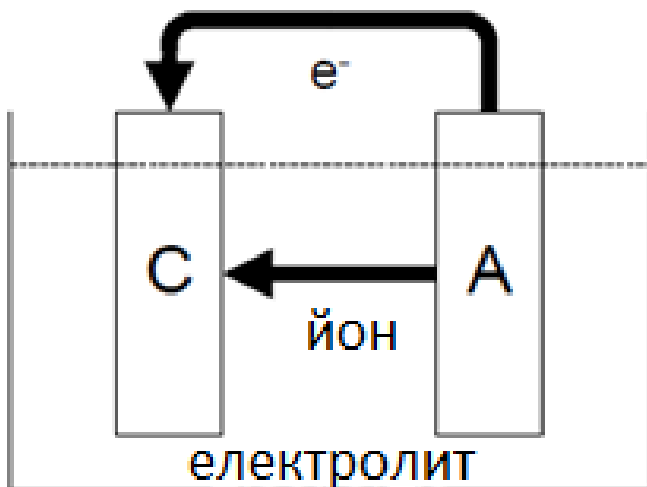


Тънкослойни батерии

доц. д-р Мария Александрова

- Общи сведения и специфики на тънкослойните батерии.
- Принцип на работа и критерии за избор на тънкослойна твърдотелна батерия.
- Технологичен ред на изработка и видове вложени материали.
- Технологични особености на съставните компоненти на тънкослойните батерии.
- Основни параметри на тънкослойните твърдотелни батерии.
- Методи за изследване на тънкослойни батерии.
- Ултракондензатори (суперкондензатори).

- Общи сведения и специфики на тънкослойните батерии.

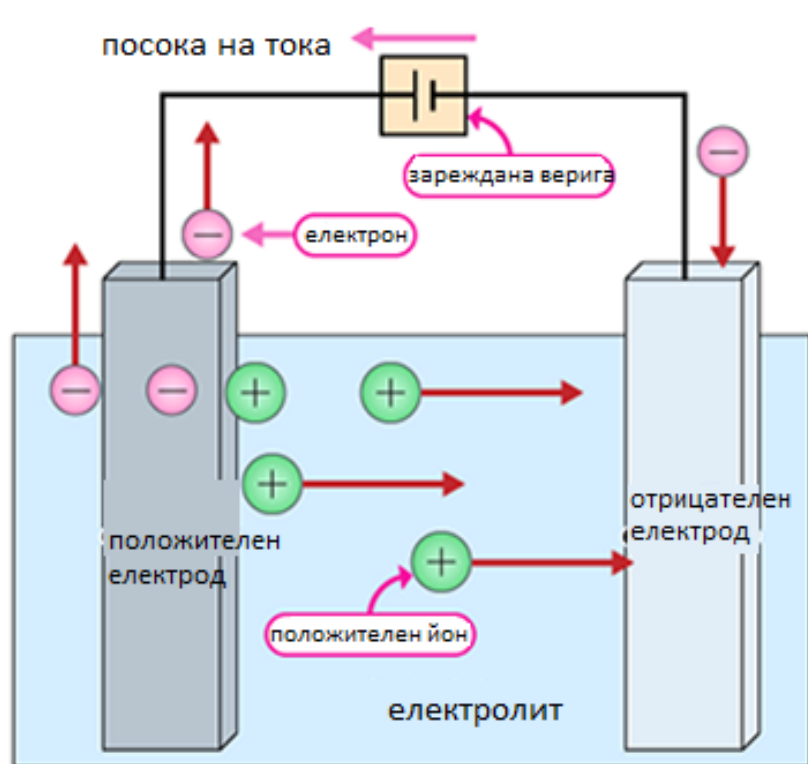


Батерията е енергиен източник, който преобразува химическата енергия в електрическа. Всяка батерия се състои от електролит и два електрода. По същество електролитът е йонен проводник.

