

**Akumulatory**  
**Wydział SiMR, kierunek IPEiH**  
**III rok I stopnia studiów, semestr V**  
**dr hab. inż. Leszek Niedzicki**

**Komponenty do ogniw Li-ion i  
elektrolity niestandardowe**

**Dodatki funkcjonalne do elektrolitów**

- Dodatki zapobiegające przeładowaniu, np. : difluoroanizol, antracen, pochodne p-dimetoksybenzenu, fluorodekaboran litu (wahadła redoks, utleniają się i odzyskują postać na katodzie), difenylalkany, pochodne tiofenu, LiBOB, ksylen (izolują anodę przez utworzenie warstwy polimeru lub wytworzenie gazu w przypadku przeładowania), itd.;
- Dodatki zwiększające zwilżalność separatora (np. TMP, TEP, cykloheksan), zmniejszające lepkość (np. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- Dodatki zwiększające dysocjację jonową, np.: eter 12-korona-4 (zwiększa rozpuszczalność soli litu), alkilborany, perfluoroaryloborany (receptor anionów);

**Dodatki funkcjonalne do elektrolitów**

- Dodatki tworzące odpowiednią warstwę SEI:
  - stabilizacja produktów rozkładu: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bezwodniki maleinowy lub NBS;
  - wbudowujące się w powierzchnię elektrody: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trialkilborany, trialkoksyborany, LiBOB;
  - osłabiające solwatację litu przez węglany (mniejsza współinterkalacja): NaClO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
  - rozpuszczające kryształy LiF: tris(pentafluorofenyl)boran.

**Dodatki funkcjonalne do elektrolitów**

- Dodatki zwiększające przewodnictwo: FEC, DME (dimetoksyetan), nano- i mikro- cząstki napełniaczy ceramicznych, np. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> (modyfikowane powierzchniowo grupami kwasowymi lub zasadowymi);
- Dodatki absorbujące (lub ograniczające produkcję) produkty gazowe tworzenia się SEI i rozkładu rozpuszczalnika oraz LiPF<sub>6</sub>; wychwytyjące CO<sub>2</sub>, HF, H<sub>2</sub>O, itd. ← To ostatnie to nie jest nazwa związku :D Są to np. izocyjaniany aromatyczne, aminy alkilowe, aminosilany, imidy.
- Dodatki zwiększające trwałość termiczną i chemiczną LiPF<sub>6</sub>, np. LiF, TFEP, NMP. Wyłapują wolne rodniki PF<sub>5</sub>.

**Dodatki funkcjonalne do elektrolitów**

- Dodatki wpływające na poprawną redukcję litu na elektrodach, np.: nitrometan, SO<sub>2</sub>, wielosiarczki, FEC, 2-MeTHF (usuwanie dendrytów), chlorki alkiloamoniowe, sole perfluoroalkilosulfonowe, perfluoropolietyery, nitryloceluloza (surfaktanty), AlI<sub>3</sub>, SnI<sub>2</sub> (tworzą stopy z litem);
- Dodatki inhibicji korozji aluminium, np.: LiBOB, LiDFOB;
- Dodatki niepalniące, np. : TMP, TEP, HMPN (generalnie fosforyn alkilowe i cyklofosfazeny) (akceptory wolnych rodników, utrudniające zapłon), metoksyperfluorobutan, fluorowany PC (rozpuszczalniki nie mogące ulec samozapłonowi);

**Dodatki funkcjonalne do elektrolitów**

- Dodatki tworzące odpowiednią warstwę SEI c.d.:
  - osłabiające właściwości redukujące grafitu: SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, wielosiarczki, arylosiarczki, silany, siloksany, związki fluorowcowane;
  - polimeryzujące tworząc szczelną warstwę SEI: alkiloazotany, BrGBL, FEC;
  - redukujące się zamiast węglanów i polimeryzują: VC, siloksany z gr. winylową, estry winylu, 2-winylopirydyna, akrylonitryl, 2-cyjanofuran, fosfoniany.

