

Hoe werken lithiumbatterijen?

Het pionierswerk aan de lithiumbatterij begon in 1912 onder leiding van G.N. Lewis, maar het duurde tot het begin van de jaren zeventig voordat de eerste niet-oplaadbare lithiumbatterijen in de handel verkrijgbaar werden. Pogingen om oplaadbare lithiumbatterijen te ontwikkelen volgden in de jaren tachtig, maar mislukten vanwege instabiliteit in het metallisch lithium dat als anodemateriaal werd gebruikt. (De metaal-lithiumaccu gebruikt lithium als anode; Li-ion gebruikt grafiet als anode en actieve materialen in de kathode).

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 konden buitengewoon hoge energiedichtheden leveren; halverwege de jaren tachtig werd echter ontdekt dat door het cyclisch gebruik ongewenste dendrietten op de anode ontstonden. Deze groeideeltjes dringen de separator binnen en veroorzaken een elektrische kortsluiting. De celtemperatuur zou snel stijgen en het smeltpunt van lithium benaderen, wat thermische runaway veroorzaakt, ook bekend als “ontluchten met vlam”. Een groot aantal oplaadbare metalen lithiumbatterijen die naar Japan werden gestuurd, werden in 1991 teruggeroepen nadat een batterij in een mobiele telefoon brandende gassen had vrijgelaten en brandwonden had veroorzaakt in het gezicht van een man.

Door de inherente instabiliteit van lithiummetaal, vooral tijdens het opladen, werd het onderzoek verlegd naar een niet-metalen oplossing met lithiumionen. In 1991 bracht Sony de eerste Li ion op de markt en vandaag de dag is deze chemie de meest veelbelovende en snelst groeiende batterij op de markt. Hoewel de specifieke energie van Li ion lager is dan die van lithiummetaal, is Li ion veilig, mits de spannings- en stroomlimieten worden gerespecteerd. (Zie BU-304a: Veiligheidsproblemen met Li-ion)

De eer voor de uitvinding van de lithium-kobalt-oxide batterij gaat naar John B. Goodenough (1922). Er wordt gezegd dat tijdens de ontwikkelingen een afgestudeerde student in dienst van Nippon Telephone & Telegraph (NTT) samenwerkte met Goodenough in de VS. Kort na de doorbraak reisde de student terug naar Japan en nam de ontdekking met zich mee. In 1991 kondigde Sony een internationaal patent aan op een kathode van lithiumkobaltoxide. Er volgden jaren van rechtszaken, maar Sony kon het patent behouden en Goodenough ontving niets voor zijn inspanningen. Als erkenning voor de bijdragen aan de ontwikkeling van Li-ion, kende de Amerikaanse National Academy of Engineering Goodenough en andere medewerkers in 2014 de Charles Stark Draper Prize toe. In 2015 kende Israël Goodenough een prijs van \$1 miljoen toe, die hij zal doneren aan het Texas Materials Institute om te helpen bij materiaalonderzoek.

