstawowe parametry komercyjnych akumulatorów typu AA

	Voltage [V]	Capacity [mAh]	Mass [g]	Dimensions d x h [mm]	Energy density [Whkg <sup>-1</sup> ]	Energy density [Whl <sup>-1</sup> ]
NiCd	1.2	600	24	14.1 x 50.2	30	89
LiMH	1.2	1100	26	13.8 x 49.5	51	149
Li-ion	3.6	450	18	14.2 x 50.4	90	203

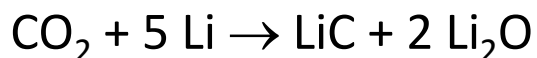
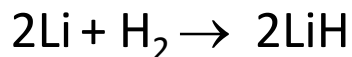
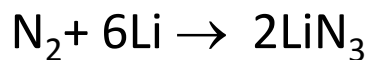
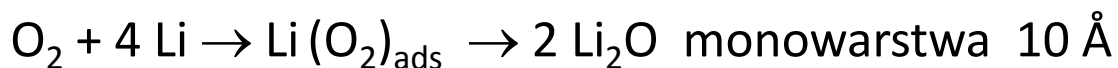
**Liczba cykli ładowanie/rozładowanie**



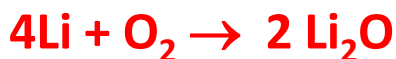


Lit jest najlżejszym ciałem stałym,  $M_{\text{Li}} = 6,941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
Gęstości Li  $0,534 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  w  $20^\circ\text{C}$

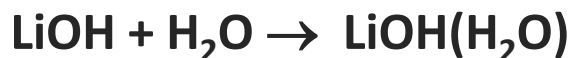
Ar – nie reaguje



powietrze osuszone



argon + H<sub>2</sub>O



powietrze + H<sub>2</sub>O



półogniwo	reakcja	$E^{\circ}$ , [V] */
<b>Li/Li<sup>+</sup></b>	<b>Li<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → Li</b>	<b>-3,05</b>
Na/Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e → Na	-2,71
Mg/Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> + 2e → Mg	-2,34
Al/Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup> + 3e → Al	-1,67
Zn/Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e → Zn	-0,76
Cr/Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup> + 3e → Cr	-0,74
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e → Fe	-0,44

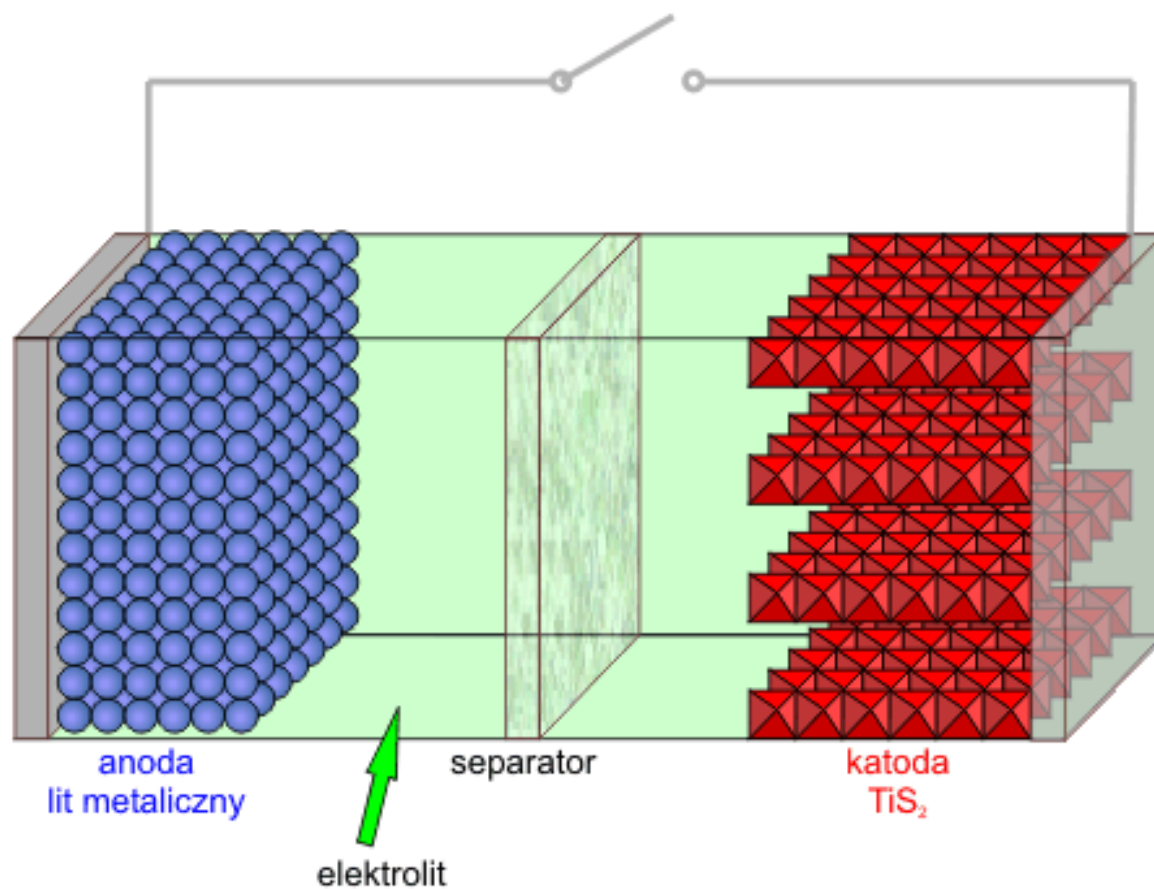
Wysoka wartość teoretycznej pojemności ładunku **3860 Ah kg<sup>-1</sup>** wraz z potencjałem standardowym reakcji  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$  wynoszącym **-3,05 V** wzg. normalnej elektrody wodorowej daje najlepsze parametry dla materiału elektrodowego.



