

# ***Vpliv nanotehnologije na prihodnje generacije akumulatorjev***

**Dr. Robert Dominko**

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



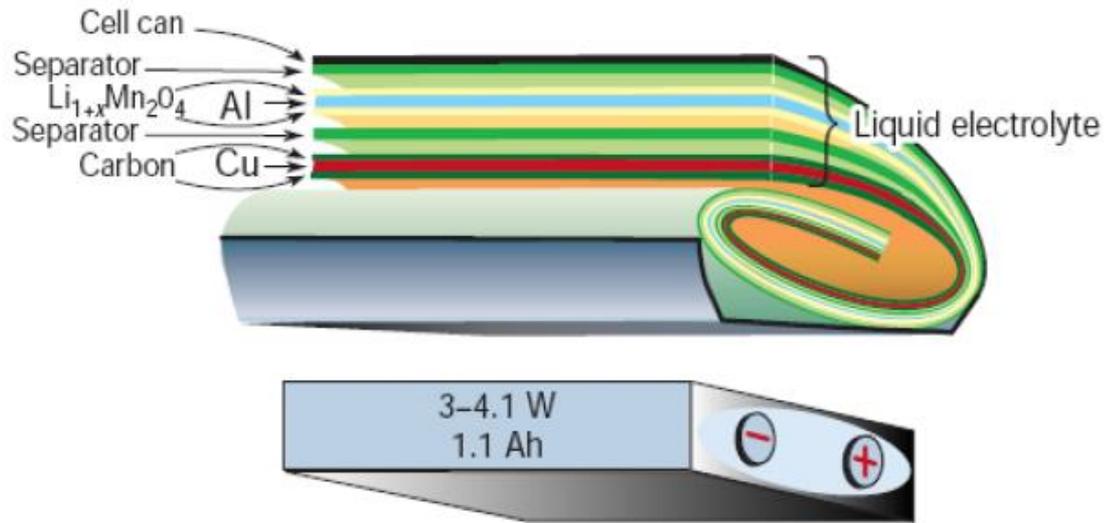
- Energijska gostota
- Nizko samopraznjenje

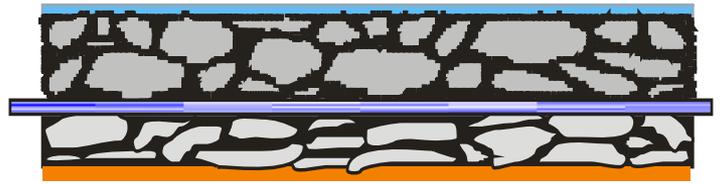
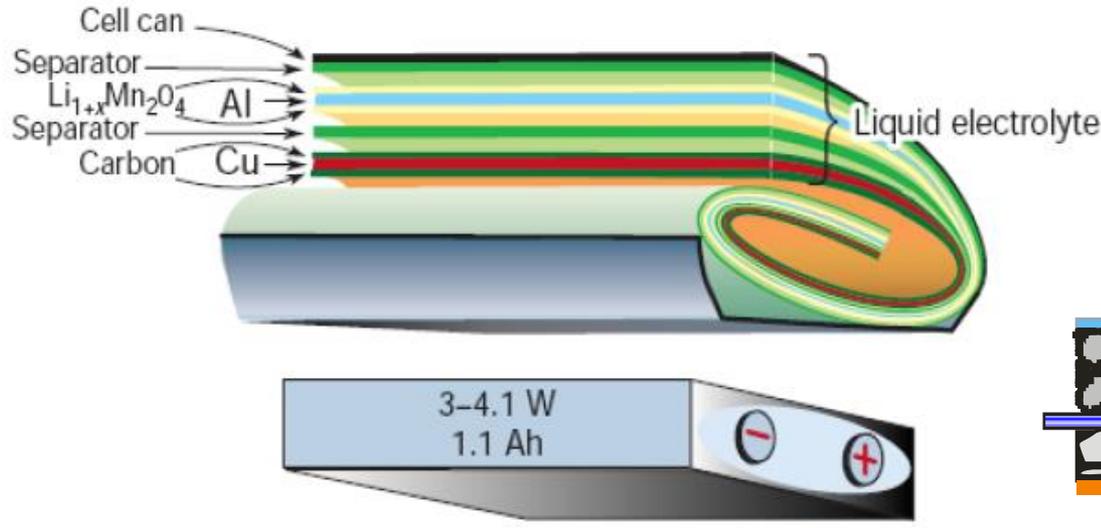
- Varnost
- Življenska doba
- Moč/energija
- Temperaturno območje delovanja

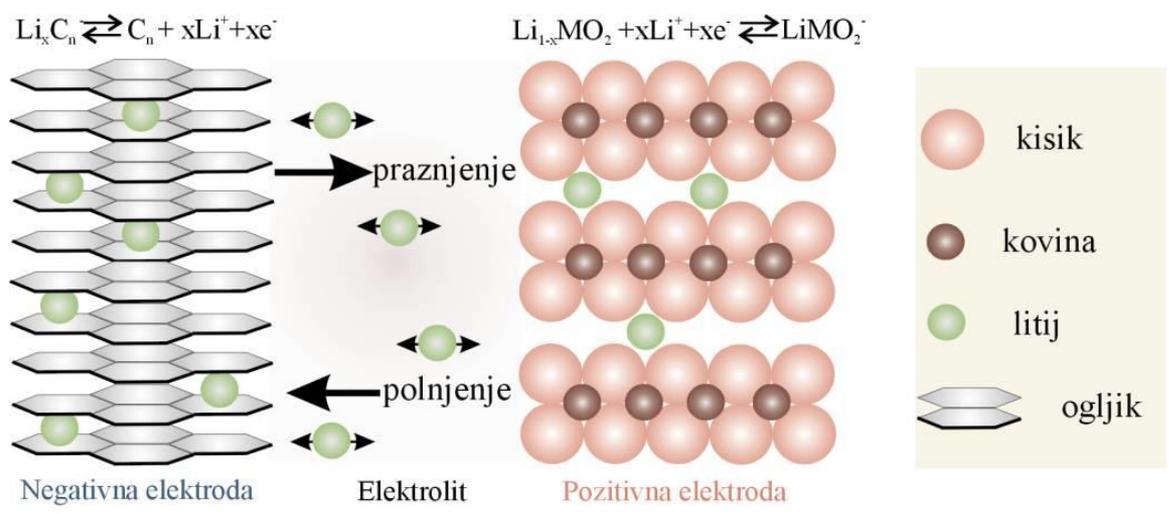
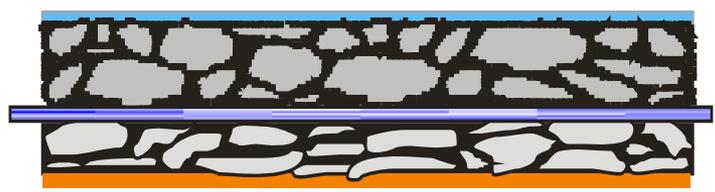
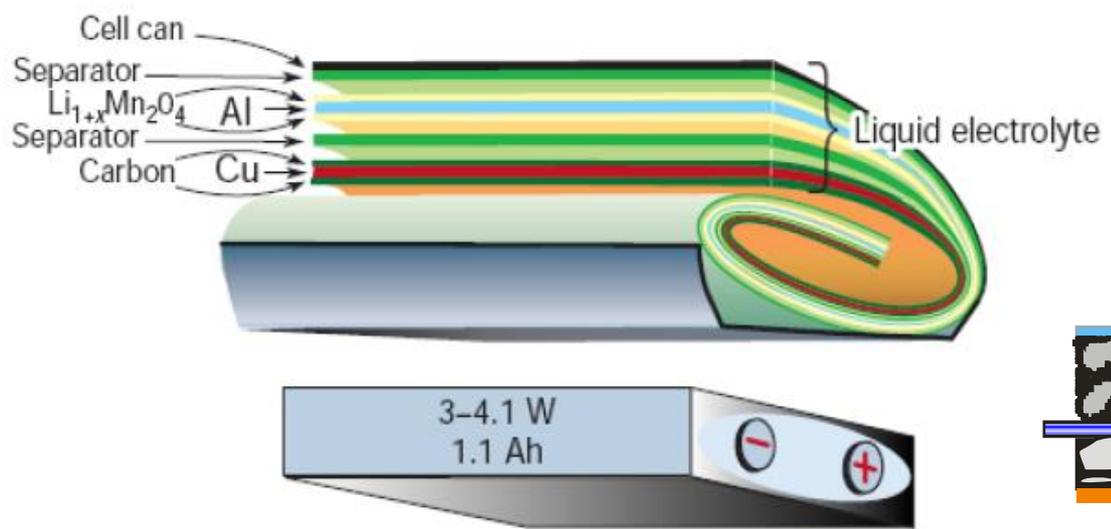
- Moč/energija

