



Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

National
Institute of Chemistry
Slovenia

<http://www.ki.si>

NOVI OBETI NA PODROČJU AKUMULATORJEV ZA e-VOZILA

doc. dr. Robert Dominko

Odsek za kemijo materialov
Kemijski inštitut, Ljubljana

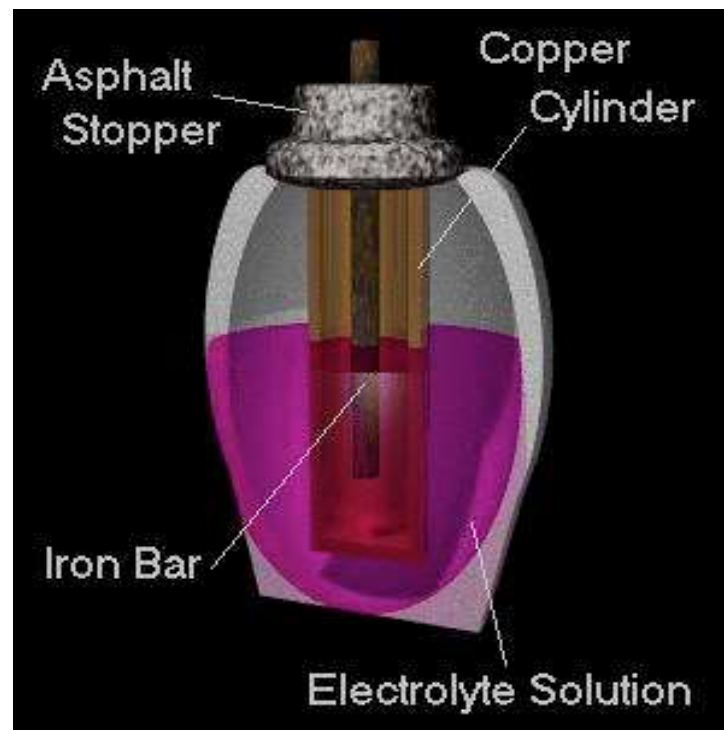
8. POSVET SEKCIJE ZA OKOLJE IN ENERGIJO

Torek, 9. maj 2016



Zgodovina baterij – BAGDADSKA BATERIJA

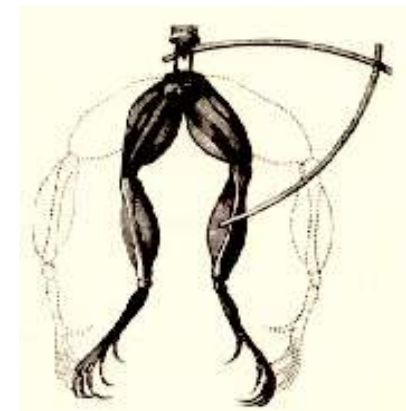
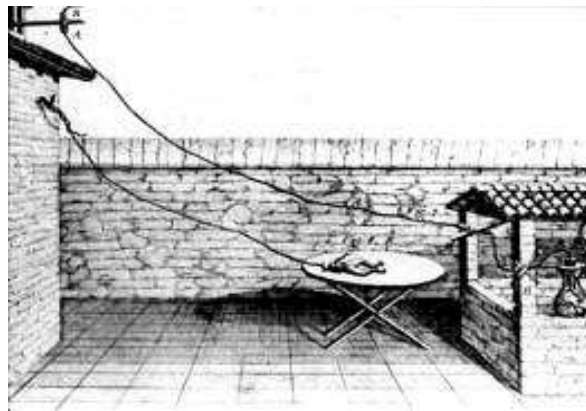
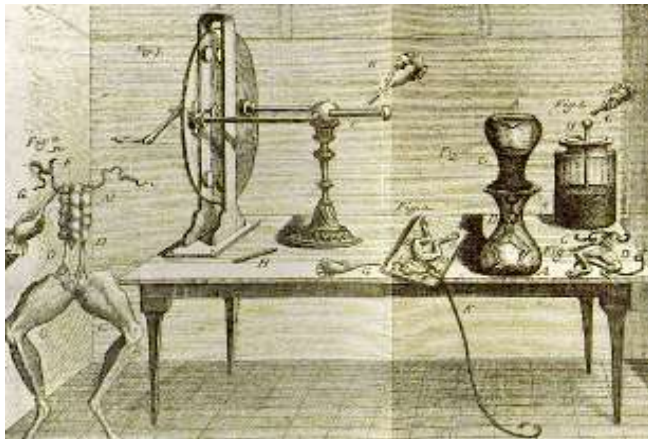
Okoli leta 1930 so v okolici Bagdada našli lončene posode, ki spominjajo na baterije: domnevajo da so stare več kot 2000 let. Rekonstrukcija je pokazala, da je napetost baterije približno 2V, če se uporabi grozdni sok kot elektrolit. Nikomur ni znano zakaj so jih uporabljali...



Zgodovina baterij – LUIGI GALVANI

Leta 1780 je Luigi Galvani (Bologna, Italy) je pri eksperimentiranju z žabjimi kraki opazil:

- krčenje krakov kot posledica udara strele in povzročeno z napravami, ki so proizvajale elektriko;
- krčenje krakov, ko jih je priključil na različne kovine brez dodatnega izvora elektrike – to je poimenoval elektrika živalskega izvora.



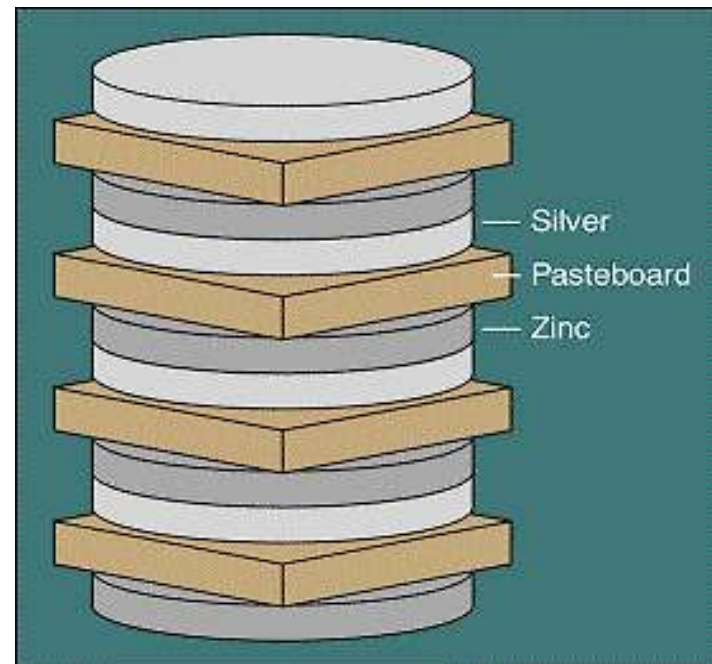
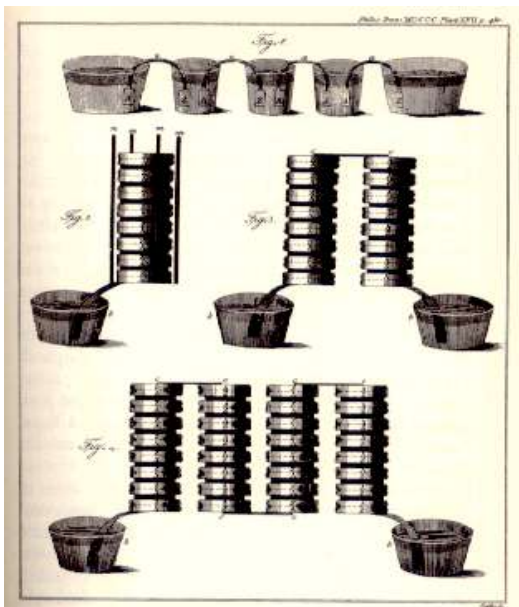


Zgodovina baterij – ALESSANDRO VOLTA

Alessandro Volta (Pavia, Italy) je sklepal, da so vzrok za elektriko telesne tekočine žabe (elektrolit) in različne kovine, in ne žabji kraki

-Okoli leta 1800 je naredil prvo baterijo iz izmenjajočih kovinskih diskov, ki jih je ločil z vlažno porozno tkanino namočeno v raztopino soli;

-Baterija je omogočala generirati strele podobne tistim, ki so jih dobili s pomočjo naprav, ki so proizvajale elektriko.



Zn – kislá primarna baterija

Leclanche tip baterije

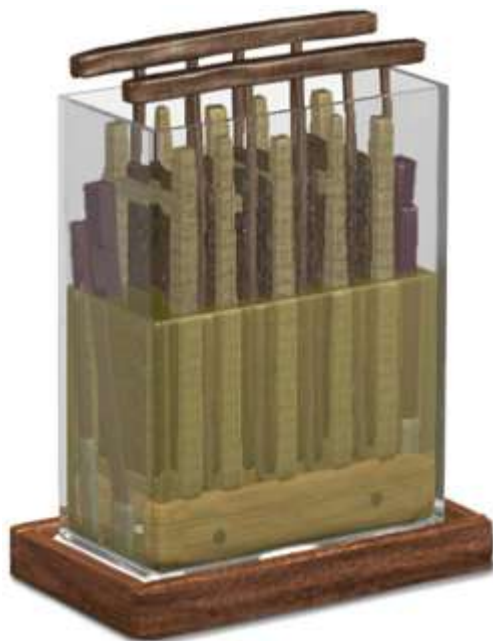
$$E_0 \sim 1.5V$$
$$E_{\text{real}} \sim 1.0V$$



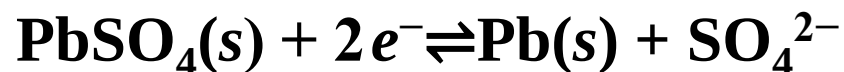
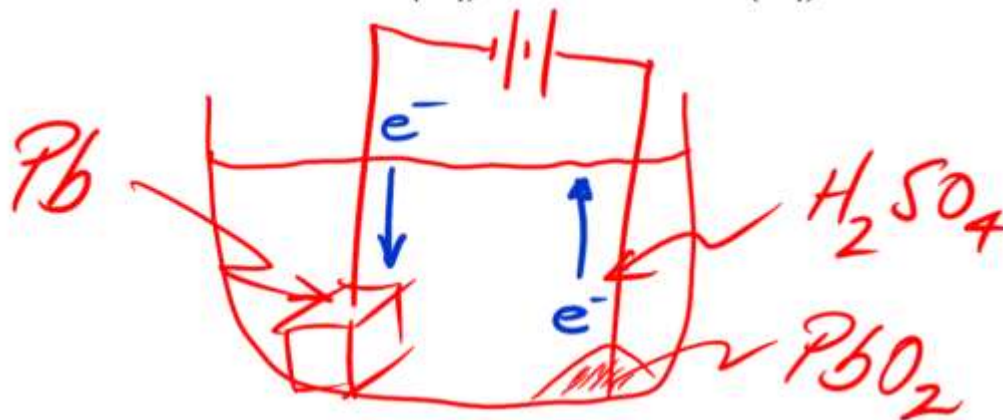
KATODA



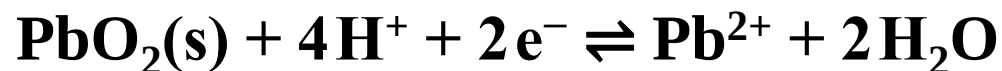
Gaston Planté (1859) – Pb akumulator



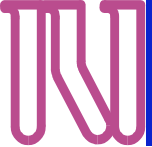
Svinčev akumulator - polnjenje



$$E_0 = -0.3588 \text{V}$$



$$E_0 = +1.460$$



Električen avto

**ZNAN KONCEPT IZ 18.
STOLETJA (April 1899):**
**Prvi avto, ki je bil hitrejši od
100 km/h, je bil ELEKTRIČEN
AVTO**



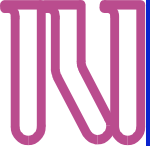
La Jamais Contente, 1899

USA, leta 1900:

40 % vozil na parni pogon

38 % električnih vozil

22 % motor z notranjim izgorevanjem



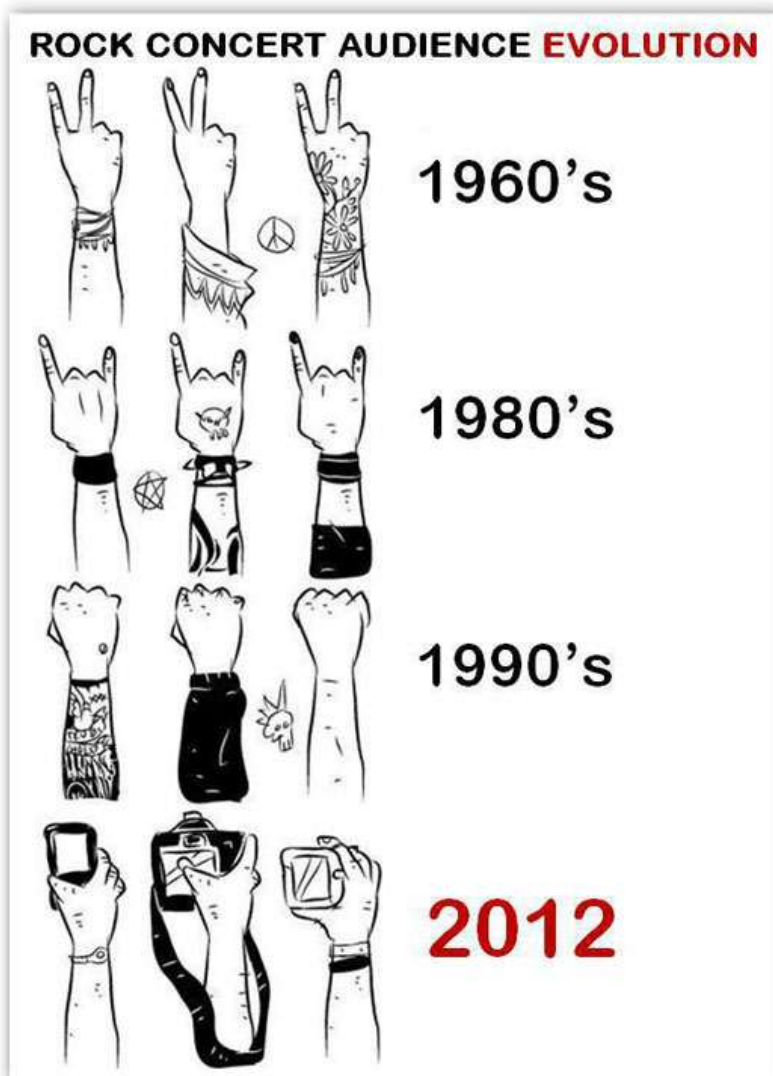
25 let Li ionskega akumulatorja



„ In 1991 Sony was the first in the world to commercialize a lithium-ion rechargeable battery, forever changing the history of mobile devices.,,