## Dodatki funkcjonalne do elektrolitów

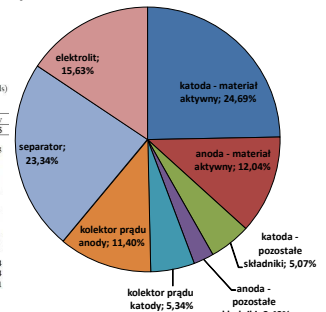
- Dodatki stosuje się w ilościach zwykle nie przekraczających w sumie 25%. Najczęściej są to FEC, VC, TMP lub inne fosfory, nieco rzadziej LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i LiBOB. Największe stężenia (>10%) stosuje się dla FEC i TMP, pozostałe nie przekraczają 5%;
- Należy pamiętać, że dowolny dodatek w nawet najmniejszej ilości zmienia właściwości nie tylko elektrolitu (przewodnictwo, liczba przenoszenia), ale także całego ogniwa (np. równowagi w SEI).

## Składniki nie uczestniczące w reakcjach

Składniki nie uczestniczące w reakcjach stanowią ok. 50% kosztów i 33% masy (nie licząc jeszcze obudowy, która w przypadku stali ma ponad 33% masy wnętrza ogniwa)

Table A-1. Cost of Materials in Cell Windings of a 40&W 40-Cell Battery (24.7-Ah cells) That Employs the Gen 2 Cell Materials

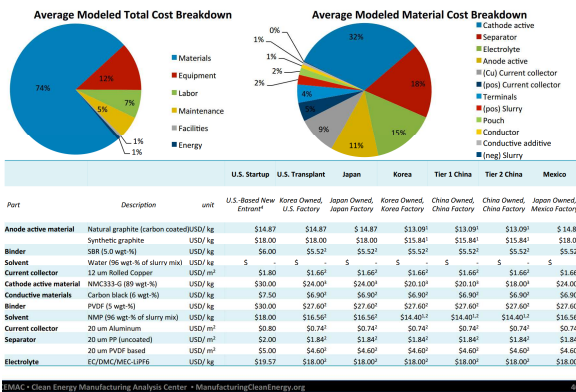
Type of Material	40&W Maximum Power-Assist Battery		Cost, \$
	Quantity	Unit Cost	
<b>Cathode</b>			
Active material (LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> )	7.707 kg	20.52/kg	158.15
SFG-6	0.367 kg	15.00/kg	5.51
Carbon black	0.367 kg	6.82/kg	2.50
PVDF binder	0.744 kg	10.00/kg	7.34
NMP binder solvent	5.383 kg	3.18/kg	17.12
<b>Anode</b>			
Active material	5.143 kg	15.00/kg	77.15
PVDF binder	0.478 kg	10.00/kg	4.78
NMP binder solvent	3.504 kg	3.18/kg	11.14
Aluminum foil current collector	34.18 m <sup>2</sup>	1.00/m <sup>2</sup>	34.18
Copper foil current collector	30.53 m <sup>2</sup>	2.00/m <sup>2</sup>	73.07
Separator	74.77 m <sup>2</sup>	2.00/m <sup>2</sup>	149.54
Electrolyte (LiPF <sub>6</sub> in EC/EMC)	5.01 liters	20.00/L	100.14
Total material cost			640.61



G.L. Henriksen, K. Amine, J. Liu, P.A. Nelson, ANL-03/5

8

## Składniki nie uczestniczące w reakcjach



EMC+ Clean Energy Manufacturing Analysis Center - ManufacturingCleanEnergy.org

9

## Separator

Główne zadanie separatora:

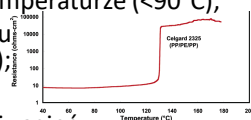
- Rozdzielenie mechaniczne elektrod (zapobieganie zwarcia);
- Izolacja elektryczna (brak przewodnictwa elektronowego);
- Umożliwienie przepływu elektrolitu;
- Dobry kontakt z powierzchniami elektrod (zwilżanie ich elektrolitem) nawet w podwyższonej temperaturze i po zgięciu (zrolowaniu ogniwa);
- Inne (np. zabezpieczenie wysokotemperaturowe).

10

## Separator

Pożądane cechy separatora:

- Dobra nasiąkliwość i zwilżalność (szybka i całkowita);
- Bycie izolatorem dla przewodnictwa elektronowego;
- Wysoka porowatość (40-60%, pory <1 μm średnicy);
- Kompatybilność z innymi komponentami ogniwa;
- Odporność na wysokie i niskie potencjały;
- Wytrzymałość termiczna i brak kurczenia się lub fałdowania w podwyższonej temperaturze (<90°C);
- Zamknięcie porów w przypadku wysokiej temperatury (>130°C);
- Odporność na ściskanie;
- Brak zanieczyszczeń, otworów i zagięć.