Cd/Cd <sup>2+</sup>	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,40
Co/Co <sup>2+</sup>	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	-0,28
Ni/ Ni <sup>2+</sup>	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
Sn/Sn <sup>2+</sup>	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,140
Pb/Pb <sup>2+</sup>	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
Fe/Fe <sup>3+</sup>	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,036
H <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0, z definiciji
Bi/Bi <sup>3+</sup>	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Bi}$	+0.200
Cu/ Cu <sup>2+</sup>	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
Cu/ Cu <sup>+</sup>	$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
2Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,798
Ag /Ag <sup>+</sup>	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
Au/ Au <sup>3+</sup>	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	+1,420
<b>Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>3+</sup> + e → Co<sup>2+</sup></b>	<b>+1,92</b>

# Ogniwo Li / Li<sup>+</sup> / Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>

schemat ideowy

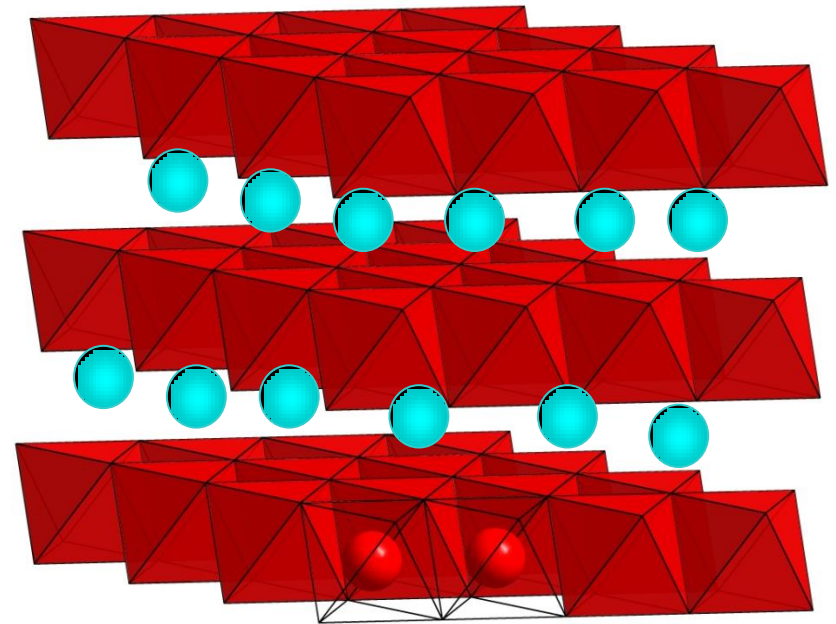


# Wprowadzanie litu do struktury związku metalu przejściowego...



300K !

... wywołuje zmianę  
walencyjności metalu  
przejściowego M:



# (!) Nie każda reakcja związku MX (X= O, S, Se) z litem to reakcja interkalacji...

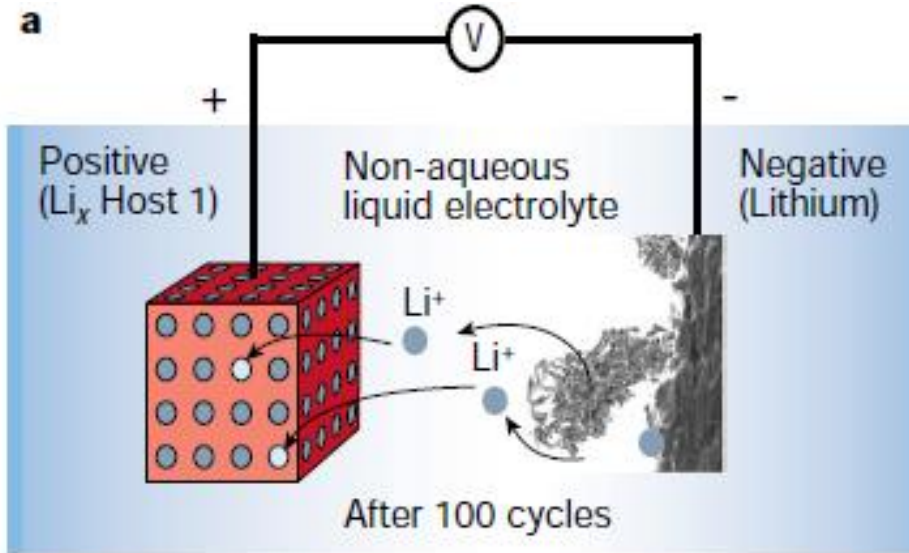
- Wypieranie przez lit metalu M ze związku MX (np. CoO, FeS, InSe, SnS<sub>2</sub>):



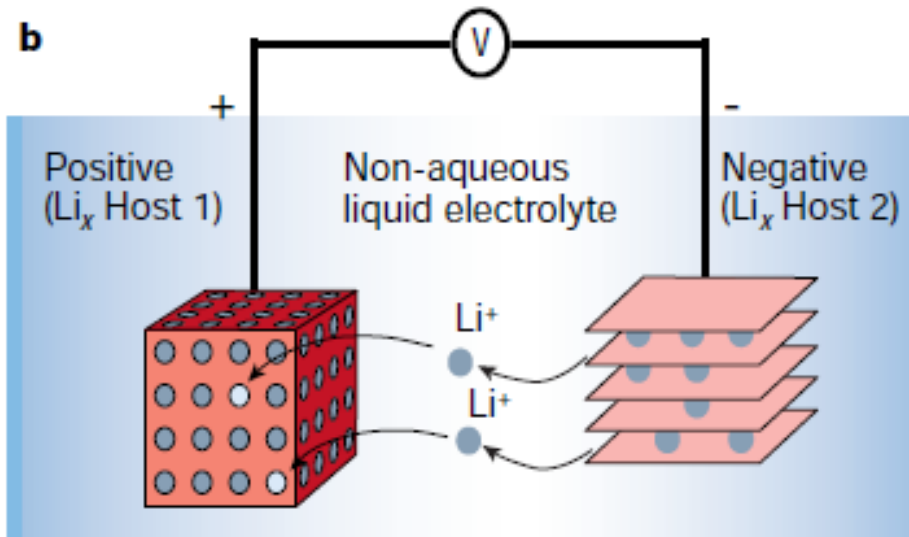
- dla niektórych układów jest to reakcja *odwracalna* :



# Początki i współczesność technologii ogniw litowych



- Pierwsze komercyjne ogniwo litowe (1972)



- Li-ion battery (1991)



