

Waardoor sterft Li-ion?

De uiteindelijke focus op het maximaliseren van de energiedichtheid van Li-ion werd in 2006 verlegd toen Li-ion onverwacht uit elkaar viel in consumentenproducten en miljoenen verpakkingen werden teruggeroepen. Veiligheid kreeg meer aandacht en batterijen werden veiliger. Met de komst van de elektrische auto (EV) neemt de levensduur een steeds belangrijkere plaats in en zijn experts gaan onderzoeken waarom accu's stuk gaan.

Terwijl een batterijlevensduur van 3 jaar met 500 cycli acceptabel is voor laptops en mobiele telefoons, lijkt de verplichte levensduur van 8 jaar voor een EV-batterij op het eerste gezicht lang. Toch doet het een EV-koper ineenkrimpen als hij hoort dat een vervangende batterij de prijs heeft van een compacte auto met verbrandingsmotor. Als de levensduur van de batterij zou kunnen worden verlengd tot bijvoorbeeld 20 jaar, dan zou het rijden in een EV gerechtvaardigd zijn, ook al is de initiële investering hoog.

Fabrikanten van elektrische voertuigen kiezen batterijsystemen die geoptimaliseerd zijn voor een lange levensduur in plaats van een hoge specifieke energie. Deze accu's zijn normaal gesproken groter en zwaarder dan de accu's die in consumentengoederen worden gebruikt.

Accu's die gekozen worden voor een elektrische aandrijflijn ondergaan zware levenscyclustests en Nissan selecteerde een Li-ion op basis van mangaan voor de Leaf EV vanwege de solide prestaties. Om geen tijd te verliezen, verplichtte het testprotocol een snelle lading van 1,5C (minder dan 1 uur) en een ontlading van 2,5C (20 minuten) onder een temperatuur van 60°C (140°F). Onder deze zware omstandigheden zal een heavy-duty batterij naar verwachting 10 procent verliezen na 500 cycli, wat overeenkomt met 1-2 jaar rijden. Dit is vergelijkbaar met een rit door de verzengende hitte met uw EV, waarbij u door uw agressieve rijstijl rubbersporen achterlaat en toch nog thuiskomt met een batterijcapaciteit van 90 procent.

Ondanks de zorgvuldige selectie en uitgebreide tests, realiseerden de eigenaren van de Nissan Leaf een capaciteitsverlies van 27,5 procent na 1-2 jaar bezit, en dit zonder agressief rijgedrag. Waarom zou de Leaf onder beschutte omstandigheden dan zoveel capaciteit verliezen?

Om beter te begrijpen wat de oorzaak is van onomkeerbaar capaciteitsverlies in Li-ion-batterijen, voerde het Center for Automotive Research van de Ohio State University in samenwerking met Oak Ridge National Laboratory en het National Institute of Standards and Technology forensische tests uit door defecte batterijen te ontleden om vermoedelijke probleemgebieden op de elektroden te vinden.

Bij het afrollen van een 1,5 meter lange strook metaaltape die de met oxide gecoate anode en kathode voorstelde, bleek dat de fijn gestructureerde nanomaterialen grover waren geworden. Verder onderzoek toonde aan dat de lithiumionen die verantwoordelijk zijn voor het overbrengen van elektrische lading tussen de elektroden waren afgenomen op de kathode en zich permanent hadden vastgezet op de anode. Hierdoor had de kathode een lagere lithiumconcentratie dan een nieuwe cel, een fenomeen dat onomkeerbaar is.

Coulombische efficiëntie

Professor Jeff Dahn en zijn team van de Dalhousie University in Halifax onderzochten de levensduur van Li-ion door de coulombische efficiëntie (CE) te onderzoeken. CE definieert de volledigheid waarmee elektronen worden overgedragen in een elektrochemisch systeem tijdens het opladen en ontladen. Hoe hoger de efficiëntie, hoe minder stress er op de batterij staat en hoe langer deze zou moeten meegaan.

Tijdens het opladen trekt lithium naar de grafietanode (negatieve elektrode) en verandert het spanningspotentiaal. Als het lithium tijdens het ontladen weer wordt verwijderd, wordt de batterij niet volledig gereset. Op het oppervlak van de anode vormt zich een laag die solid electrolyte interface (SEI) wordt genoemd, bestaande uit lithiumatomen. De SEI-laag bestaat uit lithiumoxide en lithiumcarbonaat en groeit naarmate de batterij wordt ontladen. De film wordt dikker en vormt uiteindelijk een barrière die de interactie met grafiet verhindert (Zie BU-701 Hoe accu's te prepareren).