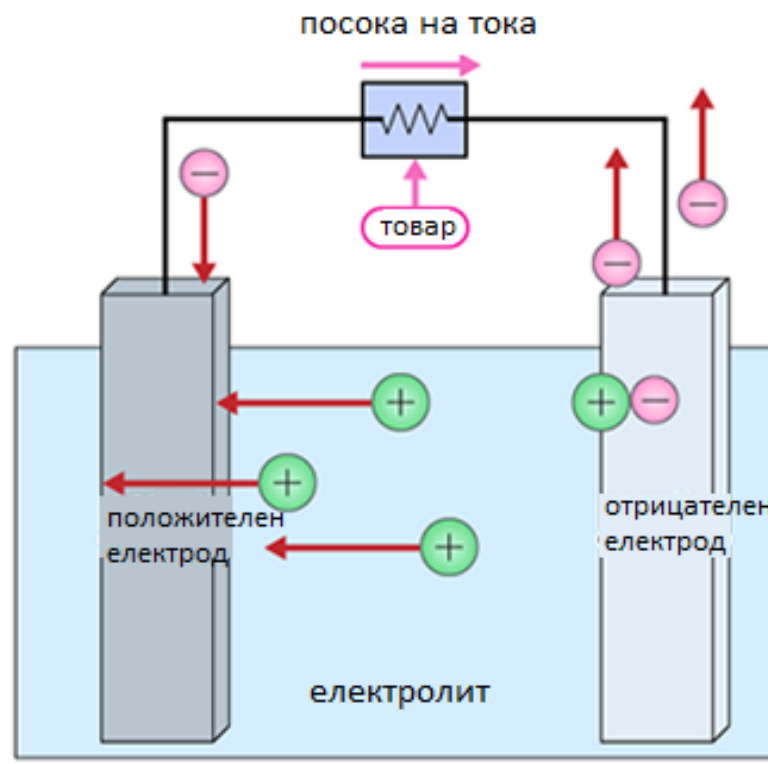
Да се обърне внимание, че тук анодът и катодът са с разменена полярност спрямо полярността, когато говорим за преобразуване на електрическа енергия в химична!

- Принцип на работа на тънкослойна твърдотелна батерия.

Отдаването на енергия към външна верига чрез окислително-редукционни реакции се нарича батериен разряд. Презареждането на батерията става чрез прилагане на обратно напрежение, което е по-високо от работно напрежение на батерията, като по този начин електроните и йоните се връщат обратно към електродите на батерията. Този процес се нарича батериен заряд.