- Življenska doba
- Razmerje življenska doba - cena

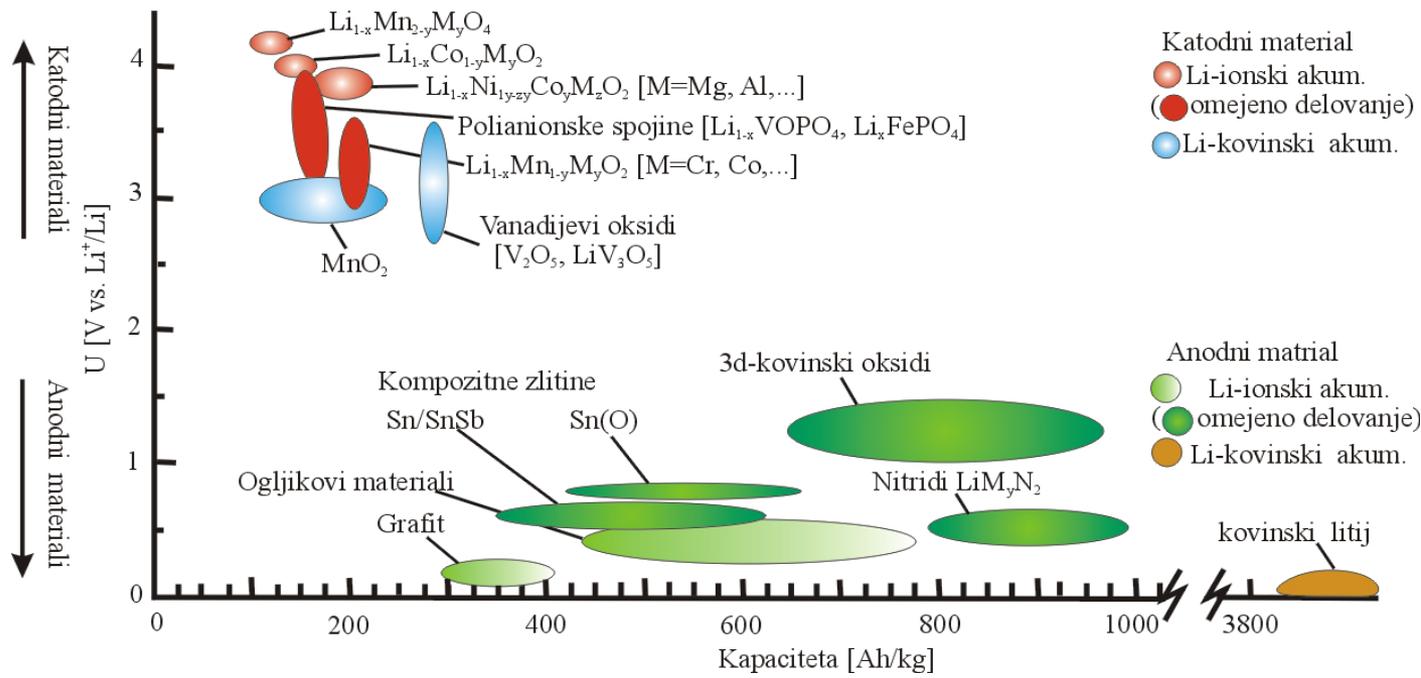








**Elektrodni materiali  
so samo gostitelj litija**



**katodni materiali**

**napetost med  
3.0 V do 3.6 V**

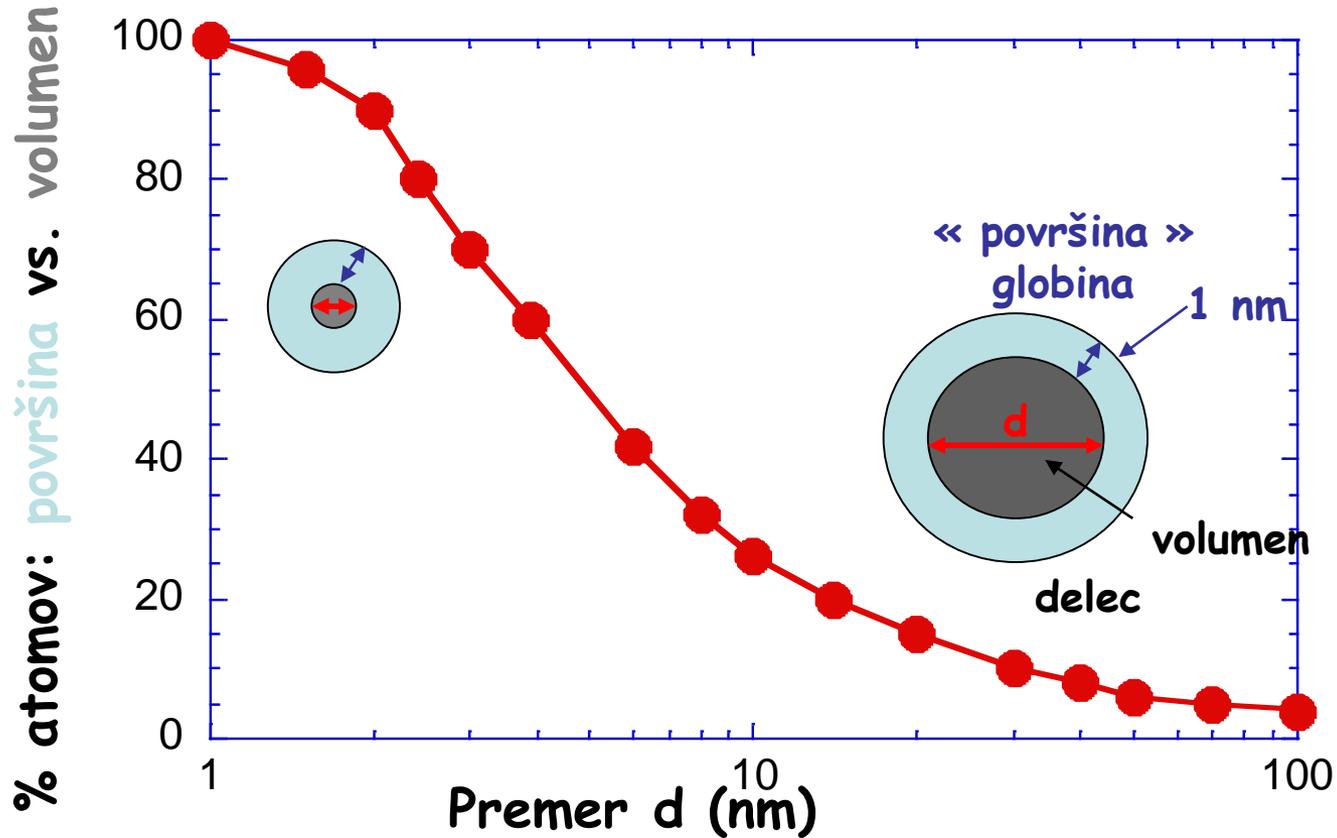
**anodni materiali**

**Kapaciteta odvisna od molske mase in strukture**

$$\tilde{C}_T = z \frac{F}{M} \left[ \frac{Ah}{kg} \right]$$

**Napetost odvisna od vrste prehodne kovine in njene valence**

# Močnejši akumulatorji - hitrejša kinetika uporaba nanostrukturiranih materialov



## Nanomateriali

- Fizikalne/kemijske lastnosti so določene s površino
- "Size-effect" - potrebna so nova spoznanja