De kathode (positieve elektrode) ontwikkelt een soortgelijke beperkende laag die bekend staat als elektrolytoxidatie. Dr. Dahn benadrukt dat een spanning van meer dan 4,10V/cel bij een verhoogde temperatuur dit veroorzaakt, een ondergang die schadelijker kan zijn dan het cyclisch opladen van een batterij. Hoe langer de batterij onder een hoge spanning blijft, hoe sneller de degradatie optreedt.

De afzetting kan leiden tot een plotseling capaciteitsverlies dat moeilijk te voorspellen is door de levensduur van een accu te testen door alleen cyclisch op te laden. Dit fenomeen is al enkele jaren bekend en het meten van de coulombische efficiëntie kan deze effecten op een meer wetenschappelijke en systematische manier nagaan dan alleen door cyclisch gebruik.

Net als een EV moet Li-ion in satellieten een levensduur van 8 jaar en langer hebben. Om dit te bereiken worden de cellen opgeladen tot slechts 3,90V/cel en lager. NASA deed een interessante ontdekking: Li-ion-cellen met een spanning van meer dan 4,10 V per cel hebben de neiging om te ontbinden door oxidatie van elektrolyten op de kathode, terwijl cellen met een lagere spanning capaciteit verliezen door SEI-afzetting op de anode.

NASA meldt dat wanneer Li-ion de grens van 8 jaar passeert na ongeveer 40.000 cycli in een satelliet, de cellen snel verslechteren door dit fenomeen. Opladen tot 3,92 V/cel lijkt het beste compromis te bieden wat betreft maximale levensduur, maar dit vermindert de capaciteit tot slechts ongeveer 60 procent (Zie BU-808: Hoe verleng ik lithiumbatterijen).

Coulombische efficiëntie is in staat om beide veranderingen te meten: het lithium dat verloren gaat door SEI-groei op de anode en elektrolytoxidatie op de kathode. De resultaten kunnen worden gebruikt om de levensduur van een batterij te bepalen door de parasitaire reactie te kwantificeren.

De CE van een perfecte batterij zou 1.000.000 zijn. Als dit het geval zou zijn, zegt Dr. Dahn, zou de Li-ion batterij eeuwig meegaan. Een uitstekende coulombische efficiëntie is 0,9999, een niveau dat sommige lithiumkobaltoxiden (LCO) bereiken. Verreweg de beste Li-ion op het gebied van CE is lithiumtitanaat (LTO); het heeft een potentieel van 10.000 cycli. Nadelen zijn de hoge kosten en de relatief lage specifieke energie. (Zie BU-205: Soorten lithium-ion.)

De metingen van de coulombische efficiëntie variëren met de temperatuur en de oplaadsnelheid, ook wel C-rate genoemd. Naarmate de cyclustijd langer wordt, gaat zelfontlading een rol spelen en daalt CE (wordt slechter). Elektrolytoxidatie aan de kathode is deels de oorzaak van deze zelfontlading. Li-ion verliest ongeveer 2 procent per maand bij 0°C (32°F) met een laadtoestand van 50 procent en tot 35 procent bij 60°C (140°F) als het volledig is opgeladen.

Tabel 1 bevat gegevens voor de meest voorkomende Li-ion-systemen. Omwille van de eenvoud wordt CE beschreven als uitstekend, goed, matig en slecht, gemeten bij 30°C (86°F).

Chemische naam	Materiaal	Coulombisch E Efficiëntie ¹	Opmerkingen
Lithium-kobal-toxide² (LCO)	LiCoO ₂ (60% Co)	Goed, slechts lichte daling bij 50-60°C	Hoge capaciteit, beperkt vermogen; kwetsbaar. Mobiele telefoon, laptop
Lithium mangaanoxide² (LMO)	LiMn ₂ O ₄	Slecht, CE is laag, daalt verder bij 40°C	Hoge capaciteit, hoog vermogen, bestand tegen misbruik.
Lithium-ijzerfosfaat² (LFP)	LiFePO ₄	Matig, CE daalt bij 50-60°C	Elektrisch gereedschap, e-bikes, EV, medisch, UPS
Lithium-nikkel-mangaan-kobaltoxide² NMC	LiNiMnCoO ₂ (10-20% Co)	Goed, kleine daling bij 60°C	
Lithium-nikkel-kobalt-aluminiumoxide² (NCA)	LiNiCoAlO ₂ (9% Co)	N.V.T	Elektrische aandrijflijn (Tesla Model S), netopslag
Lithiumtitaanaat³ (LTO)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Uitstekend	Zeer duurzaam maar duur en lage specifieke energie