<http://www.sonyenergy-devices.co.jp/en/keyword/>

Spremembe v navadah in načinu življenja



<http://www.funelf.net/rock-concert-evolution/>

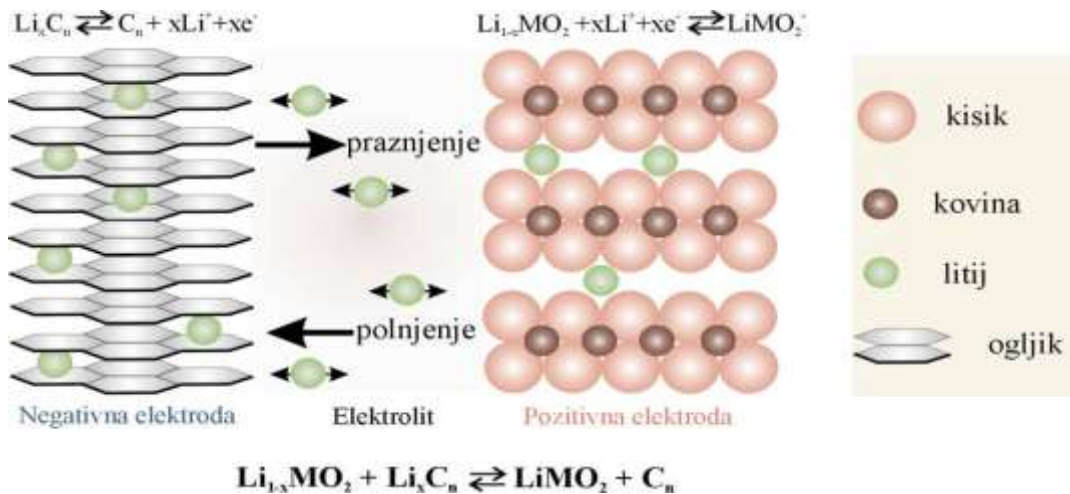
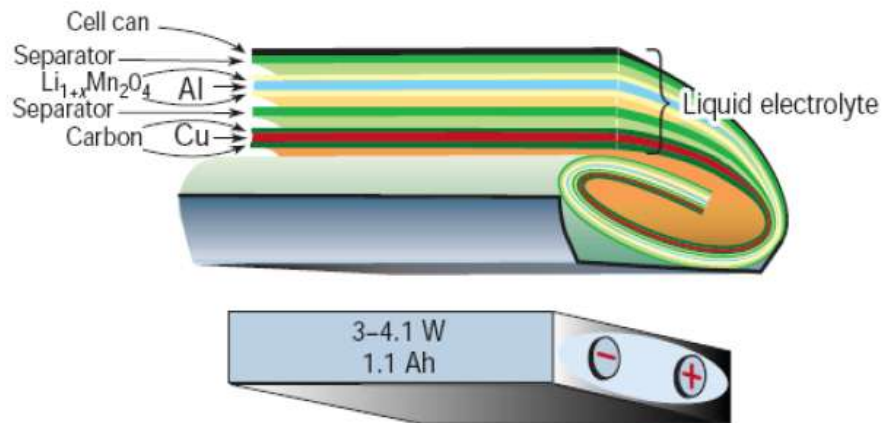


<http://www.dezeen.com/2008/07/29/charger-frame-by-naolab/>



https://blog.mysms.com/wp-content/uploads/2012/05/mysms_blog_mobile_phones_now_and_then.jpg

Princip delovanja – litijev ionski akumulator



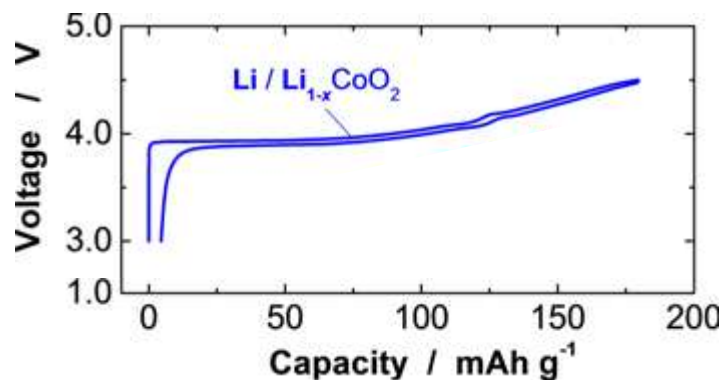
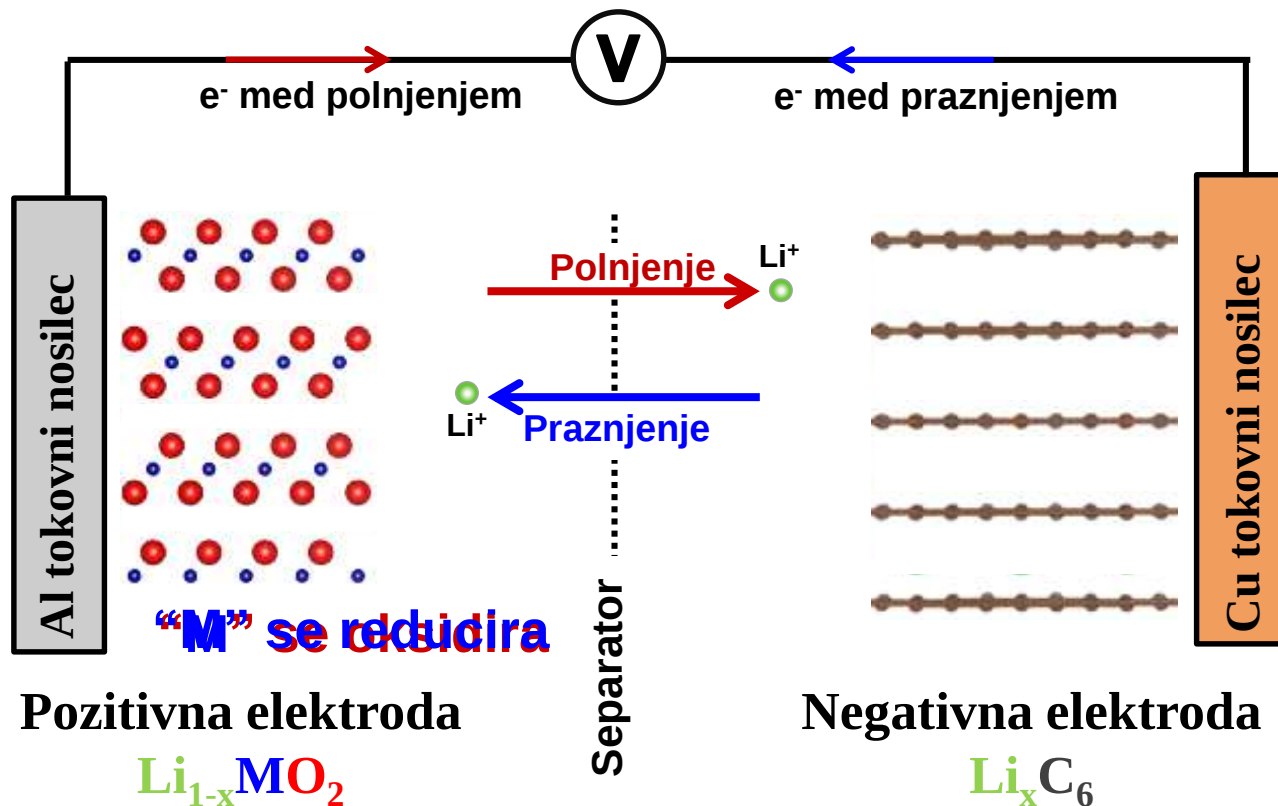
**Elektrodni materiali
so samo gostitelj litija**

Komercialni Li-ionski akumulatorji

Energija je produkt napetosti in kapacitete

Pozitivna elektroda: približno 150 mAh/g pri 3.9 V

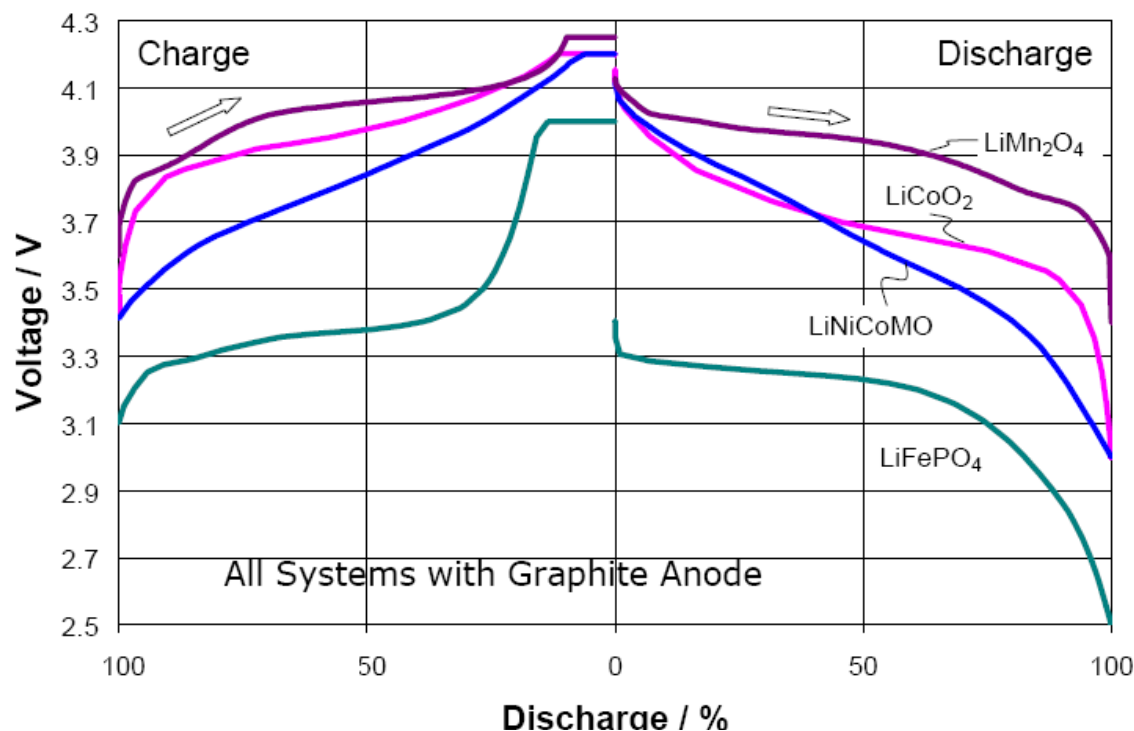
Negativna elektroda: 300 mAh/g za grafit





Komercialni sistemi

4 različni katodni materiali, anoda je tipično grafit



Različne oblike (prizmatične, cilindrične), različna velikost



Uporaba Li-ionskih akumulatorjev

Vsaka aplikacija ima različne prioritete pri delovanju, čeprav vse aplikacije temeljijo na podobnem principu delovanja



- Energijska gostota
- Nizko samopraznjenje

- Varnost
- Življenska doba
- Moč/energija
- Temperaturno območje delovanja

- Moč/energija

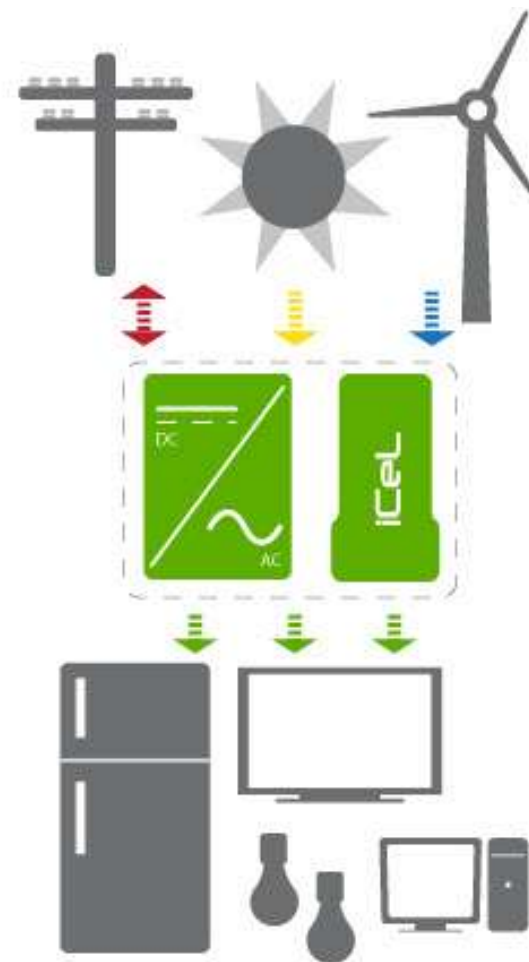
- Življenska doba
- Razmerje življenska doba - cena



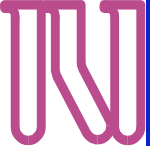
Zakaj potrebujemo boljše akumulatorje



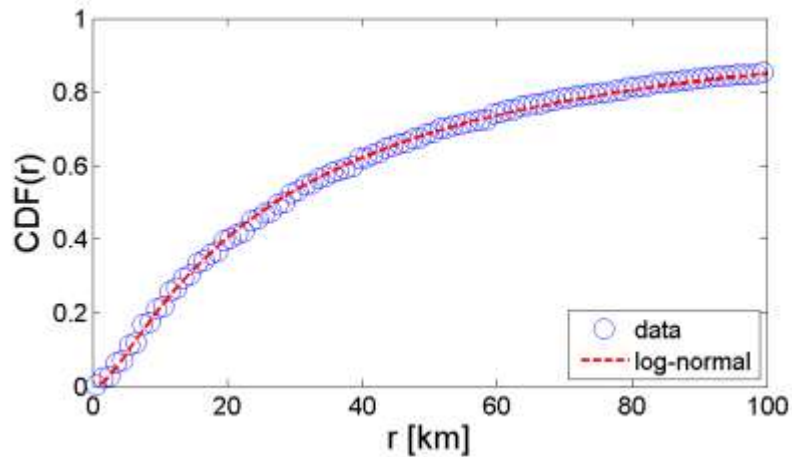
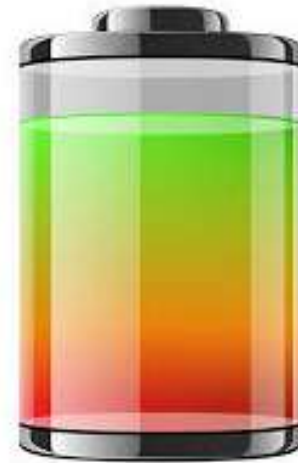
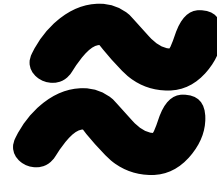
$E = f(\text{prostor, čas, vremenske razmere, ...})$