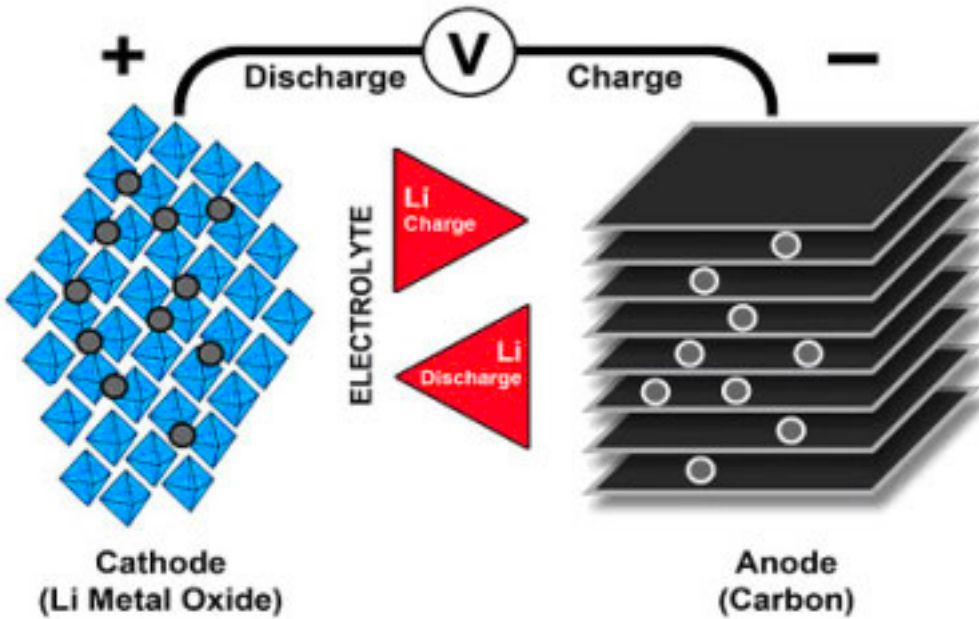
De sleutel tot de superieure specifieke energie is de hoge celspanning van 3,60 V. Verbeteringen in de actieve materialen en elektrolyten kunnen de energiedichtheid nog verder verhogen. De laadkarakteristieken zijn goed en de vlakke ontlaadcurve biedt effectief gebruik van de opgeslagen energie in een wenselijk en vlak spanningsspectrum van 3,70-2,80V/cel.

In 1994 bedroegen de productiekosten van Li-ion in de cilindrische 18650-cel meer dan US\$10 en was de capaciteit 1.100 mAh. In 2001 daalde de prijs tot onder de \$3 terwijl de capaciteit steeg tot 1.900 mAh. Vandaag de dag leveren 18650-cellen met een hoge energiedichtheid meer dan 3.000 mAh en dalen de kosten. Kostenreductie, verhoogde specifieke energie en de afwezigheid van giftig materiaal maakten de weg vrij om van Li-ion de universeel geaccepteerde batterij te maken voor draagbare toepassingen, zware industrieën, elektrische aandrijflijnen en satellieten. De 18650 heeft een diameter van 18 mm en een lengte van 65 mm. (Zie BU-301: Een blik op oude en nieuwe batterijverpakkingen)

Li-ion is een onderhoudsarme batterij, een voordeel waar de meeste andere soorten geen aanspraak op kunnen maken. De batterij heeft geen geheugen en hoeft niet te worden getraind (opzettelijke volledige ontlading) om hem in goede conditie te houden. De zelfontlading is minder dan de helft van die van nikkelgebaseerde systemen en dit komt de brandstofmetertoepassingen ten goede. De nominale celspanning van 3,60 V kan mobiele telefoons, tablets en digitale camera's direct van stroom voorzien en biedt vereenvoudigingen en kostenbesparingen ten opzichte van ontwerpen met meerdere cellen. Nadelen zijn de noodzaak van beveiligingscircuits om misbruik te voorkomen en de hoge prijs.

Soorten Lithium-ion batterijen

Lithium-ion gebruikt een kathode (positieve elektrode), een anode (negatieve elektrode) en elektrolyt als geleider. (De anode van een ontladende batterij is negatief en de kathode positief (zie BU-104b: Batterijbouwstenen). De kathode is 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; bij het opladen keert de richting om en stromen de ionen van de kathode naar de anode. Figuur 1 illustreert het proces.