*Tabel 1: Meest gebruikte Li-ion met coulombische efficiëntie beoordeeld als uitstekend, goed, matig en slecht
Fabrikanten van batterijen kunnen op een dag CE specificeren in een aantal.*

¹Gemeten bij C/20 (0,05C) en 30°C (86°F). (20 uur opladen en ontladen)

²Kathodemateriaal

³Anodemateriaal

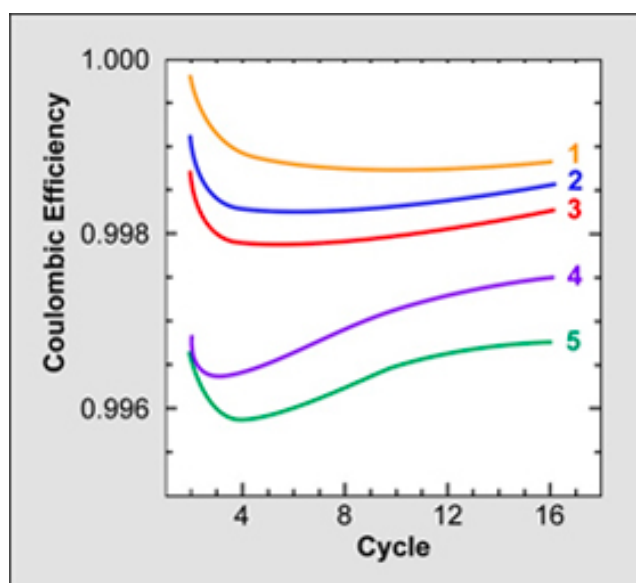
Additieven en de effecten op coulombische efficiëntie

Lithium-ion is verbeterd en dat is voor een groot deel te danken aan elektrolytadditieven. Elke cel heeft meerdere additieven en fabrikanten houden de combinaties geheim. Additieven verlagen de interne weerstand door corrosie te verminderen, gasvorming tegen te gaan, de productie te versnellen door het bevochtigingsproces te verfijnen en de prestaties bij lage en hoge temperaturen te verbeteren. Toevoeging van 1-2 procent vinylenecarbonaat verbetert de SEI op de anode, beperkt de oxidatie van het elektrolyt aan de kathode en verbetert de CE-waarden (Zie ook BU-307: Elektrolyt).

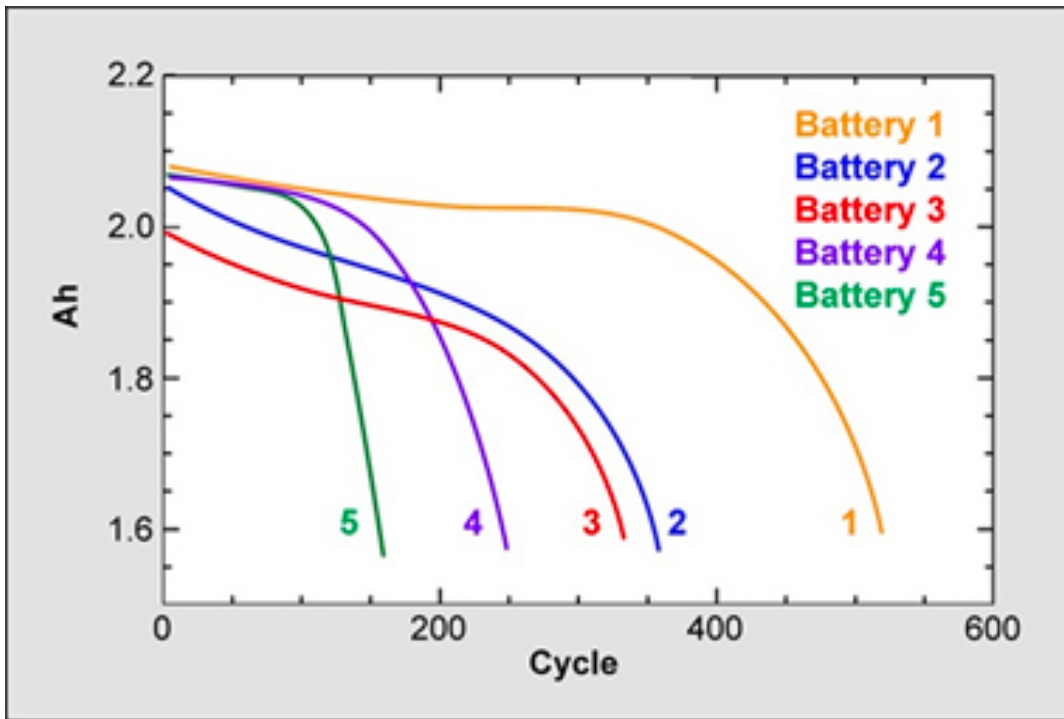
Additieven vormen minder dan 10 procent van de elektrolyt en de chemicaliën worden verbruikt bij de vorming van de SEI-laag. Mensen vragen: “Kunnen additieven met elkaar reageren?” Het antwoord is: “Absoluut.” Een batterij gedraagt zich als een levend organisme en net zoals een patiënt die meerdere medicijnen gebruikt de dokter moet informeren voordat er extra pillen kunnen worden voorgeschreven, bestaan er soortgelijke omstandigheden bij een batterij. Door gebruik te maken van coulombische efficiëntie kunnen mogelijke interferenties binnen enkele weken worden ontdekt in plaats van jaren te moeten wachten tot de symptomen zich ontwikkelen.

