EnerSys®

Power/Full Solutions

Kémiai energiatárolók fejlődése, alkalmazások kihívásaira adott válaszok

2017.05.03.

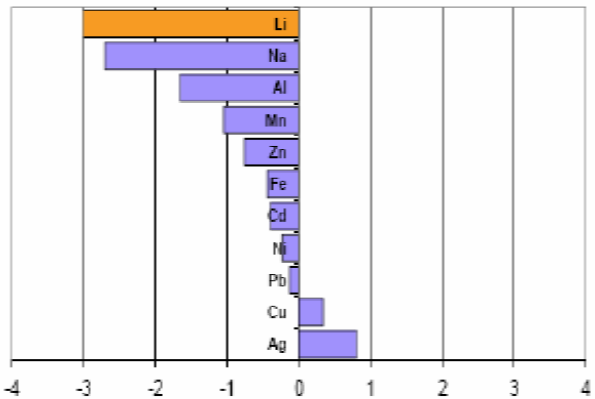
Mi az elvárásunk egy tökéletes akkumulátortól?

- Nagy energiasűrűség
- Kiváló ciklusállóság
- Hosszú élettartam
- Nagy megbízhatóság
- Kimagasló biztonság
- Karbantartás mentesség
- Ésszerű költség
- „Zöld” - újrahasznosíthatóság

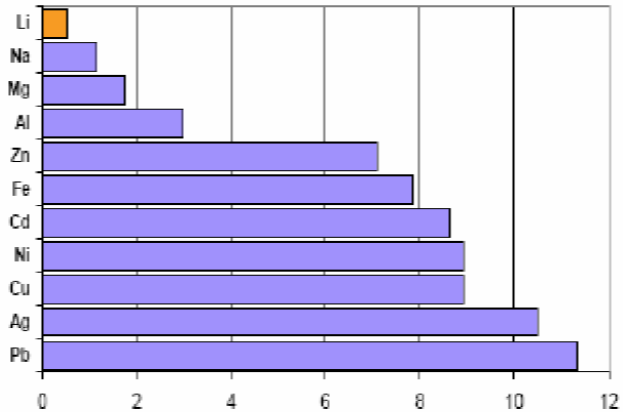
EnerSys
Power/Full Solutions

Alkotó elemek standard fél potenciáljai

Anód legnegatívabb [V]		Katód legpozitívabb [V]	
Lítium (Li)	-3,05	H_4XeO_6	3,00
Kálium (K)	-2,93	Fluór (F)	2,87
Kalcium (Ca)	-2,87	Ózon (O_3)	2,07
Magnézium (Mg)	-2,36	Cobalt (Co^{3+}/Co^{2+})	1,81
Mangán (Mn)	-1,18	Arany (Au)	1,69
Króm (Cr)	-0,91	Ólomdioxid (PbO_2)	1,68
Kadmium ($Cd/Cd(OH)_2$)	-0,81	MnO_4^-	1,51
Cink (Zn)	-0,76	Clór (Cl)	1,36
Vas (Fe^{2+}/Fe)	-0,44	MnO_2	1,23
Ólomsulfát ($PbSO_4$)	-0,36	Oxigén	1,23
Hidrogén	0,00	NiO(OH)	0,49



A hidrogénhez mért potenciál [V]



Atomsúly [g/mol]

- Az akkumulátor feszültségét a standard félpotenciálok (poz. és neg.) feszültsége szabja meg
- A magasabb standard fél potenciál, nagyobb energiasűrűséget eredményez

Periódusos rendszer

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key: atomic number / Symbol / name / standard atomic weight

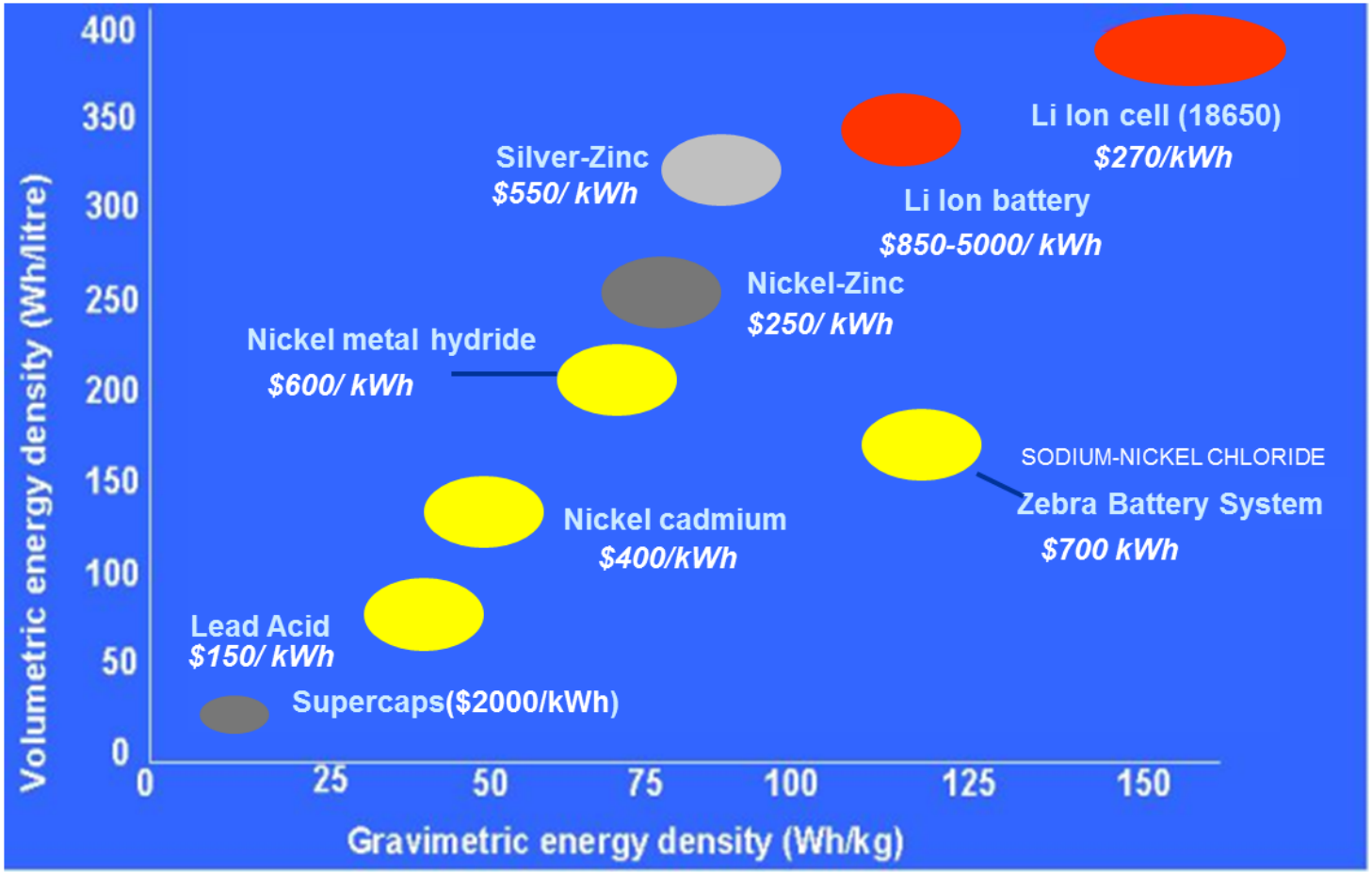
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H hydrogen 1.007 94(7)																	2 He helium 4.002 602(2)
3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)											5 B boron 10.811(7)	6 C carbon 12.0107(8)	7 N nitrogen 14.0067(2)	8 O oxygen 15.9994(3)	9 F fluorine 18.998 4032(5)	10 Ne neon 20.1797(6)
11 Na sodium 22.989 769 28(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)											13 Al aluminium 26.981 538 6(8)	14 Si silicon 28.0855(3)	15 P phosphorus 30.973 762(2)	16 S sulfur 32.065(5)	17 Cl chlorine 35.453(2)	18 Ar argon 39.948(1)
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 912(6)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 045(5)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 195(5)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)
55 Cs caesium 132.905 451 9(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.947 88(2)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.084(9)	79 Au gold 196.966 569(4)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 40(1)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]							

57 La lanthanum 138.905 47(7)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.242(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 35(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.038 06(2)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]

