



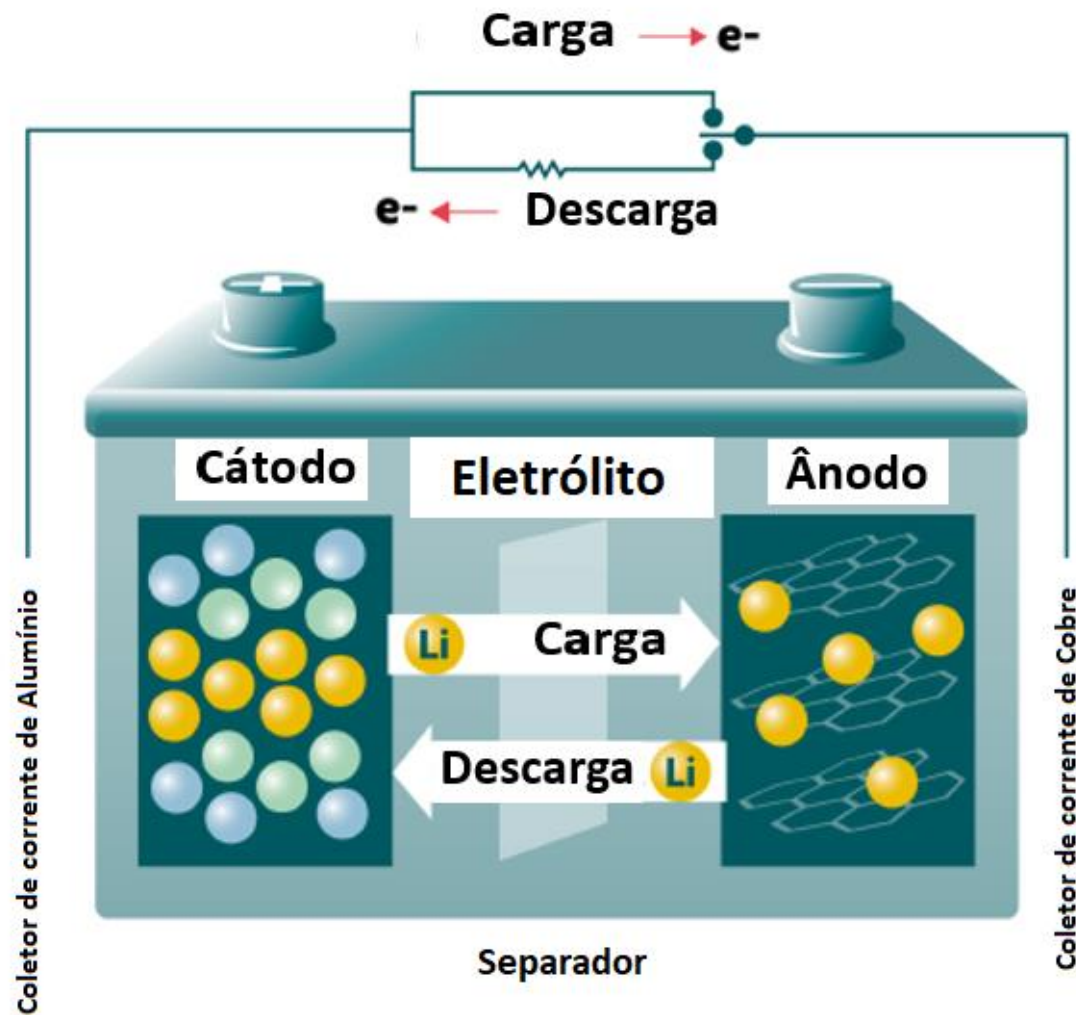
Bateria de íons de lítio: tecnologia atual, inovações e desafios tecnológicos.

Outubro/2018

Agenda

- Bateria de íons de lítio - Uma breve revisão
- Cátodos
- DR - Desordered Rock Salt
- Ânodos
- NTO or TNO - Titanium Niobium oxide (TiNb_2O_7)
- Eletrólitos Líquidos
- Eletrólitos Sólidos
- Oportunidades para a CBMM em Baterias
- Benefícios do uso de Nb em baterias de íons de lítio