# Bezpieczeństwo związane ze stosowaniem baterii litowych



# Interkalacja

- Interkalacja- łacińskie „intercalo”- dodawać, wkładać, wstawiać
- Odwracalne reakcje topochemiczne

w wyniku których struktura krystalograficzna ciała stałego ulega tylko nieznacznym przekształceniom i charakterystyczne fragmenty struktury pozostają niezmienione

- Każdy proces interkalacji: to wzajemne oddziaływanie „host”-”guest”

**Host-OSNOWA**

**Quest -INTERKALANT**

# Interkalacja

- Reakcja interkalacji:  $x\text{A} + [\text{Z}] = \text{A}_x[\text{Z}]$

gdzie: **A-interkalant**, **[Z]-osnowa**, x-ułamek molowy wprowadzonego interkalanta

- **Osnowa**-wchłania obcy czynnik "interkalant"
- **Interkalant** wchodząc do struktury, tylko nieznacznie ją zaburza
- W procesie interkalacji **osnowa** zachowuje makroskopowe rozmiary geometryczne, natomiast **interkalant** w momencie „wchodzenia” w **osnowę** jest rozczłonowany na mikroskopowe obiekty: atomy, jony lub cząsteczki



# Interkalant

- Powinien charakteryzować się wymiarami geometrycznymi rzędu stałej sieci (kilku Å)
- Podział interkalantów:
  - **nieorganiczne**
    - $\text{H}^+$ , Br, I
    - Jony litowców i berylowców,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$
    - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^-$
    - Kwasy ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$ )
  - **organiczne**
    - Kwasy, alkohole
    - Alifatyczne i aromatyczne aminy oraz amidy
    - Kompleksy jon-polarny rozpuszczalnik

# Osnowa

- Skład chemiczny



gdzie:

M-metal przejściowy, X-niemetal

M,  $M_x M'_y$ -stop      zdolne do interkalacji wodoru

$M_n M_m$       „klasyczne” związki chemiczne,  
głównie z grup 16 (VI) i 17 (VII)

X-niemetal np. grafit,  $C_{60}$

$X_s X_t$ -np. poliacetylen  $(CH)_n$ , poliazotek siarki  $(SN)_n$

# Generalne kryteria, które powinna spełniać osnowę

## 1. **Stabilność termodynamiczna lub kinetyczna w temperaturze interkalacji**

Warunek ten wymaga, by osnowa nie „rozkładała się chemicznie” lub nie zmieniała stanu skupienia w temperaturze interkalacji

**Większość procesów interkalacji zachodzi w temperaturze pokojowej**

Znane są przypadki interkalacji metali w temperaturze ciekłego amoniaku tj. ok.  $-35^{\circ}\text{C}$

Niektóre reakcje przeprowadza się w temperaturach 200- $400^{\circ}\text{C}$

# Generalne kryteria które powinna spełniać ośnowę

- 2. W strukturze krystalicznej** powinien istnieć system wakancji, pustych miejsc lub słabych wiązań umożliwiających transport interkalanta
- 3. W temperaturze reakcji** interkalant powinien charakteryzować się dużą ruchliwością w sieci osnowy

Efektywnie **interkalująca ośnowa** powinna zapewnić możliwość równoczesnego ruchu dużej liczbie cząstek **interkalanta**, charakteryzującego się z kolei znaczącą ruchliwością w danej osnowie. **Interkalant** w skali mikroskopowej stanowiąc „duży” obiekt może łatwo przemieszczać się jeżeli istnieje system arterii transportowych

# Osnowa a przekaz elektronu

- Interkalant wchodząc do osnowy może przekazać ładunek elektryczny w reakcji typu redox
- Kinetyka tego procesu jest zdeterminowana przez przewodnictwo elektronowe osnowy
- Obecność metalu przejściowego w składzie osnowy jest zazwyczaj warunkiem koniecznym
- Podział osnowy ze względu na jej zdolność do transferu ładunku

**Izolatory:**  
osnowa niezdolna do  
przekazu elektronu

**Przewodniki elektronowe:**  
osnowa zdolna do przekazu  
elektronu



1. Wprowadzanie atomów lub elektrycznie obojętnych cząsteczek:  $x\text{A} + [\text{Z}] = \text{A}_x[\text{Z}]$

2. Wprowadzenie jonów:  $x\text{B}^+ + \text{A}_y^+[\text{Z}]^{y-} = \text{B}_x^+ \text{A}_{y-x}^+[\text{Z}]^{y-} + x\text{A}^+$

$\text{B}^+$ -jon interkalanta,  $[\text{Z}]$ -część sztywna osnowy,  $\text{A}^+$ -"część ruchoma"

# Aspekty geometryczne struktury krystalicznej osnowy- **przewodniki elektronów**

Mechanizm interkalacji w materiałach przewodzących elektronowo ma bardziej złożony charakter w porównaniu z osnowami-izolatorami.

Proces jonowy jakim jest interkalacja jest sprzężony z przekazaniem elektronu

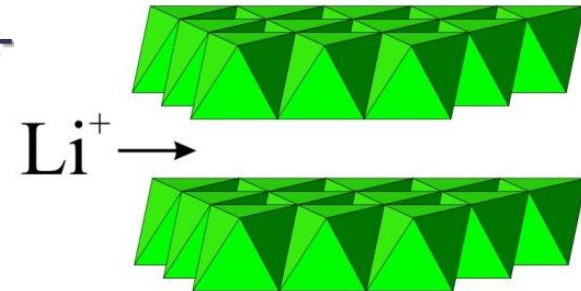
Reakcja interkalacji kationu i anionu:



# Mechanizm interkalacji z przekazem elektronów

Proces ten zależy od:

- Struktury krystalicznej osnowy
- Defektów struktury
- Czynników mechanicznych: (naprężenia sieci krystalicznej, oddziaływania między jonami interkalanta)
- Struktury elektronowej osnowy
- Przewodnictwa elektronowego osnowy
- Reakcja interkalacji litu do struktury  $\text{TiS}_2$