EnerSys
Power/Full Solutions

Kémiai áramforrások

Kisebb ➔



Könnyebb ➔

EnerSys
Power/Full Solutions

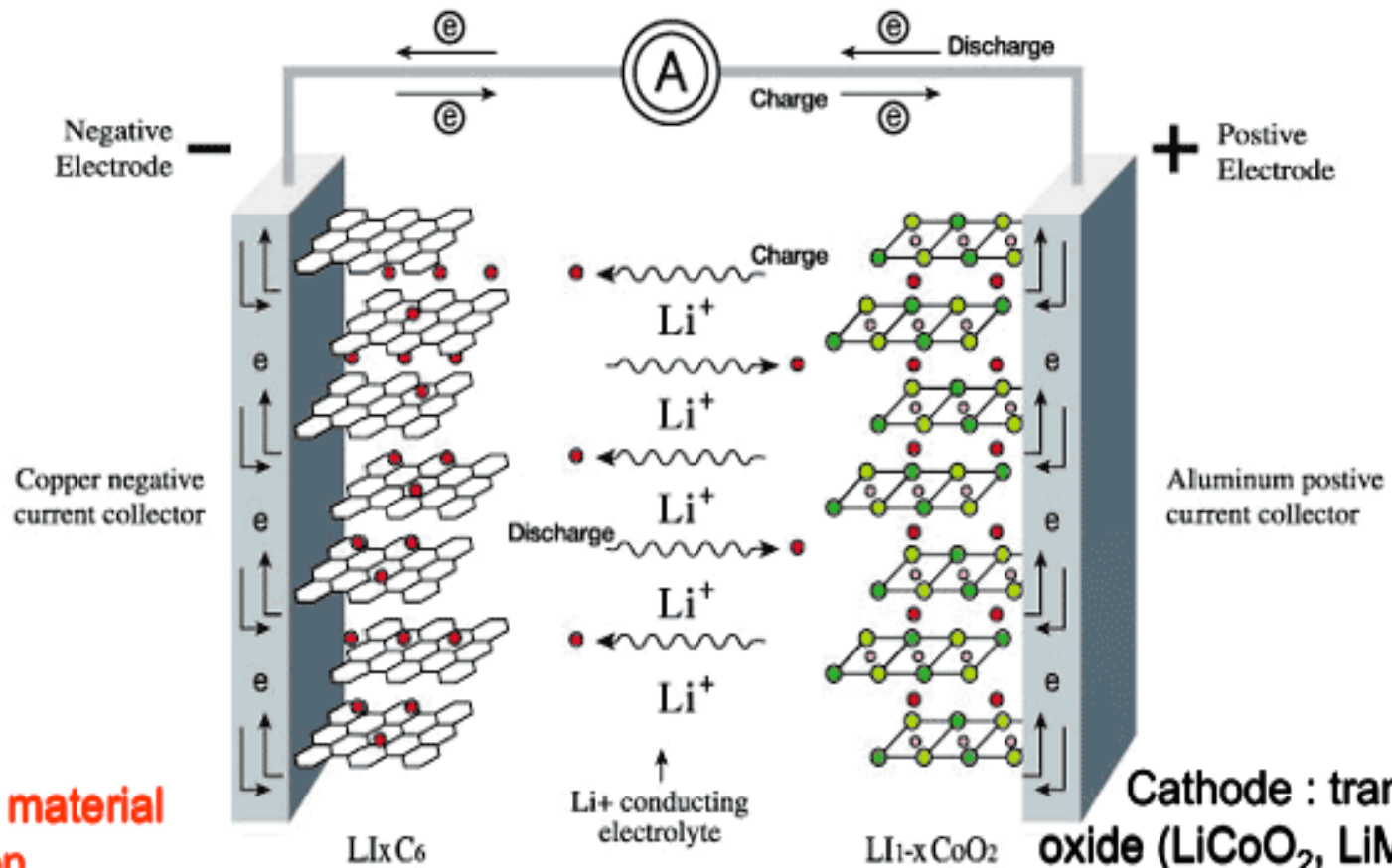
Élettartam elvárások - ciklusállóság

- **Befolyásoló paraméterek**
  - kémiai technológia
    - LFP, NCM, NCA stb. Li-ion esetén,
    - ötvöző és/vagy rácsszerkezet – Pb esetén
  - kisütések mélysége – x% DOD
  - kisütés nagysága pl. 2C; 1C; 0,5C; 0,1C
  - kisütések és töltések napi gyakorisága, kivett energia mennyisége
    - energia leadási képesség (pl. napi/heti érték)
  - töltés nagysága – pl. 1C; 0,5C; 0,1C
    - meghatározza a töltés idejét
  - üzemeltetési hőmérséklet – külső hőmérséklet

EnerSys
Power/Full Solutions

Elektrokémiai reakció

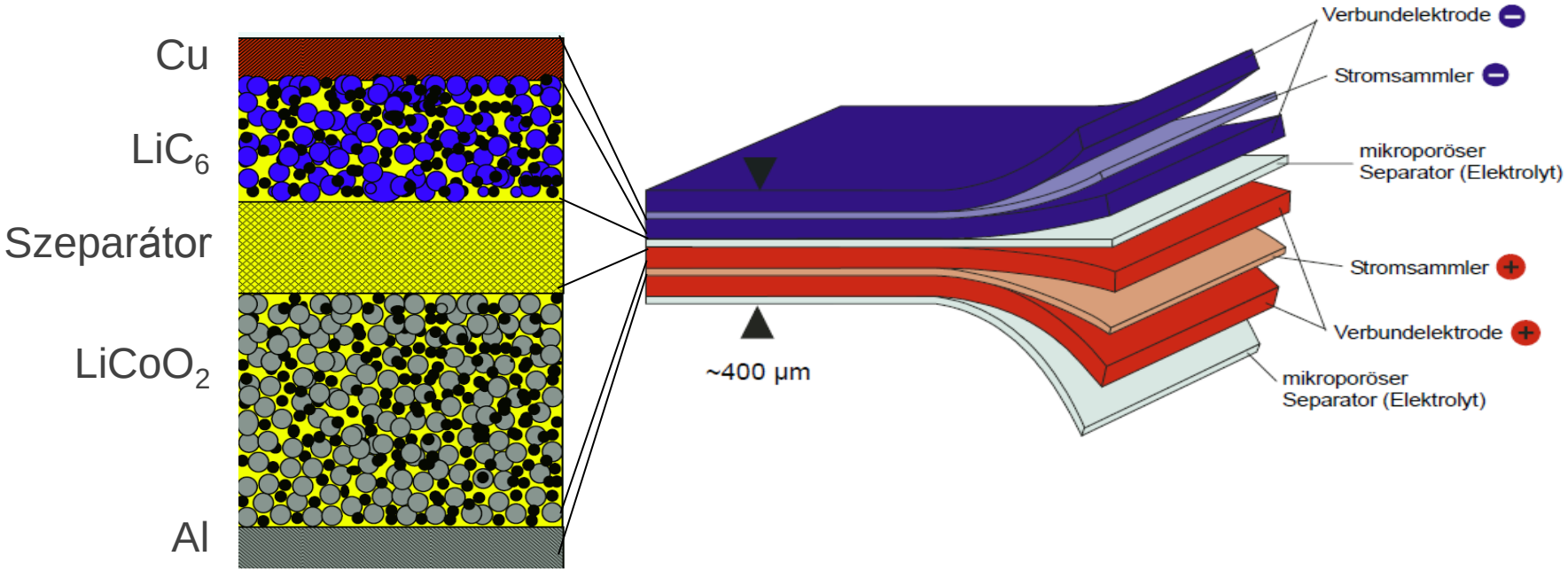
Töltés - Kisütés



Anode material : carbon

Cathode : transition metal oxide ($LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, etc.)