Bateria de íons de lítio - Uma breve revisão

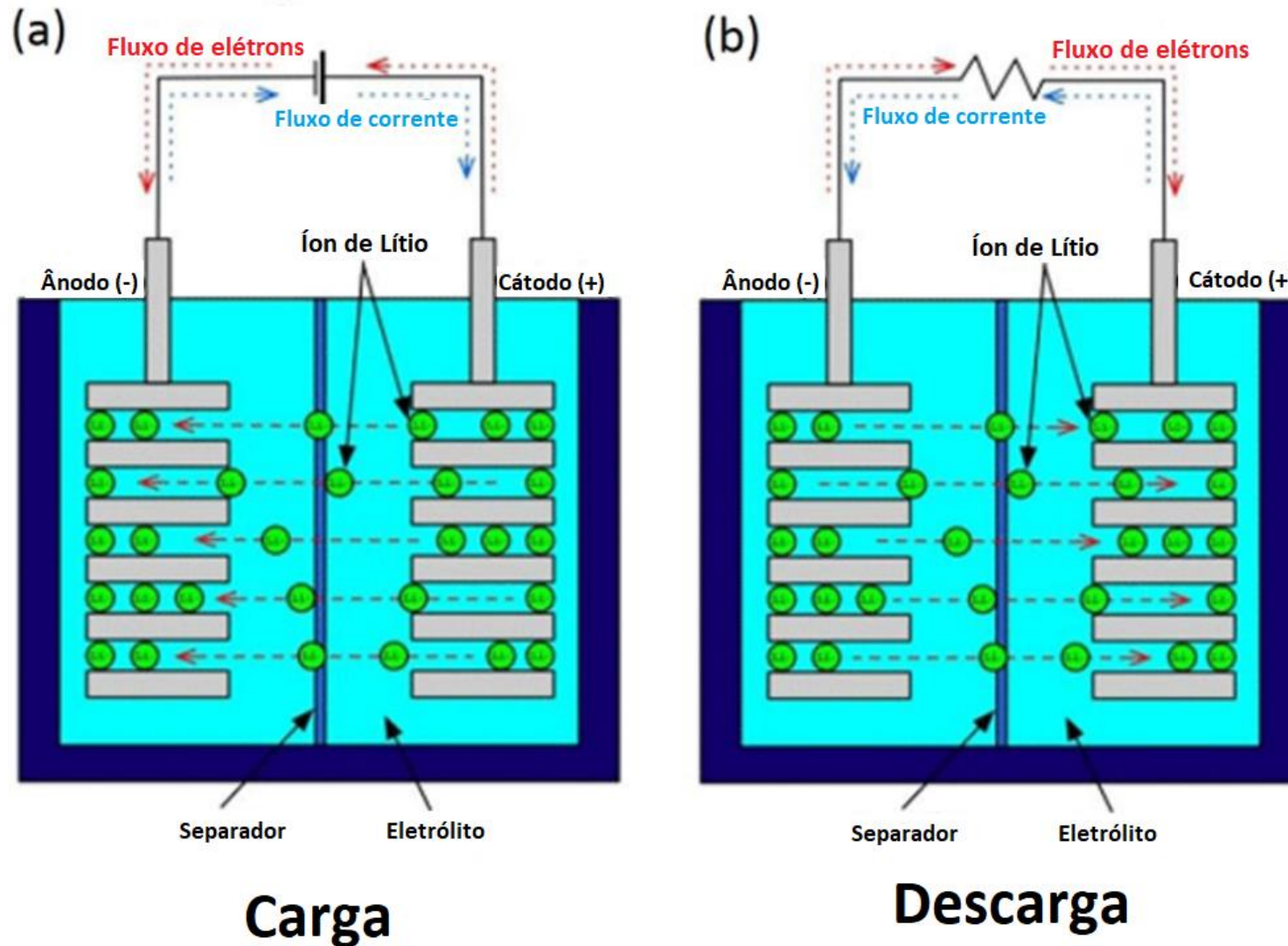


Dr. André de Albuquerque Vicente

Bateria de íões de lítio - Uma breve revisão

- Baterias de íões de lítio convertem energia química armazenada em eletricidade;
- A migração dos íões de lítio do ânodo (-) para o cátodo (+) libera energia elétrica para um circuito externo durante a descarga da bateria;
- Estas reações são reversíveis e permitem a recarga da bateria;
- As baterias de íões de lítio utilizam, tradicionalmente, óxidos metálicos de Cobalto, Níquel, Manganês e Ferro nos cátodos;
- Grafite, sílica e óxidos de titânio são tradicionalmente utilizados nos ânodos;
- Nióbio tem sido cada vez mais estudado como uma excelente alternativa na composição química das baterias de íões de lítio para atender as atuais demandas do mercado como:
 - Alta performance,
 - Aumento de vida útil e
 - Segurança.

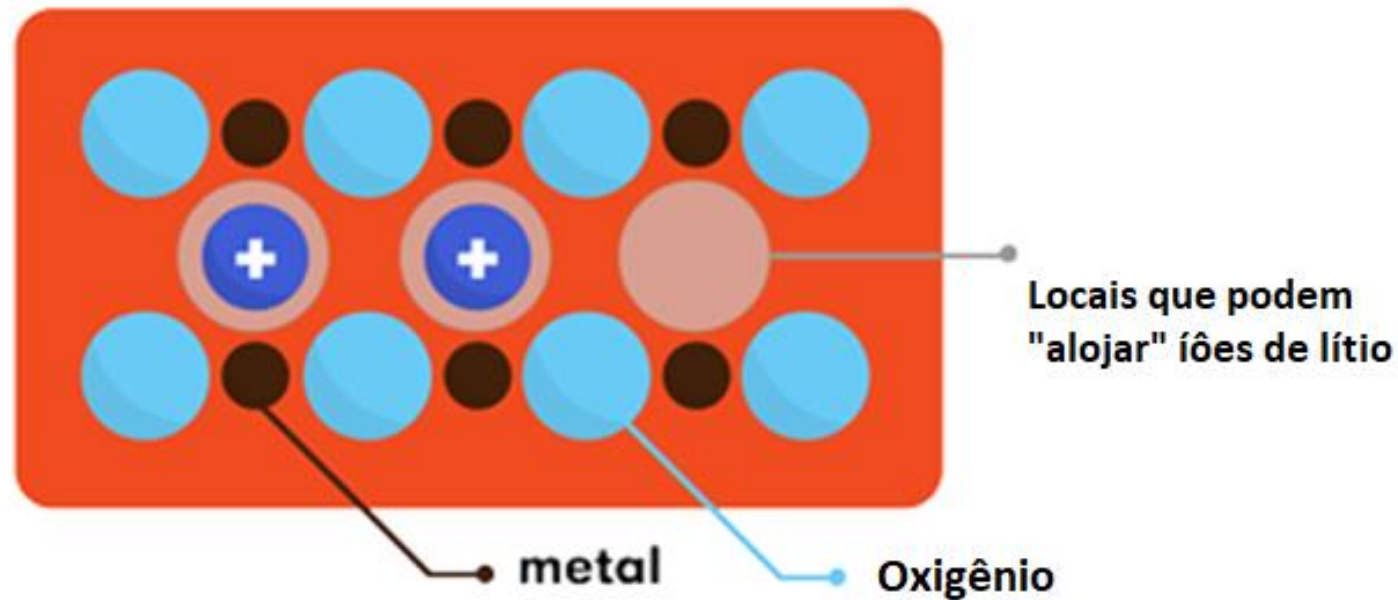
Bateria de íons de lítio - Uma breve revisão