Om de correlatie tussen CE en levensduur te onderzoeken, werkte Dalhousie University samen met batterijfabrikanten, waaronder E-One Moli. Terwijl een universiteit ingrediënten zorgvuldig kan documenteren, houden celfabrikanten deze als topgeheim. De testbank bestond uit 160 cellen, vier van elk type. E-One Moli leverde 80 cellen met hun eigen geheime samenstelling; Dalhousie specificeerde de andere 80 elektrolytmonsters.

Dalhousie identificeerde vijf interessante batterijen, elk met zijn eigen architectuur en additieven. Figuur 2 toont de coulombische efficiëntie van deze vijf monsters met waarden die variëren van 0,9960 tot 0,9995. Figuur 3 toont de testresultaten na een volledige levenscyclus. Naar verwachting en tot grote tevredenheid van Dalhousie stemde CE goed overeen met het aantal cycli. Accu's met een hoge CE-waarde gingen het langst mee; accu's met een lage CE-waarde raakten als eerste leeg.



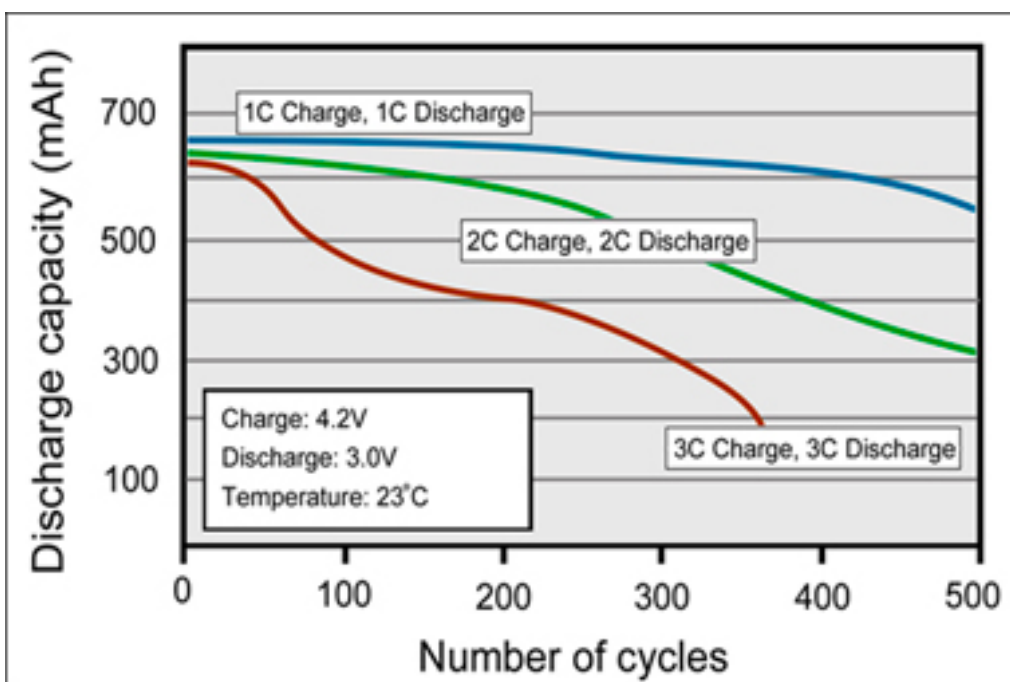
Figuur 2: Coulombische efficiëntie[1]
Vijf experimentele accu's werden getest op coulombische efficiëntie. Een hogere CE geeft een langere levensduur



Figuur 3: Relatie tussen coulombische efficiëntie en levensduur[1]
 Hoge CE-waarden leven het langst; lage waarden sterven het eerst.