# Aspekty geometryczne struktury krystalicznej osnowy

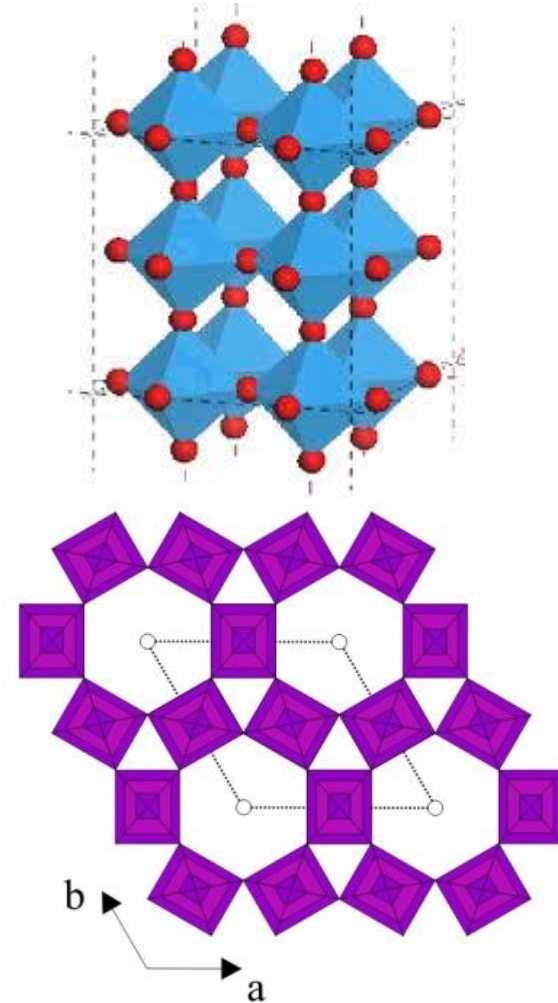
Osnowę ze względu na geometrię luk, pustych miejsc lub przestrzenne ułożenie słabych wiązań w strukturze dzielimy na:

- **Szkieletowe - trójwymiarowe (3D)**
- **Warstwowe - dwuwymiarowe (2D)**
- **Łańcuchowe - jednowymiarowe (1D)**
- **Molekularne - zerowymiarowe (0D)**

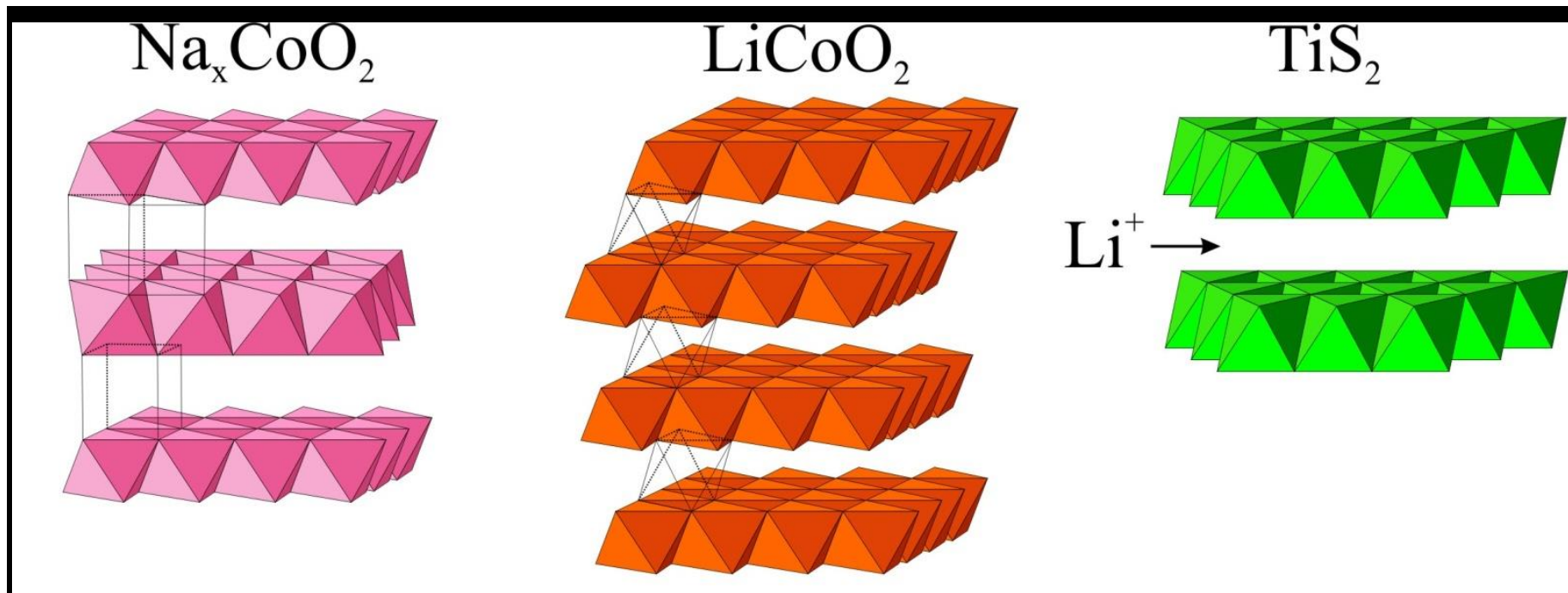


# Struktury krystaliczne osnów przewodników elektronowych: **struktury szkieletowe ( $\text{WO}_3$ )**

- Struktury te są zbudowane z atomów silnie wzajemnie związanych, tworzących sztywny, przestrzenny szkielet
- Znaczną część struktury stanowią puste, nieobsadzone miejsca tworzące system kanałów
- Kanały te mogą się krzyżować i przecinać lub izolować od siebie
- Szkieletowe osnowy interkalują obiekty nie większe od średnicy kanału