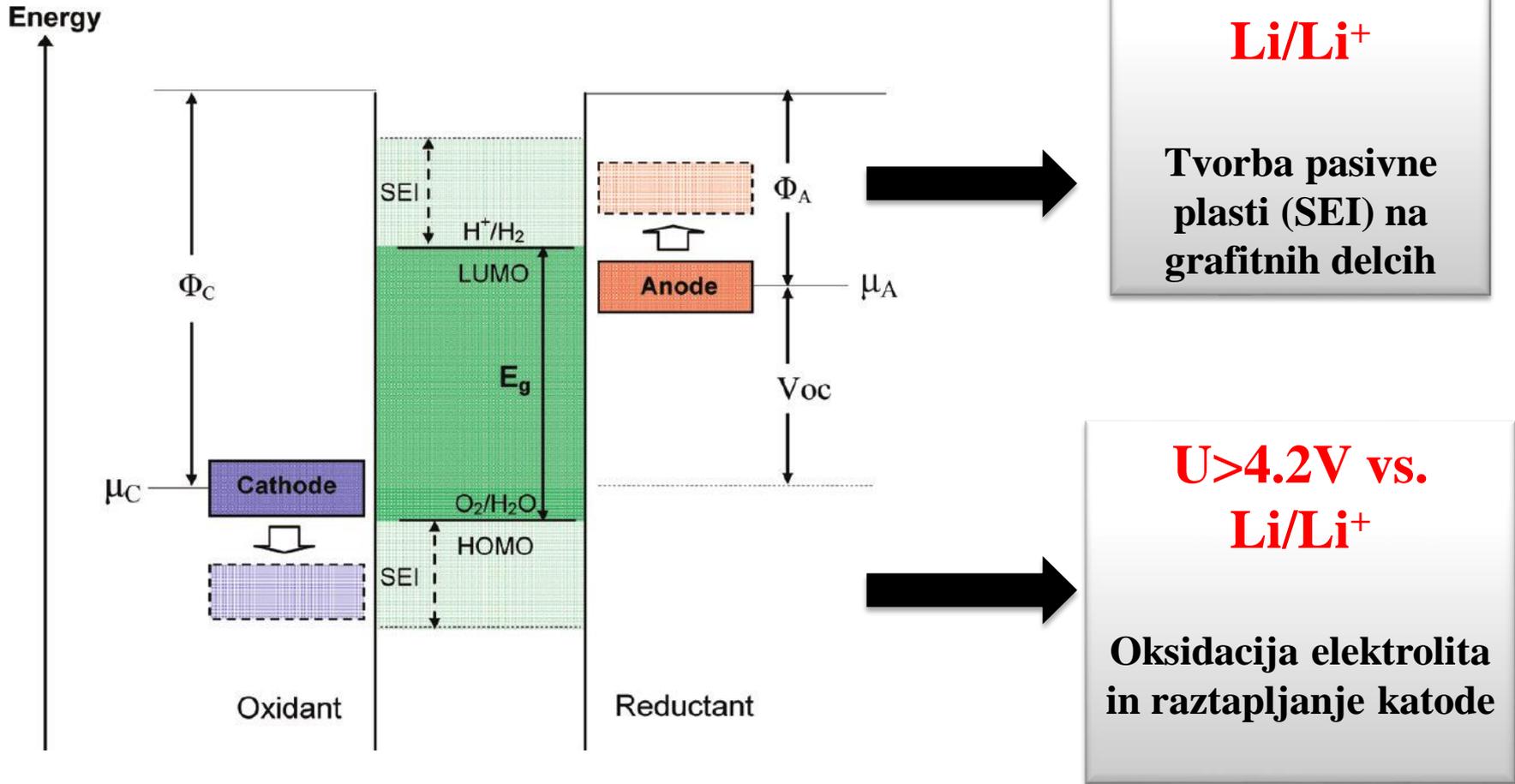
## PROS

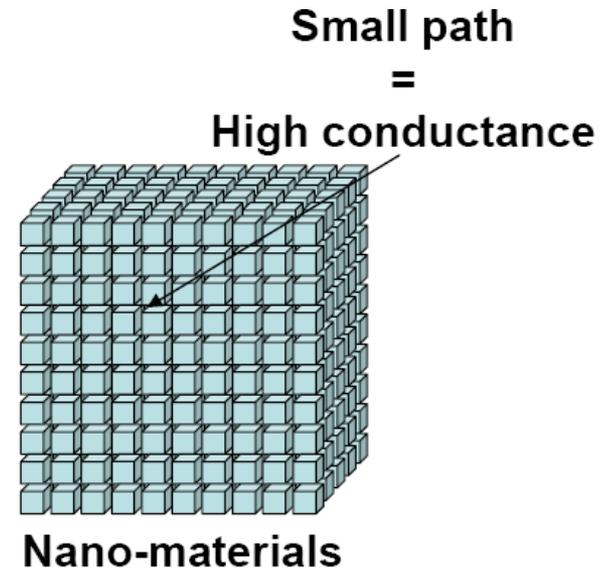
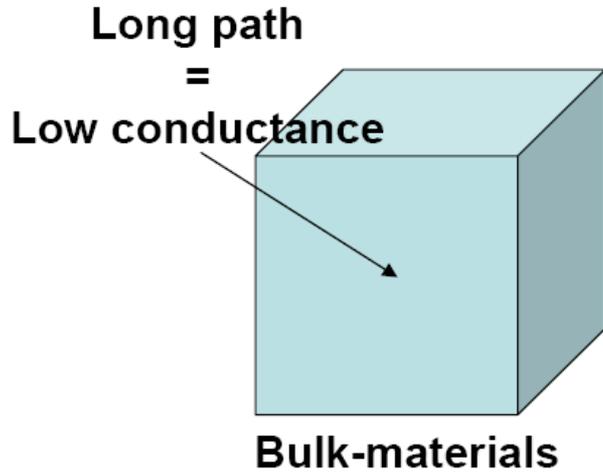
- Kratke difuzijske poti - hitro polnjenje
- Slabo prevodni materiali - povečana aktivnost
- Uporaba kristalografsko gostih struktur (rutil)

## CONS

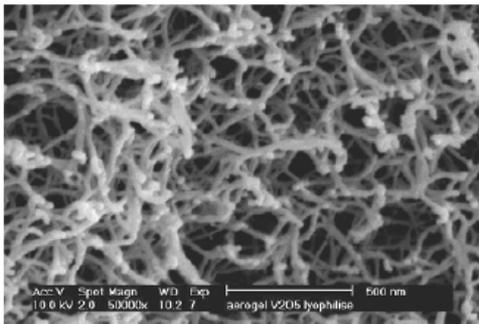
- Katalitska razgradnja elektrolita
- Aglomeracija
- Višji delež dodatkov (veziva in saj)

## Stabilnost elektrolita je omejena

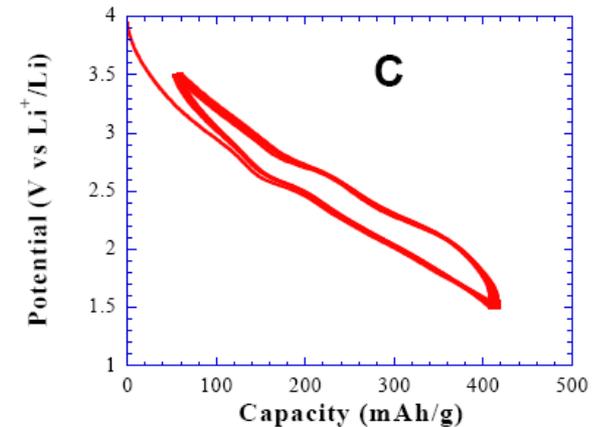
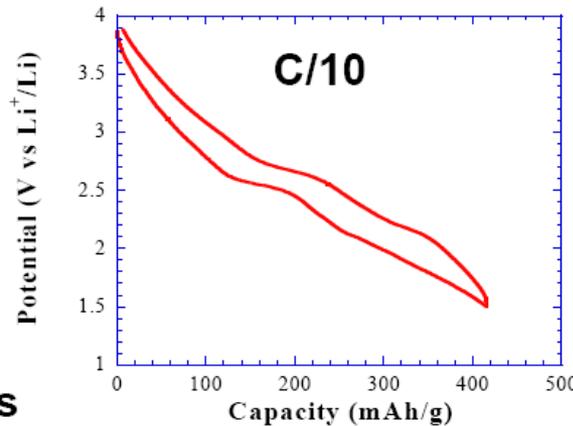


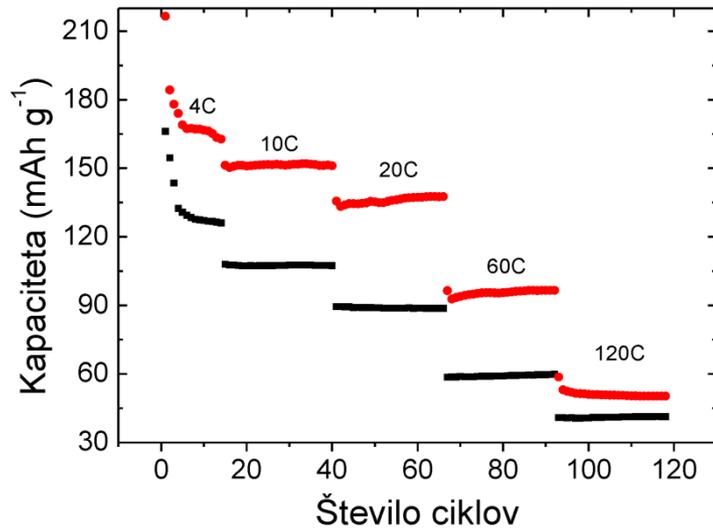
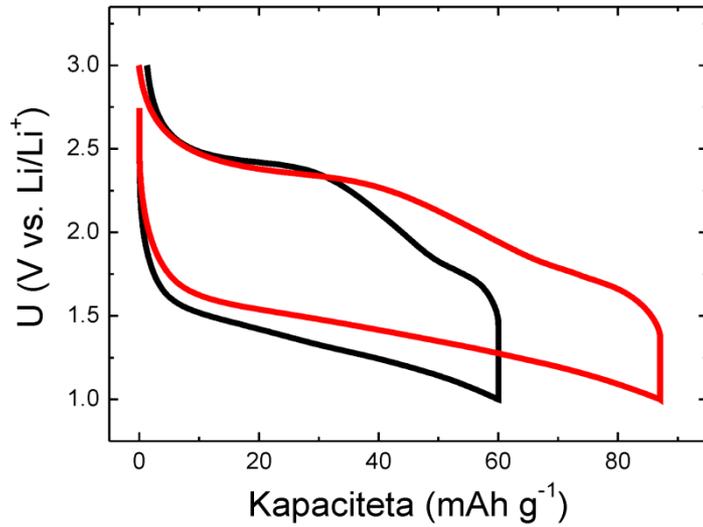


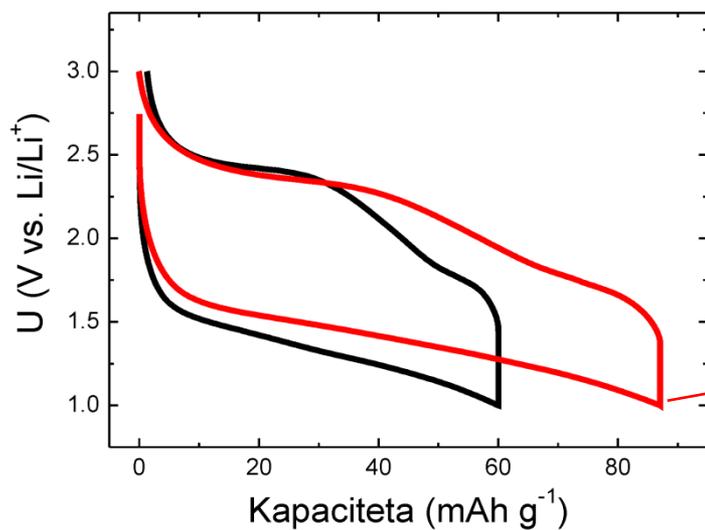
↘ Diffusion path ↗ Power capability



**Vanadium oxide aerogels**

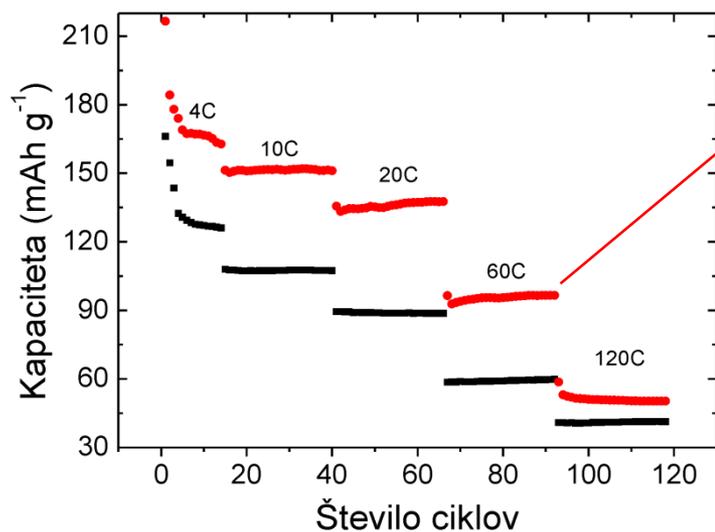
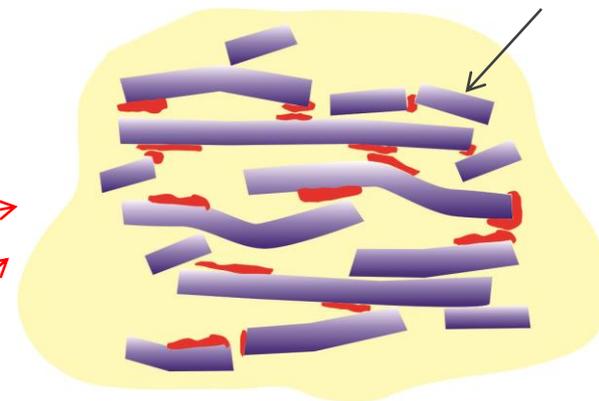