Cellafelépítés - LCO



Cu – anód	:	12-20µm
Separátor	:	16-35µm
Al – katód	:	18-25µm

Az aktív anyag vastagsága az optimalizálási cél függvényében változik,

- vékony réteg nagy áram (pos.: i.e. 40µm, neg i.e. 30µm)
- vastag réteg nagy kapacitás (pos. i.e. 200µm, neg i.e. 150µm)

Pb TPPL technológia – vékonyabb rács

Vastag kontra vékony

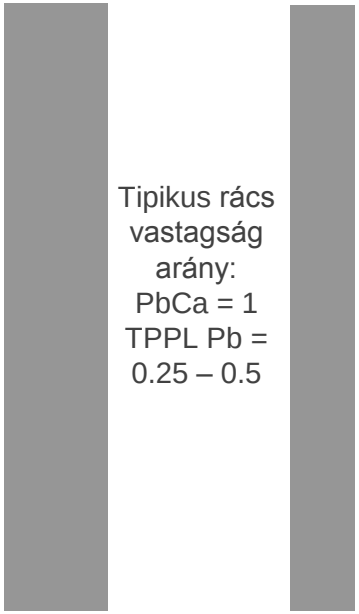
Nehéz, nagy cella

A rács hajlamos a korrózióra és növekedésre