процес на зареждане



процес на разреждане

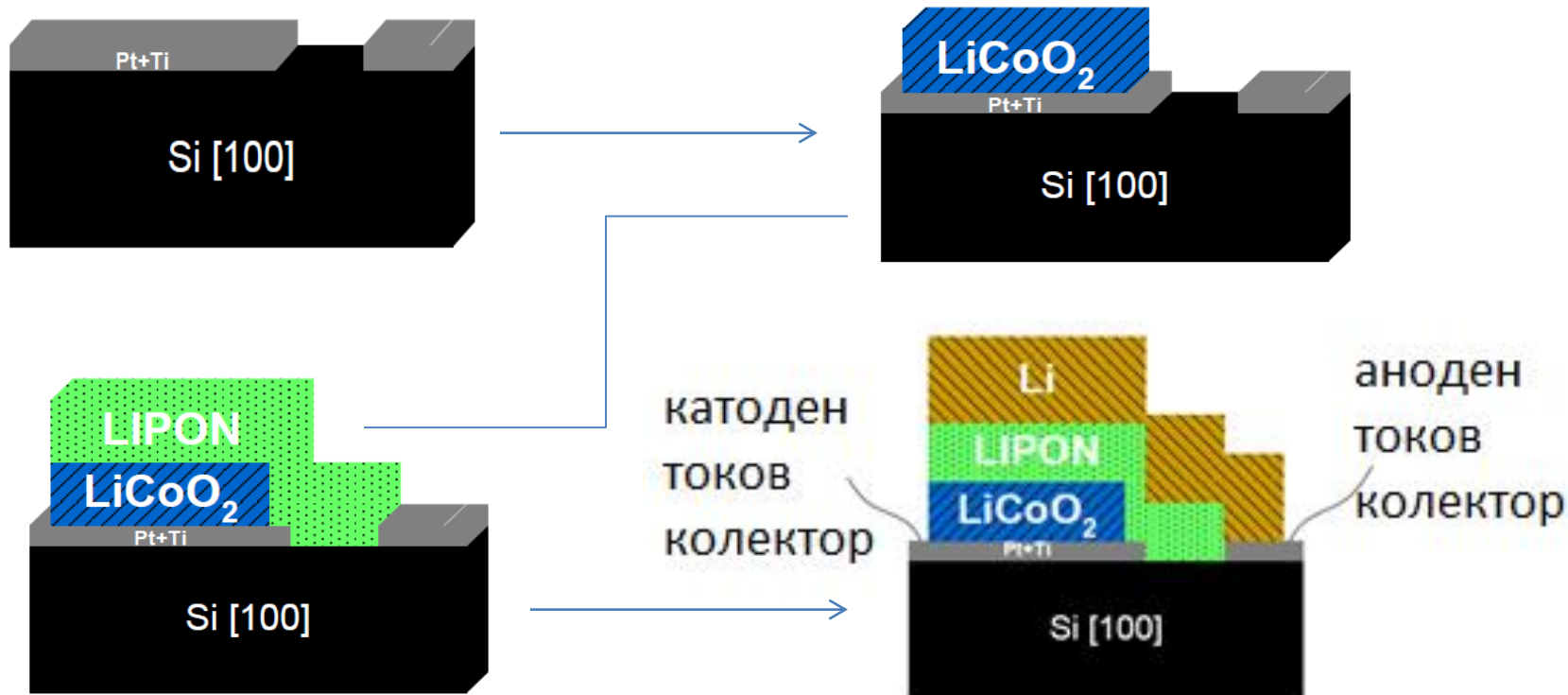
- Критерии за избор на тънкослойна твърдотелна батерия
 1. Тип батерия
 2. Напрежение
 3. Товарен ток
 4. Температурни изисквания
 5. Експлоатационен живот
 6. Физически изисквания
 7. Брой цикли на зареждане-разреждане
 8. Условия на околната среда
 9. Безопасност и надеждност
 10. Поддръжка
 11. Цена

- Технологичен ред на изработка и видове вложени материали.

Сравнение на батериите според техния материал на електролита, напрежение, което произвеждат, гравиметрична и обемна плътност на енергията и време за разряд според общата дебелина на батерията.

Тип батерия	Напрежение (V)	Енергийна плътност (Wh/kg–Wh/l)	Време на разряд за дебелина 5 mm (hh:mm:ss)	Време на разряд за дебелина 1 mm (hh:mm:ss)
Ni-Cd	1,2	40-100	11:15:00	00:05:24
Ni-MH	1,2	90-245	27:36:00	00:13:12
Ag-Zn	1,5	110-220	24:45:00	00:11:54
Li-йонна	3,6	155-400	45:00:00	00:21:36
Li-полимерна	3,6	180-380	42:45:00	00:20:24
Тънкослойна твърдотелна Li-йонна	3,6	250		00:54:00

Енергийна плътност е количеството енергия на дадена система или област в пространството, съдържаща се в единица обем.



Технологичен ред на изработка и структура на тънкослойна твърдотелна батерия

Повечето слоеве са нанесени чрез високочестотно (RF) магнетронно разпрашаване, с изключение на металния токов колектор, който се отлага чрез постояннотоково (DC) разпрашаване. Тънкослойните батерии могат да достигнат дебелина от 1,44 микрометра сумарно с всичките си съставни компоненти и размер от няколко квадратни милиметра до няколко квадратни сантиметра.