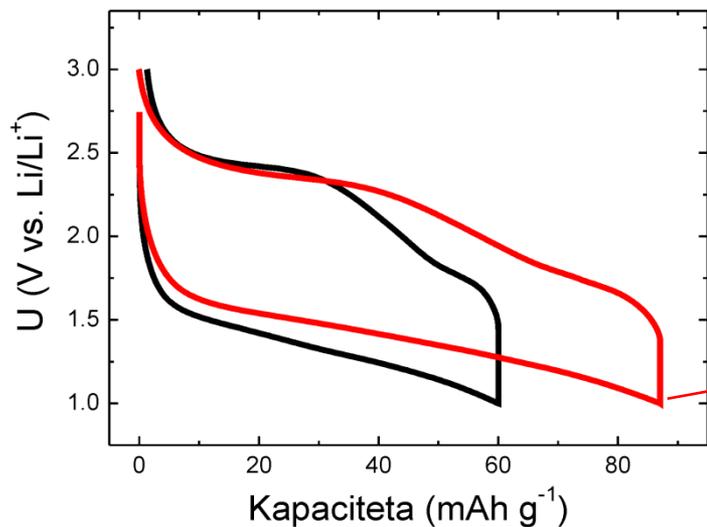




**Dodatek  
silike  
(SiO<sub>2</sub>)**

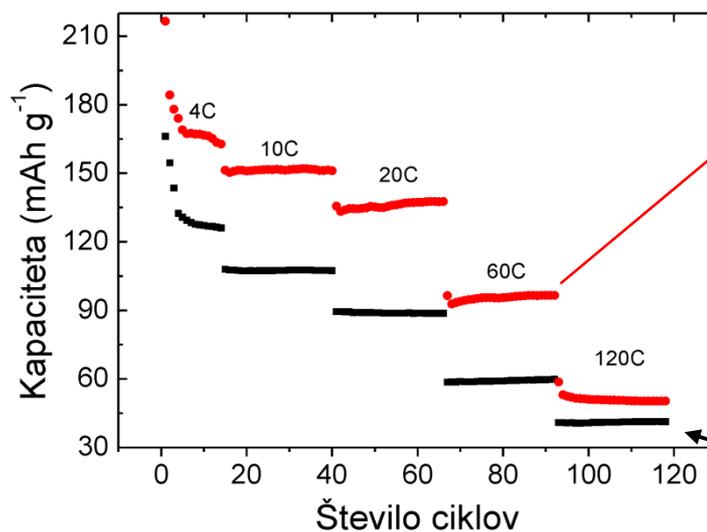
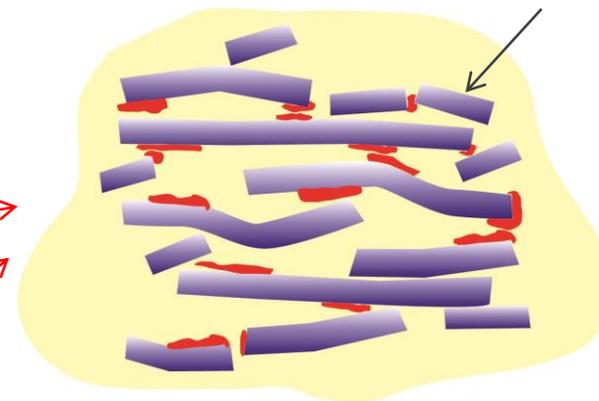
**Titanatni  
nanodelci**