Kevés, vastag rács

Pb-Ca

TPPL Pb



Ekvivalens csepptöltési élettartamú termék esetén

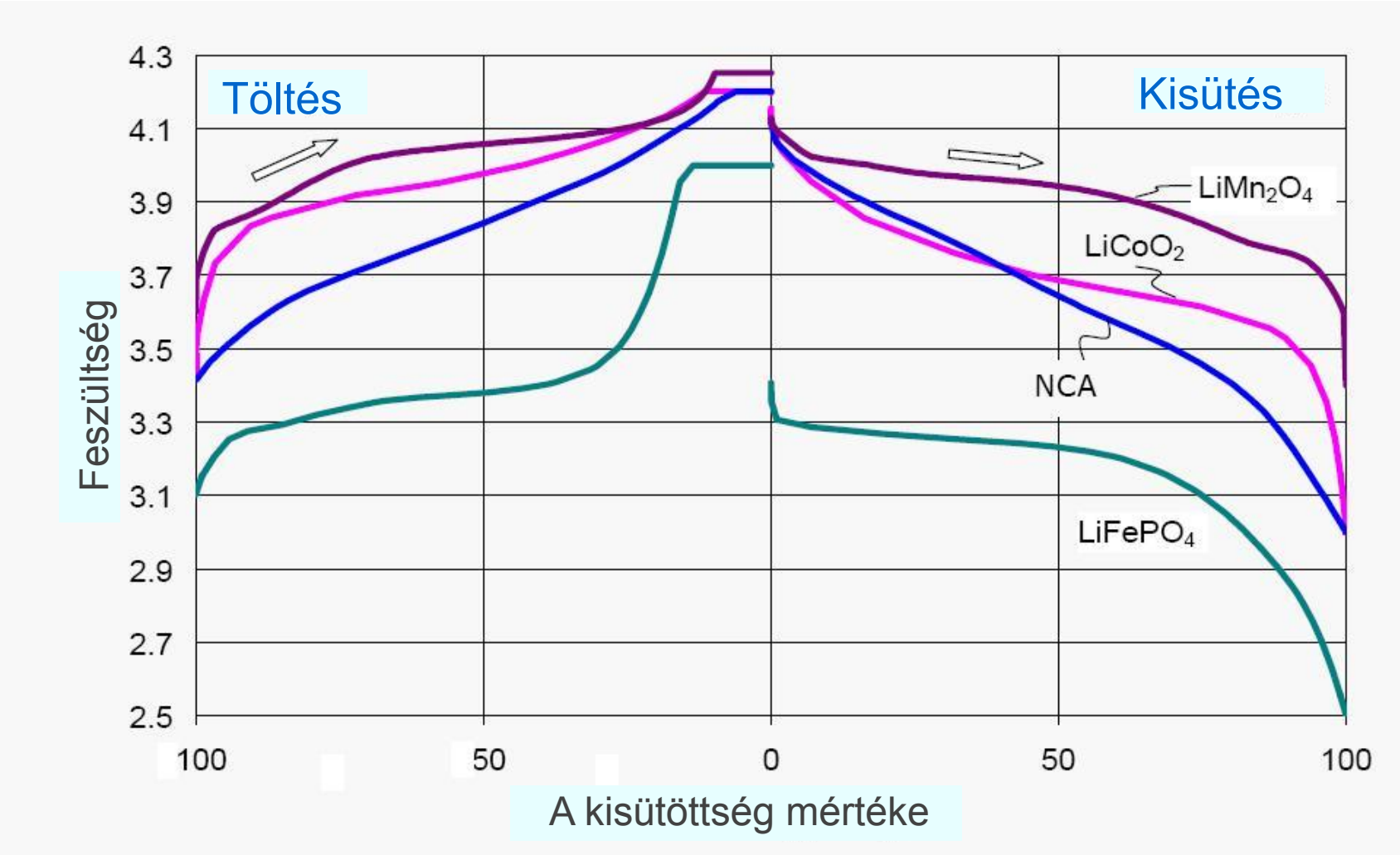
Könnyebb és/vagy kisebb cella

Korróziónak és növekedésnek ellenálló rács

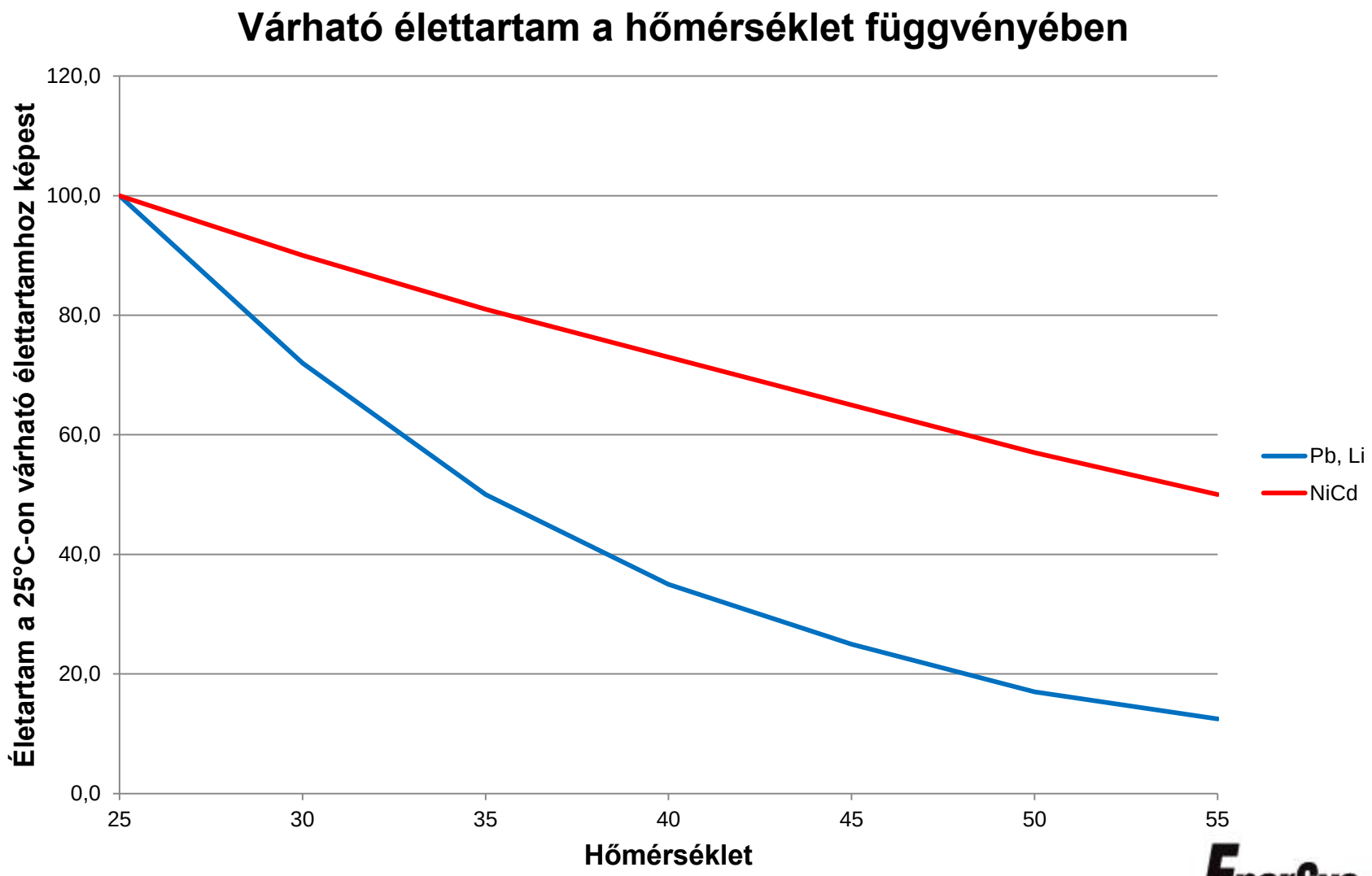
Több, vékonyabb rács, nagyobb kapacitás

EnerSys
Power/Full Solutions

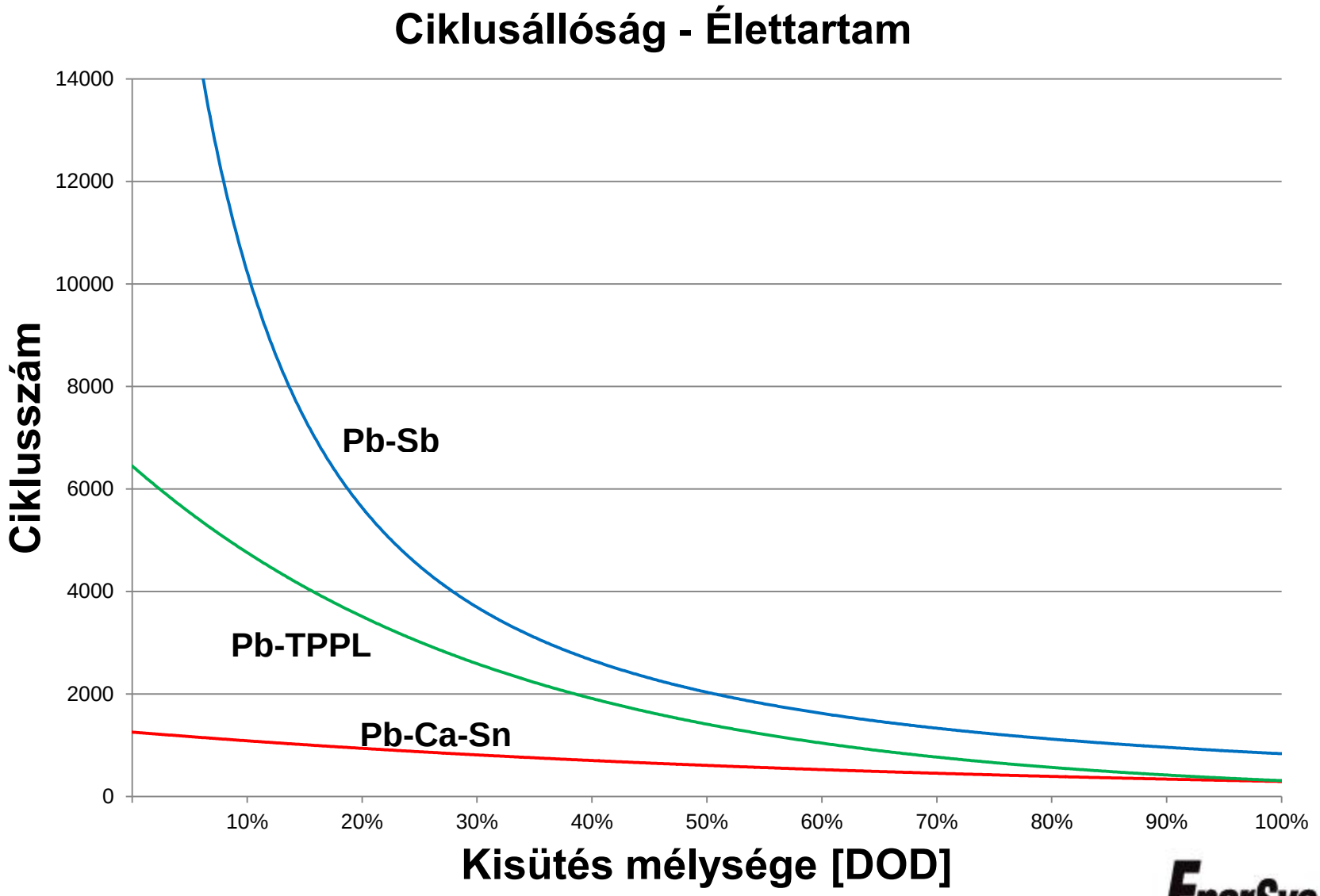
Li-ion technológiák töltési-kisütési jelleggörbéi