# Struktury krystaliczne osnów przewodników elektronowych: **struktury warstwowe**

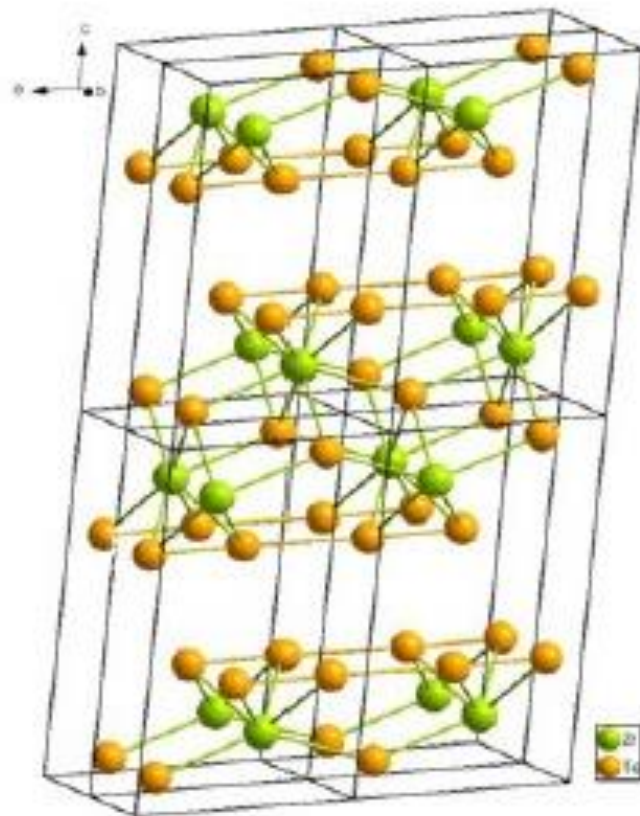


# Struktury krystaliczne osnów przewodników elektronowych: **struktury warstwowe**

- Charakterystyczne elementy tzw bloki lub warstwy ułożone są na płaszczyznach wzajemnie równoległych
- System luk lub pustych miejsc powstaje dopiero w trakcie interkalacji- proces taki jest możliwy, ponieważ sąsiadujące warstwy w strukturze oddziałują ze sobą bardzo słabymi siłami van der Waalsa
- Interkalacja obcych obiektów do osnowy wywołuje ekspansję sieci w kierunku  $c$  prostopadłym do warstw, ale także może powodować przemieszczenie sztywnych bloków w płaszczyźnie  $x-y$

# Struktury krystaliczne osnów przewodników elektronowych: **struktury łańcuchowe**

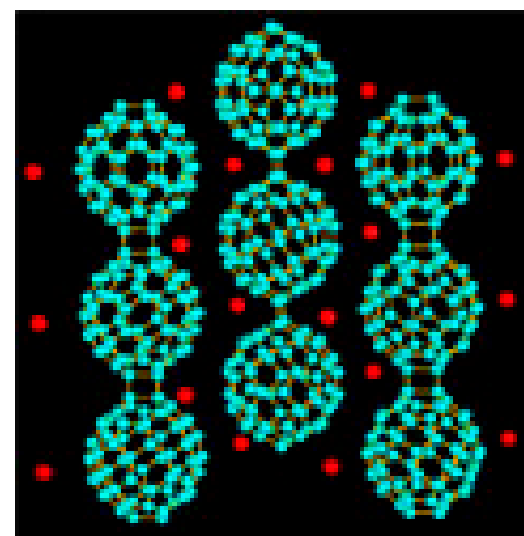
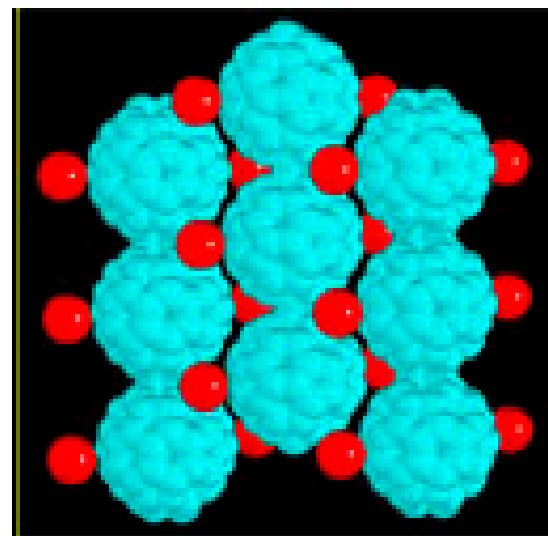
- Materiały te są zwykle niestabilne chemicznie
- Pojedynczy łańcuch zbudowany jest z odkształconych trygonalnych pryzmatów, połączonych podstawami
- Słabe oddziaływania zewnętrznych atomów Te wiążą łańcuchy w stabilną całość
- Interkalowane jony zajmują pozycję międzyłańcuchowe i dodatkowo zwiększa stabilność