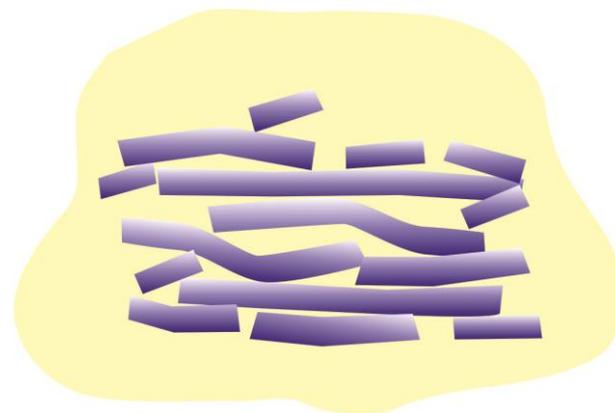


**Dodatek  
silike  
(SiO<sub>2</sub>)**

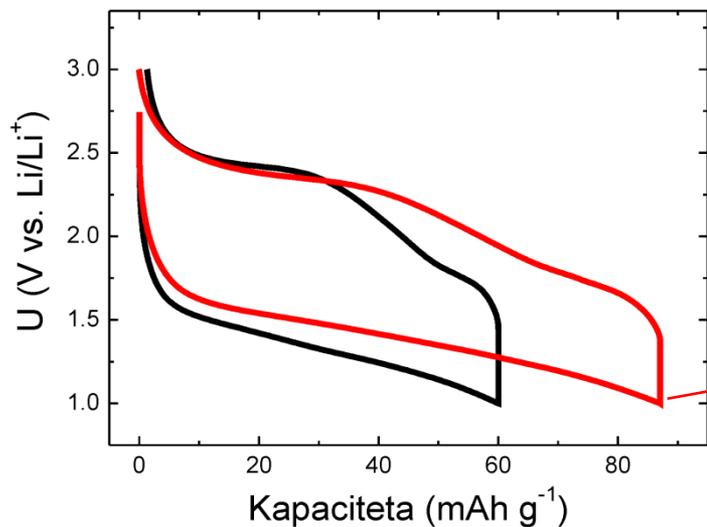
**Titanatni  
nanodelci**



**Brez  
aditivov**

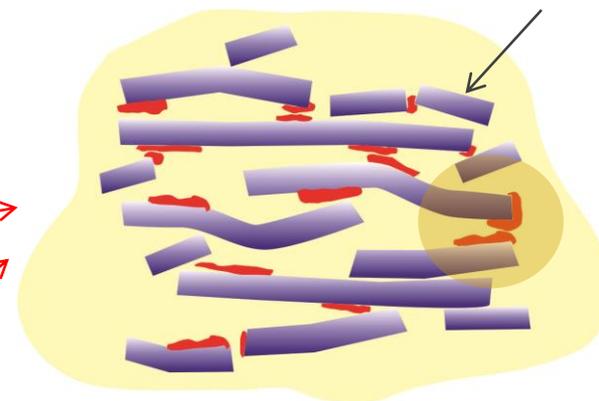


# Aglomeracija nanomaterialov

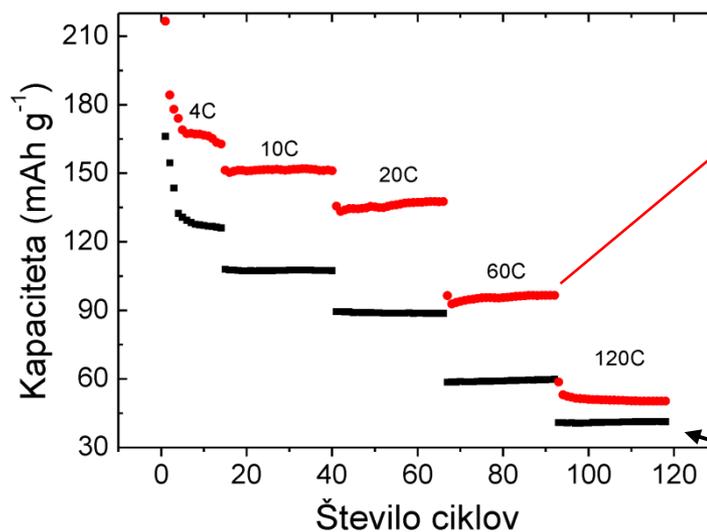


**Dodatek  
silike  
(SiO<sub>2</sub>)**

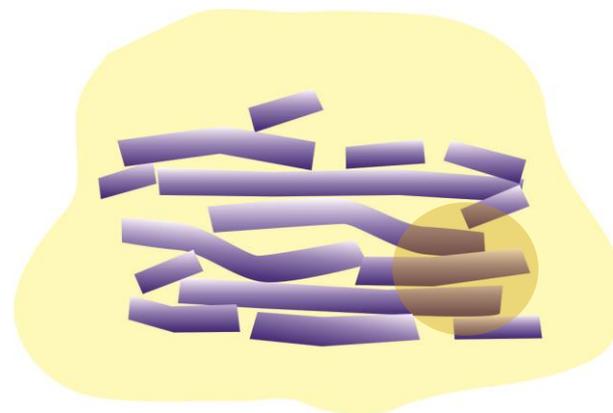
**Titanatni  
nanodelci**



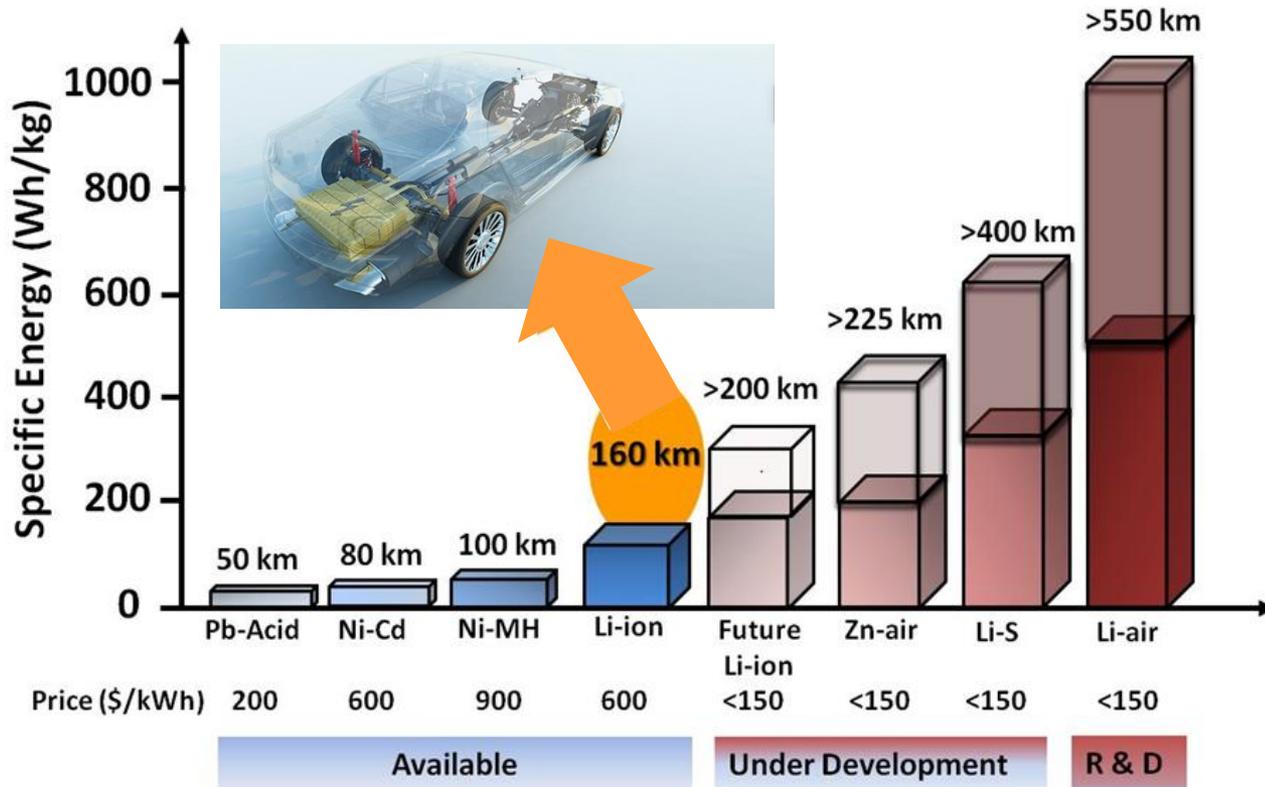
**Silika preprečuje  
aglomeracijo!**



**Brez  
aditivov**



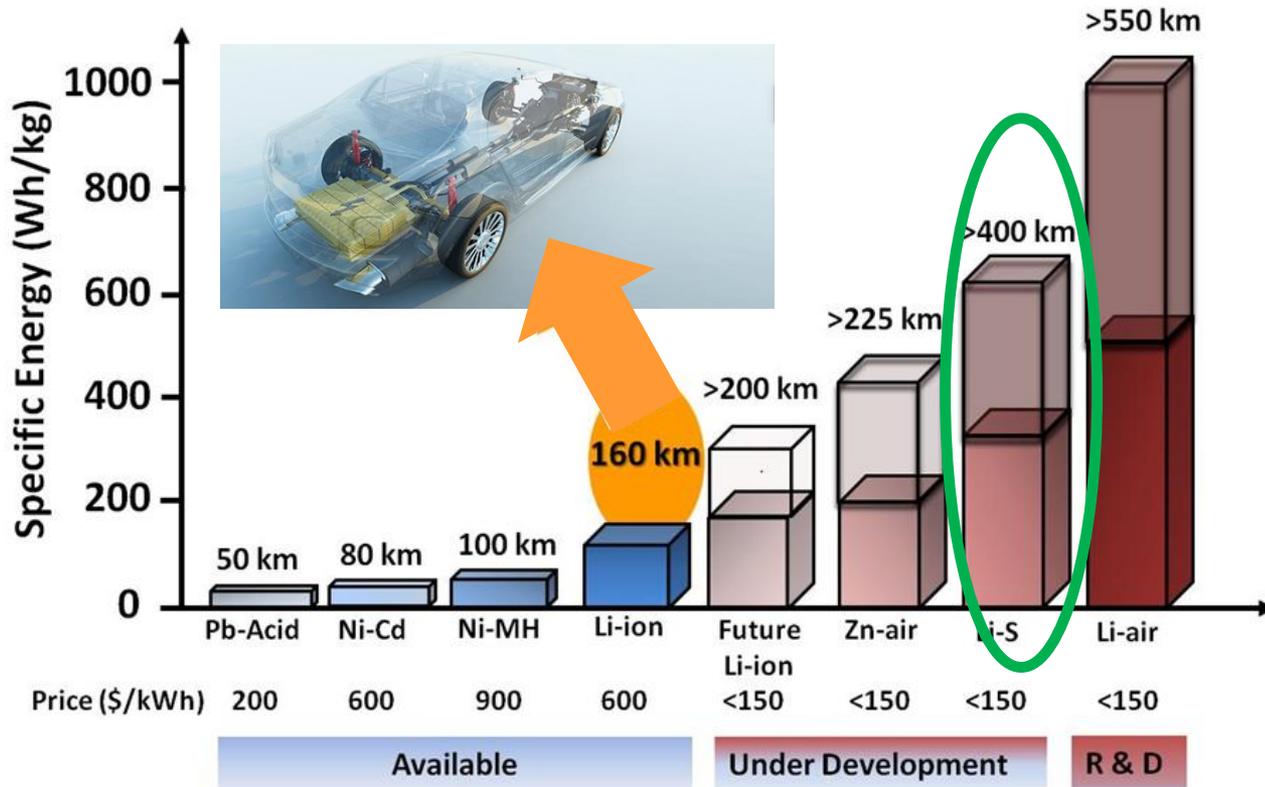
Potreba po **večjih** akumulatorskih sistemih z **višjo** energijsko gostoto in **nižjo** ceno



*Li-O<sub>2</sub> 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

Potreba po **večjih** akumulatorskih sistemih z **višjo** energijsko gostoto in **nižjo** ceno



*Li-O<sub>2</sub> 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

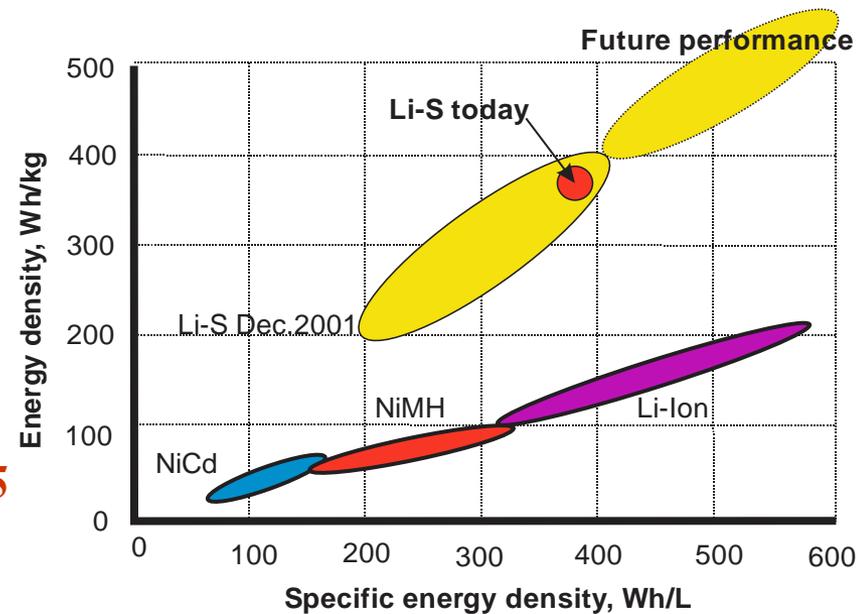
## PREDNOSTI

1. Cena in dostopnost do žvepla.
2. Teoretična možnost dolgotrajne uporabe.
3. Široko temperaturno področje uporabe.
4. Varnejši akumulatorji v primerjavi z Li-ion.
5. Visoka teoretična specifična kapaciteta **1675** mAhg<sup>-1</sup> in visoka teoretična energijska gostota **2500** Wh kg<sup>-1</sup>.