Batterijlijtage omvat ook structurele degradatie die kan worden vastgelegd met traditionele cyclustests. Dr. Dahn noemt dit type testen de “worstmachine”. Terwijl het meten van de coulombische efficiëntie helpt bij de ontwikkeling van batterijen door een momentopname te maken van de additieven, doet de oude worstmachine daarna de verificatie.

Figuur 4 toont het capaciteitsverlies dat is veroorzaakt door de structurele degradatie van een oudere Li-ion bij cycli van 1C, 2C en 3C. Het verhoogde capaciteitsverlies bij hogere C-waarden kan het gevolg zijn van lithiumplating op de anode, veroorzaakt door snelladen (Zie BU-401a: Snelle en ultrasnelle laders).



Figuur 4: Cyclusprestaties van Li-ion met 1C, 2C en 3C laden en ontladen
 Matige laad- en ontlaadstromen verminderen structurele degradatie. Dit geldt voor de meeste chemische batterijsoorten.

Capaciteitsvermindering in elektromotoren

Wanneer fabrikanten van elektrische voertuigen batterijen voor de aandrijflijnen kiezen, komen ze tot verschillende conclusies. Tesla's gebruiken de 18650-cel omdat deze eenvoudig verkrijgbaar is en een lage prijs heeft. Dit was een vreemde keuze voor de Tesla Roadster, de eerste EV van Tesla, omdat de cel was ontworpen voor draagbare apparaten zoals laptops en medische en militaire apparaten. Misschien is het Elon Musk, de oprichter van Tesla Motors, niet bekend dat lithium-ion met kobaltmengsel een hoge CE-waarde heeft die bijdraagt aan de levensduur van de batterij in die toepassing.

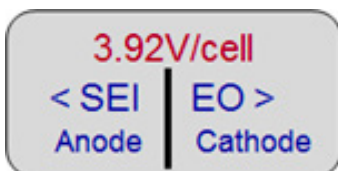
De nieuwere Tesla-modellen gebruiken hetzelfde concept en om de stress te verminderen heeft Tesla het pack "supergroot" gemaakt. De accu is zo groot dat hij werkt met een C-rate van slechts 0,25C (C/4), zelfs op snelwegsnelheid. Hierdoor kan Tesla zich richten op een hoge energiedichtheid voor een maximale looptijd; de vermogensdichtheid wordt minder belangrijk. Het nadeel van een supergrote accu is een hoger energieverbruik door een zwaarder voertuig en een hogere batterijprijs. (Voor meer informatie over de keuze van EV-batterijen, zie BU-1003: Elektrisch voertuig)

Samenvatting

De Li-ion-batterijen op basis van mangaan die zijn gekozen voor de Nissan Leaf en andere EV's laten uitstekende laboratoriumresultaten zien. Wat misschien over het hoofd is gezien bij de test van de Nissan Leaf, is de schade die wordt aangericht wanneer de batterij op hoogspanning en hoge temperatuur wordt gehouden. Zoals de coulombische efficiëntietests aantonen, kunnen deze twee omstandigheden meer schade aanrichten dan cyclisch gebruik.

De vier vermoedelijke boosdoeners die verantwoordelijk zijn voor capaciteitsverlies en het uiteindelijke einde van de levensduur van de Li-ion batterij zijn:

- 1/ Mechanische degradatie van elektrodes of verlies van stapeldruk in cellen van het buideltype. Een zorgvuldig celontwerp en de juiste elektrolytadditieven kunnen deze oorzaak tot een minimum beperken. (Zie figuur 4)
- 2/ Groei van de vaste elektrolytinterface (SEI) op de anode. Er vormt zich een barrière die de interactie met grafiet belemmert, waardoor de interne weerstand toeneemt. SEI wordt gezien als een oorzaak van capaciteitsverlies in de meeste Li-ionen op basis van grafiet wanneer de laadspanning onder 3,92V/cel wordt gehouden. Elektrolytadditieven verminderen dit effect enigszins.
- 3/ Vorming van elektrolytoxidatie (EO) aan de kathode die kan leiden tot een plotseling capaciteitsverlies. Dit fenomeen wordt versterkt door de cellen bij een spanning boven 4,10V/cel en bij een verhoogde temperatuur te houden. Figuur 5 toont SEI en EO als functie van de spanning.
- 4/ Lithiumplating op het oppervlak van de anode dat is veroorzaakt door hoge laadsnelheden. (Verhoogd capaciteitsverlies bij hogere C-waarden in figuur 4 kan hierdoor worden veroorzaakt).



Figuur 5: Een celspanning van 3,92V lijkt neutraal lagere spanningen leiden tot SEI, hogere tot EO.

Referenties

[1] Met dank aan Dalhousie University

Laatst bijgewerkt: 3-nov-2021