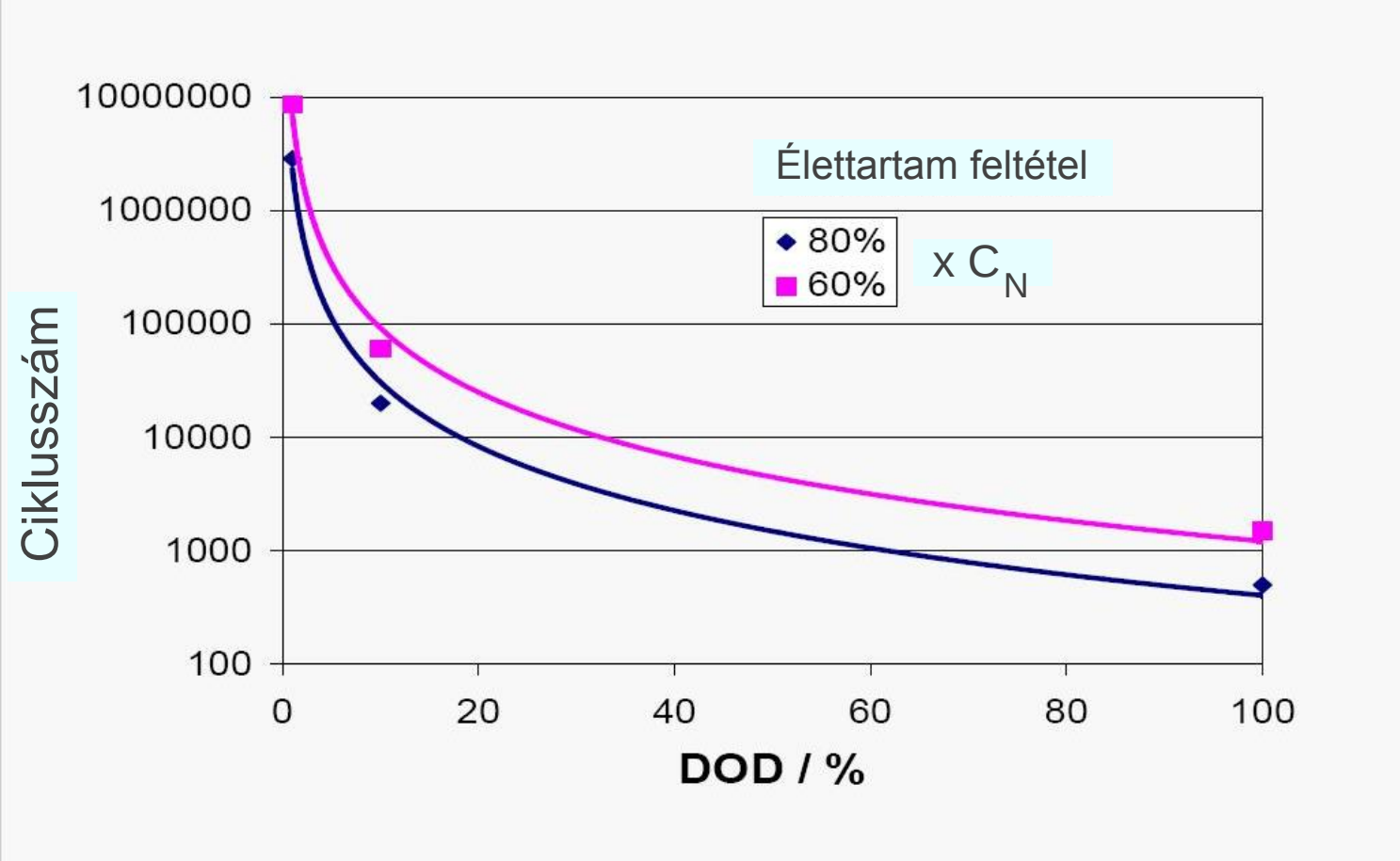
Élettartam I. - időtállóság



Élettartam II. - Ciklusélettartam

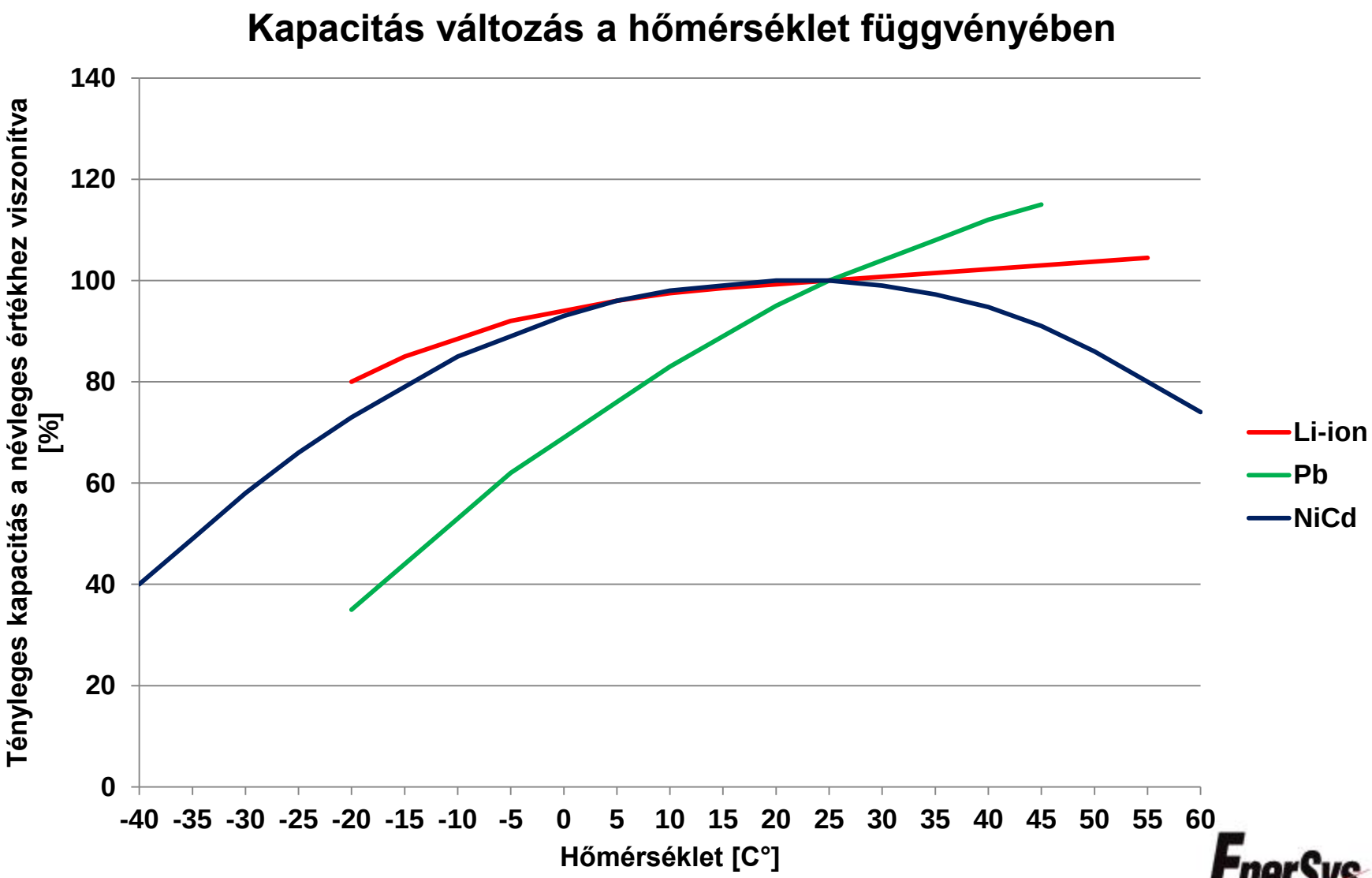


Ciklikus élettartam



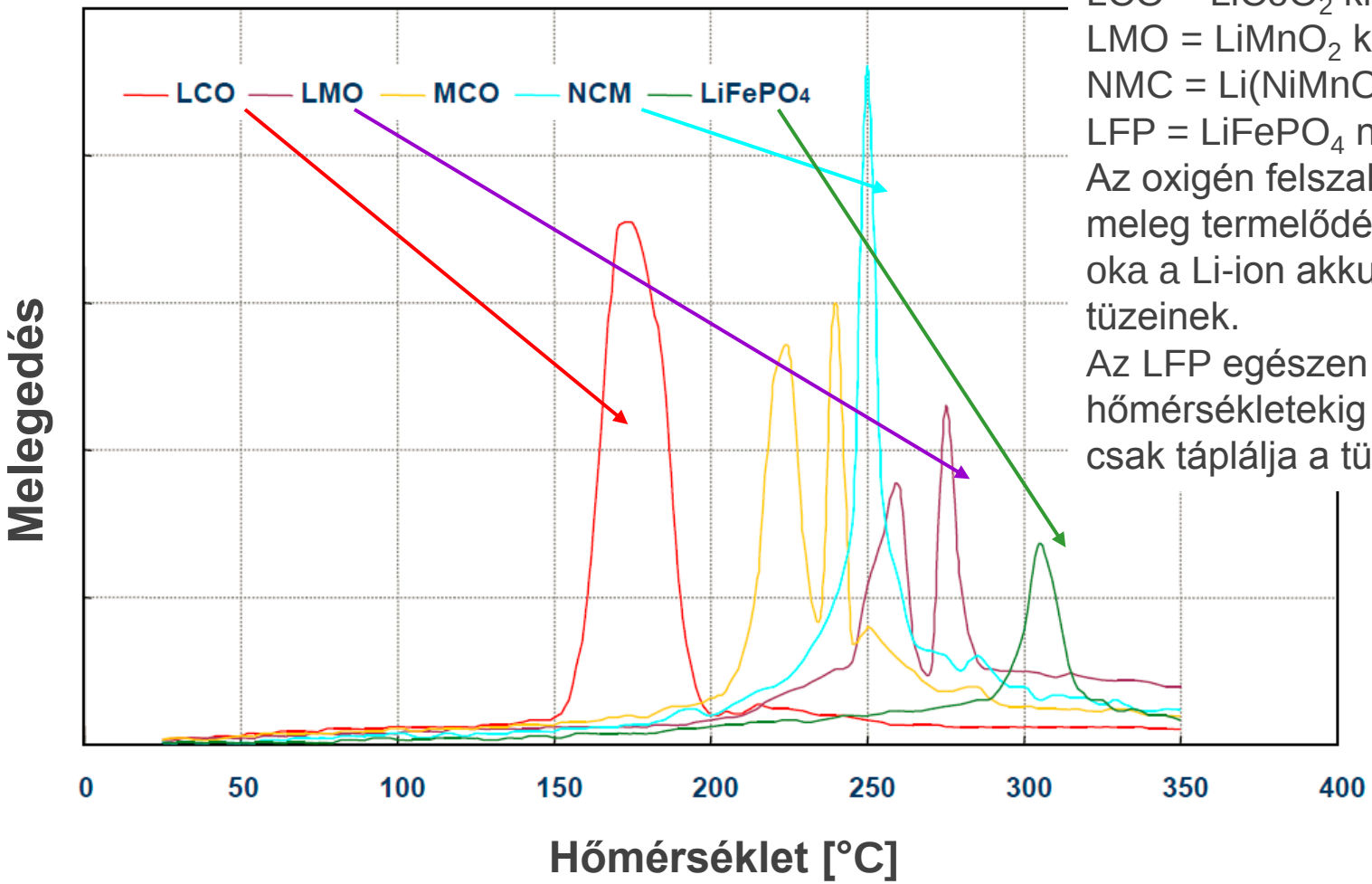
Nagy kisütési mélységeknél az ólomakkumulátorokkal közel azonos a ciklizálhatóság – mechanikai stressz.
Kisebb DOD esetén lényegesen kedvezőbbek a tulajdonságok.