Сравнение между капацитета на батериите и материалите за техните съставни части

Катод	Електролит	Анод	Напрежение (V)	Плътност на тока ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Капацитет
TiS_2	$\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$	Li	2,5	16	$45\text{-}150\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
TiSXOY	$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	Li	2,6	1-60	$40\text{-}15\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
V_2O_5	LIPON	LiV_2O_5	3,5-3,6	10	$6\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiMn_2O_4	LIPON	V_2O_5	3,5-1	>2	$18\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiMn_2O_4	LiBP-LIPON	Li	3,5-4,5	70	100mAh/g
LiMn_2O_4	$\text{Li}_{6,1}\text{V}_{0,61}\text{Si}_{0,39}\text{O}_{5,36}$	Li	3,5-5	10	$33,3\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiMn_2O_4	LIPON	Li	4,5-2,5	2-40	$11\text{-}81\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiCoO_2	LIPON	Cu	4,2-3,5	1-5	$130\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiCoO_2	LIPON	Li	4,2-2,0	50-400	$35\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiMn_2O_4	LIPON	Li	4-5,3	10	$10\text{-}30\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
Li- V_2O_5	LIPON	Li	1,5-3	2-40	$10\text{-}20\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$
LiCoO_2	LIPON	SiSnON	2,7-4,2	~5000	340-450mAh/g
LiMn_2O_4	LIPON	Li	4,3-3,7	~800	$45\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m})$
LiCoO_2	$\text{Li}_{6,1}\text{V}_{0,61}\text{Si}_{0,39}\text{O}_{5,36}$	SnO	2,7-1,5	10-200	$4\text{-}10\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$

Течни електролити:

- (+) висока йонна проводимост
- (+) отличен контакт с електродите
- (+) стабилни в сравнително широк температурен диапазон в посона на ниските температури.

- (-) корозия на електродите
- (-) капсулиране, увеличаващо теглото и намаляващо енергийната плътност на батерията.
- (-) неекологични

Твърди електролити:

- (+) сравнително висока йонна проводимост
- (+) добър контакт и добра химическа стабилност с електродите
- (+) добра енергийна плътност поради намаления размер
- (+) облекчени изисквания към капсулирането на батерията.
- (+) екологични
- (+) издържат температурите на бондиране

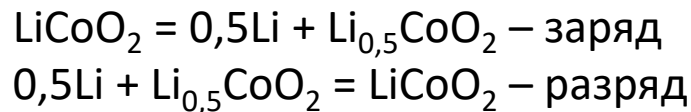
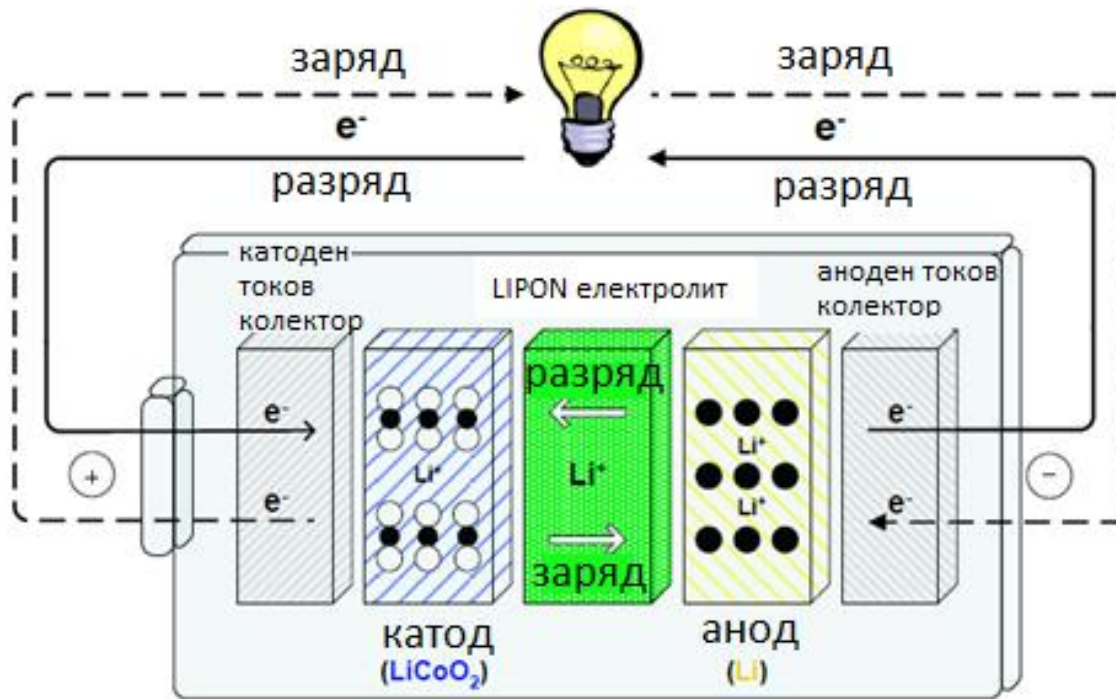
- (-) по-бърз разряд
- (-) по-скъпи за реализация
- (-) влошават електрическите си параметри при ниски температури