## SLABOSTI

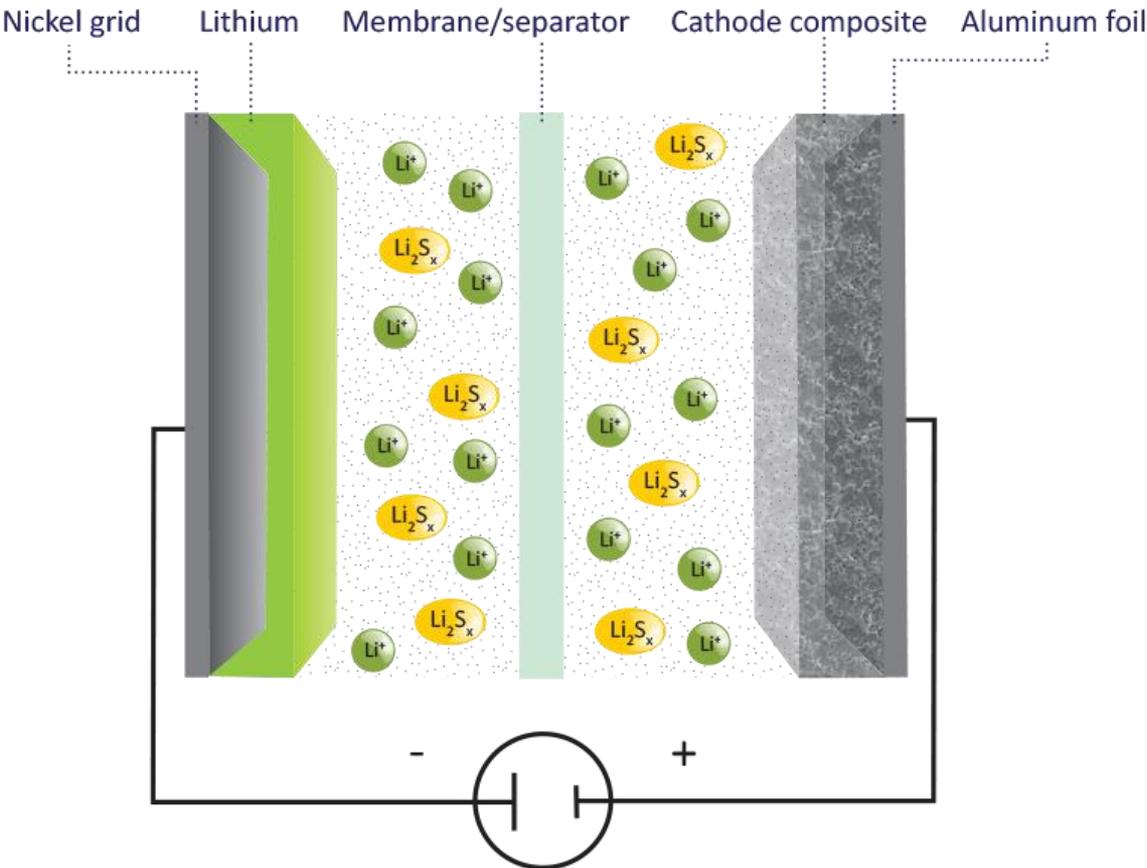
1. Praktična specifična energijska gostota je trenutno nizka (200–300 Wh/kg).
2. Padanje kapacitete med delovanjem (0.1–1% na cikel)
3. Samopraznjenje (8–15% na mesec).
4. Žveplo je slab prevodnik.

**Večino težav povzročajo topni polisulfidi – potreba po nanostrukturiranih materialih.**



<http://endless-sphere.com/forums/viewtopic.php?f=14&t=20191>

Charge / discharge  
polysulphide shuttle mechanism



## Raziskave in razvoj & inženiring:

- a. **Katodni kompozit**
  - Substrat
  - Depozicija žvepla
  - Vezivo
- b. **Elektrolit**
  - Topilo
  - Soli
  - Polimeri
  - Ionske tekočine
- c. **Separator**
- d. **Aditivi**

**Potreben je celovit pristop**

 eurolis

# Advanced European lithium sulphur cells for automotive applications

**Robert Dominko**  
Koordinator projekta  
Kemijski inštitut  
Ljubljana, Slovenia

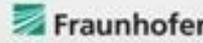
Collaborative project  
FP7-2012-GC-MATERIALS  
Grant agreement No.: 314515

Budget: 3.774.904 €  
EC prispevek: 2.799.084 €

## 5 countries, 11 partners



### Academia and research institutions

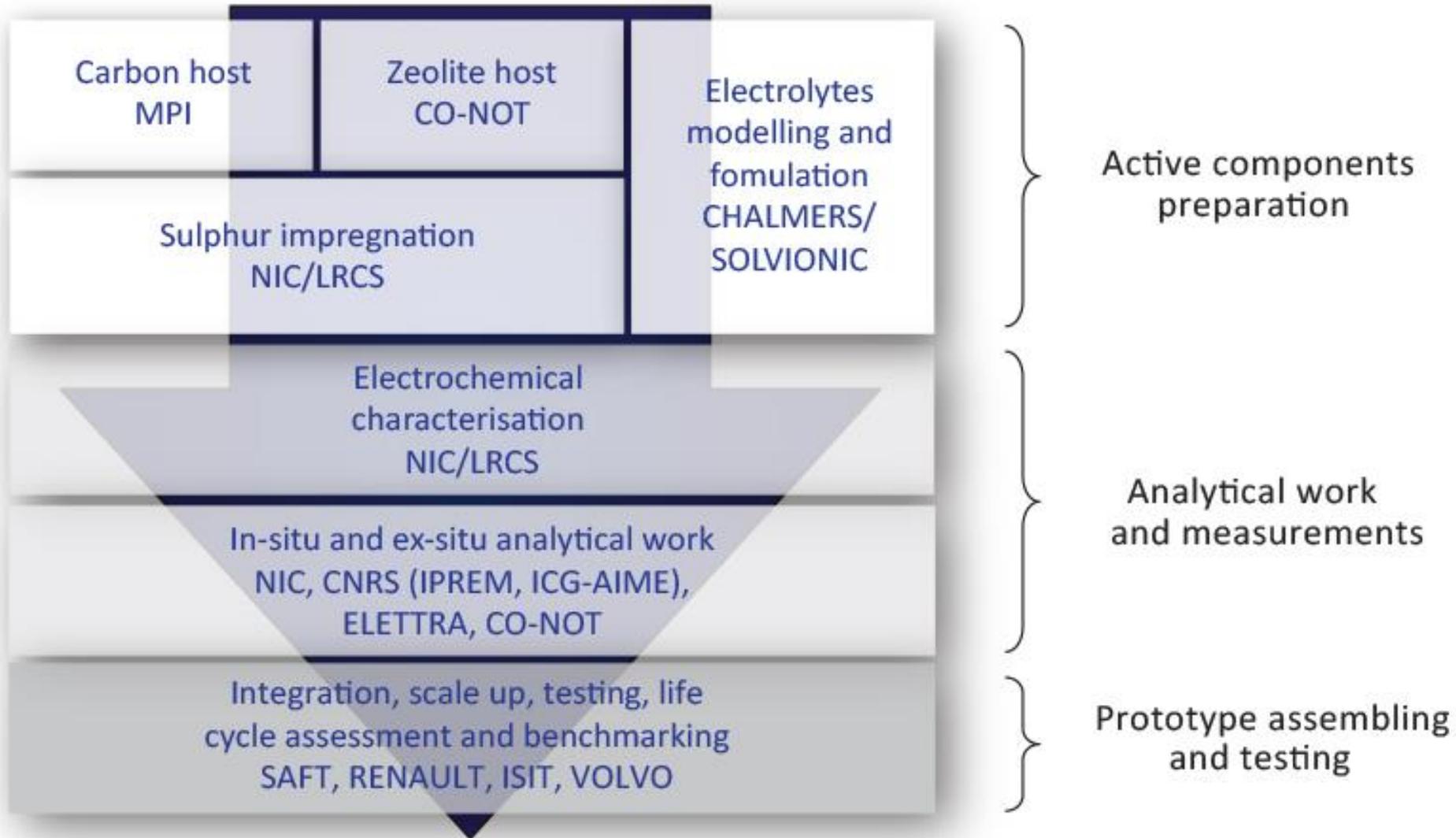
			
			

### Industry

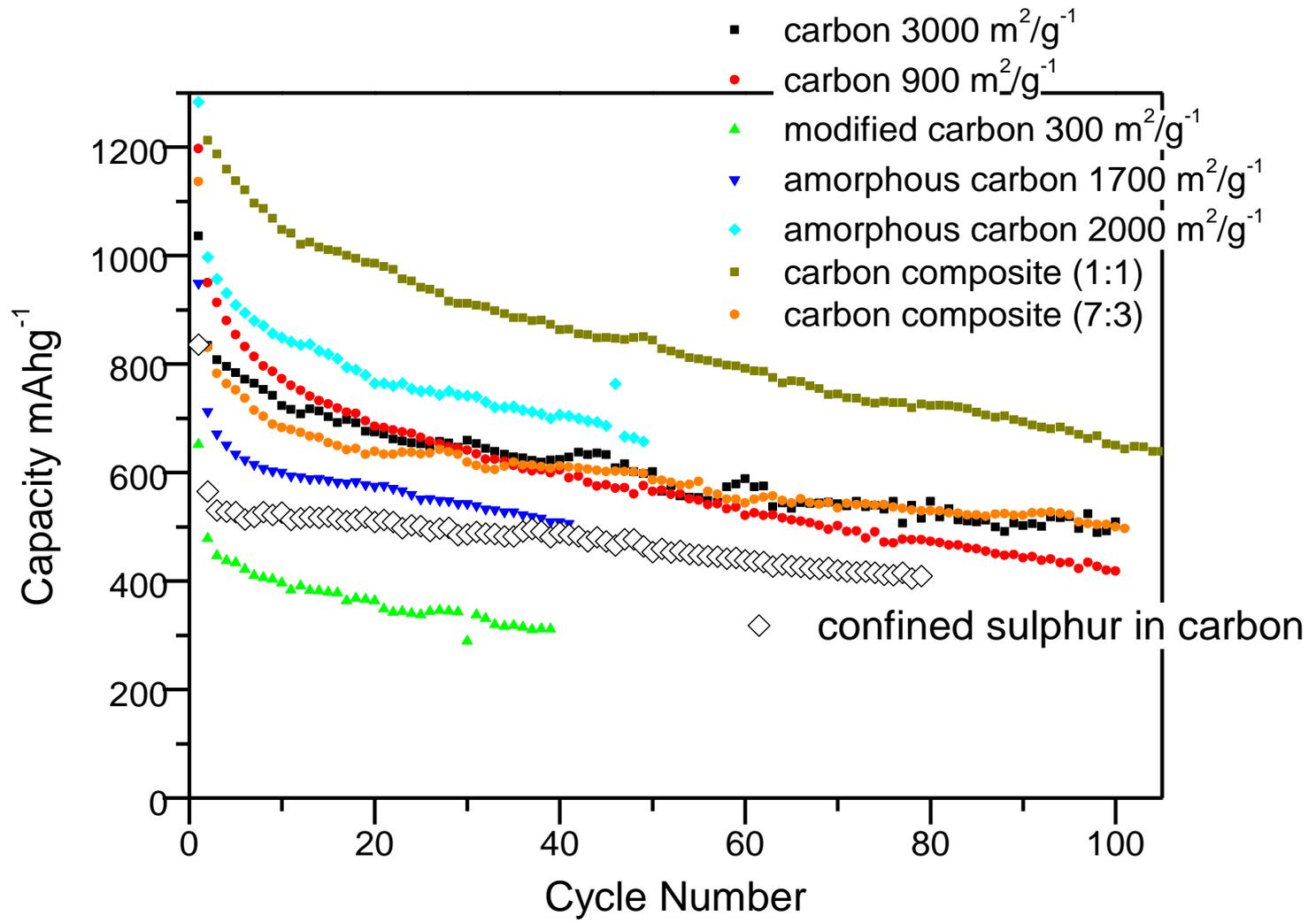
	
	