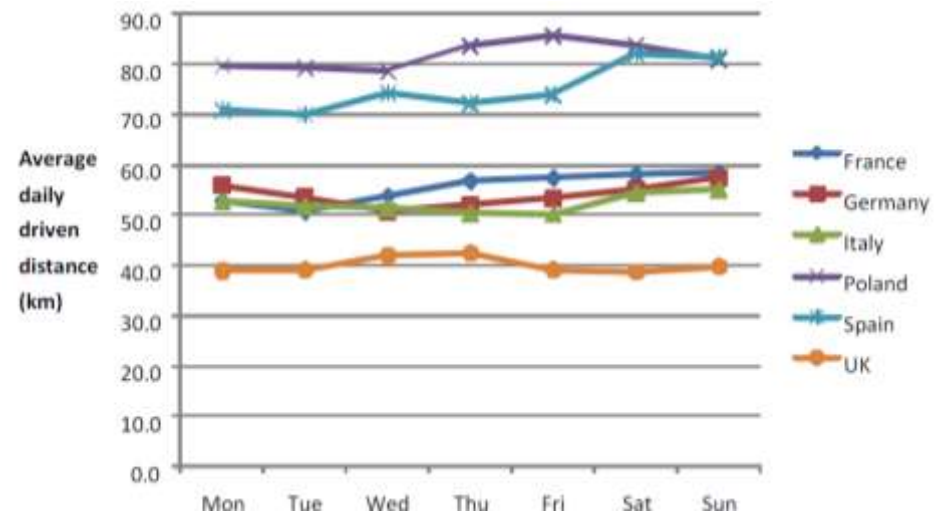
<http://wisepoweruseexpo.blogspot.com/2010/08/free-analysis-of-energy-storage-system.html>



Naše navade



Vir: Fraunhofer



Vir: [http://setis.ec.europa.eu/system/files/](http://setis.ec.europa.eu/system/files/Driving_and_parking_patterns_of_European_car_drivers-a_mobility_survey.pdf)

Driving_and_parking_patterns_of_European_car_drivers-a_mobility_survey.pdf

Potreba po superbateriji

TESLA GIGAFACTORY

50 GWh in annual battery production by 2020
Enough for 500,000 Tesla cars
Powered by renewable energy
Net zero energy factory



We're on a quest
for the Holy Grail
of Batteries!

We've already
got one.



TESLA



<http://www.engineering.com/ElectronicsDesign/ElectronicsDesignArticles/ArticleID/11811/ARPA-E-and-the-Quest-for-the-Holy-Grail-of-Batteries.aspx>



Potreba po superbateriji

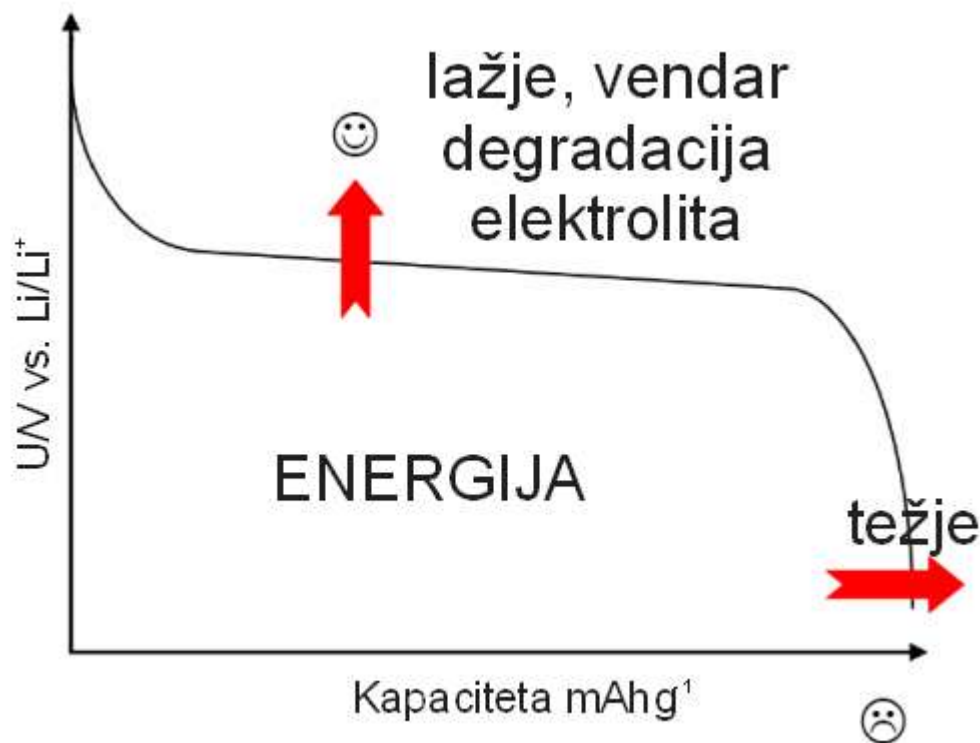
**Električno letalo za 100 potnikov in doseg 3000 km
potrebuje baterijo z energijo **1000 Wh/kg****



4 krat več kot je imamo danes na voljo



Kako povečamo energijsko gostoto

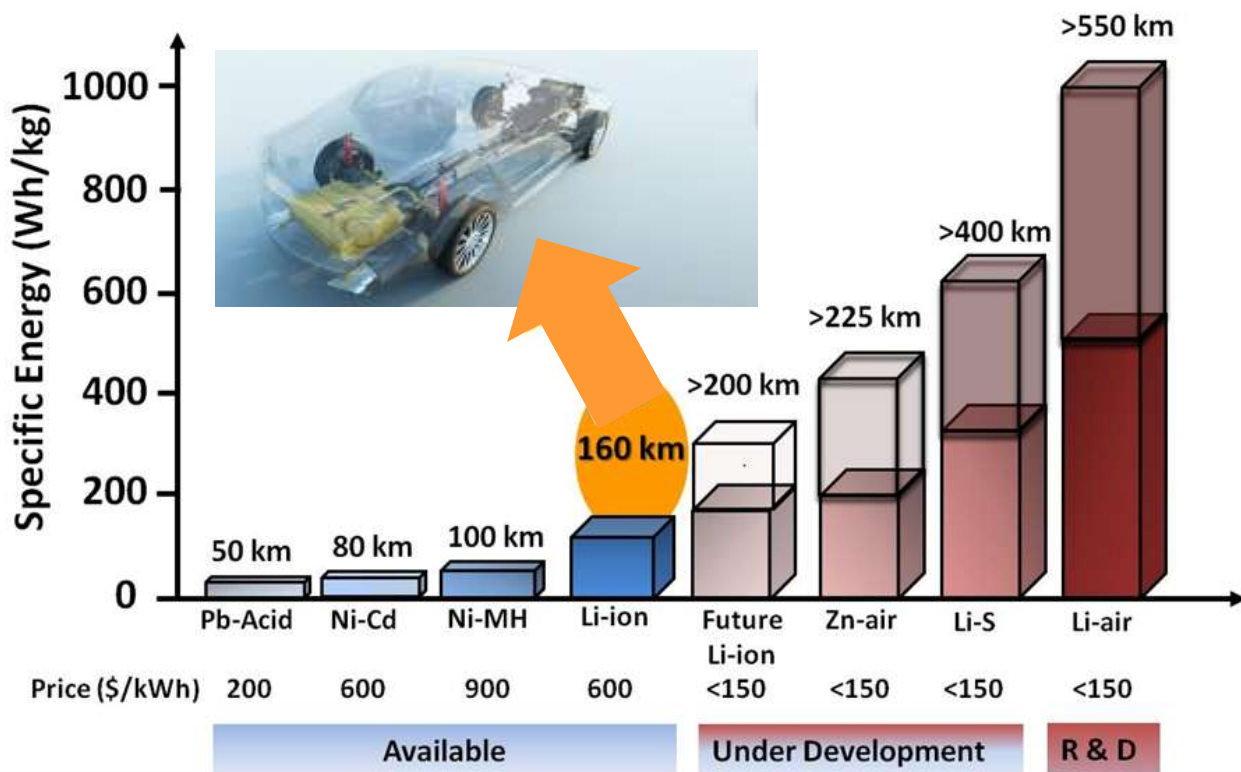


- Uporaba kovinskega litija kot anode
- 5V sistemi
- Katode z visoko kapaciteto (izkoriščanje > 1 elektron, kisik)



Akumulatorske tehnologije

Potreba po ekonomsko in okoljsko vzdržnih baterijskih sistemih z višjo energijsko gostoto

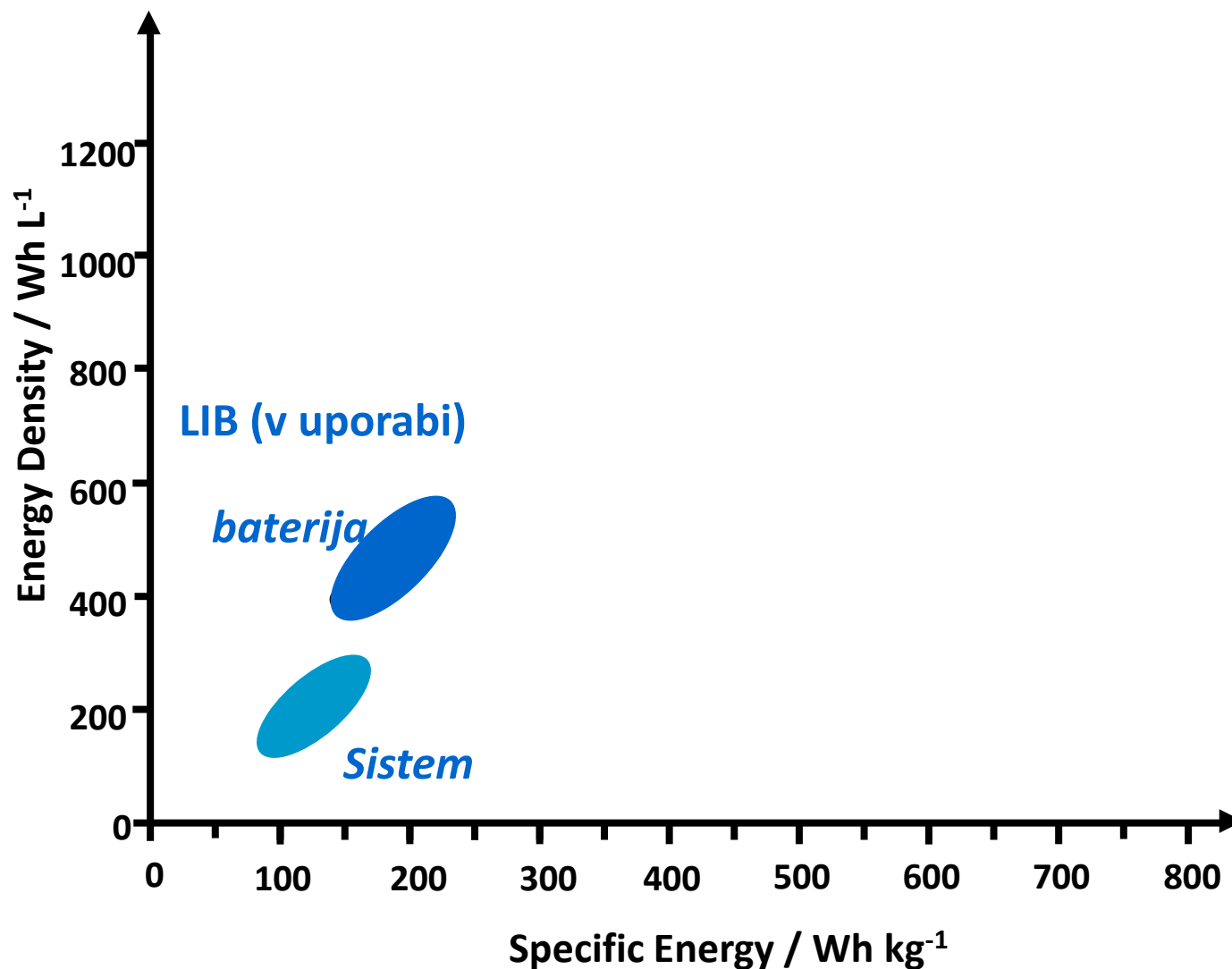


Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage

Peter G. Bruce, Stefan A. Freunberger, Laurence J. Hardwick & Jean-Marie Tarascon, Nature Materials, 11 (2012) 19-29

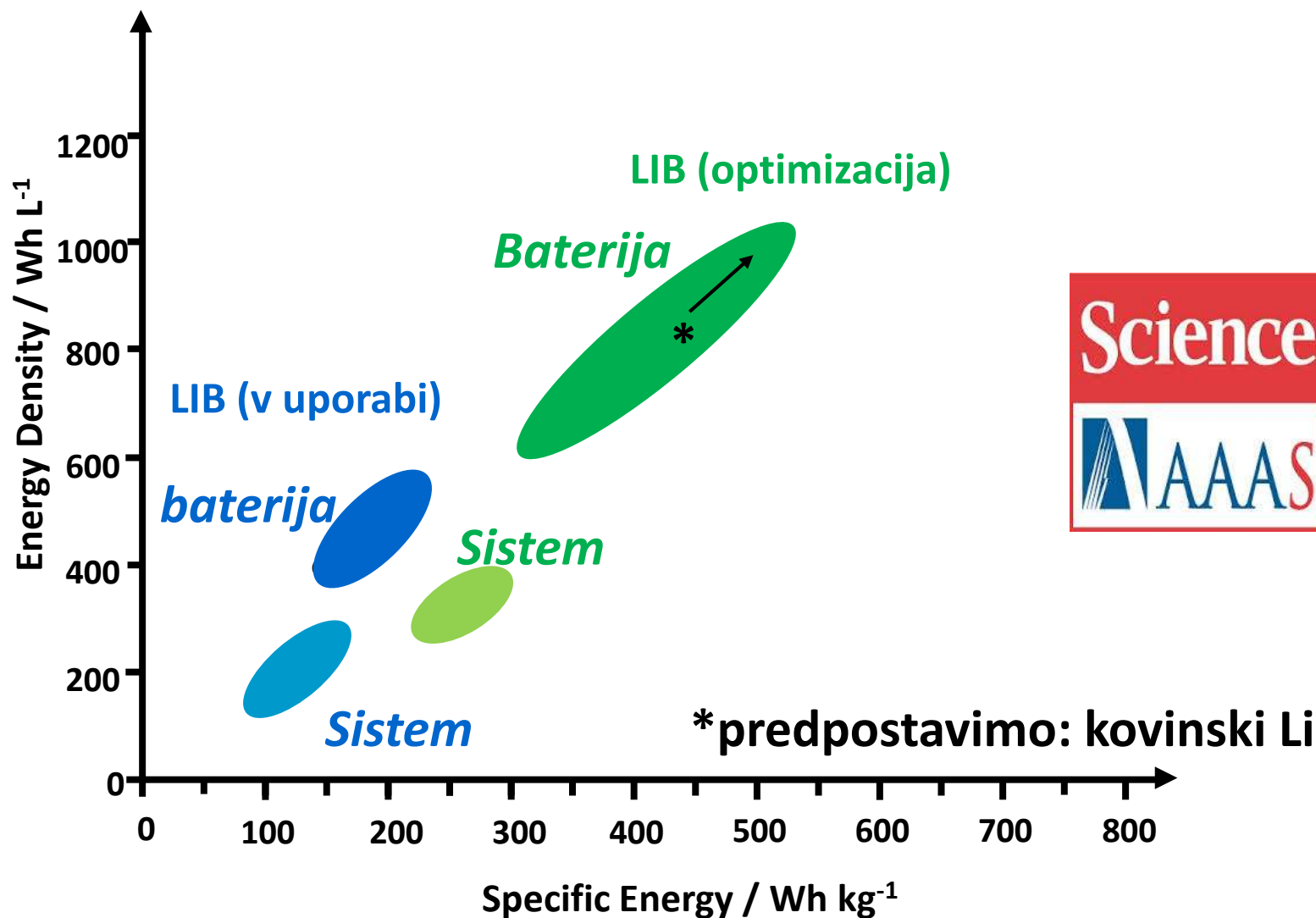


Energijska gostota (LIB)