- Технологични особености на съставните компоненти на тънкослойните батерии.

Електролитът на батерията е по същество проводник за йони и бариера за електрони или за атоми без заряд.

Електролит	Тип	Йонна проводимост (S/cm)
LiClO_4 или LiPF_6 в EC-DEC/DMC	Течен	10^{-3} - 10^{-2}
LiI	Твърд	$\sim 5,5 \times 10^{-7}$
$\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$	Твърд	10^{-4}
B_2O_3 - $x\text{Li}_2\text{O}$ - $y\text{Li}_2\text{SO}_4$ ($x < 0,6$; $y < 0,3$)	Стъклоподобен	10^{-8}
$x\text{Li}_2\text{O}$ - $y\text{SiO}_2$ - $z\text{P}_2\text{O}_5$	Стъклоподобен	10^{-9} - 10^{-7}
LIPON	Стъклоподобен	10^{-7} - 10^{-6}

Таблицата показва по-слаба йонна проводимост за стъклоподобен електролит в сравнение с други видове електролити. Въпреки това, възможността да се интегрират с производствените процеси на микроелектрониката значително увеличава интереса и изследванията към този тип електролити.



Празните кръгове представят кобалтовите и кислородните атоми,
а запълнените кръгове литиевите атоми

За сега като най-успешен от твърдотелните електролити се представя LIPON стъклоподобен литиево-фосфорен оксинитрид (lithium phosphorus oxynitride). LIPON се отлага чрез RF разпрашаване с мишена (литиев фосфит) Li_3PO_4 в азотна атмосфера и показва висока стабилност в сравнение с литиеви оксиди или сулфати.

Анодът е йонният източник на батерията. Реакцията на окисление протича при анода, освобождавайки йоните и електроните съответно в електролита и външната верига. Анодът на тънкослойната батерия трябва да бъде лек метал или съединение на лек метал с ниска електроотрицателност (тенденция на атома да привлича електрони в химическа връзка) и висока електрическа проводимост. Затова литият е отличен избор като анод на батерията. Другите възможности са:

Матриал на анода	Капацитет (mAh/g)	Неодстатък/ограничение
$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	1967	Промяна на обема след първия цикъл на зареждане / разреждане
$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	710	Промяна на обема след първия цикъл на зареждане / разреждане
LiC_6	370	Ограничен капацитет
InSb	270	Ограничен капацитет
CaSi_2	320	Ограничен капацитет
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	168	Ограничен капацитет
SiTON	450	Загуба на капацитет след първия цикъл на зареждане / разреждане
SnO	1560	Загуба на капацитет след първия цикъл на зареждане / разреждане

Катодът на батерията е мястото, където протича редукция чрез електронен пренос. За да се осигури бърз и ефективен заряден трансфер, катодът трябва да има висока електрическа проводимост, висока дифузионна способност и капацитет за инжектиране на йони.

Материал на катода	Теоретична гравиметрична плътност на енергията (Wh/kg)	Напрежение на отворена верига по отношение на Li анод (V)
TiS ₂	473	2,1–2,5
V ₂ O ₅	442	3-3,7
LiCoO ₂	500	3,6-4,7
LiMn ₂ O ₄	462	3-4,5

- Основни параметри на тънкослойните твърдотелни батерии.