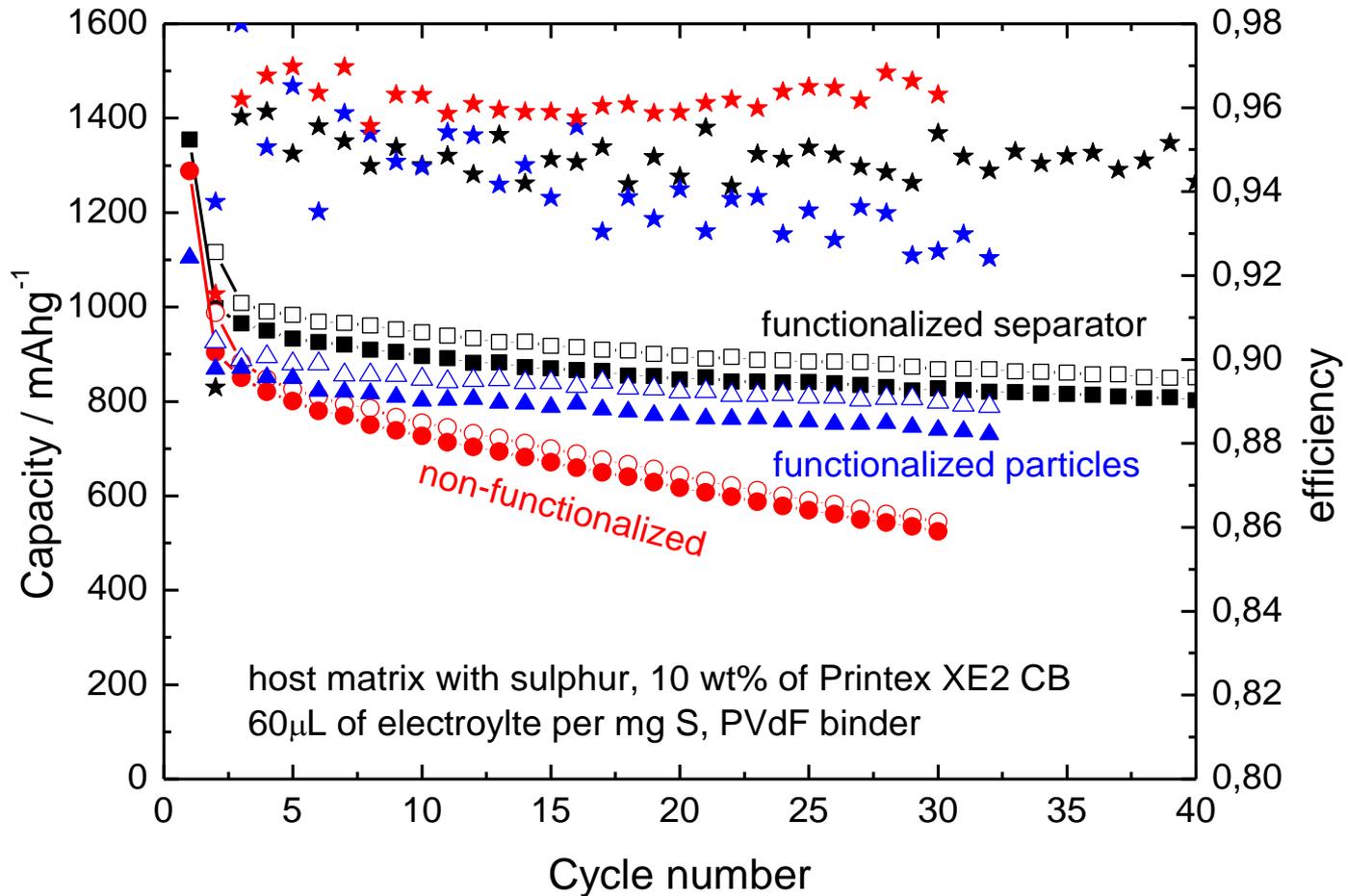
## Razvoj litij žveplovega akumulatorja za avtomobilsko industrijo z naslednjimi karakteristikami:

- Energijska gostota vsaj 500 Wh/kg s specifično močjo 1000 W/kg;
- Učinkovitost vsaj 95% v celotni življenski dobi v temperaturnem območju med -25°C in 80°C;
- Življenska doba določena z zahtevami avtomobilske industrije (vsaj 5 let in 1000 polnjenj in praznjenj);
- Doseganje varnostnih standardov in nizka cena: 150€/kWh;
- Varovanje evropske tehnologije.

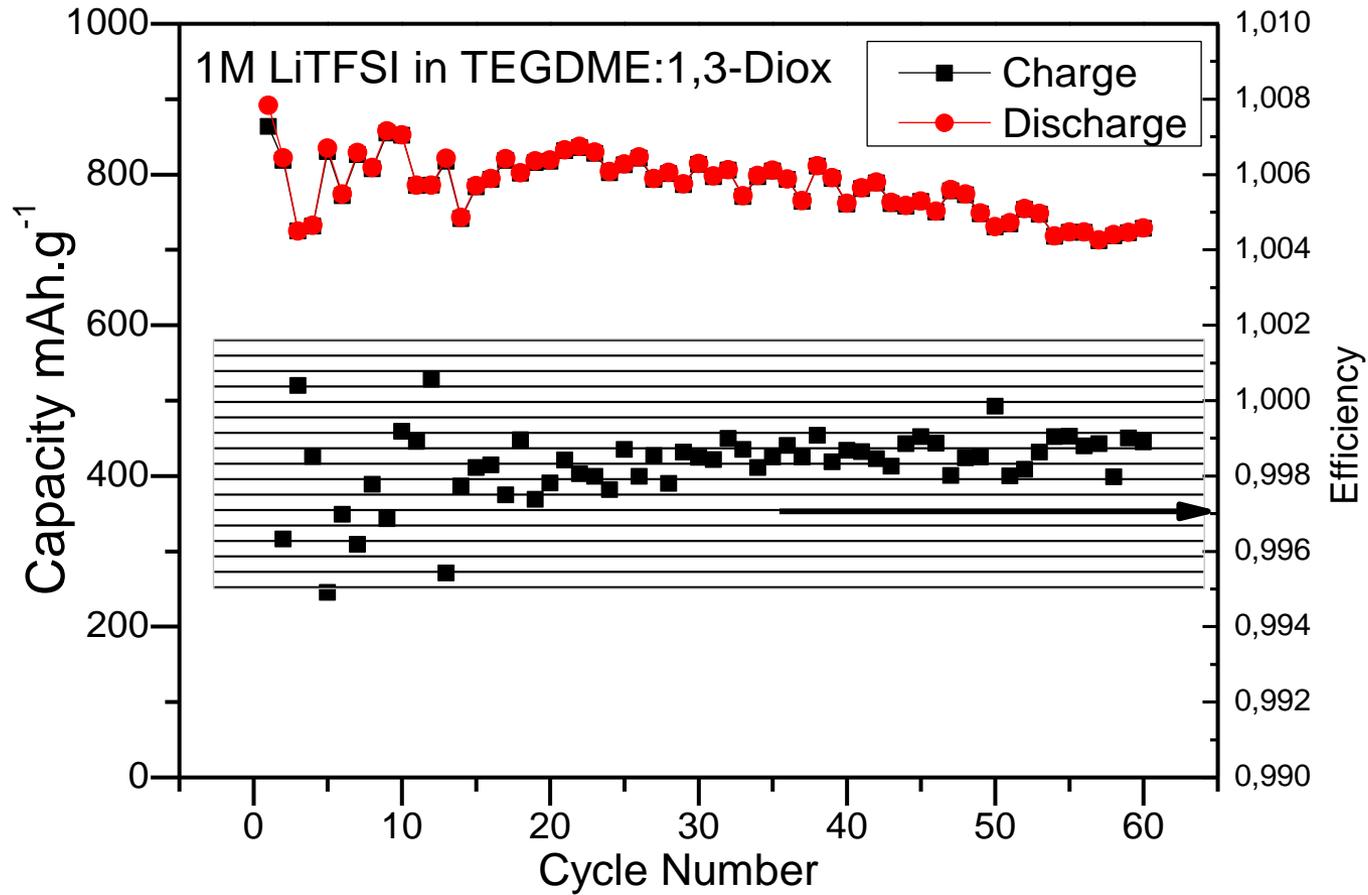


Različni ogljikovi substrati (površina, porazdelitev por, sestava, arhitektura,...) z 40-50 ut.% žvepla





**Precej bolj stabilno delovanje, potrebno še izboljšati učinkovitost**



Ionoselektivni separator ustavi migracijo polisulfidov do anode in s tem se izboljša učinkovitost na ~99.9%



Visokotemperaturni natrij - žveplov akumulator je komercialno dostopen (deluje na  $245^{\circ}\text{C}$ ) - potencilano nevaren, ker se ob stiku z vlago sprošča strupen plin  $\text{H}_2\text{S}$ . Elektrodi sta raztopljeni in ločeni s keramičnim separatorjem.

Podobno se predvideva tudi za nizkotemperaturni Na-S akumulator (podoben mehanizem kot Li-S akumulator).