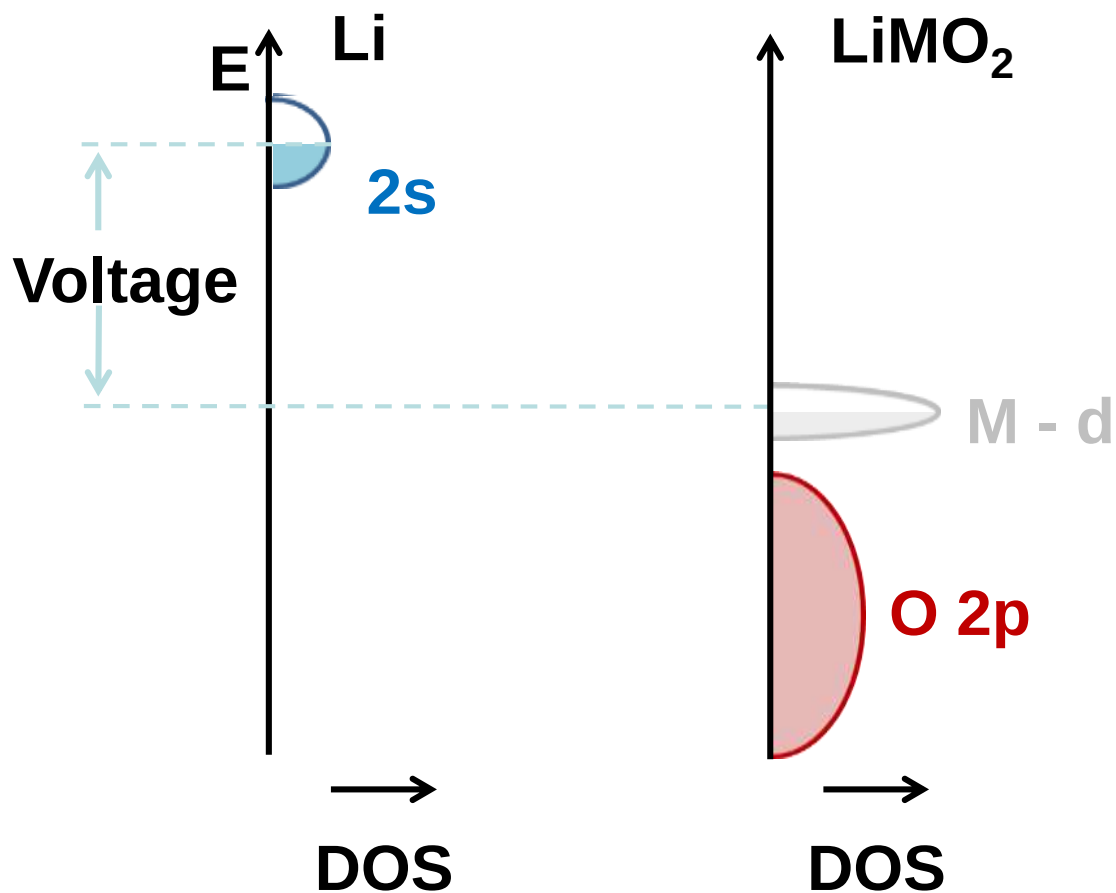
Energijska gostota (LIB)





Kaj se dogaja med polnjenjem?

Ko elektronegativnost prehodne kovine
narašča $\Rightarrow$ Kisik se vključi v redoks reakcijo



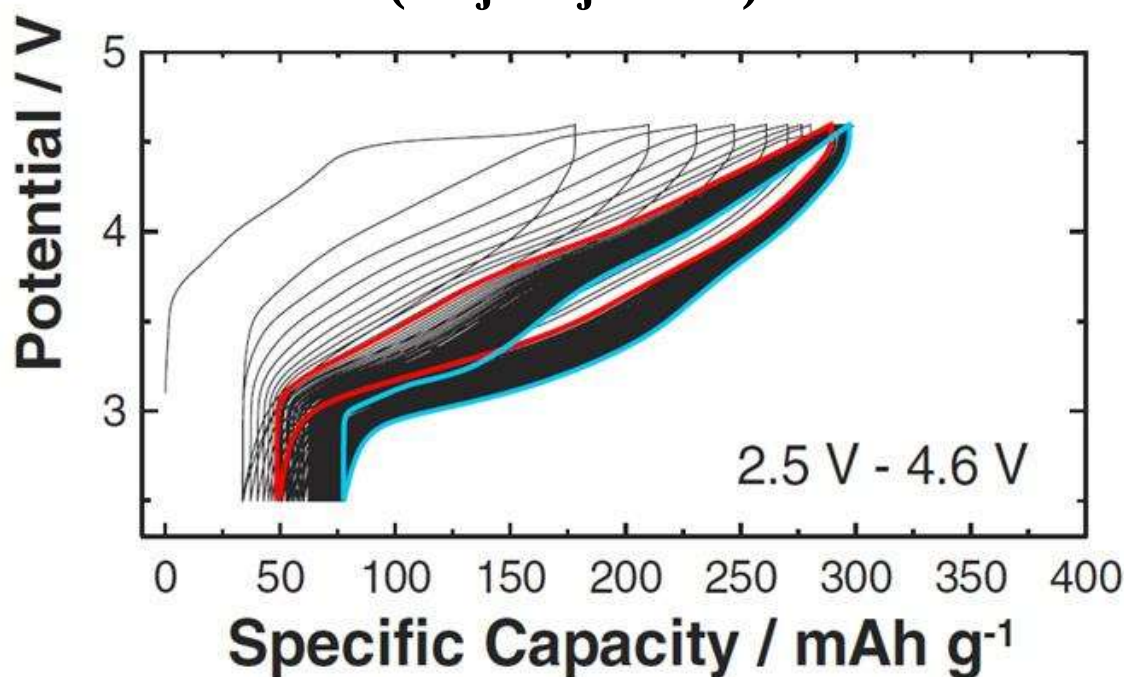


Litijirani oksidi prehodnih kovin

$\text{Ni}^{2+} \rightarrow 4+$ kapaciteta 100 mAh/g zaradi spremembe oksidacijskega stanja na niklju.



Celokupna reverzibilna kapaciteta 200 mAh/g (vključuje kisik)



Degradacija: Padec kapacitete in sprememba napetosti.
Nastanek kisikovih radikalov, ki reagirajo z elektrolitom.

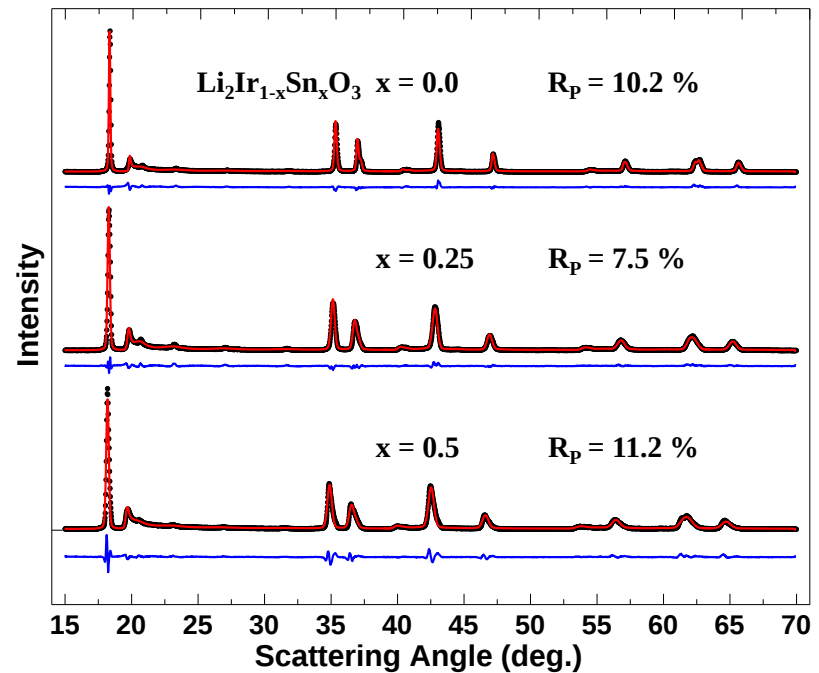
Solid state sinteza Li_2IrO_3

Mix IrO_2 ,
 SnO_2 , in
 Li_2CO_3

Visoko
energijsko
mletje >
40 minut

Peletke

Sinteza
(900°C,
15 h)



Vizualizacija O-O dimerov z TEM

O-O razalje:

TEM:

1.56 Å in 1.83 Å

Neutron:

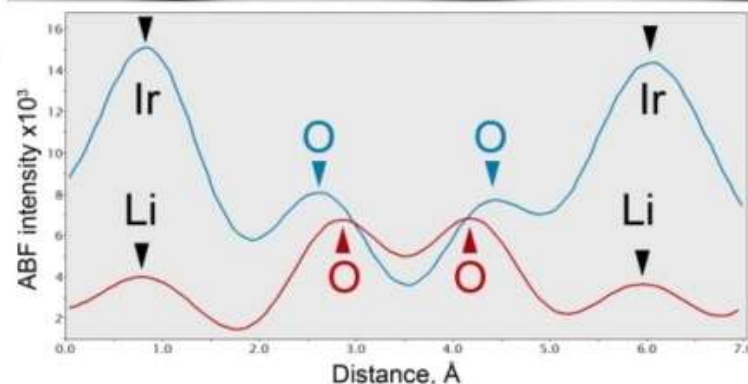
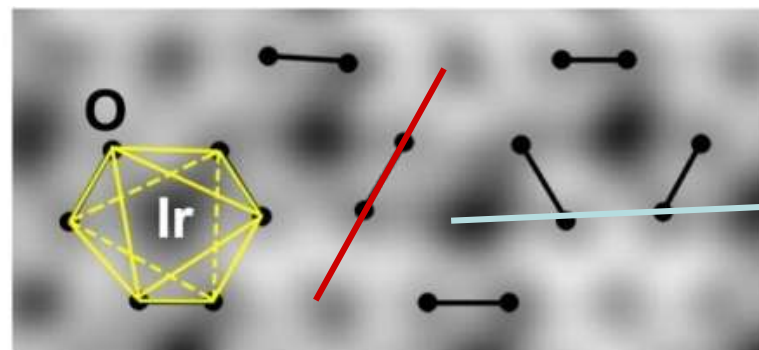
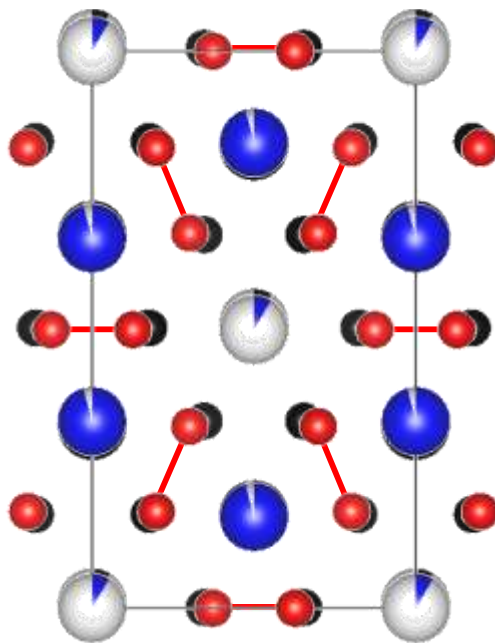
1.42 Å in 1.86 Å

DFT:

1.51 Å in 1.88 Å

stanju

Modro: iridium

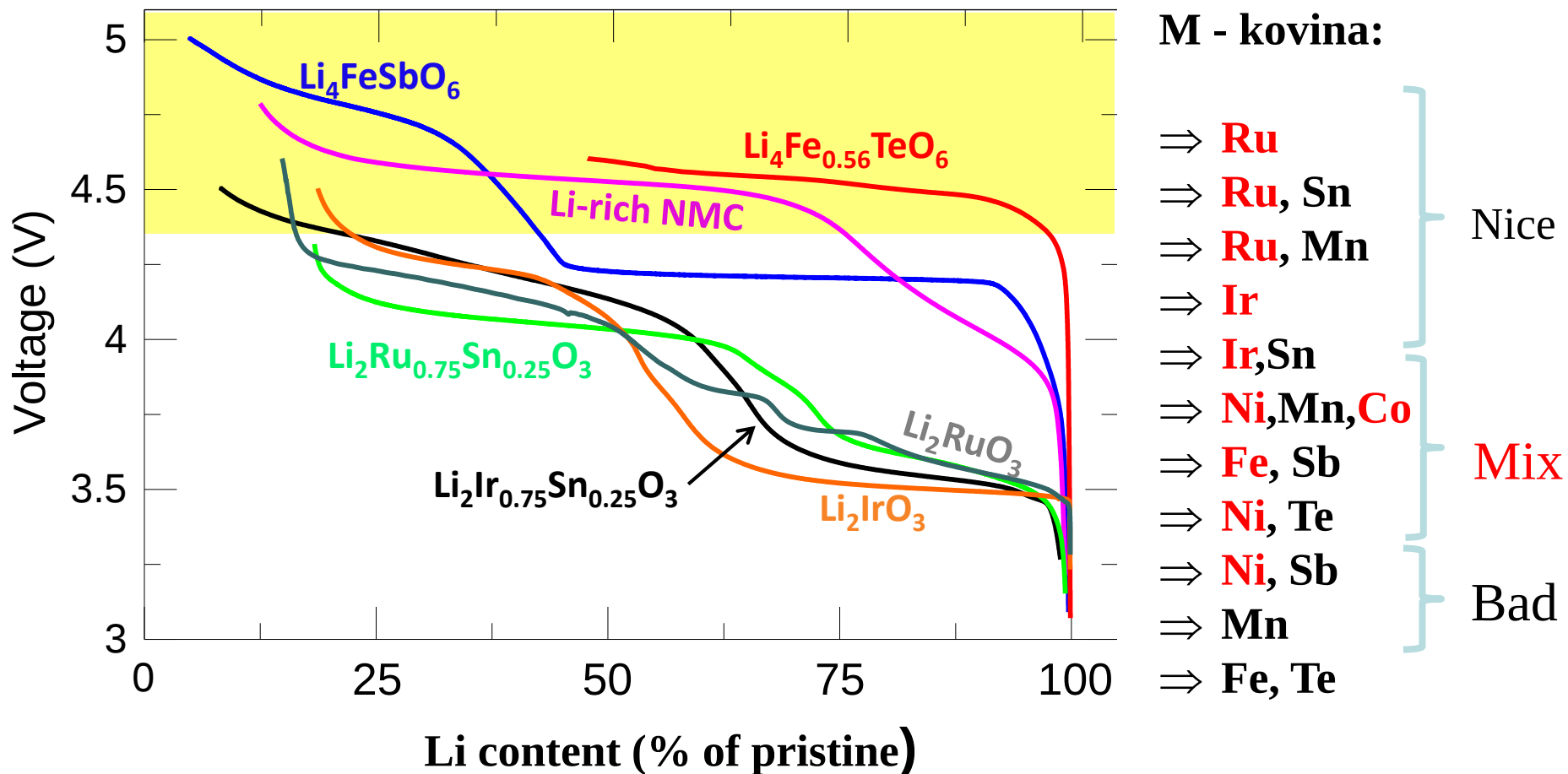


Li_2IrO_3 : stabilna struktura in koordinacija Ir atomov onemogoča nastanek kationskega nereda – elektrokemijska krivulja ne spremeni oblike

$\text{Li}_2\text{Sn}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_3$: Sn v strukturi omogoča lokalni nered in s tem spremembo oblike elektrokemijske krivulje

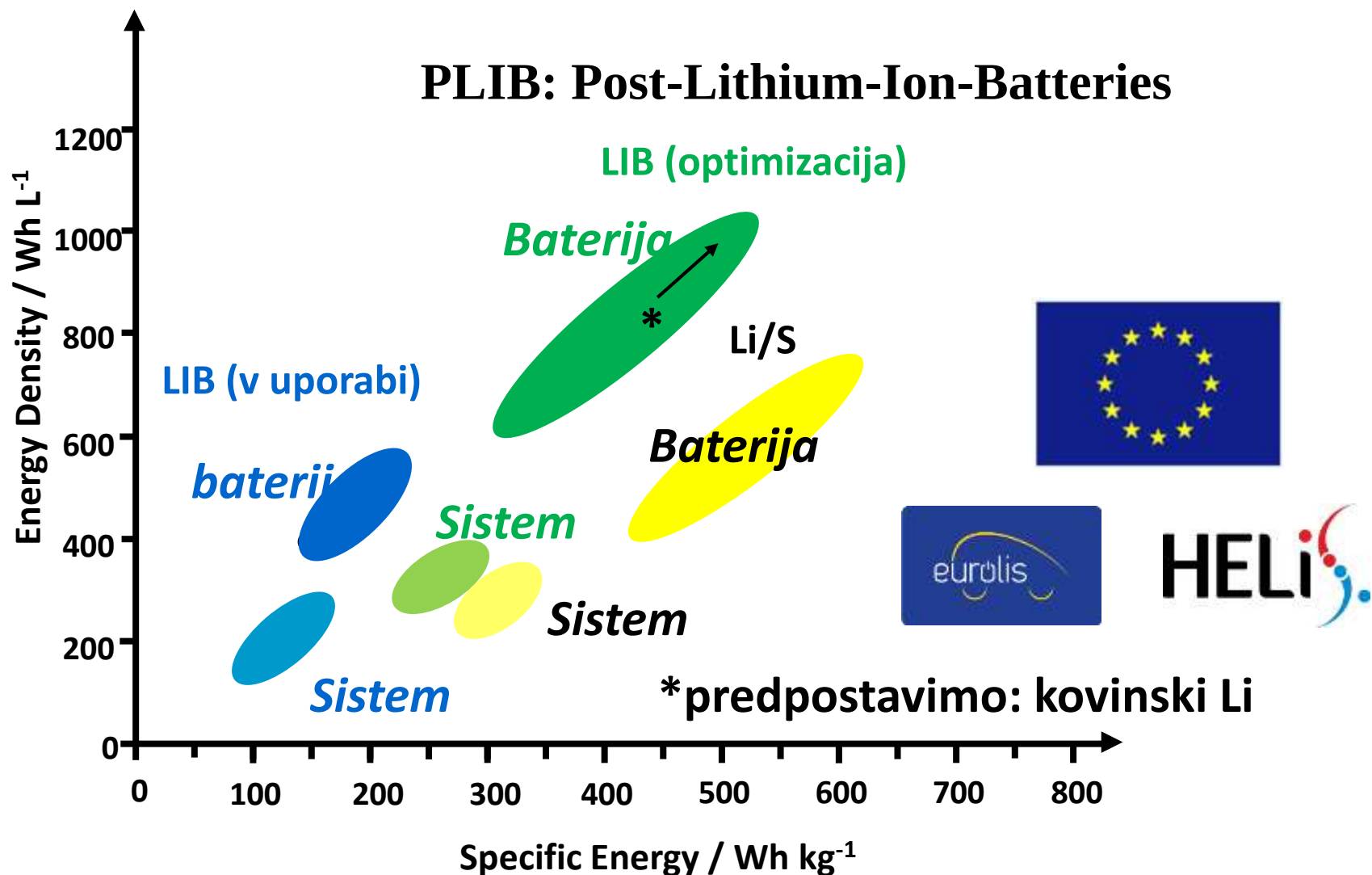
Povzetek

Nastanek kisikovih dimerov je potreben pri napetostih pod 4.3V vs. Li



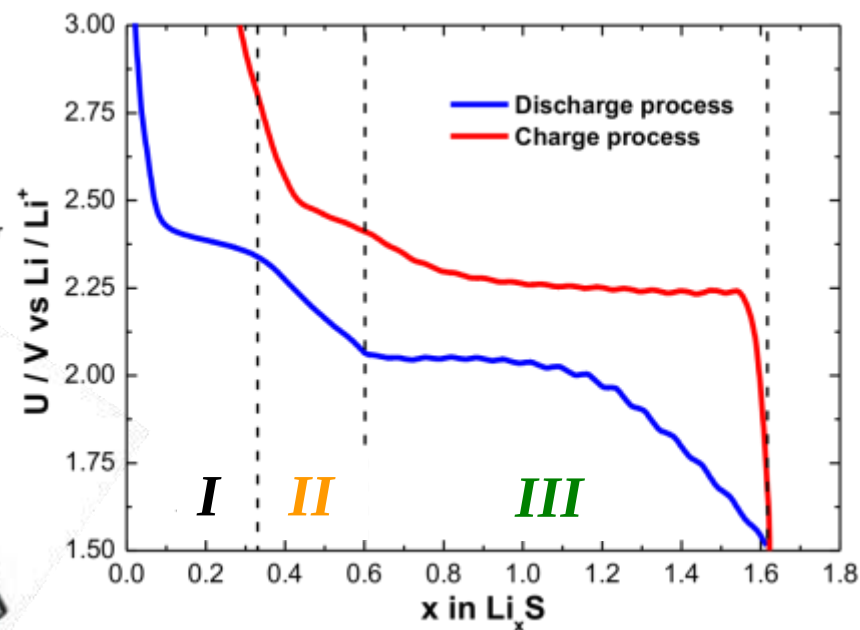
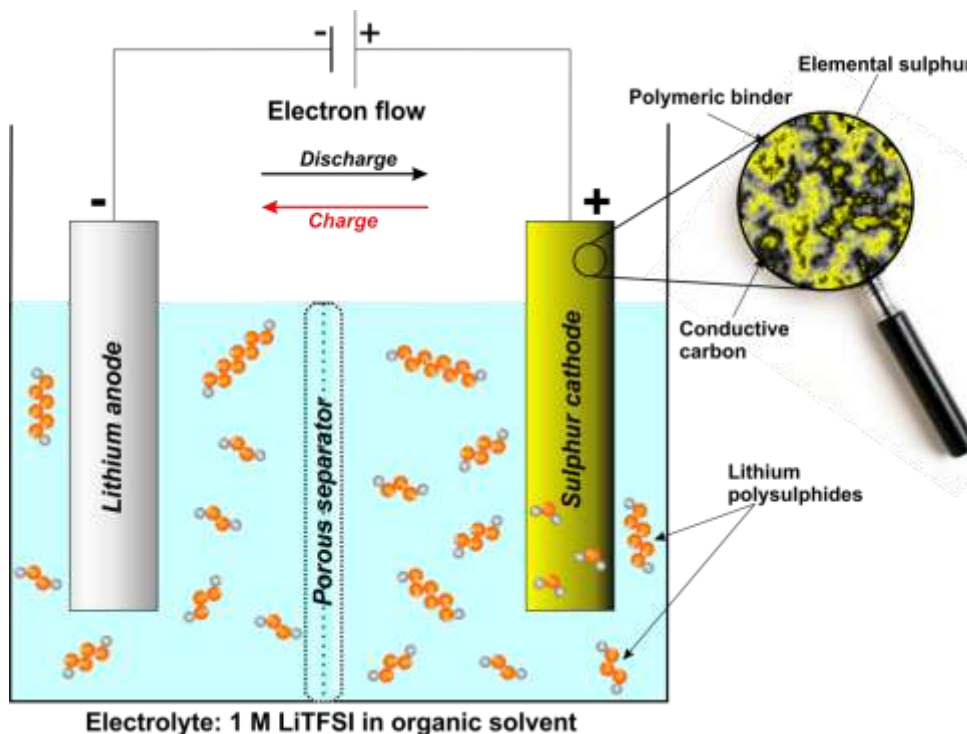
Močna kovalentna vez M-O

Energijska gostota (LIB vs. PLIB)



Litij žveplov akumulator

Shematična predstavitev Li-S akumulatorja:



Področje I: $S_8 \longrightarrow S_x^{2-}$; $x \sim 6-8$

Področje II: $S_x^{2-} \longrightarrow S_y^{2-}$; $y \sim 3-4$

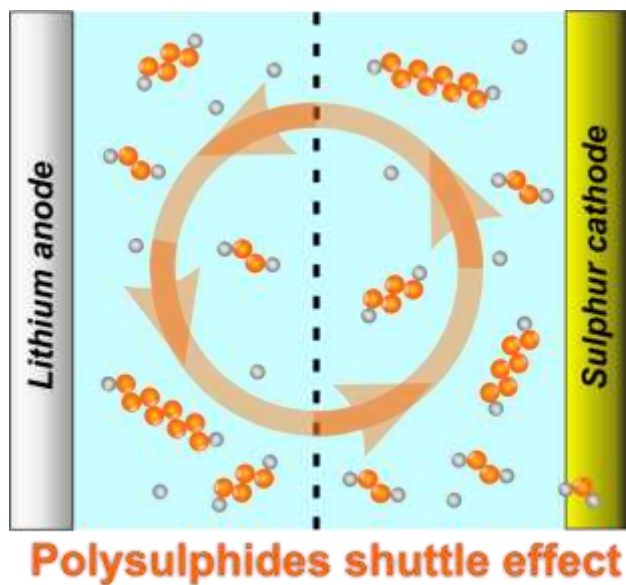
Področje III: precipitacija Li_2S

R. Dominko, M. U.M. Patel, V. Lapornik, A. Vizintin, M. Koželj, N. N. Tušar, I. Arčon, L. Stievano, G. Aquilanti, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 19001-19010

Litij žveplov akumulator

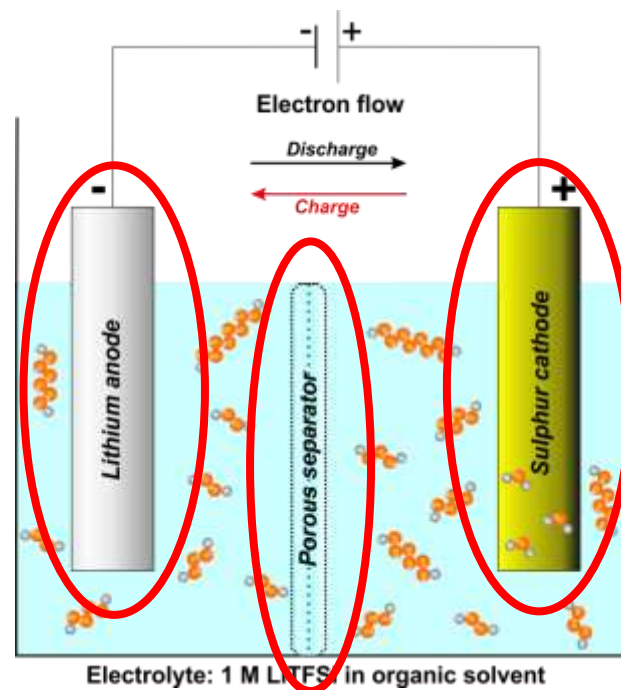
Slabosti ☹

- Prevodnost žvepla
- Volumske spremembe
- Samo praznjenje
- polisulfidi



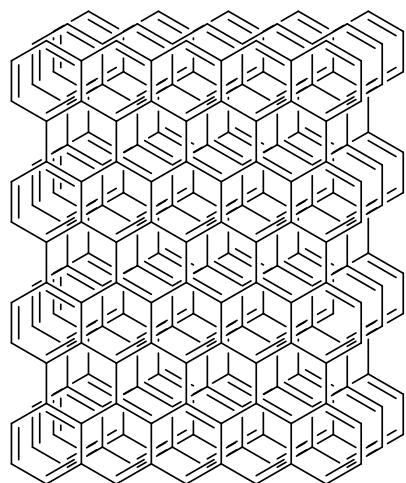
Možne rešitve ☺

- Nanostrukturirani materiali
- separator
- Zaščita litija

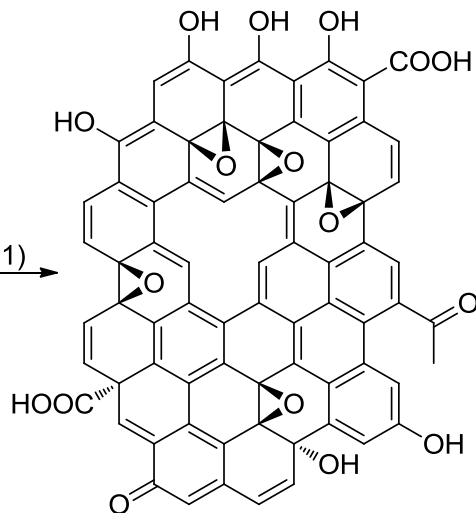
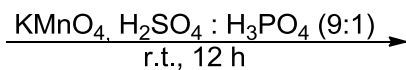




