Projektowanie materiałów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu

Wydział SiMR, kierunek IPEiH

I rok II stopnia studiów, semestr I

prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Elektrolity polimerowe kontra ciekłe, żelowe i oparte na cieczach jonowych. Które wygrywają?

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

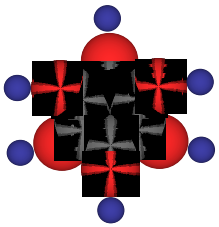
Strategie dla baterii litowych

Katody:

- Nieorganiczne: $LiFePO_4$, $Li_2Fe(Mn)SiO_4$

Średnia pojemność "wysoki" potencjał

- Organiczne: $Li_{2+x}C_6O_6$



Bardzo wysoka pojemność "niski" potencjał

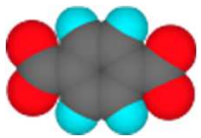
Elektrolity: → Nowe roztwory, polimery (żele) ± IL

Anody:

- Nieorganiczne: Si

Wysoka pojemność, wymagane użycie Cu lub lepiszcza?

- Organiczne: dikarboksylany



Wysoka pojemność, 0.8 V, problem z Al?

Rolą elektrolitu jest dwojaka, czasem trojaka:

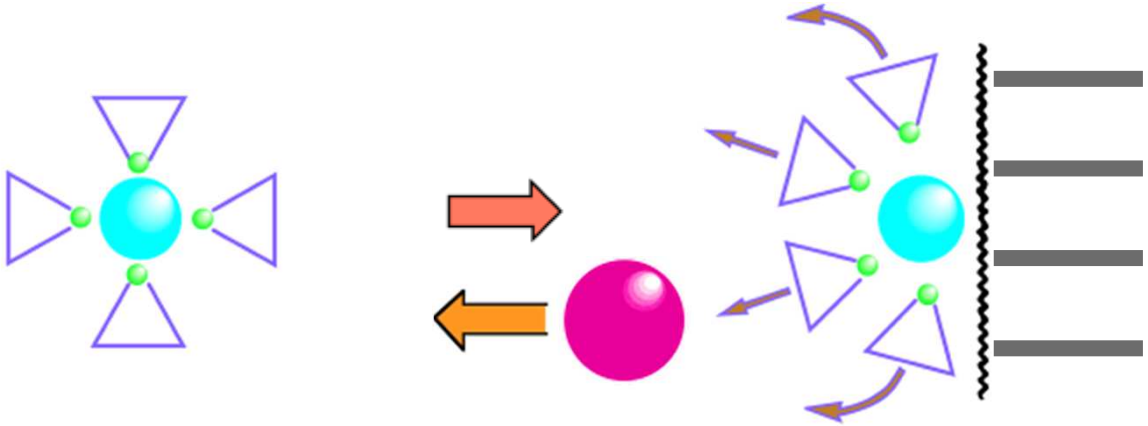
Powinien zapewnić kontakt jonowy pomiędzy elektrodami pozwalając na zamknięcie obwodu, gdy ogniwo pracuje;

Powinno zapewnić elektronowe i mechaniczne rozdzielenie elektrod w celu uniknięcia zwarcia i w wyniku tego samorozładowania ogniwa, które czasem bywa bardzo spektakularne (przypadki usterek ogniw Li-ion wysokiej mocy);

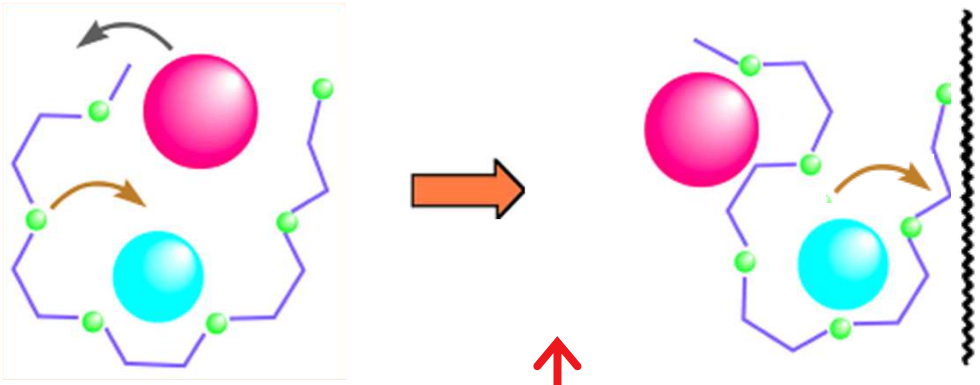
W przypadku układów elektrochemicznych, gdzie składowe ogniwa nie są jedynymi reagentami biorącymi udział w całkowitej reakcji zachodzącej w ogniwie, to elektrolit jest źródłem (magazynem) tych pozostałych komponentów.

