

Het begrijpen van Lithium-ion

Pas aan het begin van de jaren '70 werden de eerste niet-oplaadbare lithiumbatterijen op de markt verkrijgbaar. Pogingen om oplaadbare lithiumbatterijen te ontwikkelen volgden in de jaren '80, maar deze pogingen mislukten vanwege de instabiliteit van het metallische lithium dat als anodemateriaal werd gebruikt.

Lithium is het lichtste van alle metalen, heeft het grootste elektrochemische potentieel en levert de grootste specifieke energie per gewicht. Oplaadbare batterijen met lithiummetaal op de anode (negatieve elektroden) konden buitengewoon hoge energiedichtheden leveren, maar door het cyclisch gebruik ontstonden ongewenste dendrietten op de anode die de separator konden binnendringen en een elektrische kortsluiting konden veroorzaken. De temperatuur van de cel zou snel stijgen en het smeltpunt van lithium benaderen, waardoor thermische runaway zou ontstaan, ook wel bekend als “ontluchten met vlam”.

Door de inherente instabiliteit van lithiummetaal, vooral tijdens het opladen, werd het onderzoek verlegd naar een niet-metalen oplossing waarbij lithiumionen worden gebruikt. Hoewel de specifieke energie van Li-ion lager is dan die van lithiummetaal, is het veilig, op voorwaarde dat celfabrikanten en batterijproducenten veiligheidsmaatregelen nemen om de spanning en stroomsterkte op een veilig niveau te houden. In 1991 bracht Sony de eerste Li-ion batterij op de markt en vandaag de dag is deze chemie de meest veelbelovende en snelst groeiende op de markt. Ondertussen wordt er nog steeds onderzoek gedaan naar de ontwikkeling van een veilige metallic lithium batterij.

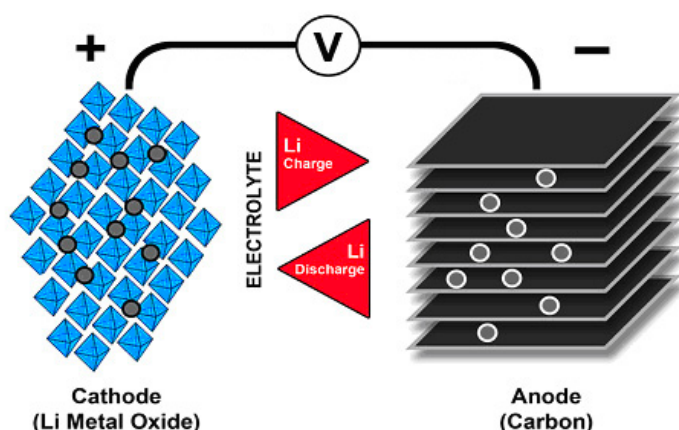
In 1994 kostte het meer dan \$10 om Li-ion te produceren in de cilindrische cel 18650* met een capaciteit van 1.100 mAh. In 2001 daalde de prijs naar \$2 en steeg de capaciteit naar 1.900 mAh. Vandaag de dag leveren 18650-cellen met een hoge energiedichtheid meer dan

3.000 mAh en zijn de kosten nog verder gedaald. De kostenreductie, de toename van de specifieke energie en de afwezigheid van giftig materiaal effenden het pad om van Li-ion de universeel geaccepteerde batterij te maken voor draagbare toepassingen, eerst in de consumentenindustrie en nu ook steeds meer in de zware industrie, waaronder elektrische aandrijflijnen voor voertuigen.

In 2009 bestond ongeveer 38 procent van alle batterijen uit Li-ion. Li-ion is een onderhoudsarme batterij, een voordeel waar veel andere chemische stoffen geen aanspraak op kunnen maken. De batterij heeft geen geheugen en hoeft niet te worden getraind om in vorm te blijven. De zelfontlading is minder dan de helft in vergelijking met systemen op nikkelbasis. Dit maakt Li-ion zeer geschikt voor toepassingen met brandstofmeters. De nominale celspanning van 3,6 V kan mobiele telefoons en digitale camera's rechtstreeks van stroom voorzien, wat vereenvoudigingen en kostenbesparingen biedt ten opzichte van ontwerpen met meerdere cellen. Tot nu toe was het nadeel van Li-ion de hoge prijs, maar dit wordt minder, vooral in de consumentenmarkt.

Soorten lithium-ionbatterijen

Vergelijkbaar met de architectuur op basis van lood en nikkel, gebruikt lithium-ion een kathode (positieve elektrode), een anode (negatieve elektrode) en elektrolyt als geleider. De kathode is een metaaloxide en de anode bestaat uit poreuze koolstof. Tijdens het ontladen stromen de ionen van de anode naar de kathode door de elektrolyt en de separator; door het opladen wordt de richting omgekeerd en stromen de ionen van de kathode naar de anode. Figuur 1 illustreert het proces.



Figuur 1: Ionenstroom in lithium-ion-accu

Wanneer de cel oplaadt en ontladt, verplaatsen ionen zich tussen de kathode (positieve elektrode) en de anode (negatieve elektrode). Bij het ontladen vindt er op de anode oxidatie plaats, of verlies van elektronen, en treedt er op de kathode reductie op, of een toename van elektronen. Opladen keert de beweging om.

Alle materialen in een batterij bezitten een theoretische specifieke energie, en de sleutel tot een hoge capaciteit en superieure energieafgifte ligt voornamelijk in de kathode. De afgelopen 10 jaar is de kathode kenmerkend geweest voor de Li-ion-accu.