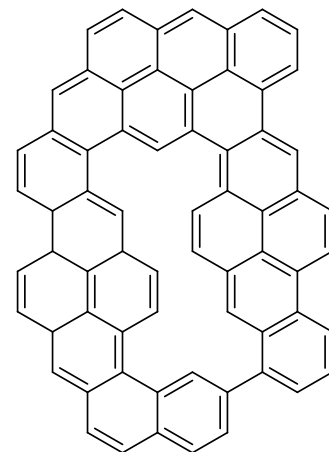
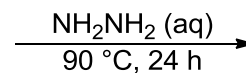
Sinteza GO in rGO



Graphite

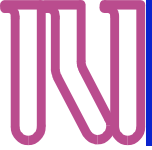


Graphene Oxide

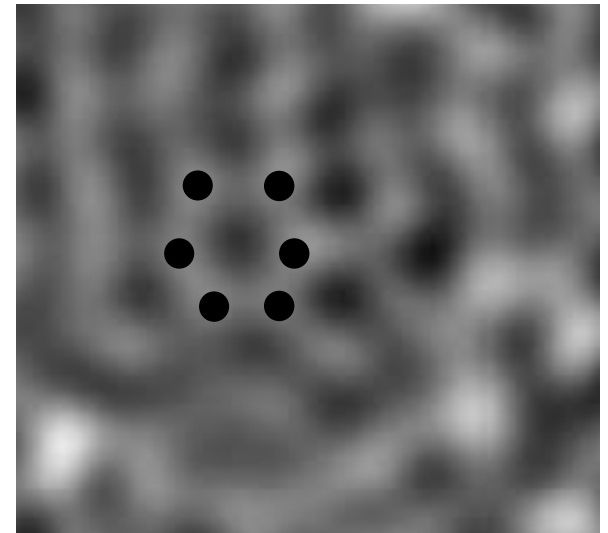
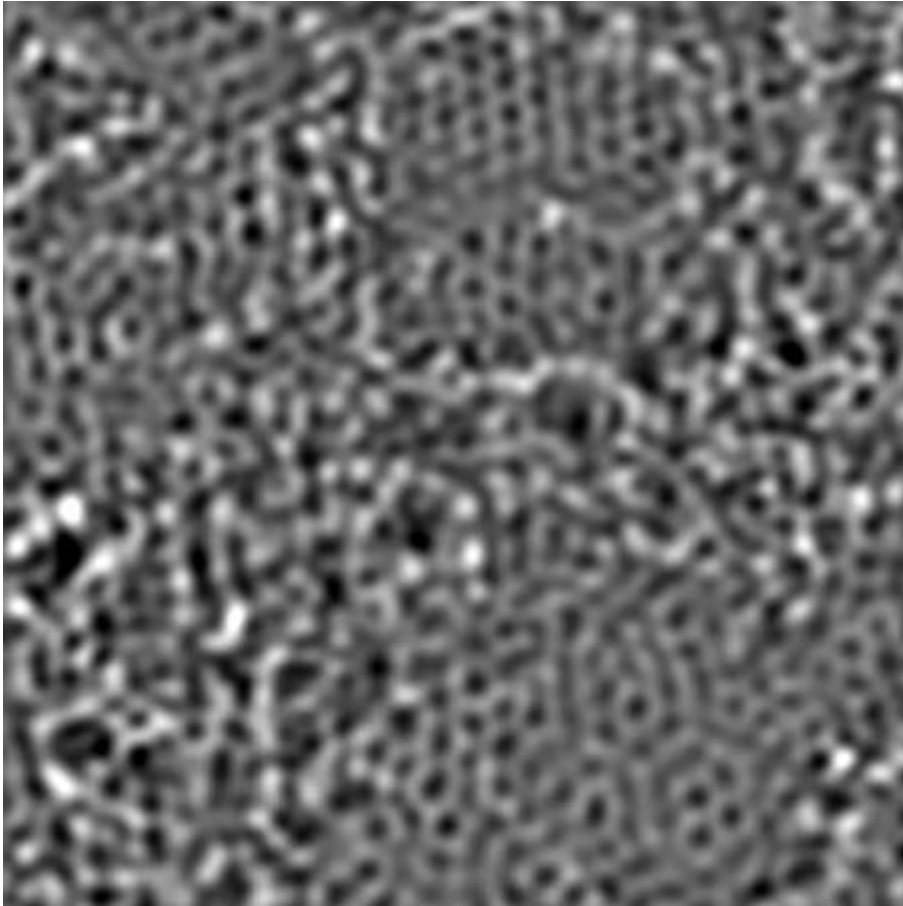


Reduced Graphene Oxide



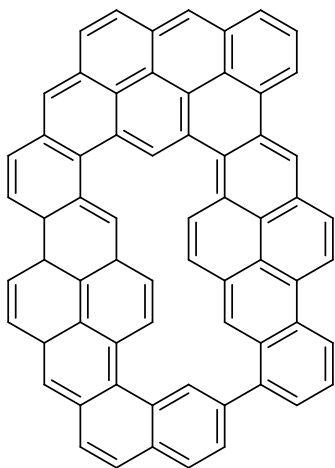


Vizualizacija GO plasti



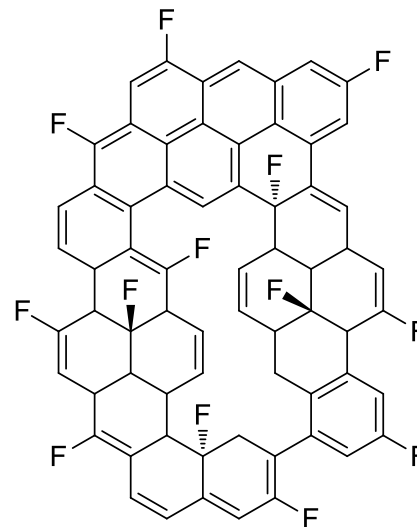


Fluoriran rGO



Reduced Graphene Oxide

a) XeF_2 (catalyst BF_3)
in aHF, 25 days
b) F_2 in aHF, 3 days
c) F_2 in aHF, 51 days



Fluorinated Reduced Graphene Oxide

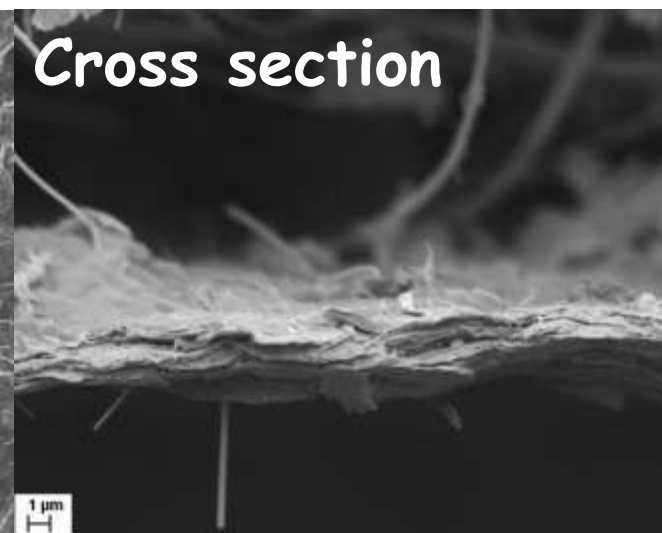
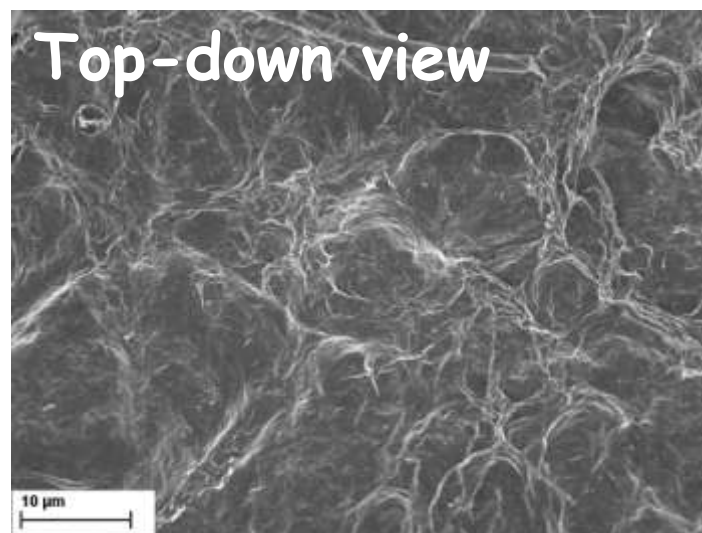
a) **F-rGO_1**;
b) **F-rGO_2**;
c) **F-rGO_3**





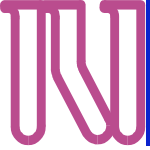
Priprava rGO sloja na separatorju

Površino separatorja
smo prekrili z rGO-X

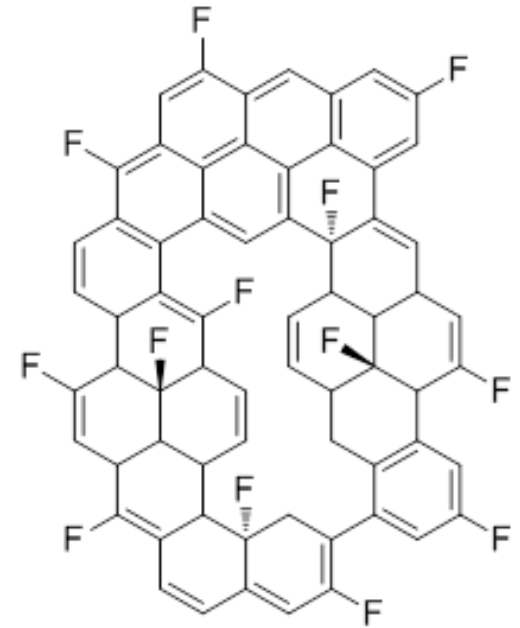
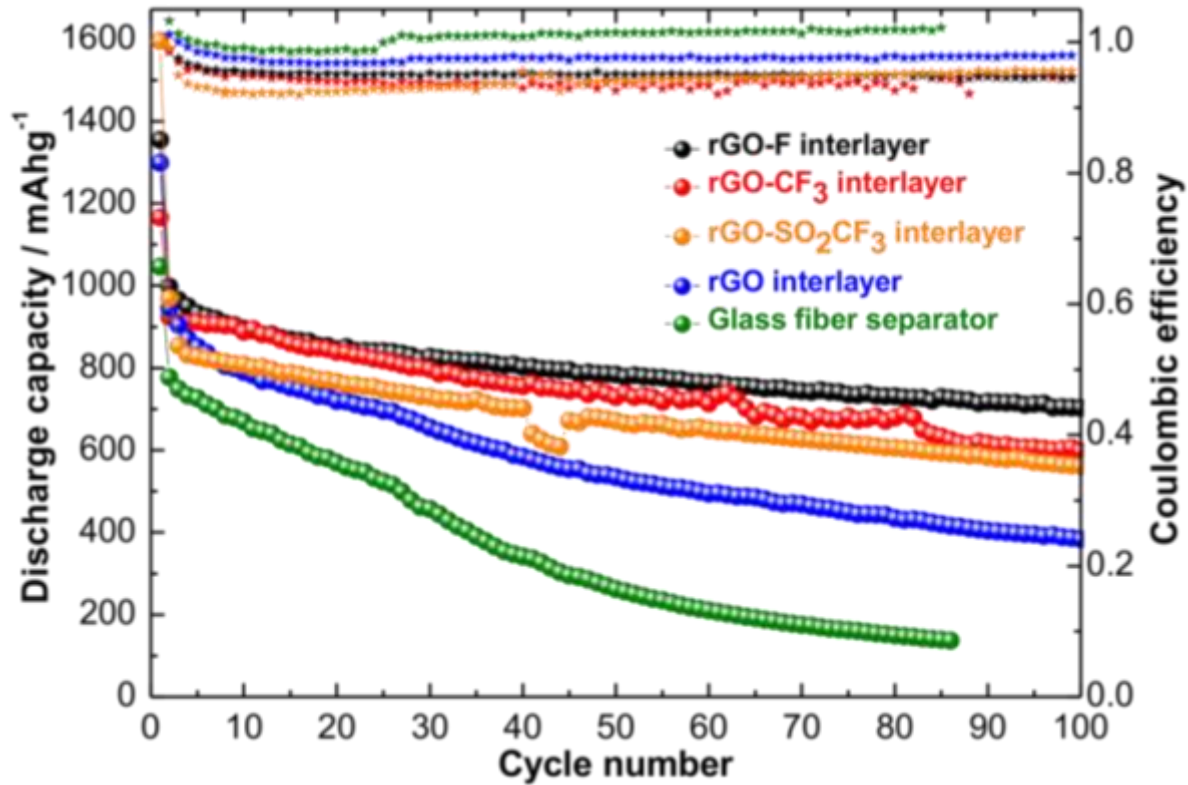


Konfiguracija baterije





Elektrokemija

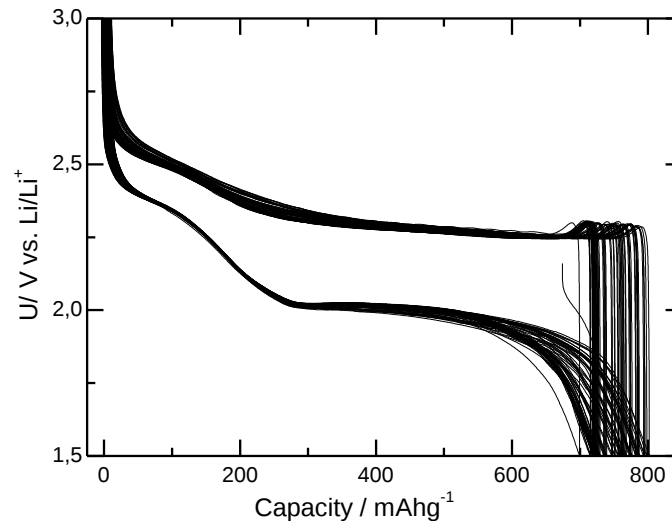
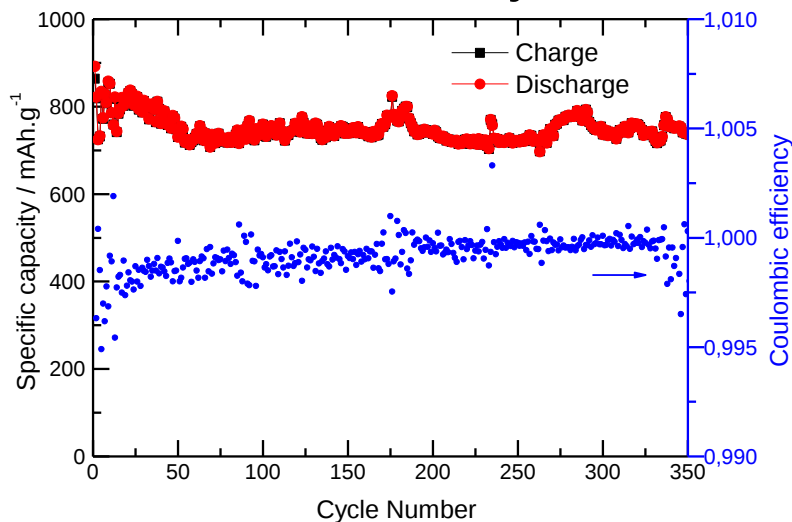