- Капацитетът на батерията или количеството заряд, което може да бъде отдадено, се изразява в големината на протичащия ток за период от време (в часове), с единици амперчаса Ah.

- Енергията на батерията се дава от нейното работно напрежение и приложения товар, и обикновено е изразено във ват-часа Wh. Обратно на работното напрежение, енергията на батерията зависи от нейния размер, тъй като доставеният заряд е пропорционален на масата на катода.

- Обемната енергийна плътност на батерията се изчислява чрез разделяне на подаваната с определена скорост мощност върху общия обем в литри, с единиците Wh/l.

- Гравиметричната енергийна плътност на батерията е изчислена чрез разделяне на доставената със специфична скорост на разреждане мощност върху общата маса в килограми с единици Wh/kg.

- Размери



5 mm x 5 mm

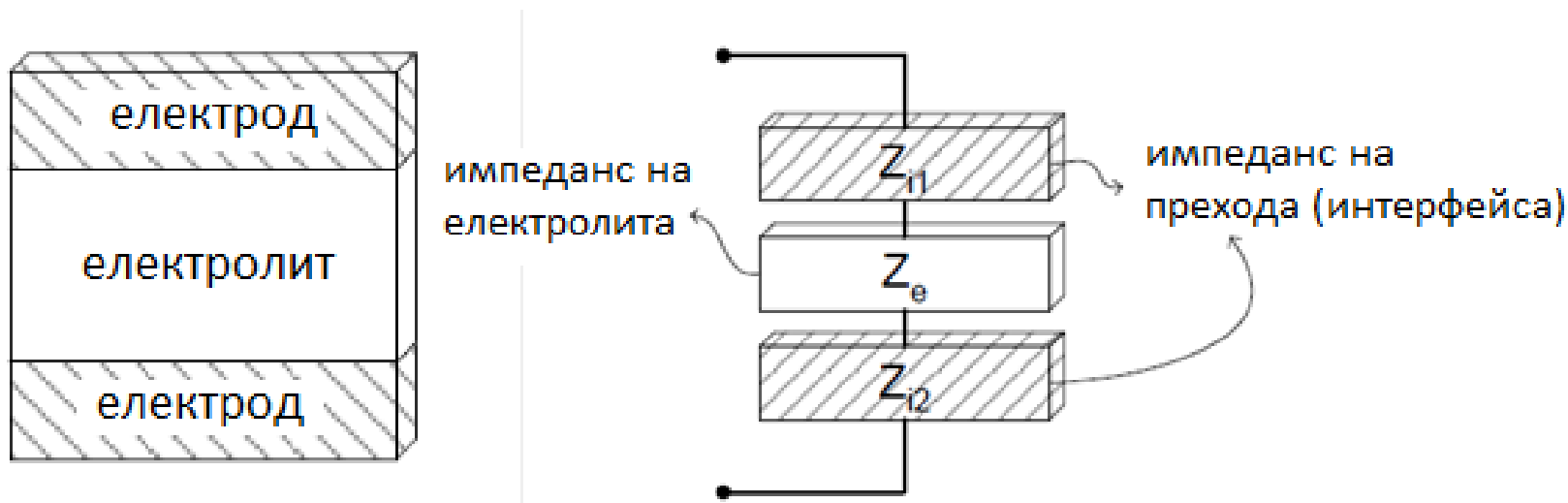


2.8 mm x 3.5 mm

Външен изглед на батерии от различни фирми производителки.