Cátodos

As baterias de íons de lítio utilizam, tradicionalmente, óxidos metálicos de Cobalto, Níquel, Manganês e Ferro nos cátodos.

Cátodo (Li-M-O)



Cátodos

- LCO – Lithium Cobalt Oxide (LiCoO_2)
- LFP – Lithium Iron Phosphate (LiFePO_4)
- LMFP – Lithium Manganese Iron Phosphate
- LMO – Lithium Manganese Oxide (LiMn_2O_4)
- LNMO – Lithium Nickel Manganese Spinel ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)
- NMC (NCM) – Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide (LiNiCoMnO_2)
- NCA – Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide (LiNiCoAlO_2)

Cátodos

LITHIUM COBALT OXIDE (LiCoO_2)

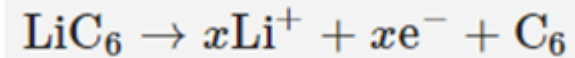
- As células de íons de lítio mais comuns têm um ânodo de carbono (C) e um cátodo de óxido de cobalto de lítio (LiCoO_2).
- A bateria de lítio-óxido de cobalto foi a primeira bateria de íons de lítio a ser desenvolvida a partir do trabalho pioneiro de R Yazami e **J. Goodenough**, e vendida pela Sony em 1991.
- O cobalto e o oxigênio se unem para formar camadas de estruturas de óxido de cobalto octaédricas, separadas por “folhas” de lítio.
- É importante que essa estrutura permita que os íons cobalto alterem seus estados de valência entre Co^{+3} e Co^{+4} (perdem e ganham um elétron) ao carregar e descarregar.
- De todas as várias baterias de íons de lítio, a bateria com cátodo LiCoO_2 têm a maior densidade de energia, e é por isso que ela é atualmente a bateria encontradas em nossos telefones, câmeras digitais e laptops.
- Sua desvantagem é sua instabilidade térmica.
- Seus ânodos podem superaquecer e, em altas temperaturas, o cátodo de óxido de cobalto pode se decompor, produzindo oxigênio.
- Se você combinar oxigênio e calor terá uma boa chance de iniciar um incêndio e, como os produtos químicos usados na formulação do eletrólito são inflamáveis, pode haver alguns problemas de segurança com essa bateria.

Cátodos

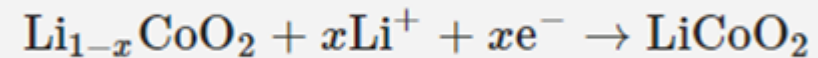
LITHIUM COBALT OXIDE (LiCoO_2)

Durante a descarga

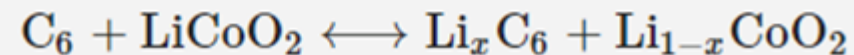
O lítio oxida-se no ânodo, liberando íões de lítio da grafite, conforme a reação:



No cátodo, os íões de lítio são absorvidos pelo dióxido de cobalto. Desta forma o cátodo é reduzido recebendo também os elétrons através do circuito elétrico:



A reação global é, portanto:



LITHIUM IRON PHOSPHATE (LiFePO_4)

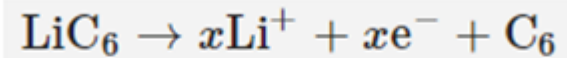
- Esta célula tem alta taxa de descarga e, como o fosfato (PO_4) consegue suportar altas temperaturas, a bateria apresenta boa estabilidade térmica, melhorando sua segurança.
- Isso faz com que seja uma boa escolha para veículos elétricos e ferramentas elétricas, e para armazenar energia em usinas elétricas. Ela também tem um longo ciclo de vida, o que significa que pode ser descarregada e carregada muitas vezes.
- No entanto, ela tem uma densidade de energia menor que uma célula de óxido de cobalto de lítio e uma maior taxa de auto-descarga.
- Uma célula de bateria de fosfato de ferro de lítio é semelhante à célula de óxido de cobalto de lítio. O ânodo ainda é grafite e o eletrólito também é o mesmo.
- A diferença é que o cátodo de dióxido de cobalto e lítio foi substituído pelo fosfato de ferro de lítio mais estável.
- De fato, nenhum íon de lítio ou ferro permanece no cátodo de fosfato de ferro (FePO_4) de uma célula completamente carregada.
- Os íons de lítio podem se intercalar dentro ou fora do material do cátodo através de túneis bem definidos em sua estrutura sem alterar significativamente a estrutura de fosfato de ferro.
- O cátodo deste tipo de célula é feito de aniões fosfato carregados negativamente, ligados com cátions de ferro carregados positivamente em uma estrutura que é capaz de armazenar íons de lítio dentro das moléculas de fosfato de ferro.
- O arranjo de ligação nesta estrutura significa que os átomos de oxigênio estão firmemente ligados à estrutura, o que dá ao cátodo sua estabilidade química.