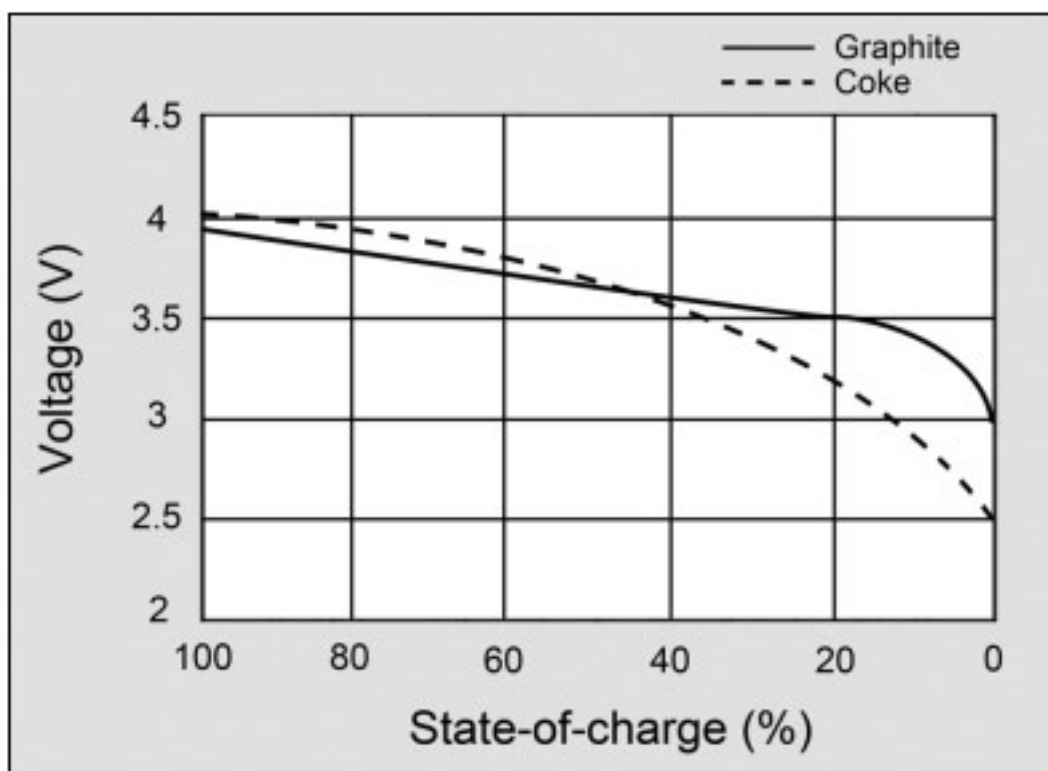


Figuur 1: Ionenstroom in lithium-ion batterij. Wanneer de cel oplaadt en ontlad, verplaatsen ionen zich tussen de kathode (positieve elektrode) en de anode (negatieve elektrode). Bij ontlading ondergaat de anode oxidatie, of verlies van elektronen, en de kathode een reductie, of een toename van elektronen. De lading keert de beweging om.

Li ion-batterijen zijn er in vele soorten, maar ze hebben allemaal één ding gemeen: het trefwoord “lithium-ion”. Hoewel ze op het eerste gezicht opvallend veel op elkaar lijken, variëren deze accu’s in prestaties en de keuze van actieve materialen geeft ze unieke persoonlijkheden. (Zie BU-205: Soorten Li-ion-ion)

Sony's originele lithium-ion batterij gebruikte coke als anode (steenkoolproduct). Sinds 1997 zijn de meeste Li-ion fabrikanten, waaronder Sony, overgestapt op grafiet om een vlakke ontlaadcurve te krijgen. Grafiet is een vorm van koolstof met cyclusstabiliteit op lange termijn en wordt gebruikt in loden potloden. Het is het meest voorkomende koolstofmateriaal, gevolgd door harde en zachte koolstof. Nanobuiskoolstoffen hebben nog geen commercieel gebruik gevonden in Li-ion omdat ze de neiging hebben om te verstrengelen en de prestaties te beïnvloeden. Een toekomstig materiaal dat de prestaties van Li-ion belooft te verbeteren is grafeen.