- Методи за изследване на тънкослойни батерии

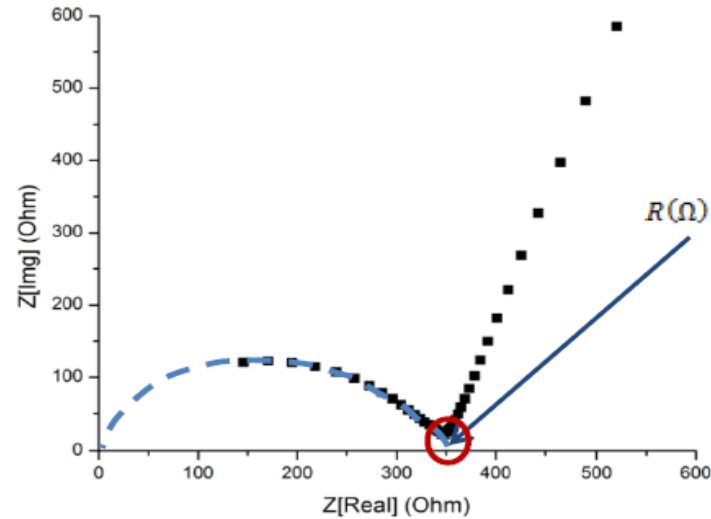
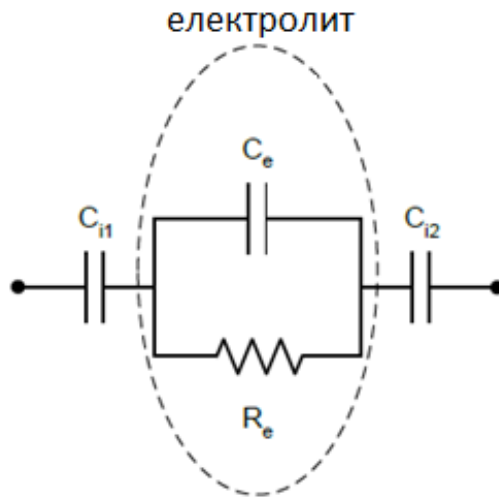
Йонната проводимост се изследва с електрохимична импедансна спектроскопия: променлив сигнал с малка амплитуда и честота между 0,5 Hz и 65 kHz се прилага в диапазон от температури от 20 до 80 °C, за да се диференцират и анализират свойствата на електролита по отношение на интерфейса електрод/електролит.



Вид на тестовия образец за измерване на йонна проводимост и неговият импеданс

Електродите обикновено са с намалена дебелина за минимално разстояние разделящо електродите. Това позволява намаляването на електрическия ток, който преминава през системата, като така се елиминира възможната промяна на електрохимичните свойства на елемента от загряване.

За високи честоти, преобладава импедансът от паралелната верига, съответстваща на електролита. За ниски честоти, преобладава импедансът от последователната верига, предимно интерфейси електрод/електролит.