Cátodos

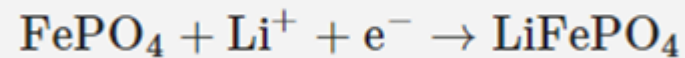
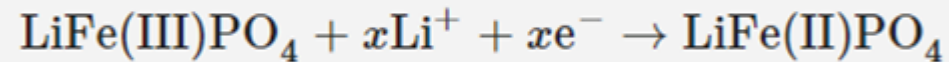
LITHIUM IRON PHOSPHATE (LiFePO_4)

Durante a descarga

O lítio oxida-se no ânodo, liberando íões de lítio da grafite, conforme a reação:



No cátodo, os íões de lítio são absorvidos pelo fosfato de ferro. Desta forma o cátodo é reduzido recebendo também os elétrons através do circuito elétrico:



A reação global é, portanto:



Cátodos

LITHIUM MANGANESE OXIDE (LiMn_2O_4)

- Este tipo de bateria de lítio utiliza um cátodo feito de espinélio lítio-manganês ($\text{Li}^+\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$).
- O espinélio é um tipo de mineral com uma estrutura distinta de AB_2O_4 .
- A estrutura de espinélio tem uma estabilidade térmica muito boa, melhorando a segurança da bateria.
- Ele também promove o fluxo de íons dentro do eletrólito e diminui a resistência interna que contribui para a perda de energia da bateria ao longo do tempo.
- Embora esse tipo de bateria de lítio ofereça altas taxas de descarga e recarga, ela tem uma capacidade menor e uma vida útil mais curta.

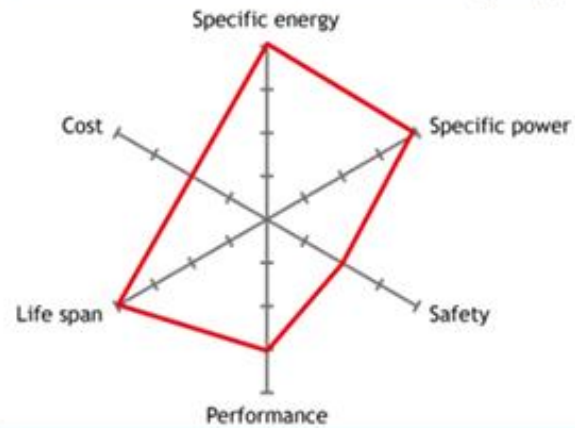
Cátodos

LITHIUM NICKEL MANGANESE COBALT OXIDE (LiNiMnCoO_2 or NMC)

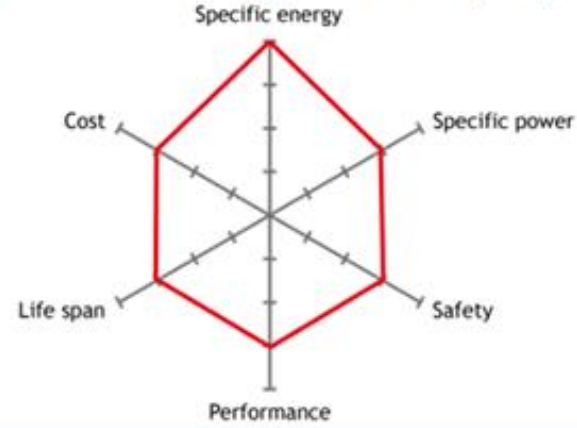
- O níquel fornece uma alta energia específica e, quando adicionado à estrutura estável do espinélio de manganês, também resulta em uma bateria com os benefícios da estrutura de espinélio de manganês (baixa resistência interna, alta taxa de carga, boa estabilidade e segurança).
- Essas baterias são geralmente feitas com um cátodo com um terço de níquel, um terço de manganês e um terço de cobalto, mas a proporção pode variar de acordo com as fórmulas secretas dos fabricantes.
- Estas baterias são usadas em ferramentas elétricas, veículos elétricos e dispositivos médicos.