Akkumulátor kapacitás hőfokfüggése



Megbízhatóság és biztonság: hőmegfutás

A pozitív elektróda aktív anyaga hő hatására képes exotermikus szétválásra

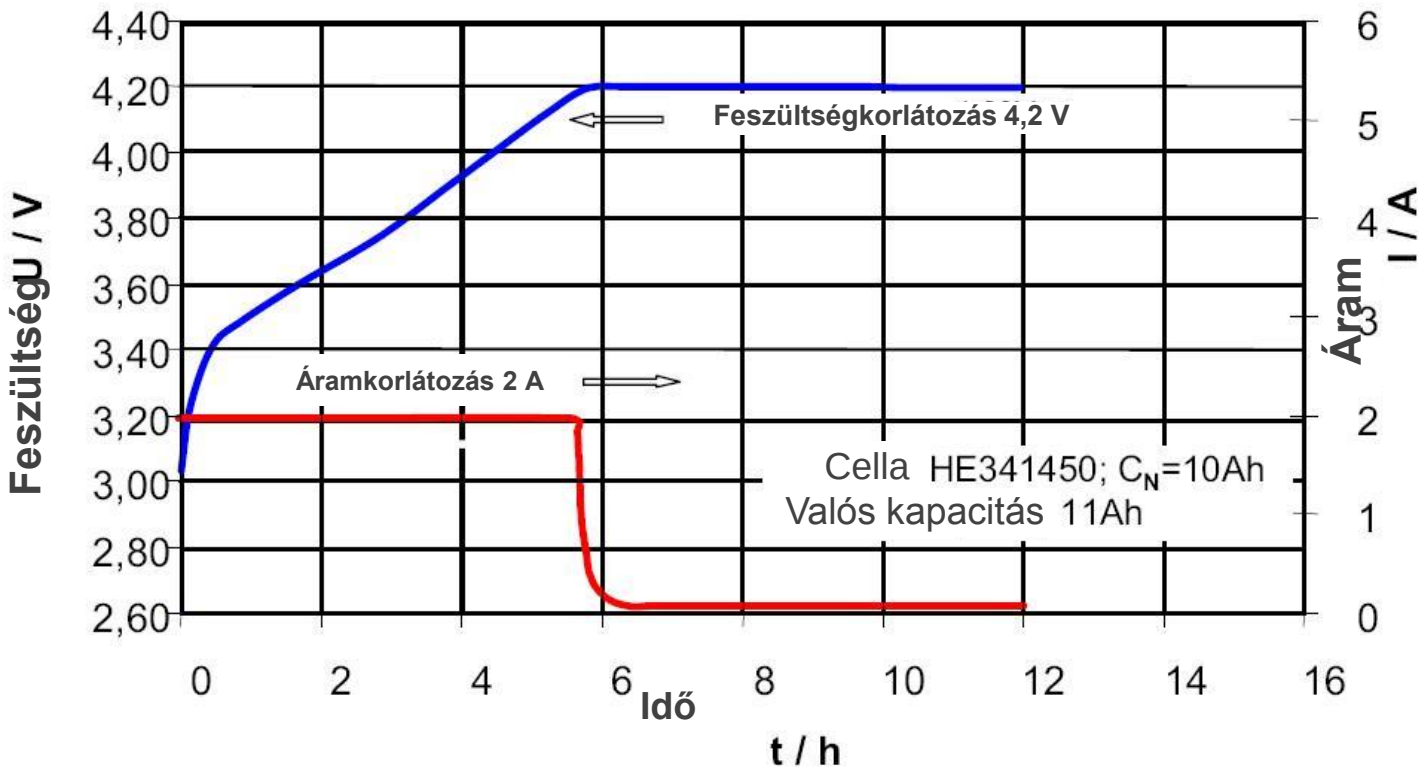


LCO = $LiCoO_2$ kibocsát O_2
LMO = $LiMnO_2$ kibocsát O_2
NMC = $Li(NiMnCo)O_2$ kibocsát O_2
LFP = $LiFePO_4$ nem bocsát ki O_2
Az oxigén felszabadulása és a meleg termelődése a legnagyobb oka a Li-ion akkumulátorok tüzeinek.
Az LFP egészen a magas hőmérsékletekig stabil és pusztán csak táplálja a tüzet.

EnerSys
Power/Full Solutions

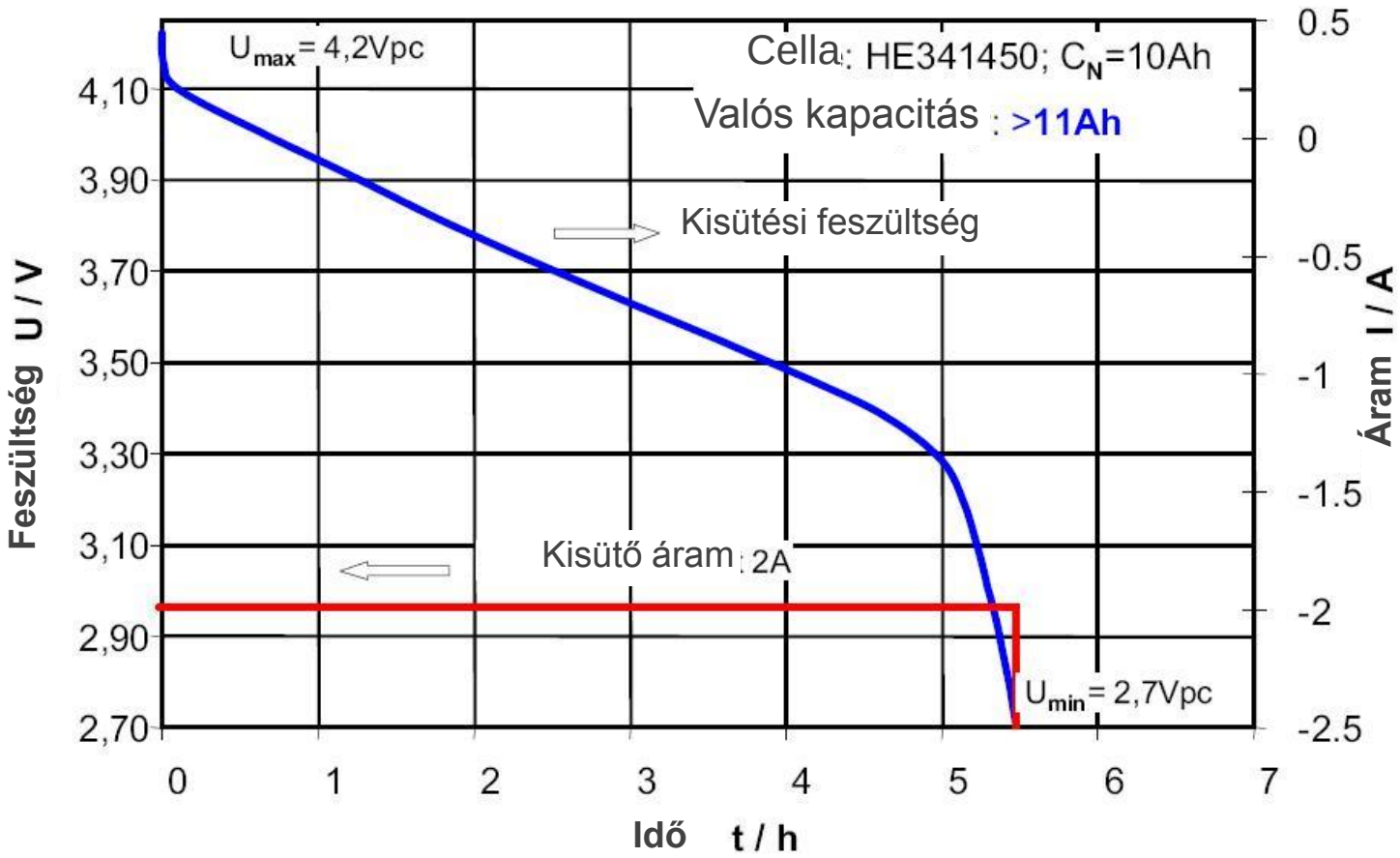
Megbízhatóság és biztonság: túltöltés

Normál töltési karakterisztika Li-ion cellák esetében az IU karakterisztika.
Gyorstöltés esetén a tiszta áramgenerátoros alkalmazandó.
Az IUIa karakterisztika, amit a Pb és NiCd esetén ismerünk, végzetes lenne.