11

## Separator

Separator nie powinien wpływać na jakiegokolwiek parametry ogniwa (łącznie z oporem) pomijając aspekty bezpieczeństwa - powinien je podnosić.

Separator trzyma elektrolit najczęściej siłami kapilarnymi, stąd musi mieć dobry kontakt z elektrodami, inaczej w miejscach niedociśniętych do elektrod elektrolit może z nimi stracić kontakt.

Separatorzy muszą zapobiegać przerośnięciu whiskersami lub innymi krystalitami tworzonymi na powierzchniach elektrod, aby nie przebiły się i nie uzyskały kontaktu z przeciwną elektrodą (zwarcie).

12

## Separatory

Separator jest zwykle włókniną, ew. membraną porowatą z PE, PP lub innych polimerów lub kopolimerów, włókien wielowarstwowych, ew. domieszkowanych materiałami ceramicznymi lub uniepalniaczami. Istnieją też separatory z ceramiki porowatej lub tworzone *in-situ* z materiałów elastycznych, ale porowatych (dzięki czemu zwiększają kontakt z elektrodami). Istnieją też separatory z włókna szklanego (tkane) lub kevlarowe (poliaramidy).

Separatory mogą mieć grubość 10-200  $\mu\text{m}$ , ale zwykle mają 15-30  $\mu\text{m}$  (zależnie od zastosowania). Jednak nawet te cienkie zwykle zmniejszają przewodnictwo elektrolitu nawet kilkukrotnie (nawet ok. 6 razy)

13

## Separatory

- Podstawową metodą produkcji separatorów (80% produkcji światowej) jest metoda mokra, polegająca na rozpuszczeniu polimeru w oleju (rozpuszczalniku), wytłoczeniu folii z olejem, rozciągnięciu folii i ekstrakcji oleju z folii pozostawiając porowatą strukturę (rozciągać można też po ekstrakcji w celu uzyskania większych porów).
- Metoda sucha polega na produkcji folii wytłaczanej, następnie zgrzaniu (laminacji) kilku warstw (o ile separator jest wielowarstwowy) poniżej temperatury topnienia składników. Na koniec materiał rozciąga się, aby uzyskać pory.

14

## Kolektory prądu

Kolektory prądu mają za zadanie odprowadzać/doprowadzać elektrony powstałe/potrzebne w reakcjach elektrodowych. Ich zadaniem jest dobre przewodzenie elektronowe, odporność na warunki w ogniwie (temperatura, chemikalia, utlenianie, redukcja) i dobry kontakt z materiałem aktywnym elektrod.

15

## Kolektory prądu

Kolektory prądu powinny być możliwie jak najcieńsze, ale wystarczająco grube aby wytrzymać naprężenia, zginanie (przy zwijaniu ogniwa), a także nacisk przy pracy ogniwa, nawet po osłabieniu korozją wynikającą z kontaktu z kwasem fluorowym (HF) i innymi utleniającymi lub redukującymi chemikaliami przy wysokiej temperaturze (do 80°C) i zmiennym potencjale.

W praktyce są to folie miedziane (anoda) i aluminiowe (katoda) o grubości 10-30  $\mu\text{m}$ . Aluminium jest lżejsze (3x niższa gęstość) i tańsze, ale tworzy stopy z litem przy niskich potencjałach i nie nadaje się na kolektor anodowy.

16

## Lepiszczce

Lepiszczce służy do zlepiania materiału aktywnego (MA), który zwykle ma formę proszku, i utworzyć z niego jednolitą masę o równomiernym rozproszeniu MA. Jednocześnie chodzi o równomierne rozprowadzenie wokół MA dodatku poprawiającego przewodnictwo elektronowe (w przypadku katod i anod niewęglowych) i dodatki funkcjonalne. Wspólną cechą (i wymogiem) lepiszczy jest uniemożliwienie aglomeracji ziaren składników elektrod, tworzenie warstewki równomiernie przylegającej do powierzchni ziaren MA i zapewnienie przewodnictwa jonowego i elektronowego.

17

## Lepiszczce

Zbyt mała ilość lepiszcza nie pozwala na dobre przewodnictwo, zbyt duża zmniejsza ilość masy aktywnej i pogarsza kontakt z dodatkami poprawiającymi przewodnictwo. Tworzy się też zbyt gruba warstwa lepiszcza, który przewodzi gorzej niż dodatki.