Trade-offs among main LIB cathode technologies

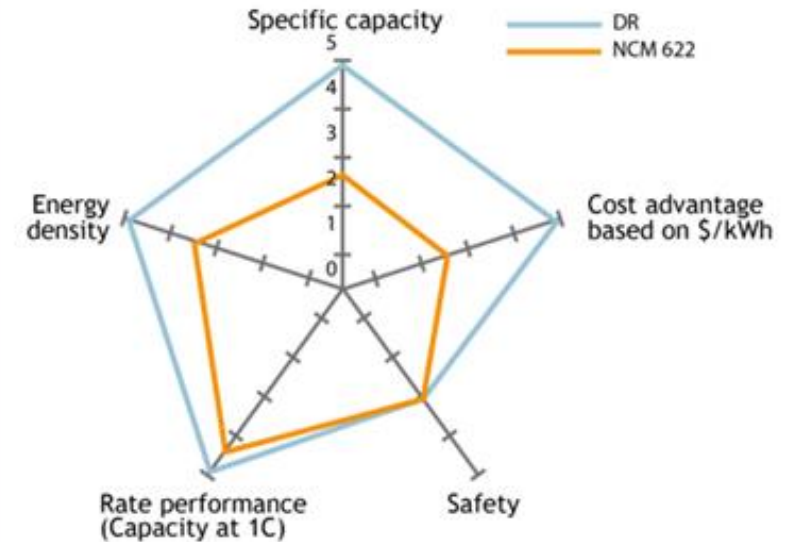
Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium (NCA)



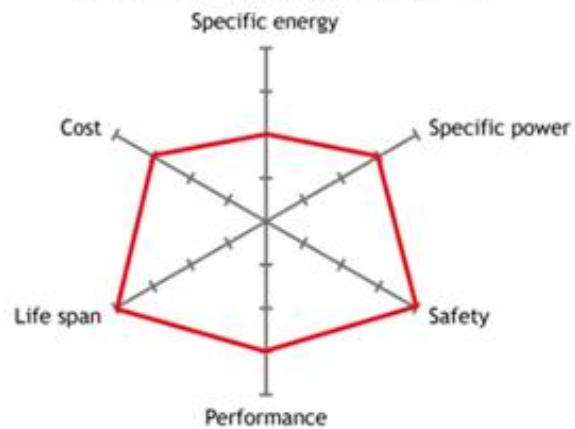
Lithium-Nickel-Manganese-Cobalt (NMC)



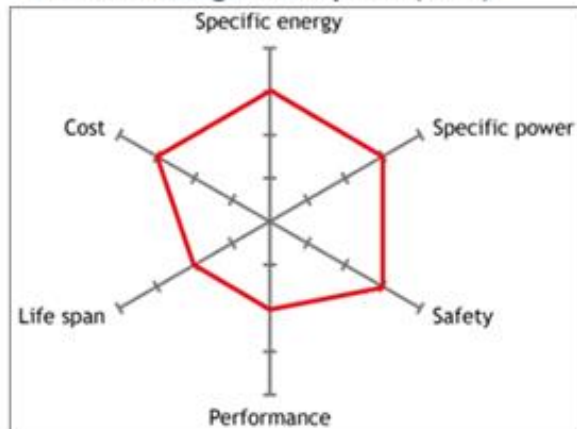
Current DR vs NMC 622
Relative Performance



Lithium-Iron Phosphate (LFP)



Lithium-Manganese Spinel (LMO)

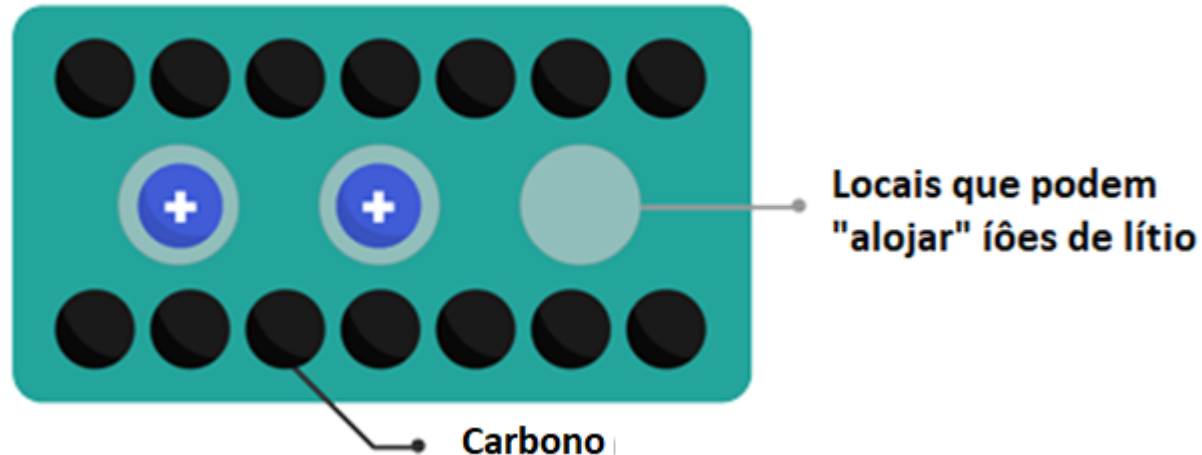


Source: The Boston Consulting Group, 2010, CBMM and Wildcat Technologies Group

Ânodos

O ânodo é normalmente grafite. O processo de intercalação de íons de lítio na estrutura da grafite gera expansão volumétrica e pode danificá-la. Isto reduz a performance e vida útil da bateria.

Ânodo (Grafite)



Ânodos

- Grafite e grafeno
- LTO - Li_2TiO_3 e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
- NTO ou TNO – TiNb_2O_7

NTO or TNO – Titanium Niobium oxide (TiNb_2O_7)

| Toshiba Develops Next-Generation Lithium-ion Battery with New Anode Material

- New battery realizes driving range of electric vehicles boosted to 320km on 6-minute, ultra-rapid recharge, triple that possible with current lithium-ion battery.
- New anode material, titanium niobium oxide achieves double the capacity of the anode of current lithium-ion batteries.