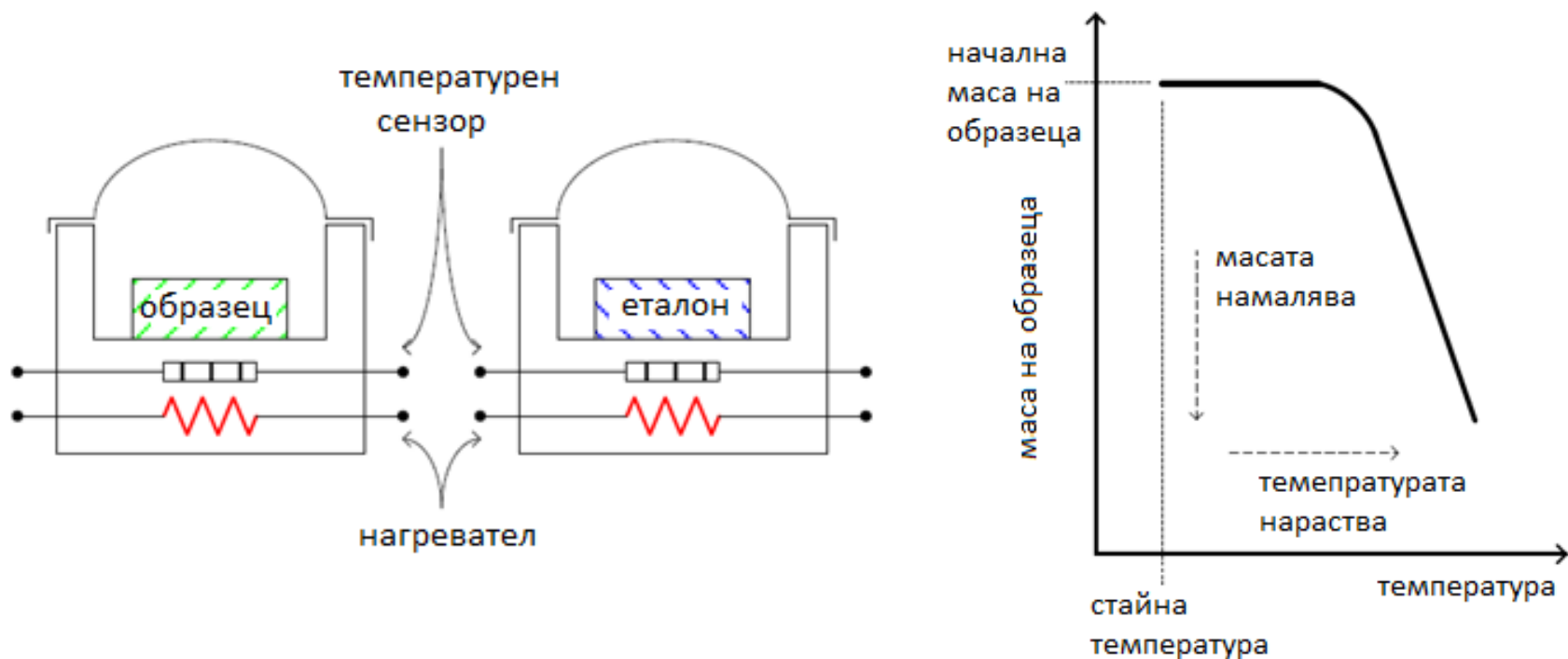
Електрическа еквивалентна схема на тънкослойна батерия и диаграма на Найкуист за електрическия импеданс в честотна област

$$\sigma (S \text{ cm}^{-1}) = \frac{h (\mu\text{m})}{R (\Omega) * A (\text{cm}^2) * 10000}$$

От диаграмата на Найкуист се получава пречечна точка на импеданса с оста X, където е реалната част на импеданса, като така се определя съпротивление R, което участва във формулата за определяне на йонната проводимост σ . В уравнението участват и геометричните параметри на батерията – активна площ A и дебелина h.

Диференциална сканираща калориметрия (Differential Scanning Calorimetry - DSC) – сравняване на реакцията на батерия с изследван нов електролит с реакцията на еталонна батерия с известен електролит

Термогравиметричният анализ (ThermoGravimetric Analysis), пък дава информация за намаляване теглото на елемента с увеличаване на температурата, като това може да бъде индикация за термично разлагане и сублимация на компоненти от повърхността му.



DSC и TGA анализи за изследвания на батериите в температурна област за определяне на работния температурен диапазон

- Ултракондензатори (суперкондензатори)

Устройство, което може да бъде конкурент в някои приложения, е ултракондензаторът или двуслоен кондензатор (Double Layer Capacitor).

(+) Максималната специфична мощност на DLC е до 100 пъти по-висока от тази на батериите;

(+) Капацитетът на ултракондензаторите е 100 пъти по-висок от този на обикновените диелектрични кондензатори.

(+) Усъвършенстваният двуслоен кондензатор използва електроди с висока специфична площ от въглеродсъдържащи материали (графен, въглеродни нанотръбички) със съотношение площ/тегло $> 1000\text{m}^2/\text{g}$. Специфичният капацитет е пропорционален на повърхността на въглерода и с $2000\text{m}^2 / \text{g}$ въглерод може да се достигне специфичен капацитет от $100\text{F} / \text{g}$.

(+) Поради напълно електростатичния принцип, DLC имат много дълъг експлоатационен живот.

(+/-) Постигат се напрежения от $<1\text{V}$ до 3V .

(-) Енергийната плътност обикновено е 20 до 50 пъти по-ниска от тази на батериите.

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!