Typowym lepiszczem jest PVdF (poli(difluorowinylenid), lateks), ale w ostatnich latach używa się także modyfikowanej celulozy, PVP (poli(winylopirolidon)), oraz gum niefluorowanych.

Dodatek lepiszcza może się wahać w zakresie 2-20%, ale w praktyce rzadko przekracza 10%.

18

## Dodatki poprawiające przewodnictwo

Dodatki poprawiające przewodnictwo działają zgodnie z nazwą 😊 (chodzi o przewodnictwo elektronowe). Anody oparte na materiałach węglowych takich jak grafit, sadza, hard carbon, soft carbon, czy nanorurki węglowe przewodzą dobrze same z siebie, więc nie potrzebują takich dodatków. Z drugiej strony wszystkie materiały katodowe i anodowe nie oparte na węglu przewodzą źle lub bardzo źle, stąd wymagane jest stosowanie takich dodatków.

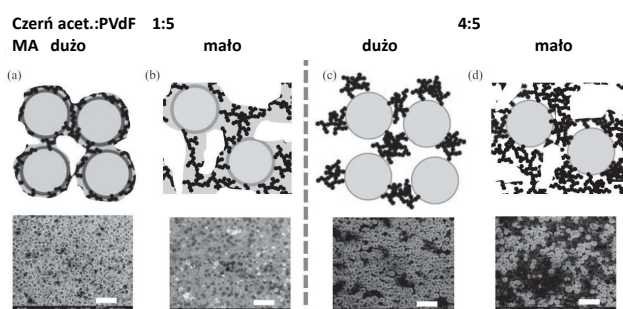
19

## Dodatki poprawiające przewodnictwo

Materiałami węglowymi stosowanymi w elektrodach do ogniw Li-ion jest najczęściej czern acetylenowa (amorficzny węgiel, rodzaj oczyszczonej z zanieczyszczeń sadzy), grafit, niekiedy jeszcze inne formy węgla. Zwłaszcza czern acetylenowa ma tendencje do tworzenia aglomeratów mocno rozgałęzionych, co akurat jest pozytywne, gdyż umożliwia stosowanie jej niewielkiej ilości przy jednoczesnym osiągnięciu progu perkolacji przy bardzo niskim stężeniu. Dodatki stosuje się w stężeniu od 2 do 15%, ale wszystkie razem nie powinny przekraczać zawartości lepiszcza w elektrodzie.

20

## Masa elektrodowa



21

## Rozpuszczalnik do formowania elektrod

Rozpuszczalnikiem jest często NMP (N-metylopirolidon), ale dawniej stosowano też acetonitryl, a współcześnie coraz częściej stosuje się wodę (tam gdzie to możliwe). Rozpuszczalnik potrzebny jest do uformowania ciekłej masy elektrodowej, w której najpierw zostaną odpowiednio jednolicie rozprowadzone i zmieszane składniki (MA, dodatki, lepiszcze). Powinien umożliwiać odgazowanie (przeprowadzone zwykle za pomocą ultradźwięków), a więc umożliwiać tworzenie się pęcherzyków gazów (uwieczonych w porach materiałów) i ich łatwą ucieczkę. Powinien być też możliwie tani i łatwy w oczyszczeniu z substancji rozpuszczalnych i pyłów (aby po odparowaniu nie zostały zanieczyszczenia w masie elektrodowej).

22

## Rozpuszczalnik do formowania elektrod

Rozpuszczalnik ma więc umożliwić swobodne mieszanie się składników i ucieczkę pęcherzyków gazu (niska lepkość i napięcie powierzchniowe), z drugiej strony musi się go dać łatwo odparować po nałożeniu masy na folię kolektora prądu. Nie powinien też zbyt łatwo wnikać w pory (lub powinien łatwo być z nich usuwany) składników elektrody. Rozpuszczalnika używa się możliwie mało, aby łatwo było go odparować, ale nie mniej niż to potrzebne do łatwego wymieszania i odpowiedniej dyspersji MA i dodatków. Zwykle rozpuszczalnik stosuje się w ilościach w zakresie 75-125% masy końcowej (suchej) elektrody.