Hidrofoben efekt ustavi difuzijo polisulfidov skozi separator

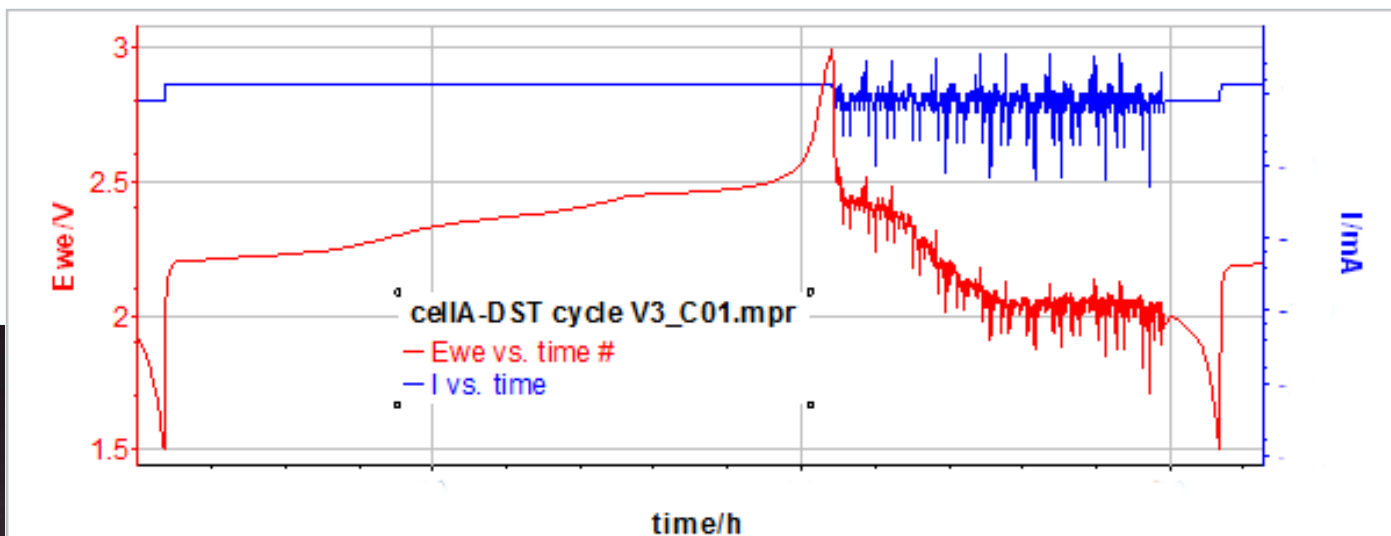


Delovanje Li-S akumulatorja

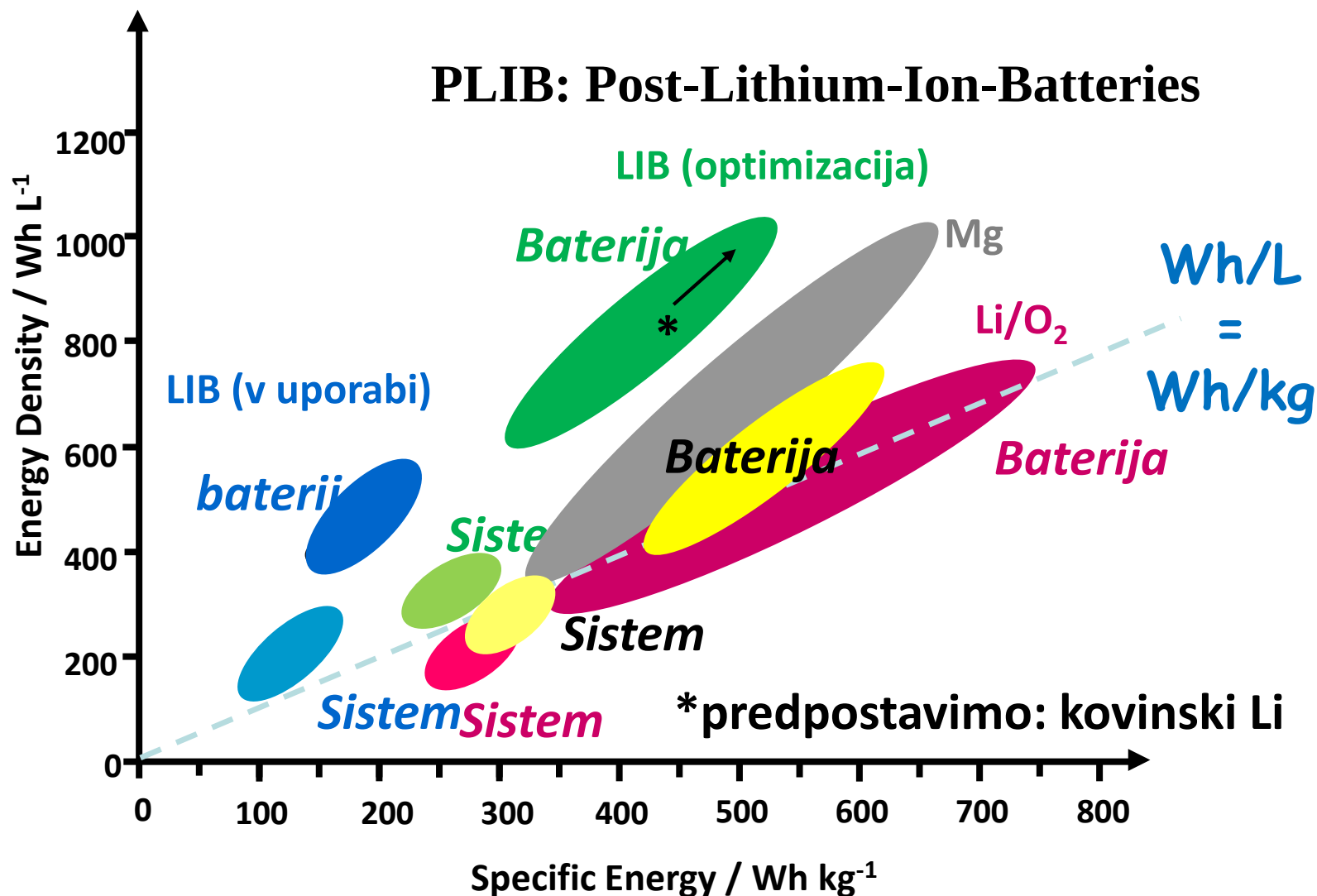
Delovanje Li-S akumulatorja v laboratoriju



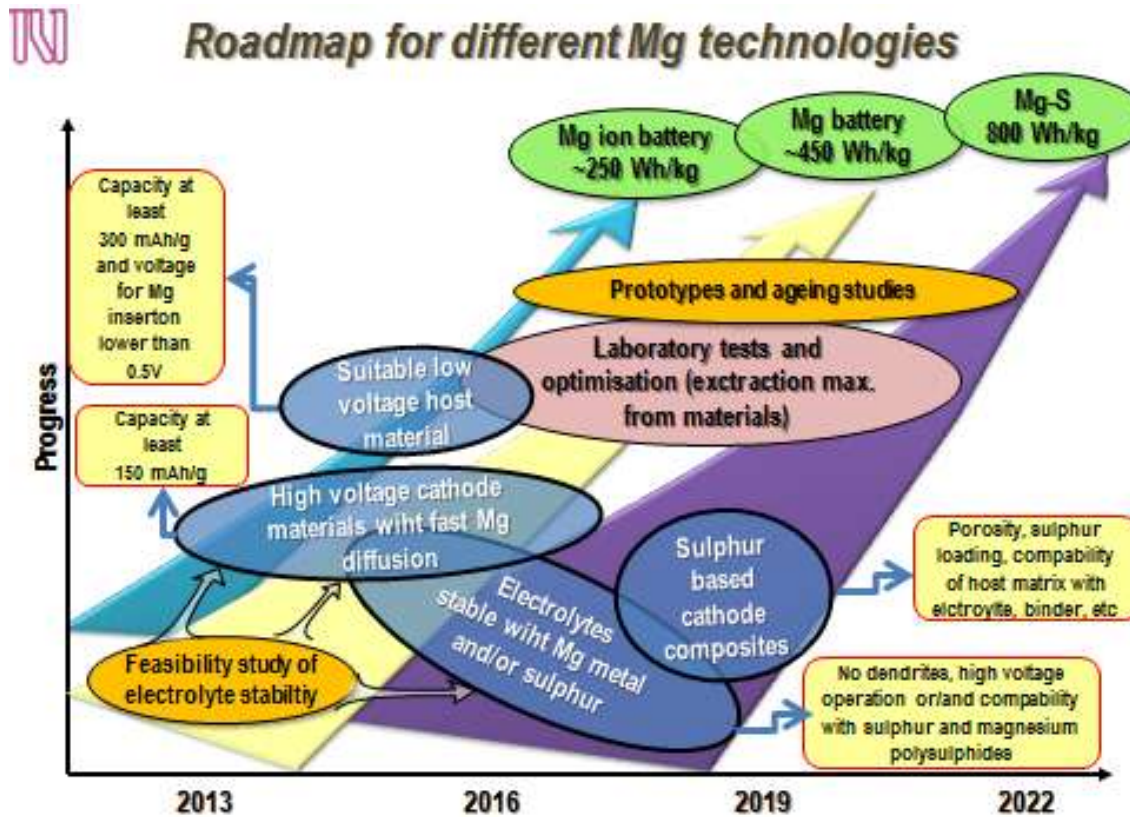
Delovanje prototipne celice po protokolu „Dynamic Stress Test“ – simulacija vožnje



Energijska gostota (LIB vs. PLIB)



Mg akumulatorji



Največja nahajališča litija so v Južni Ameriki

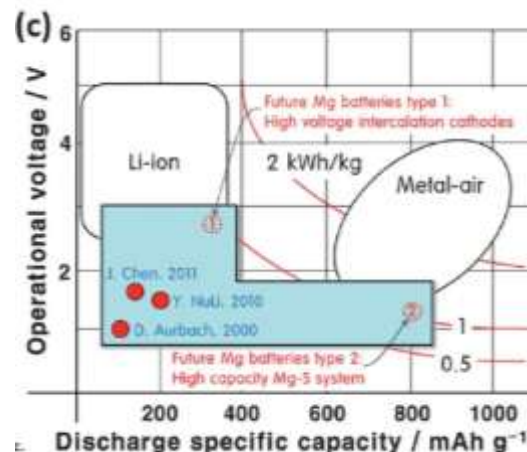
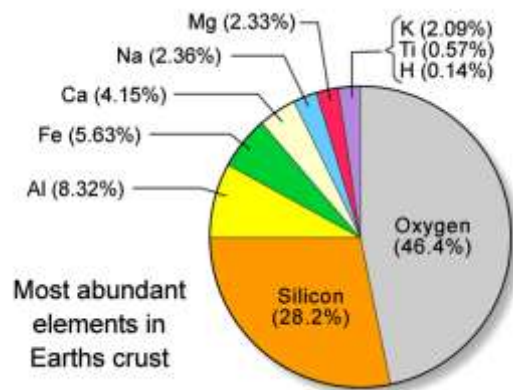
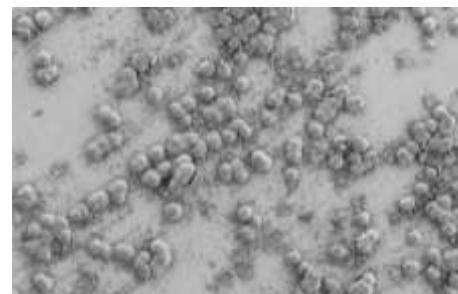