3 Oct, 2017

TOKYO—Toshiba Corporation (TOKYO: 6502), an industry leader in lithium-ion battery technology, today announced the development of its next-generation SCiB™, which uses a new material to double the capacity of the battery anode. The new battery offers high- energy density and the ultra-rapid recharging required for automotive applications, and will give a compact electric vehicle (EV) with a drive range of 320km* after only six minutes of ultra-rapid recharging—three times the distance possible with current lithium-ion batteries.

Toshiba launched the SCiB™ as a safe, long-life, fast charging lithium-ion battery in 2008. Since then, the company has constantly refined the technology and improved real-world performance. For its next-generation SCiB™, Toshiba has developed a titanium niobium oxide anode material that has double the lithium storage capacity by volume of the graphite-based anodes generally used in lithium-ion batteries.

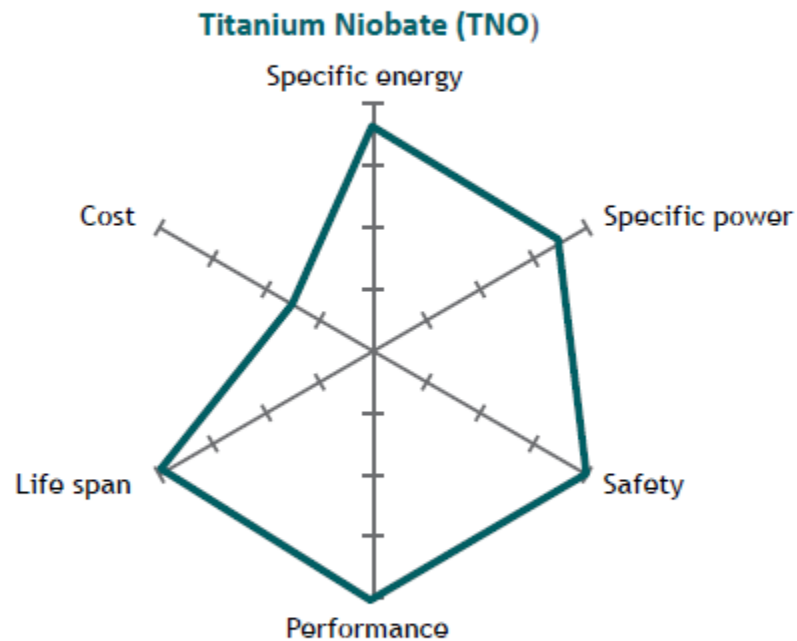
The new battery also offers high energy density and ultra-rapid recharging characteristics, and its titanium niobium oxide anode is much less likely to experience lithium metal deposition during ultra-rapid recharging or recharging in cold conditions—a cause of battery degradation and internal short circuiting.

Toshiba's current SCiB™ employs a lithium titanium oxide anode, and is known for excellent operating characteristics in respect of safety, long life and rapid charging. It has found wide use in vehicles and industrial and infrastructure applications, including automobiles, buses, railroad cars, elevators and power plants. The high energy density of the battery, and its rapid recharging, have made important contributions to enhancing the convenience and promoting the spread of EV.

Building on this heritage, Toshiba has developed a proprietary method for synthesizing and disarranging crystals of titanium niobium oxide and storing lithium ions more efficiently in the crystal structure. The anode of the next-generation SCiB™ realized through this approach has double times the capacity of the anode of current lithium-ion batteries.

NTO or TNO – Titanium Niobium oxide (TiNb_2O_7)

Case study: Advantages of TNO LIB



Source: CBMM

Anode Comparison

	Graphite	LTO~LLTO	TNO
Capacity	372	175	388
Voltage	0.1	1.5	1.6
Density	2.3	3.5	4.3
Safety	--	++	++
Charging rate	--	++	++