23

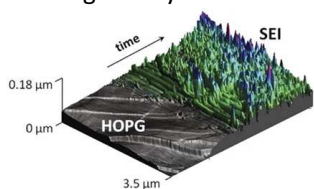
## Obudowy

Tradycyjnie jest to cienka warstwa stali, ew. stali odpornej na korozję lub stali powlekanej polimerem (np. PE). Współcześnie stosuje się jednak coraz częściej obudowy z tworzyw sztucznych (np. PE, PP), które są lżejsze i co najmniej tak samo odporne na chemikalia zawarte w ogniwie. Zwłaszcza w ogniwach pryzmatycznych stosuje się natomiast folie, tzw. coffee-bagi składające się z laminowanej obustronnie folii aluminiowej (np. PE i PET) w celu polepszenia właściwości mechanicznych (odporność na rozciąganie). Używa się też wytłoczonych na kształt ogniwa form plastikowych zgrzewanych termicznie.

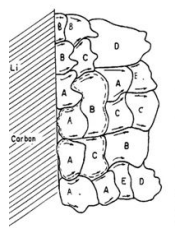
24

## Warstwa pasywna/międzyfazowa

Sama w sobie nie jest składnikiem, który można dodać; tworzy się głównie na anodzie w trakcie składania i potem działania ogniwa (od momentu zetknięcia się komponentów ze sobą). Składa się ze związków organicznych i nieorganicznych.



A. Cresce, S.M. Russell, D.R. Baker, K.J. Gaskell, K. Xu, Nano. Lett. 14 (2014) 1405.



A =  $Li_2O$   
B =  $LiF$   
C =  $Li_2CO_3$   
D = Polyolefins  
E = Semicarbonates

E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1208.

25

## Warstwa pasywna/międzyfazowa

Warstwa międzyfazowa (SEI) ma za zadanie chronić anodę/katodę/lit przed dalszym reagowaniem z elektrolitem i jego zanieczyszczeniami lub produktami poprzednich reakcji ubocznych.

SEI służy musi też dobrze przewodzić jonowo i być selektywny wobec kationów Li. Tzn. musi łatwo przepuszczać  $Li^+$ , ale nie może przepuszczać anionów, cząsteczek rozpuszczalnika i dodatków.

Aby zapewnić dobre przewodnictwo, powinna być jak najcieńsza.

26

## Warstwa pasywna/międzyfazowa

Najważniejsze, aby warstwa pasywna była jak najcieńsza i nie narastała w czasie. Tylko wówczas zużywa mało soli, rozpuszczalnika i materiału elektrodowego na utworzenie. Wiąże się to bowiem z odpowiednio wzrostem oporu w elektrolicie lub spadkiem zawartości MA, a więc i spadek pojemności.

Zawartość związków nieorganicznych sprzyja cenniejszej, stabilniejszej i selektywnej SEI. Większy udział związków organicznych w SEI oznacza zmniejszenie selektywności i mniejszą stabilność SEI w czasie.

Odpowiednie dodatki oraz skład elektrolitu i elektrod pozwalają w pewnym stopniu na „zaprogramowanie” składu i grubości SEI.

27

## Zabezpieczenia chemiczne

Do zabezpieczeń chemicznych należą dodatki funkcyjne do elektrod i elektrolitu, które blokują reakcje elektrodowe powyżej pewnej temperatury lub potencjału (polimeryzacja, przejście wolnych elektronów). Również przeładowanie i/lub zbyt duży prąd mogą uruchamiać reakcje dodatków blokujące daną reakcję utleniania/rozkładu lub w ogóle całe ogniwo.

28

## Zabezpieczenia mechaniczne

Do zabezpieczeń mechanicznych należą przede wszystkim separatory, które zwykle po przekroczeniu założonej temperatury zaczynają płynąć (zamykają się pory, zmniejsza porowatość). Przez to opór rośnie kilka rzędów wielkości prowadząc do zablokowania procesów w ogniwie.

Oprócz tego niektóre lepiszcza i dodatki funkcjonalne do elektrod umożliwiają osiągnięcie takiego samego efektu.

29

## Zabezpieczenia elektroniczne

System zarządzania akumulatorem (BMS) zwykle współdziała z sensorami w modułach, battery packach, czy ogniwach pojedynczych.

Po wykryciu zbyt dużego prądu, napięcia, temperatury, zbyt małego oporu czy samego faktu zajścia gwałtownych zmian tych parametrów BMS może być zaprojektowany tak, aby odłączyć ładowanie/rozładowanie, ew. zacząć wyrównywać/buforować prąd w innych modułach.

30