Figuur 2 toont de spanningsontladingcurve van een moderne Li-ion met grafietanode en de vroege cokeversie.



Figuur 2: spanningsontladingcurve van lithium-ion. Een accu moet in het bruikbare ontlaadbereik een vlakke spanningscurve hebben. De moderne grafietanode doet dit beter dan de vroege cokeversie. Met dank aan Cadex

Er zijn verschillende additieven geprobeerd, waaronder legeringen op basis van silicium, om de prestaties van de grafietanode te verbeteren. Er zijn zes koolstofatomen (grafiet) nodig om zich te binden aan één lithiumion; één siliciumatoom kan zich binden aan vier lithiumionen. Dit betekent dat de siliciumanode in theorie meer dan 10 keer de energie van grafiet zou kunnen opslaan, maar uitzetting van de anode tijdens het laden is een probleem. Zuivere siliciumanoden zijn daarom niet praktisch en doorgaans wordt slechts 3-5 procent silicium toegevoegd aan de anode van een op silicium gebaseerde anode om een goede levensduur te verkrijgen.

Het gebruik van nanogestructureerd lithiumtitanaat als anode-additief toont een veelbelovende levensduur, goede belastbaarheid, uitstekende prestaties bij lage

temperaturen en superieure veiligheid, maar de specifieke energie is laag en de kosten zijn hoog.

Door te experimenteren met kathode- en anodemateriaal kunnen fabrikanten de intrinsieke kwaliteiten versterken, maar de ene verbetering kan ten koste gaan van de andere. De zogenaamde “Energy Cell” optimaliseert de specifieke energie (capaciteit) om lange looptijden te bereiken, maar met een lager specifiek vermogen; de “Power Cell” biedt een uitzonderlijk specifiek vermogen, maar met een lagere capaciteit. De “Hybrid Cell” is een compromis en biedt een beetje van beide. (Meer over BU-501: Basisprincipes over ontladen)

Fabrikanten kunnen relatief eenvoudig een hoge specifieke energie en lage kosten bereiken door nikkel toe te voegen in plaats van het duurdere kobalt, maar dit maakt de cel minder stabiel. Hoewel een startend bedrijf zich kan richten op een hoge specifieke energie en een lage prijs om snel door de markt geaccepteerd te worden, mogen veiligheid en duurzaamheid niet in het gedrang komen. Gerenommeerde fabrikanten hechten veel waarde aan veiligheid en duurzaamheid. Tabel 3 geeft een overzicht van de voordelen en beperkingen van Li-ion.

De meeste Li-ion-batterijen hebben een vergelijkbaar ontwerp dat bestaat uit een metaaloxide positieve elektrode (kathode) die is gecoat op een aluminium stroomcollector, een negatieve elektrode (anode) gemaakt van koolstof/grafiet gecoat op een koperen stroomcollector, een separator en elektrolyt gemaakt van lithiumzout in een organisch oplosmiddel. Tabel 3 geeft een overzicht van de voordelen en beperkingen van Li-ion.

Voordelen	<ul style="list-style-type: none">/ Hoge specifieke energie en hoge belastbaarheid met Power Cells/ Lange cyclus en langere houdbaarheid; onderhoudsvrij/ Hoge capaciteit, lage interne weerstand, goede coulombische efficiëntie/ Eenvoudig laadalgoritme en redelijk korte laadtijden/ Lage zelfontlading (minder dan de helft van NiCd en NiMH)
Beperkingen	<ul style="list-style-type: none">/ Beveiligingscircuit vereist om thermische runaway te voorkomen bij belasting/ Degradeert bij hoge temperatuur en bij opslag onder hoogspanning/ Geen snelladen mogelijk bij vriestemperaturen (<0°C, <32°F)/ Transportvoorschriften vereist bij verzending in grotere hoeveelheden

Tabel 3: Voordelen en beperkingen van Li-ion-batterijen

Last Updated: 22-Feb-2022