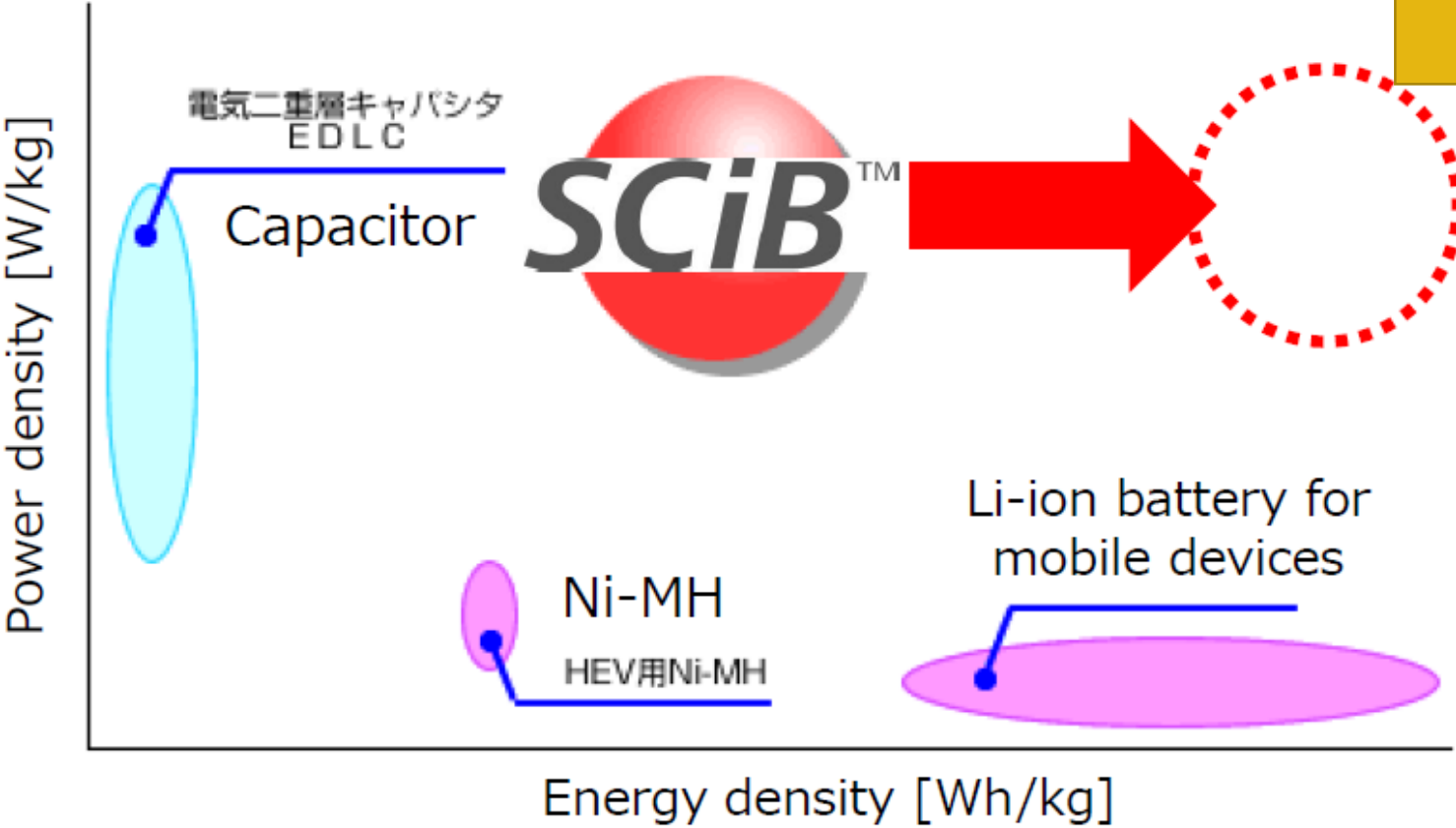
Performance analysis:
Green (better), **Red** (worse)

↑
Nb based anode

SCiB (Titanium Niobium Oxide) - TOSHIBA

Super Charge Ion
Battery

Solution to increase
Energy Density:
niobium oxides



✕  ○

NTO
Niobium
Titanium
Oxide

Eletrólitos Líquidos

- Os eletrólitos líquidos em baterias de íons de lítio consistem em sais de lítio, como LiPF₆, LiBF₄ ou LiClO₄, em um solvente orgânico, como carbonato de etileno, carbonato de dimetila e carbonato de dietila.
- Um eletrólito líquido atua como uma via condutora para o movimento de cátions que passam dos polos negativos para os positivos durante a descarga.
- A combinação de carbonatos lineares e cíclicos (por exemplo, carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetila (DMC)) oferece elevada capacidade de formação de condutividade e SEI. É necessária uma mistura de solventes de alta condutividade iônica e de baixa viscosidade, porque as duas propriedades são mutuamente exclusivas em um único material.
- Os solventes orgânicos decompõem-se facilmente nos eletrodos negativos durante a carga. Quando solventes orgânicos apropriados são usados como eletrólito, o solvente se decompõe no carregamento inicial e forma uma camada sólida chamada de interface de eletrólito sólido (SEI), que é eletricamente isolante e ainda fornece uma significativa condutividade iônica.
- A interface previne a decomposição posterior do eletrólito após a segunda carga. Por exemplo, o carbonato de etileno é decomposto a uma voltagem relativamente alta, 0,7 V em relação ao lítio, e forma uma interface densa e estável.
- Os eletrólitos compostos baseados em POE (poli oxietileno) fornecem uma interface relativamente estável. Pode ser sólido (alto peso molecular) e ser aplicado em células de polímero de Li seco ou líquido (baixo peso molecular) e ser aplicado em células regulares de íons de lítio.
- Líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs) são outra abordagem para limitar a inflamabilidade e a volatilidade dos eletrólitos orgânicos.