Veelvoorkomende kathodematerialen zijn lithium-kobaloxide (of lithium-kobaltaat), lithium-mangaanoxide (ook bekend als spinel of lithium-manganaat), lithium-ijzerfosfaat, evenals lithium-nikkel-mangaankobalt (of NMC)** en lithium-nikkel-kobalt-aluminiumoxide (of NCA).

De oorspronkelijke lithium-ion-accu van Sony gebruikte coke als anode (steenkoolproduct) en sinds 1997 gebruiken de meeste Li-ion accu's grafiet om een vlakke ontlaadcurve te krijgen. Er vinden ook ontwikkelingen plaats aan de anode en er worden verschillende additieven uitgetest, waaronder legeringen op basis van silicium. Silicium bereikt een toename van 20 tot 30 procent in specifieke energie ten koste van lagere laadstromen en een kortere levensduur. Lithiumtitaat met nanostructuur als anode-additief heeft een veelbelovende levensduur, goede belastbaarheid, uitstekende prestaties bij lage temperaturen en superieure veiligheid, maar de specifieke energie is laag.

Door kathode- en anodemateriaal te mengen, kunnen fabrikanten intrinsieke kwaliteiten versterken; een verbetering op één gebied kan echter ten koste gaan van iets anders. Accufabrikanten kunnen bijvoorbeeld de specifieke energie (capaciteit) optimaliseren voor een langere looptijd, het specifieke vermogen verhogen voor een betere stroombelasting, de levensduur verlengen voor een langere levensduur en de veiligheid verbeteren voor zware omgevingsbelasting, maar het nadeel van een hogere capaciteit is een lagere belasting. Optimalisatie voor een hogere stroombelasting verlaagt namelijk de specifieke energie en als je er een robuuste cel van maakt om een langere levensduur en een betere veiligheid te waarborgen, neemt de omvang van de batterij toe en worden de kosten hoger door een dikkere separator. De separator is naar verluidt het duurste onderdeel van een accu.

Tabel 2 geeft een samenvatting van de kenmerken van Li-ion met verschillende kathodematerialen. De tabel beperkt de chemische stoffen tot de vier meest gebruikte lithium-ionsystemen en gebruikt de verkorte vorm om ze te beschrijven. NMC staat voor nikkel-mangaan-kobalt, een chemie die relatief nieuw is en kan worden aangepast voor hoge capaciteit of hoge stroombelasting. Lithium-ion-polymeer wordt niet genoemd omdat dit geen unieke chemie is en alleen verschilt in constructie. Li-polymeer kan in verschillende soorten chemie worden gemaakt en de meest gebruikte vorm is Li-kobalt.

Specificaties	Li-kobalt	Li-mangaan	Li-fosfaat	NMC ¹
Spanning	3.60V	3.70V	3.30V	3.60/3.70V
Oplaadlimiet	4.20V	4.20V	3.60V	4.20V
Levensduur ²	500	500–1,000	1,000–2,000	1,000–2,000
Bedrijfs-temperatuur	Gemiddeld	Gemiddeld	Goed	Goed
Specifieke energie	150–190Wh/kg	100–135Wh/kg	90–120Wh/kg	140Wh/kg
Specifiek vermogen	1C	10C, 40C puls	35C continu	10C
Veiligheid	Gemiddeld. Beveiligingscircuit en uitbalanceren van meerdere cellen vereist. Vereisten voor kleine formaten met 1 of 2 cellen kunnen worden versoepeld.		Zeer goed, heeft cel-balancering en spannings-beveiliging nodig	Goed, heeft cel-balancering en spannings-beveiliging nodig
Thermische runaway ³	150°C (302°F)	250°C (482°F)	270°C (518°F)	210°C (410°F)
Kosten	Grondstof hoog	Materiaal 30% minder dan kobalt	Hoog	Hoog
In gebruik sinds	1994	2002	1999	2003
Onderzoekers, fabrikanten	Sony, Sanyo, FDK, Saft	NEC, Samsung, Hitachi	UT, QH, MIT A123, Valence	Sony, Sanyo, Nissan Motor
Notes	Zeer hoge specifieke energie, beperkt vermogen; voor mobiele telefoons, laptops	Hoog vermogen, gemiddelde tot hoge specifieke energie, elektrisch gereedschap, medisch, EV's	Hoog vermogen, gemiddelde specifieke energie, hogere zelfontlading dan andere Li-ionen	Zeer hoge specifieke energie, hoog vermogen; gereedschap, medisch, EV's

Tabel 2: Kenmerken van de vier meest gebruikte lithium-ion-accu's

Specifieke energie verwijst naar capaciteit (energieopslag);
specifiek vermogen geeft de belastbaarheid aa

- 1 NMC, NCM, CMN, CNM, MNC en MCN zijn in principe hetzelfde. De stoichiometrie is meestal $\text{Li}[\text{Ni}(1/3)\text{Co}(1/3)\text{Mn}(1/3)]\text{O}_2$. De volgorde van Ni, Mn en Co maakt niet veel uit.
- 2 Toepassing en omgeving bepalen de levensduur; de waarden worden niet altijd correct toegepast.
- 3 Een volledig opgeladen batterij verhoogt de thermische runaway-temperatuur, een gedeeltelijke lading verlaagt deze.

* Standaard van een cilindrische Li-ion-cel, ontwikkeld in het midden van de jaren '90; meet 18 mm in diameter en 65 mm in lengte; wordt vaak gebruikt voor laptops.

** Sommige lithium-nikkel-mangaan-kobaltoxide systemen worden NCM, CMN, CNM, MNC en MCN genoemd. De systemen zijn in principe hetzelfde.