**Neenakomerna porazdelitev litija
za komercialno pridobivanje –
GEOPOLITIČNO
NERAVNOTEŽJE**


Donat^{Mg}
Za zdravlje

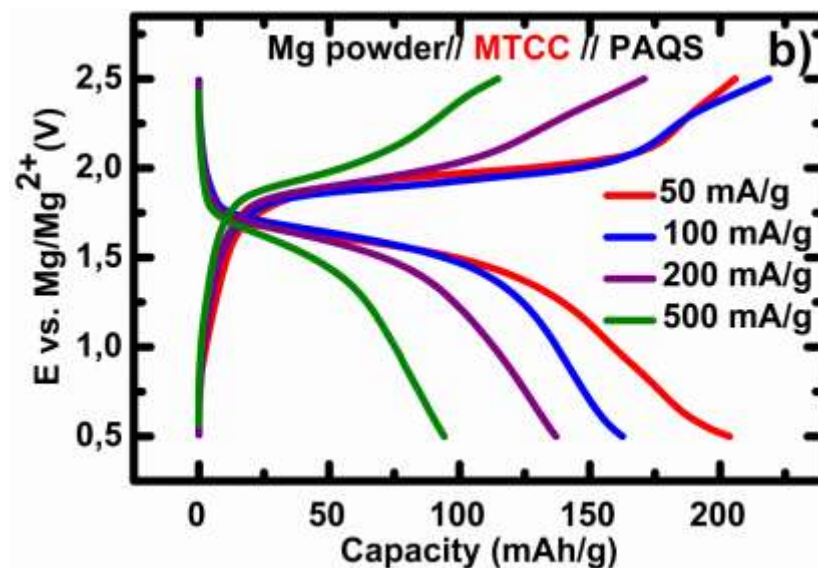
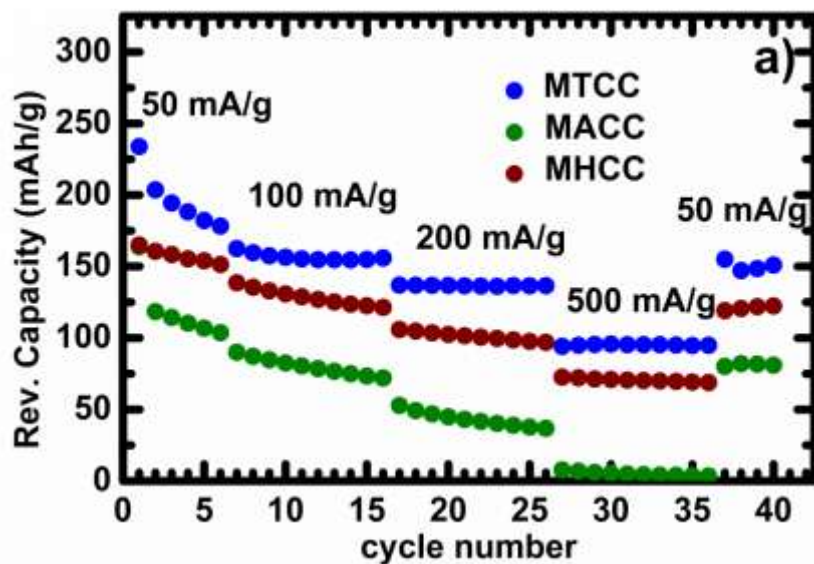
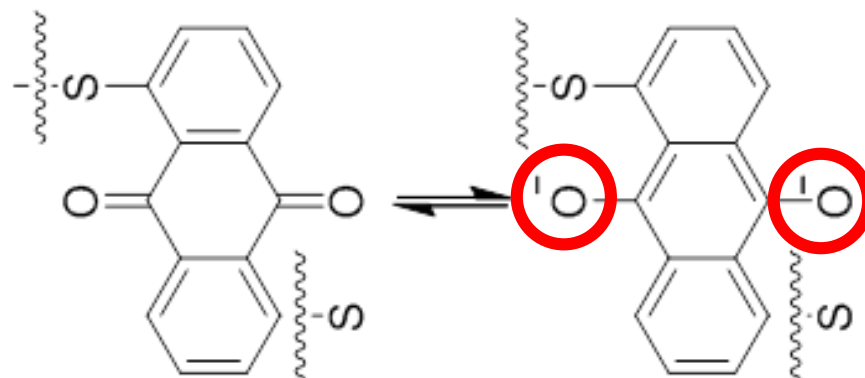
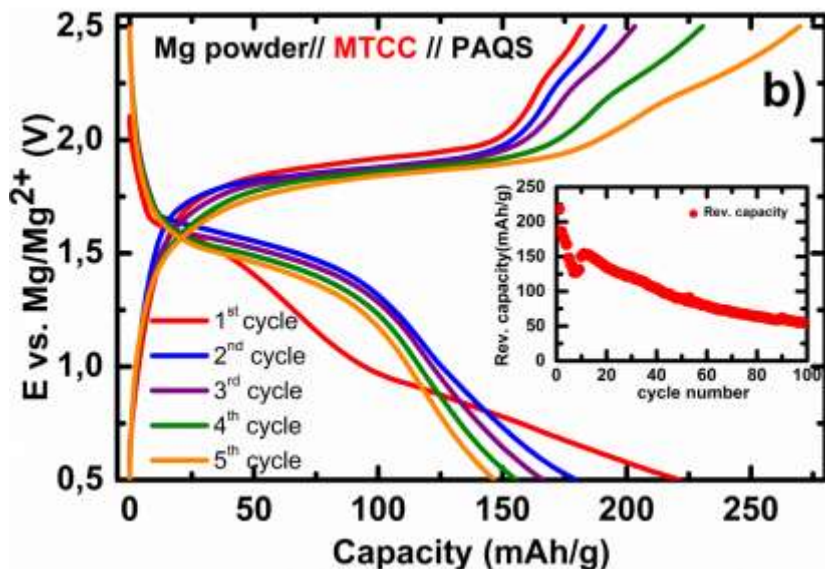
Lastnosti magnezija

- Mogoče uporabiti kovinski Mg
- Magnezij je zelo razširjen in približno 20 krat cenejši
- Visok redoks potencial -2.36 V in dva elektrona v reakciji kar zagotavlja visoko energijo

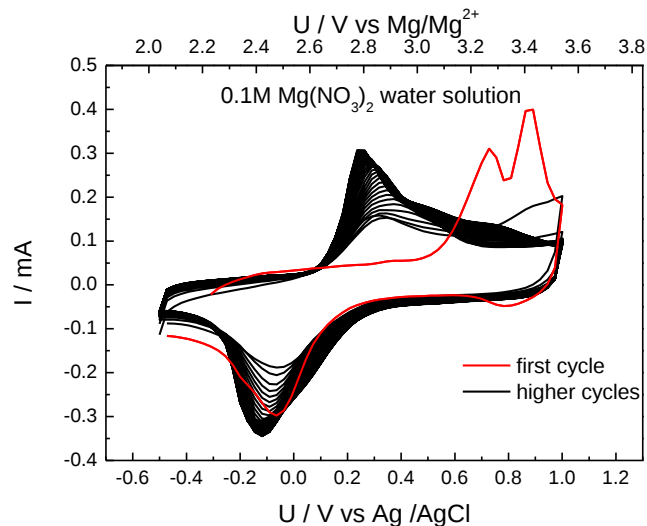


Organski Mg akumulatorji

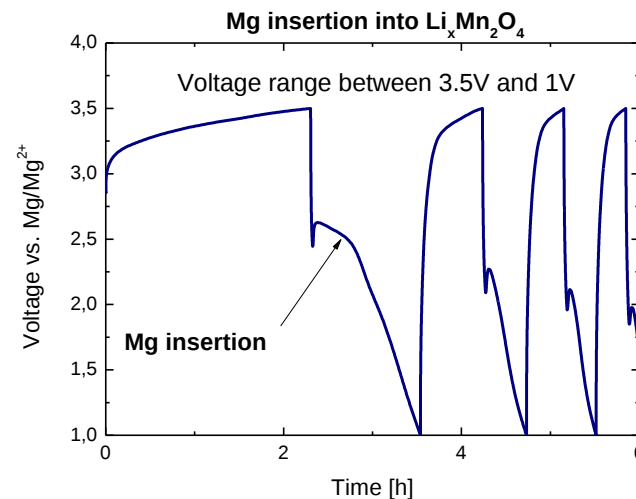
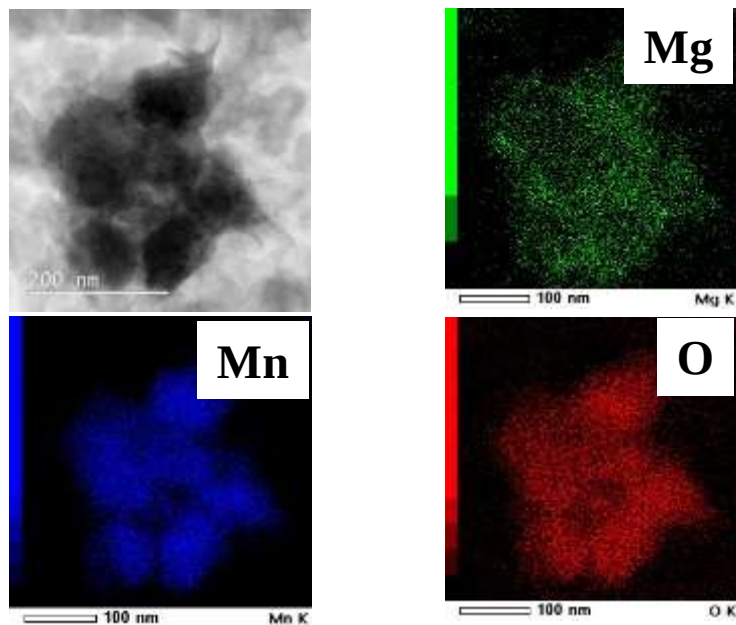
Akumulatorji z napetostjo 1.8 - 2.3V na celico



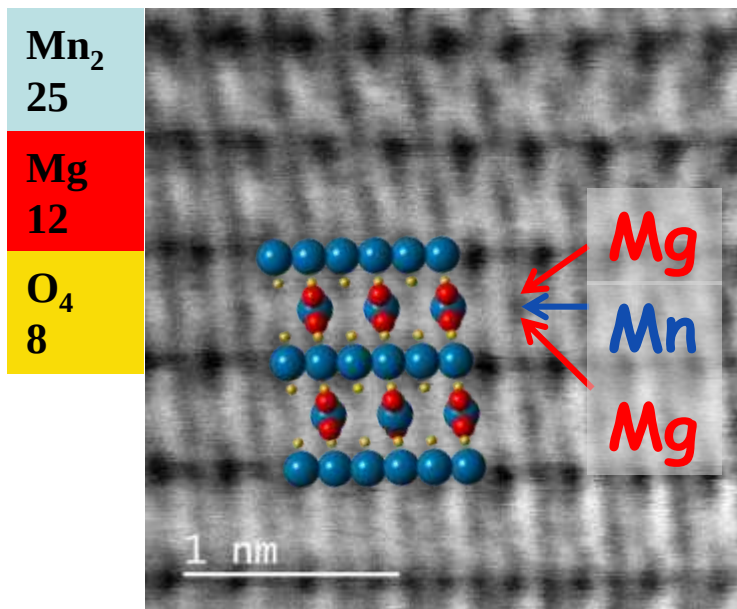
Vgradnja magnezija v spinel



EDX



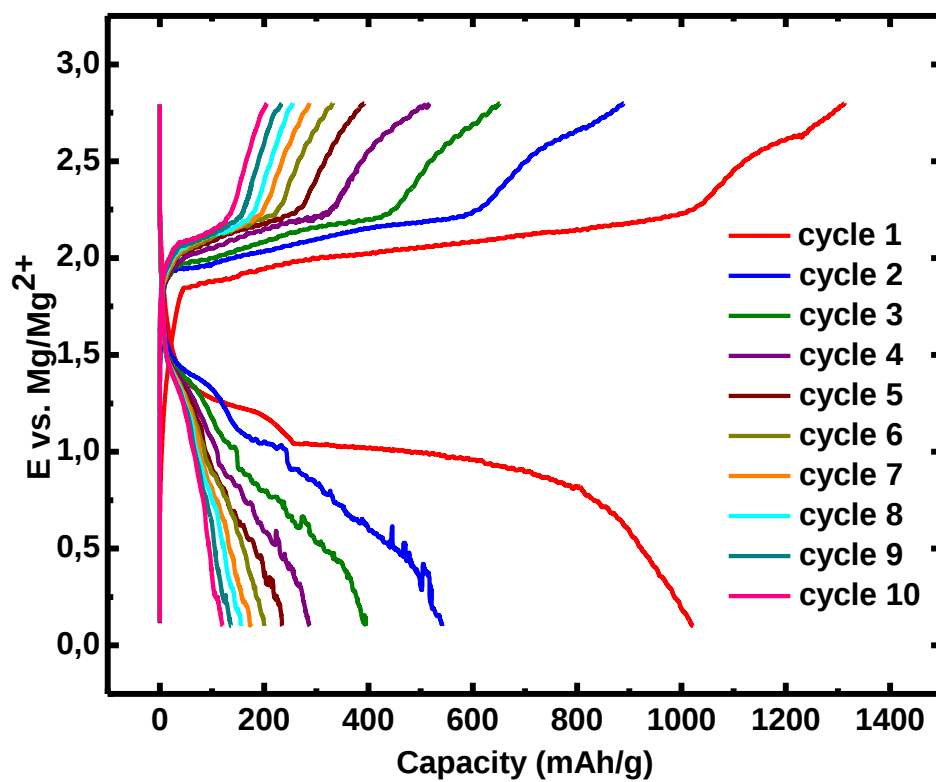
STEM-Annular Dark Field Image (ABF)





Magnezij žveplo akumulator

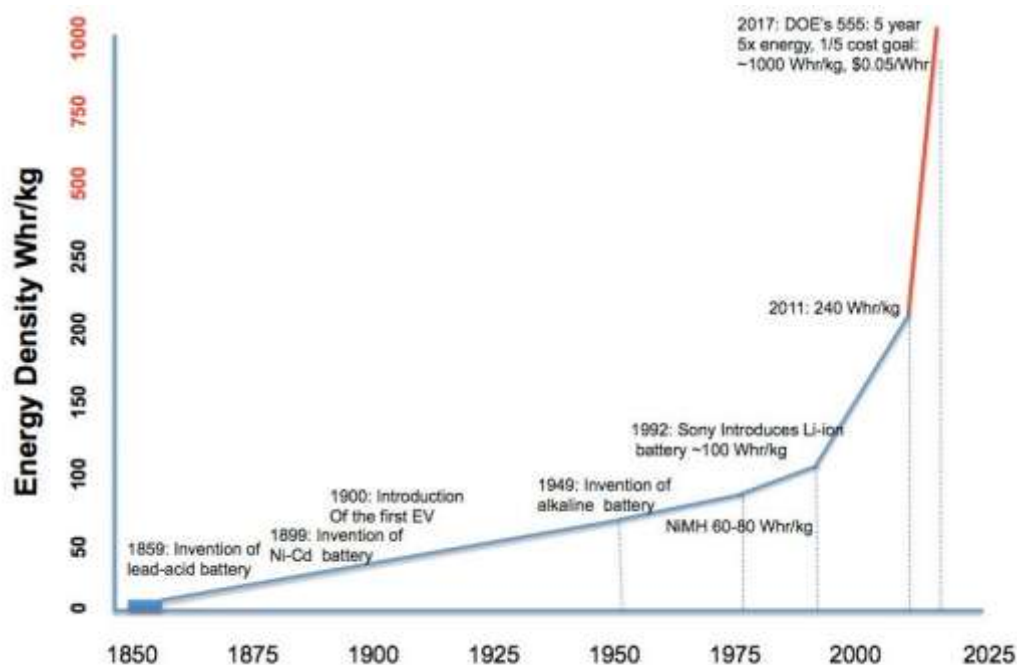
Kombinacija Mg in S elementov zagotavlja okoljsko vzdržnost, obenem pa se energijska gostota približuje potrebam za najbolj zahtevne uporabnike.



SUPERBATERIJA prihodnosti???

Kje so meje zmogljivosti baterij?

»Misliš že, da si dosegel meje svojih zmožnosti, in glej, pritečejo nove sile. Prav to je življenje.« Franz Kafka



<http://www.economist.com/news/business/21688386-amid-surge-demand-rechargeable-batteries-companies-are-scrambling-supplies>

»Pred nami so nova obzorja, za katerimi se skrivajo novi koncepti, ki bodo nam ali novim generacijam nadomestili fosilna goriva.«



Zahvala



European Commission
under grant agreement No.
314515 (EUROLIS)

Components



Laboratory tests



Manufacturing



Prototype tests



European Commission
under grant agreement No.
666221 (HELIS)



HONDA

4 letni bazični raziskovalni projekt



Program, projekt in mladi raziskovalci