Toyota je pred kratkim sporočila, da so začeli z razvojem Mg-S akumulatorja, ki v teoriji predstavlja bolj varen sistem (ni tvorbe topnih polisulfidov, niti nastanka  $\text{H}_2\text{S}$  ob stiku z vlago).

V teoriji enak princip kot pri litij ionskem akumulatorju



Vgradnja v gostiteljsko strukturo



Izgubimo 0.5V napetosti in delamo s težjim ionom,  
potencialno pričakovan padec energije za 30%

**VENDAR**

Nekateri popolnoma novi materiali in večja stabilnost  
pri višjih oksidacijskih potencialih pomeni popolno  
konkurenčnosti Na-ionskih akumulatorjev glede na Li-  
ionske akumulatorje

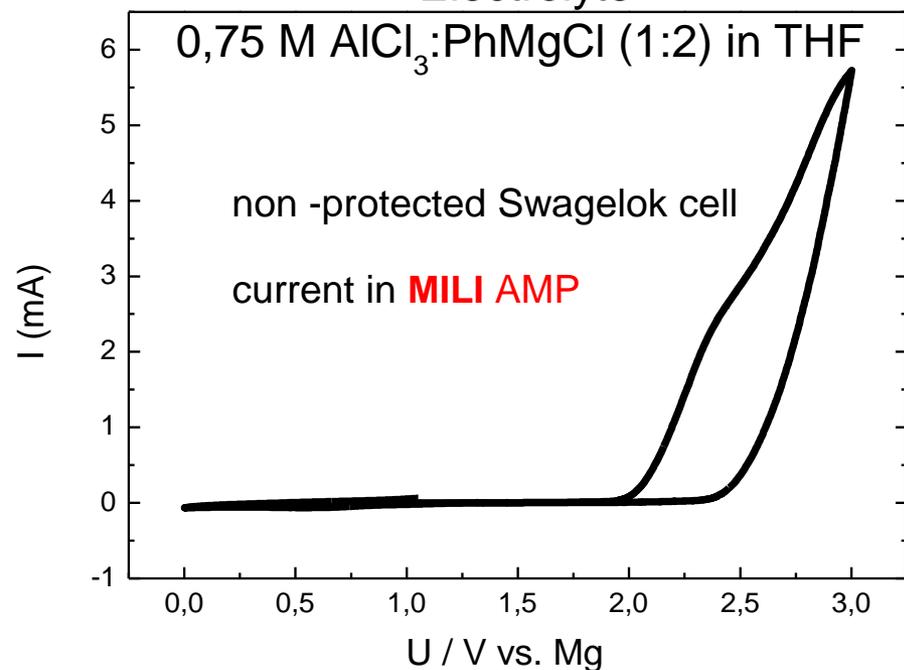


Potrebno preveriti kinetiko

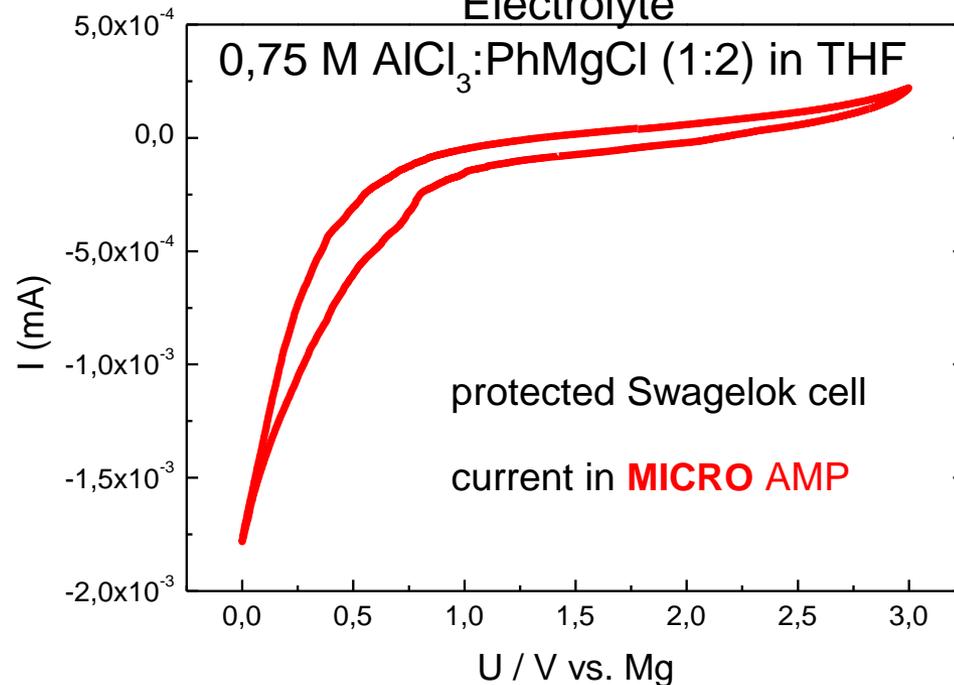
- Razvoj na začetku – zanimiv zaradi dveh elektronov
- Težave s stabilnostjo elektrolita – vendar vse več raziskovalnih skupin poroča o napredku
- Potencialno nižja napetost, vendar pa višja energijska gostota na enoto mase
- Pričakovano je mogoča uporaba kovinskega magnezija kot anode – magnezij naj ne bi tvoril dendridov
- Potreben razvoj katodnih materialov in elektrolita



## Electrolyte



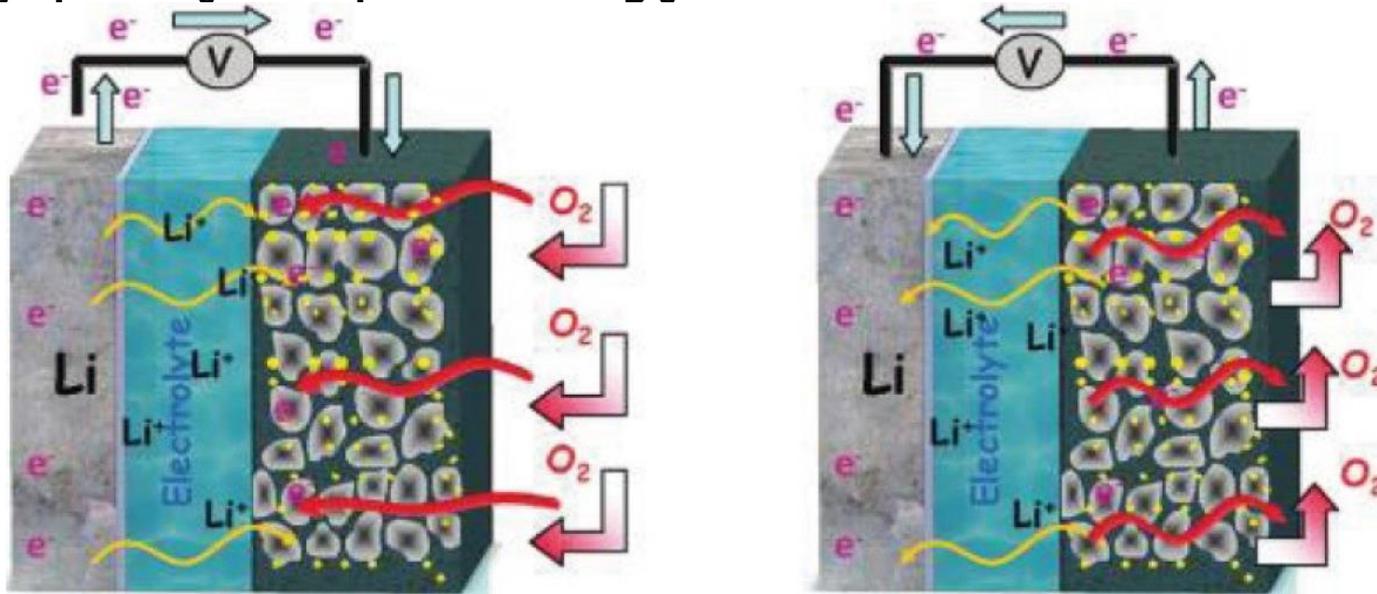
## Electrolyte



Tanka plast iz grafenskih delcev na elektrokemijski celici premakne korozijo k višjemu potencialu in s tem omogoči uporabo novi spojin, ki lahko izmenjujejo magnezij.

Energijska gostota **litij zrak** sistema je primerljiva energijski gostoti shranjeni v bencinu.

Če upoštevamo samo kovino je energijska gostota več kot 11000 Wh/kg in če upoštevamo vse reaktante in produkte je energijska gostota okoli 3500 Wh/kg kar je primerljivo z uporabno energijo 1l bencina.



Shematski prikaz Li-zrak sistema med praznjenjem in polnjenjem povzet po G. Girishkumar et al., J. Phys. Chem. Lett. 2010,1,2193

Cink - zrak sistem: veliko raziskav vendar še vedno ni uporabne kemijske rešitve - potreben popolnoma nov inovativen pristop.

Aluminij - zrak sistem: teoretična energijska gostota 2400Wh/kg, v praksi samo 200Wh/kg. Mehanska menjava iztrošenih produktov in nato regeneracija  $\text{Al(OH)}_3$  v Al.

Magnezij - zrak sistem: Privlačen sistem s potencialom 3.1V vendar zaradi težav z elektrolitom ni pravega vpogleda, kakšne so realne možnosti.

Natrij - zrak sistem: z obzirom na potencialno cenejše akumulatorje na osnovi natrija, se vse raziskave delajo sedaj paralelno na natriju in litiju.

## Sodelavci Laboratorija za elektrokemijo materialov (L10) na KI



Alistore-ERI

Evropski virtualni laboratorij za Li-ionske akumulatorje



CO-NOT

Center odličnosti za nizkoogljične tehnologije



Evropska komisija (pogodba št. 314515)

**ARRS – Javna agencija za raziskovalno dejavnost R Slovenije**