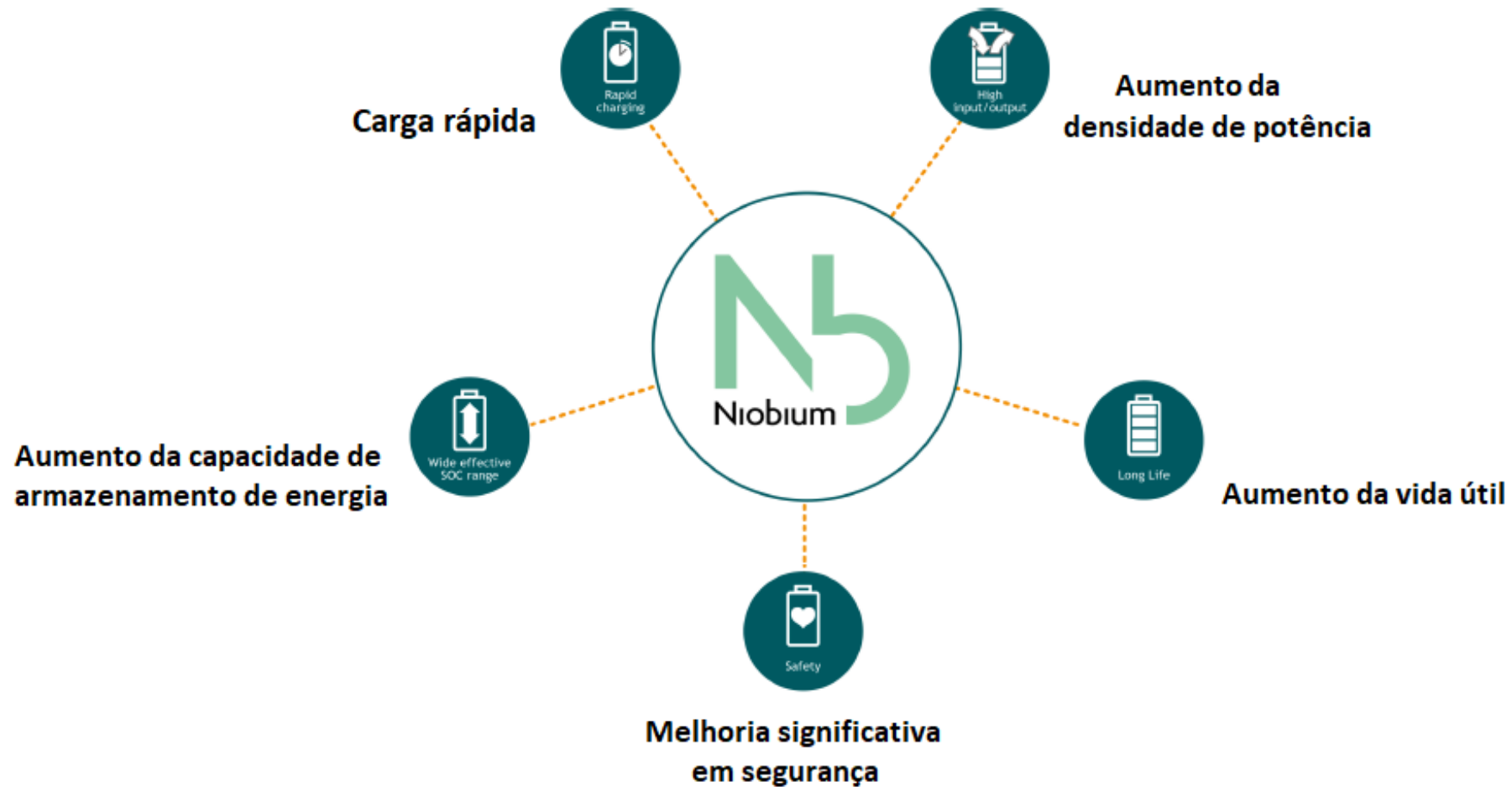
Eletrólitos Sólidos

- Avanços recentes na tecnologia de baterias envolvem o uso de um sólido como eletrolito.
- Eletrólitos sólidos cerâmicos são principalmente óxidos de metal-lítio que permitem o transporte de íons de lítio através do sólido mais prontamente devido ao lítio intrínseco.
- O principal benefício dos eletrólitos sólidos é que não há risco de vazamentos, o que é um sério problema de segurança para baterias com eletrólitos líquidos.
- Os eletrólitos sólidos cerâmicos podem ser subdivididos em duas categorias principais: cerâmica e vítreo.
 - Os eletrólitos sólidos cerâmicos são compostos altamente ordenados com estruturas cristalinas que geralmente possuem canais de transporte de íons. Eletrólitos cerâmicos comuns são condutores de íons de lítio (LISICON) e perovskitas.
 - Os eletrólitos sólidos vítreos são estruturas amorfas compostas de elementos similares aos eletrólitos sólidos cerâmicos, mas têm condutividades mais altas em geral devido à maior condutividade nos limites dos grãos.
- Eletrólitos vítreos e cerâmicos podem ser mais ionicamente condutores, substituindo oxigênio por enxofre. O raio maior de enxofre e sua maior capacidade de polarização permitem maior condutividade do lítio.
- Isso contribui para que as condutividades dos eletrólitos sólidos se aproximem da paridade com suas contrapartes líquidas.

Oportunidades para a CBMM em Baterias

- **Ânodos:**
NTO or TNO – TiNb_2O_7 – Parceria com a TOSHIBA
1) Fornecer Nb_2O_5 à TOSHIBA;
2) Desenvolver NTO.
- **Cátodos:**
Dopagem ou recobrimento de cátodos com Nb para promover melhoria de performance e vida útil de baterias de íões de lítio.
- **Eletrólitos:**
Eletrólitos sólidos com Nb.

Benefícios do uso de Nb em baterias de íons de lítio





OBRIGADO

Dr. André de Albuquerque Vicente
Market Development Manager

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

+55 (11) 3371-9241

andre.vicente@cbmm.com



Nb
Niobium