A 4,2 V legnagyobb töltőfeszültség csak ciklikus alkalmazásoknál ajánlott.
Pufferüzemű alkalmazásoknál 4,05 – 4,1 V/cella az irányadó.
(A töltőfeszültség növelésével csökken az élettartam. ⇨ Li kirakódás)

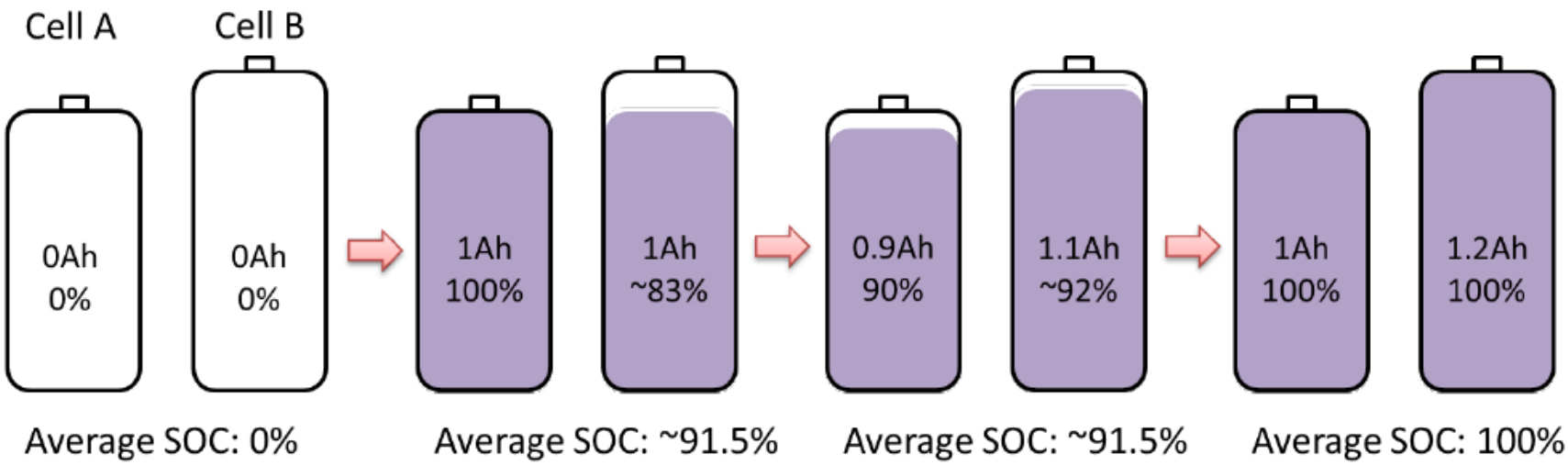
Megbízhatóság és biztonság: mélykisütés



A kisütési végfeszültség mintegy 3 V/cella

Az ennél alacsonyabb érték maradandó cellakárosodást és biztonsági kockázatokat okoz. ⟹ Cu kirakódás, dendrit képződés, amely rövidzárlatot okozhat a következő töltés során

Megbízhatóság és biztonság: cellakiegyenlítés



Kiegyenlítettlenség okai:

- cellakapacitás szórás
- töltés/kisütés hatásfok különbözősége – cellák közötti eltérése
- önkisülés különbözőségek

Műszaki megoldások:

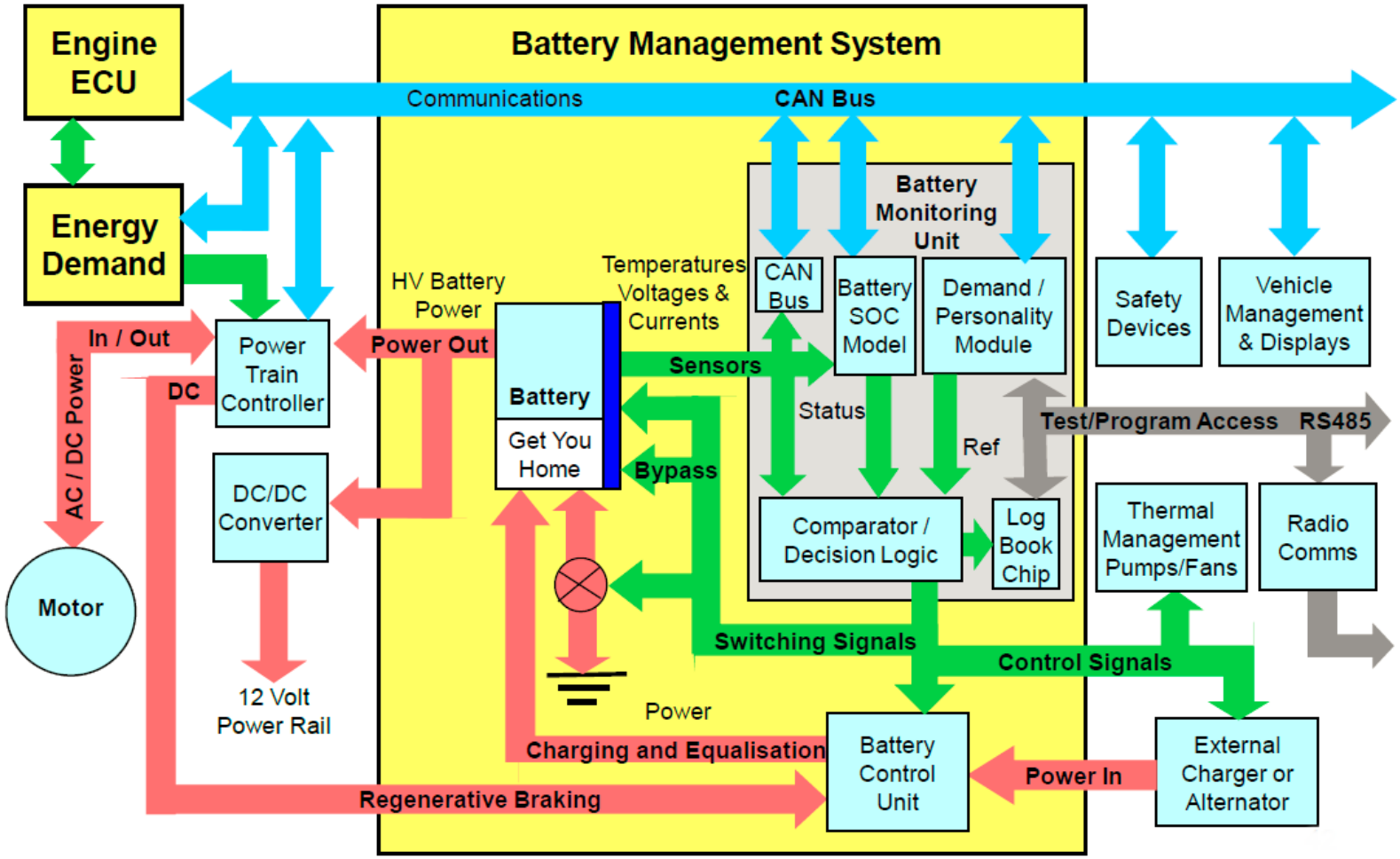
- passzív kiegyenlítés – disszipációs megoldás, a kiemelkedő töltöttségű cella „lesütése” a többiek szintjére
- aktív kiegyenlítés – töltöttebb cellából kivett energiával töltjük az elmaradtat – kisebb kapacitású cella is tölthet nagyobbat

A szükséges biztonsági intézkedések

EnerSys
Power/Full Solutions

Megbízhatóság és biztonság: BMS beépítése

Vehicle Energy Management Functions



Hétköznapok mai akkumulátorai

Ólom - sav	*Ni - lúgos*	*Li-Ion*
1. Cellakivitel - nyitott, folyadék elektrolitú - szeleppel zárt, kötött elektrolitú VRLA (Gel, AGM) **2. Elektróda kialakítás** - nagyfelületű - kentlemezes - páncélelektródás - rúdelektródás **3. Rács ötvözet** - antimon tartalmú Sb - kalcium tartalmú Ca - színólom **4. Akkumulátor kivitel** - cellakialakítású - blokkos kialakítás **5. Névleges feszültség** - 2V/cella **6. Töltési karakterisztika** - W, IU, IUIa vagy ezek változatai	**1. Cellakivitel** - nyitott, folyadék elektrolitú *a higított kálium hidroxid (kálilúg) kitölti a cellaedényt* - „légmentesen" zárt, kötött elektrolitú **2. Elektróda kialakítás** - táskás kialakítás (pocket plate) - szinter elektródás - FNC technológiás – műanyag hordozós - PBE elektródás (plastic bounded electrode) **3. Rács ötvözet** - nincs ötvöző anyag **4. Akkumulátor kivitel** - elsősorban csak cellakialakítású - blokkos kialakítás elvétve **5. Névleges feszültség** - 1,2V/cella **6. Töltési karakterisztika** - IU, IUI	**1. Cellakivitel** - kizárólag zárt kialakítás **2-3. Elektróda kialakítás** - sokféle lítium vegyület *pl. $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, stb.* - Elektrolit: szerves oldószer **4. Akkumulátor kivitel** - elsősorban cellakialakítású BMS felügyelettel, BMS kihagyása biztonsági kockázatot jelent **5. Névleges feszültség** - 3,2; 3,6 V/cella **6. Töltési karakterisztika** - IU