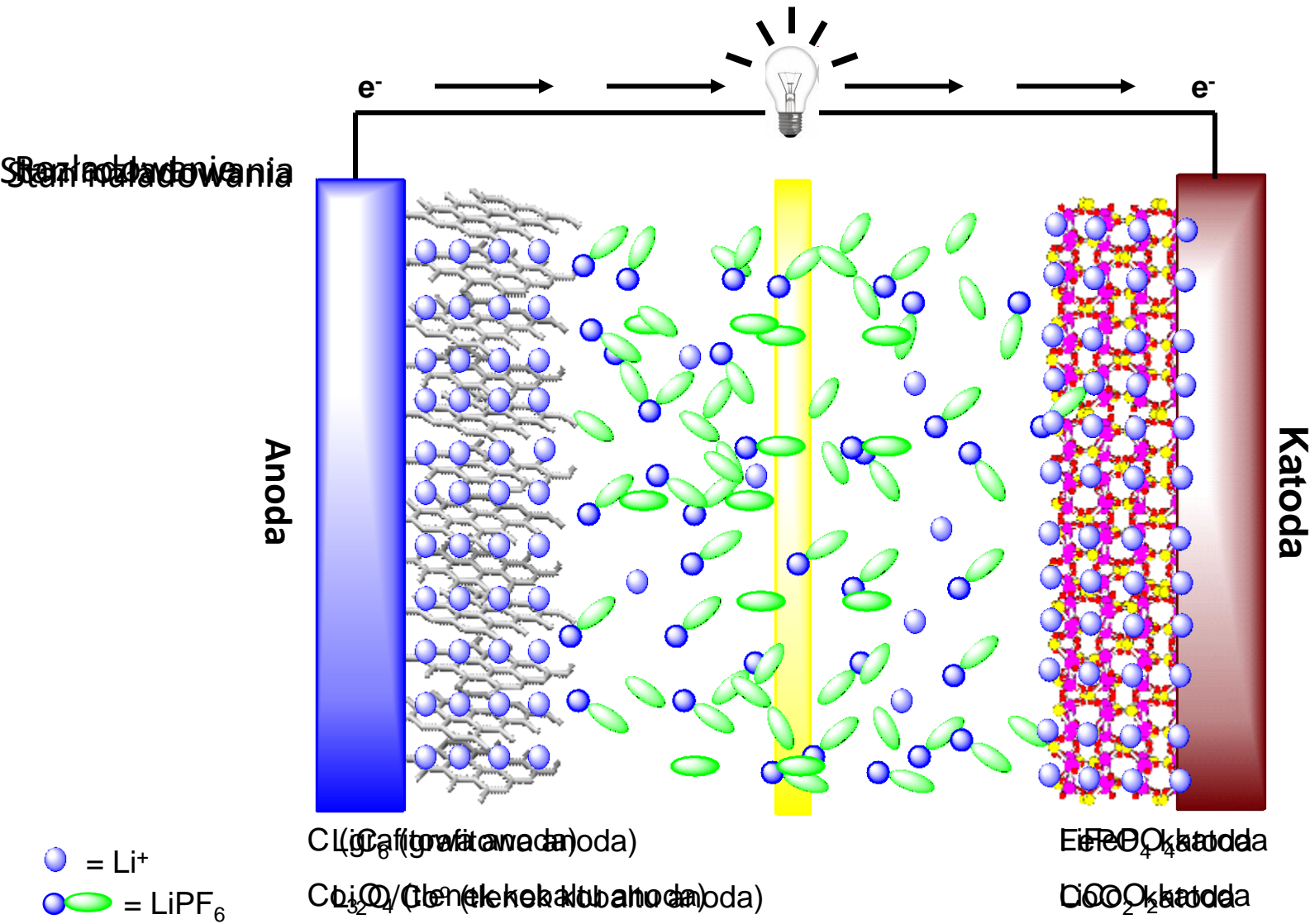
ZrTe<sub>3</sub>

# Struktury krystaliczne osnów przewodników elektronowych: **struktury molekularne**

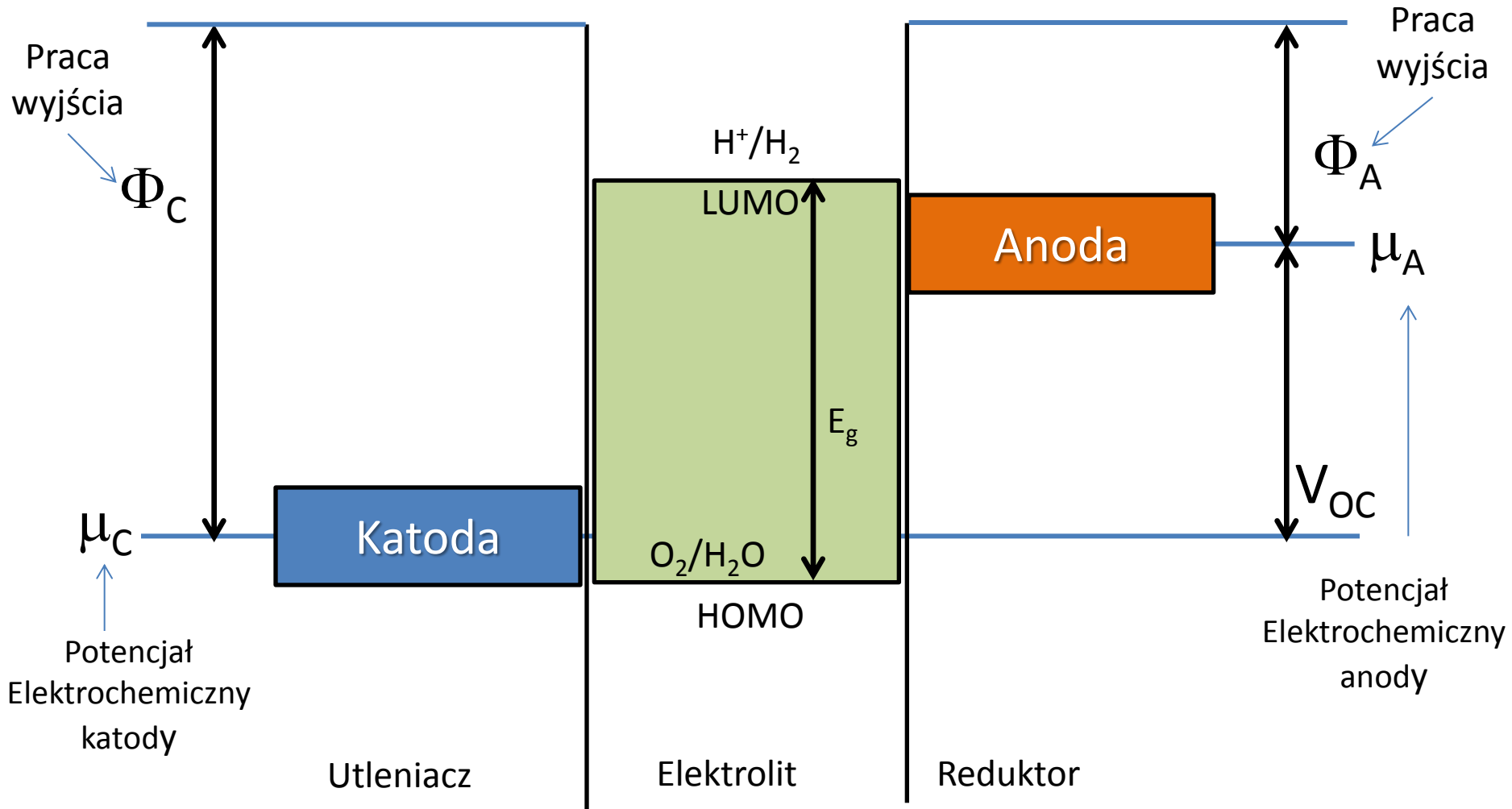
- Struktury te składają się z jednakowych grup kilku-kilkudziesięciu atomów, nazywanych jednostkami strukturalnymi
- Wewnątrz jednostki oddziaływania są bardzo silne, na zewnątrz słabe
- Efektywna interkalacja jest możliwa gdy interkalant:
  - Stabilizuje strukturę
  - Zwiększa przewodnictwo elektronowe



# Baterie litowe



# Diagram energetyczny-”okno elektrochemiczne”



**LUMO** najniższy nieobsadzony orbital cząsteczkowy

**HOMO** najwyższy obsadzony orbital cząsteczkowy

Warunek termodynamicznej trwałości

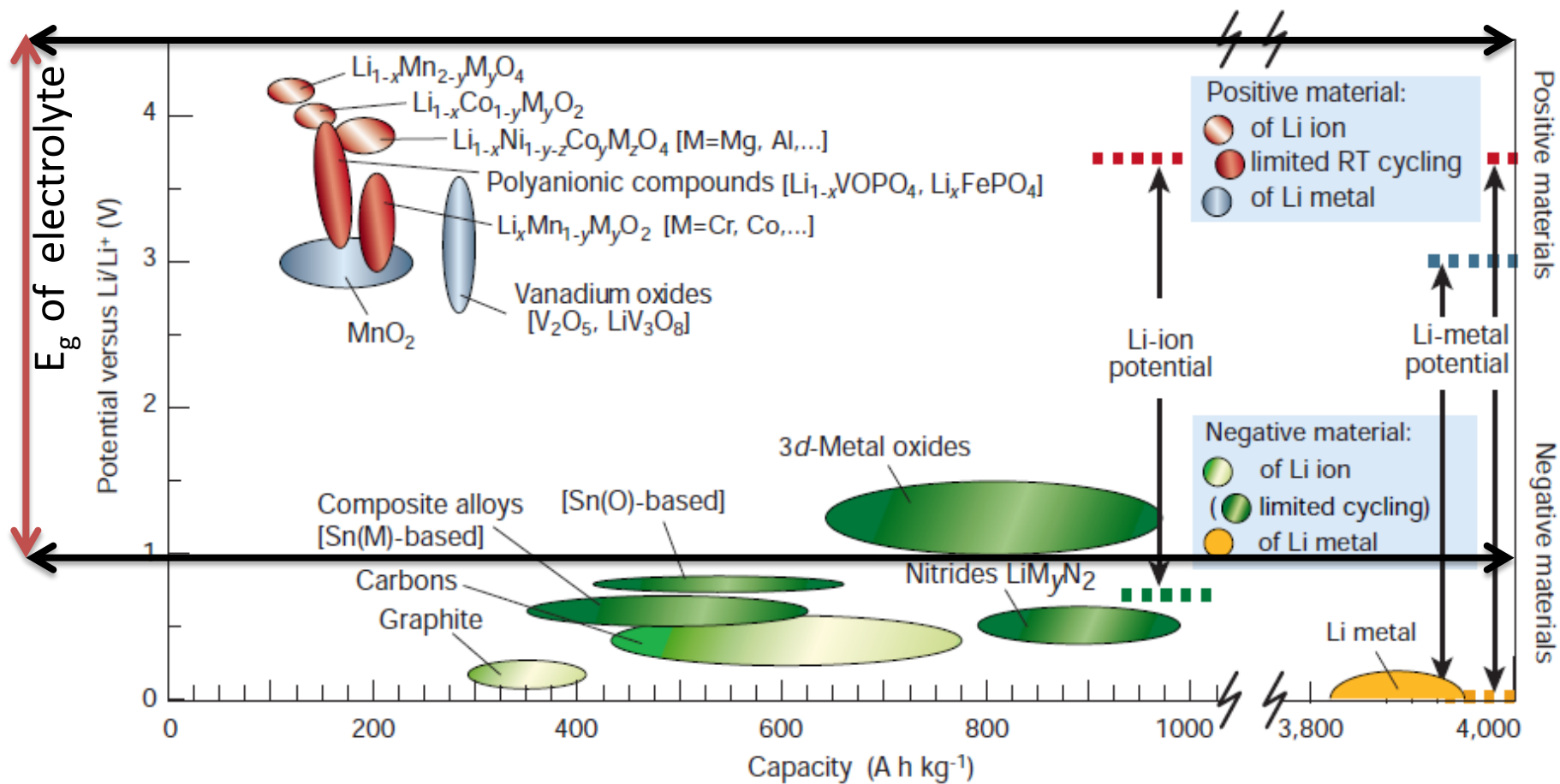
$$eV_{OC} = \mu_A - \mu_C \leq E_g$$



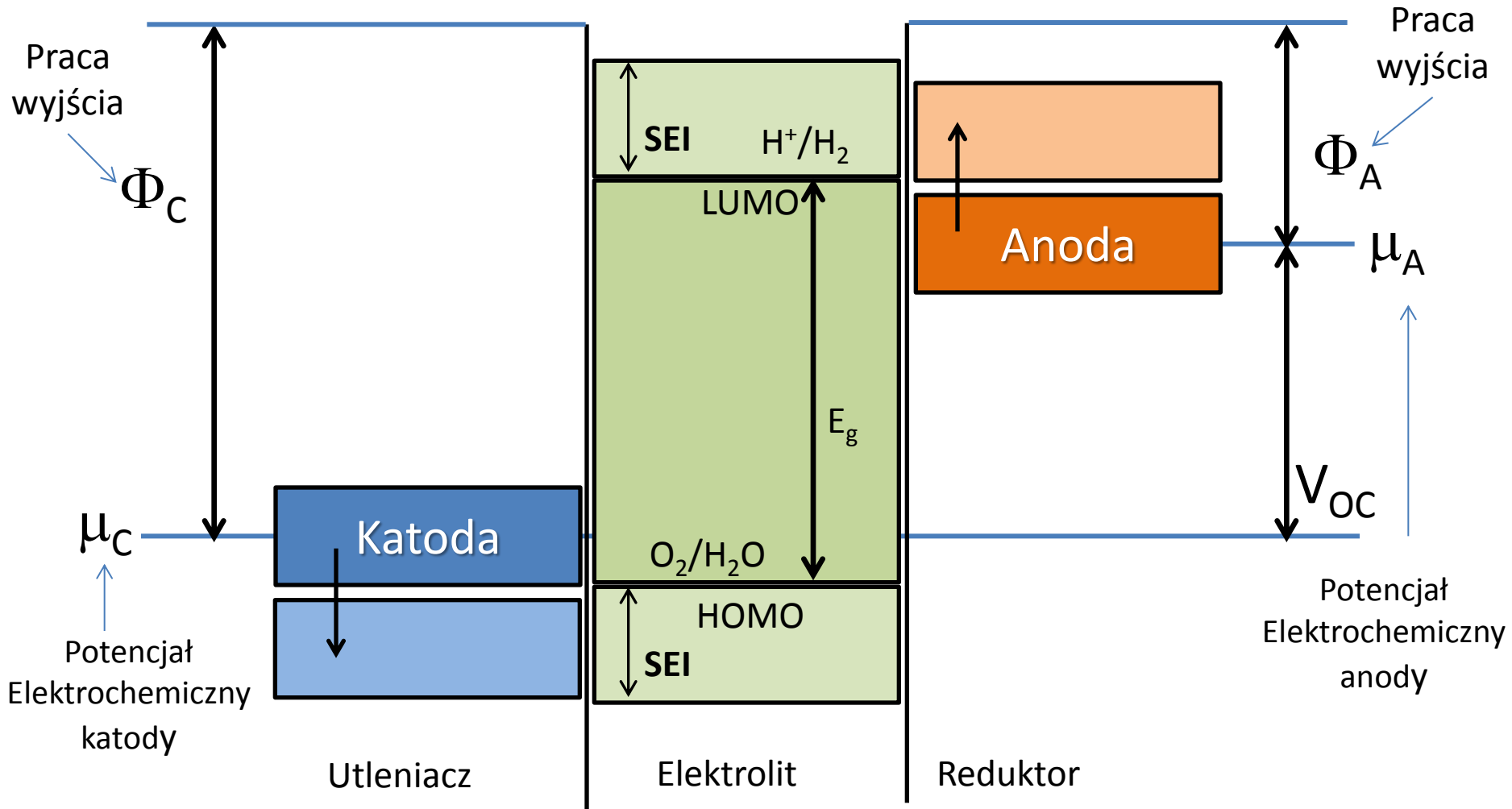
# Okno elektrochemiczne elektrolitu

- Ważne kryterium dla zastosowań elektrochemicznych
- DEFINICJA : różnica pomiędzy potencjałami katody i anody, dla których następuje odpowiednio redukcja i utlenianie elektrolitu
- Stabilna pracę można uzyskać **jedynie** w przypadku odpowiedniego wzajemnego położenia poziomów energetycznych anody, katody oraz elektrolitu
- Wysokie napięcie pracy ogniwa zostaje osiągnięte, jeżeli poziomy LUMO i HOMO elektrolitu są rozdzielone dużą przerwą energetyczną
- Poziomy energetyczne związane z reakcjami elektrodowymi (poziomy redoks) powinny znajdować się odpowiednio blisko, ale poniżej LUMO w przypadku anody, oraz powyżej poziomu HOMO w przypadku katody.





# Diagram energetyczny-”okno elektrochemiczne”



**SEI** solid/electrolite interface

**LUMO** najniższy nieobsadzony orbital cząsteczkowy

**HOMO** najwyższy obsadzony orbital cząsteczkowy

Warunek termodynamicznej trwałości

$$eV_{OC} = \mu_A - \mu_C \leq E_g$$

# Kompatybilność elektroda/elektrolit

- Termodynamiczna stabilność elektrolitu względem elektrod jest możliwa jeżeli potencjały elektrochemiczne elektrod  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  leżą w oknie elektrochemicznym (jednak reakcje chemiczne pomiędzy elektrodą i elektrolitem mogą zachodzić).