EnerSys
Power/Full Solutions

Akkumulátorok összehasonlítása

Típus		Pb-Ca-Zn	Pb-Sb	Pb színólom	NiCd	Li-ion LFP
Ciklusállóság	80% DOD	400	1200	700	700	>1000
	50% DOD	575	1900	1500	1200	>2500
	25%DOD	800	4700	3000	4400	>10000
Élettartam	év	12+	15+	15+	20	20
Töltés idő	80% DOD	14h, 10%xCn	10h, 40%xCn	4h, 50%xCn	8h, 20%xCn	0,5-1h, 1-2xCn
	50% DOD	10h, 10%xCn	7h, 10%xCn	2,5h, 10%xCn	5h, 20%xCn	0,25-0,5h, 1-2xCn
	25% DOD	6h, 10%xCn	4h, 10%xCn	1,5h, 10%xCn	2,5h, 20%xCn	0,1-0,25h, 1-2xCn
PSOC tűrés		közepes rendsz. feltöltést igényel	közepes rendsz. feltöltést igényel	közepes rendsz. feltöltést igényel	közepes rendsz. kisütést igényel	kiváló
Mélykisütés tűrés		alacsony	alacsony/közepes	alacsony	kiváló	tilos
Túltöltés tűrés		rossz	rossz, gyenge	rossz	gyenge	tilos
Hőmérséklet	kisütés	-15°C - 45°C	-15°C - 50°C	-15°C - 50°C	-30°C - 50°C	-15°C - 60°C
	töltés	-10°C - 45°C	-10°C - 45°C	-10°C - 45°C	-25°C - 50°C	0°C - 40°C
Kisütés	Imax	2-3C	2C	3-4C	5-6C	15C
Szellőztetés		nem	igen/nem	nem	igen	nem
Vízutántöltés		nem	igen/nem	nem	igen	Nem értelmezhető
U (üzemi) V/cella	kisütés	1,7 -2,1V	1,7 -2,1V	1,7 -2,1V	0,8 - 1,2V	2,5 - 3,2V
	töltés	2,1 - 2,4V	2,1 - 2,5V	2,1 - 2,4V	1,2 - 1,7V	3 - 3,7V

EnerSys
Power/Full Solutions

Li-ion akkumulátorok további kihívásai

Az ipar teljesen tudatában van a biztonsági kockázatoknak:
- nagy energiasűrűség – villamos és kémiai
- nagy kapacitások
- gyúlékony alkotó elemek
- túlértékelés

nagy a velejáró veszélye.

A biztonság ABSZOLÚT elsődleges!

Cella fejlesztés trendje: belsőleg biztonságos cellák alkotása, biztonságos szeparátorok alkalmazása, biztonságos aktív alapanyagok kifejlesztése, túltöltés védelem belső kialakítása.

Akkumulátor fejlesztés trendje: hőmérséklet kontroll meghibásodás esetén, biztonságos leállítás mechanikai sérülések esetén is (Domino hatás kiküszöbölése).

… és a költségek alacsonyan tartása.

EnerSys
Power/Full Solutions

Melyik Li-ion lesz a nyerő technológia?

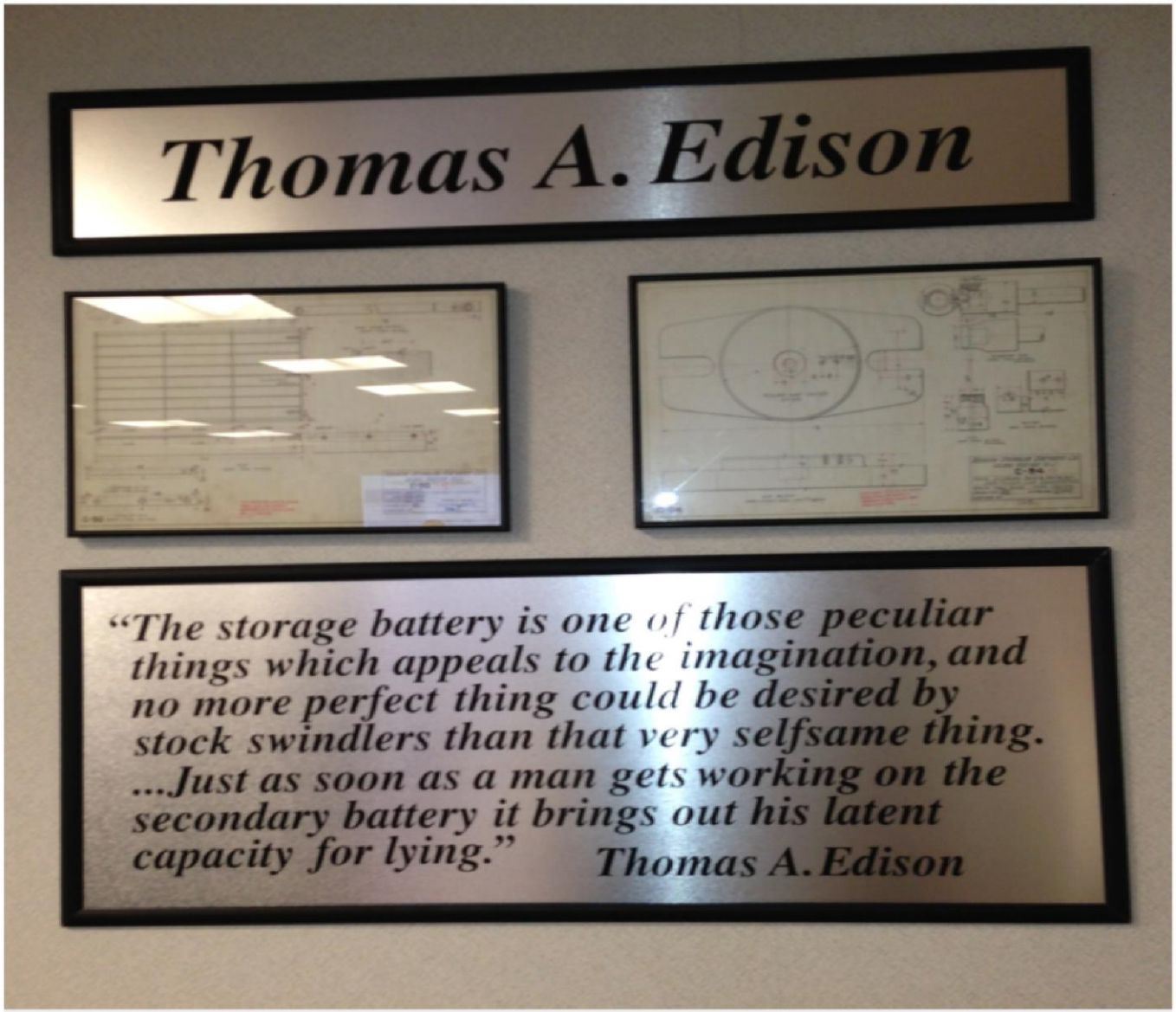
… még nem dőlt el semmi !

Sok még a nyitott kérdés:

- melyik elektrokémia?
- milyen elektrolit?
- hasábos vagy hengeres kivitel?
- nagy egyedi cellás vagy kis cellás = tömeges összekötések
- biztonság
- költségek (alapanyagok, gyártás - volumen, újrahasznosítás)

EnerSys
Power/Full Solutions

Mire jó még az akkumulátor…



EnerSys
Power/Full Solutions

EnerSys®

Power/Full Solutions

Köszönöm a figyelmet!