- Jeżeli potencjały  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  znajdują się poza oknem elektrolitu stabilność można osiągnąć przez formowanie warstwy pasywacyjnej SEI na powierzchni elektrody
- Warstwa SEI powinna przewodzić tylko kationy  $\text{Li}^+$
- Ponadto w czasie szybkiego ładowania, na warstwie SEI może powstawać pęknięcie. Metaliczny lit tworzy dendryty poza SEI (zanim nastąpi „naprawa” pęknięć)

interface

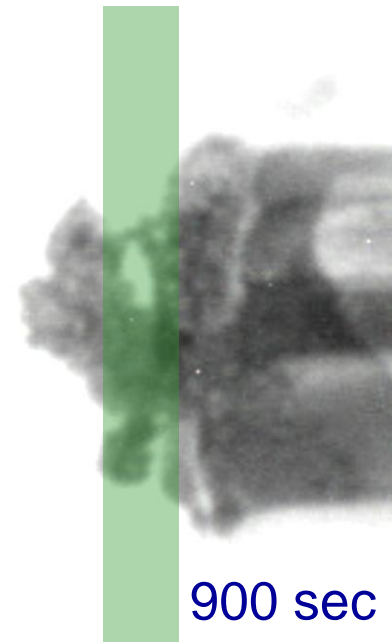


0 sec

190  $\mu\text{m}$



600 sec



900 sec

separator

# Elektrolit-wymagania

- Wysokie przewodnictwo jonów  $\text{Li}^+$   $\sigma_{\text{Li}} > 10^{-4} \text{ S/cm}$  w zakresie temperatur pracy ogniwa
- Zaniedbywalnie niskie przewodnictwo elektronowe  $\sigma_e < 10^{-10} \text{ S/cm}$
- Liczba przenoszenia jonów  $\sigma_{\text{Li}}/\sigma_{\text{tot}} \cong 1$
- Stabilność chemiczna
- Stabilność chemiczna w stosunku do materiału elektrody obejmująca możliwość szybkiego tworzenia warstwy posywacyjnej na interfejsie ciało stałe/elektrolit (SEI) (wymagana jest kinetyczna stabilność ponieważ potencjał elektrody leży poza „oknem elektrolitu”).

# Elektrolit-wymagania cd

- Materiały bezpieczne – preferowane są materiały niepalne oraz niewybuchowe w przypadku zwarcia
- Nie toksyczne, tanie
- Zachowanie interfejsu elektroda/elektrolit podczas cykli ładowania/rozładowania