Mechanizmy transportu

Elektrolity ciekłe:
transport drobin solwatowanych

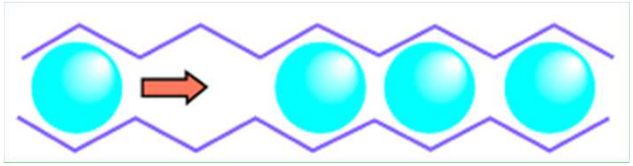


Elektrolity polimerowe:
transport poprzez solwatację/desolwatację



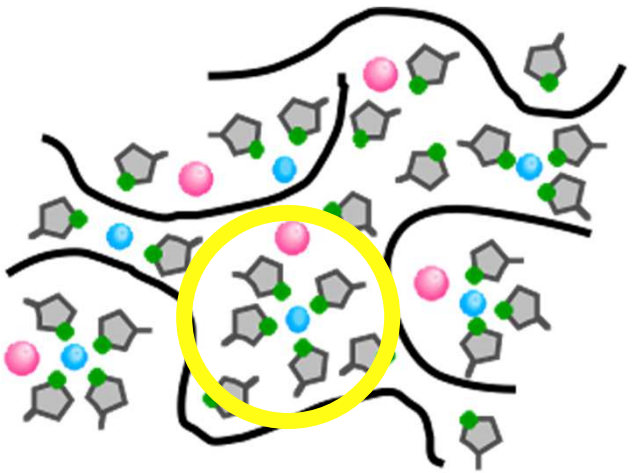
Brak wypadkowego ruchu matrycy

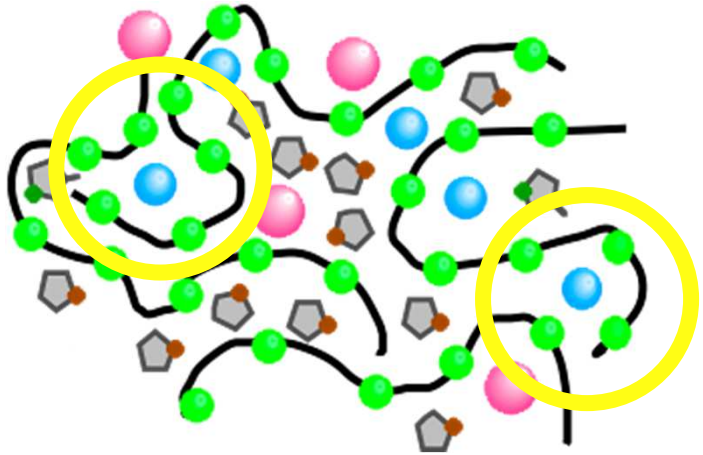
Elektrolity ceramiczne:
transport poprzez przeskoki jonów



Żele

Liczba donorowa merów polimeru i rozpuszczalnika





$DN_{rozpuszczalnik} > DN_{polimer}$

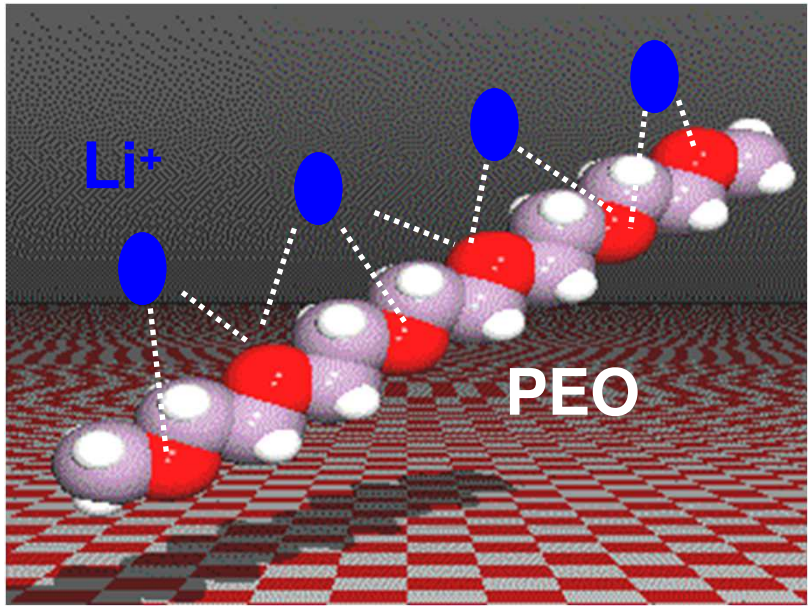
$DN_{polimer} > DN_{rozpuszczalnik}$

Bezpośrednie oddziaływania rozpuszczalnik-kation ⇒ efekt wciągania za sobą rozpuszczalnika do elektrody

Bezpośrednie oddziaływania polimer-kation ⇒ brak efektu wciągania rozpuszczalnika do elektrody

$DN_{PVF} \approx 0 < DN_{węglany} \approx 15 < DN_{PEO} \approx 22$

Elektrolity polimerowe



- **Polimery elektrodonorowe**
- **O,N,S (wystarczające właściwości donorowe do kompleksowania jonów litu)**
- **Wystarczająca odległość między miejscami koordynacyjnymi**
- **Amorficzne**
- **Dobrymi kandydatami są polietery**
- **Niska temperatura zeszklenia (elastyczność)**

Ogólna klasyfikacja:
Kompleksy polimerów
Żele polimerowe
Polielektrolity (Przewodniki jonowe jednoimienne)

Copyrights Marek Marcinek

Zalety stałych elektrolitów polimerowych

- brak prężności par (parowania),
- brak rozkładu na elektrodach,
- nie ma możliwości wystąpienia przecieków,
- użycie metalicznego litu w ładowalnych ogniwach (wzrost dendrytów litu na powierzchni elektrod zostanie zatrzymany przez nieporowatą i stałą strukturę elektrolitu),
- obniżenie ceny ogniwa (PEO jest tańsze niż organiczne rozpuszczalniki; może być użyte jako lepiszcze do elektrod w celu poprawy kompatybilności sąsiednich warstw; ponadto produkcja takiego ogniwa byłaby tańsza),
- wzmocnienie ogniwa dzięki strukturze całkowicie stałej,
- elastyczność kształtu ogniwa,
- obniżanie masy ogniwa – nielotne, całkowicie stałe ogniwa nie potrzebują tak ciężkiej obudowy,
- zwiększona odpowiedniość na wstrząsy,
- szansa na lepsze rozprowadzanie ciepła i dopuszczanie przeładowania,
- **zwiększone bezpieczeństwo**!

Zalety stałych elektrolitów polimerowych

Najbardziej ważne i uniwersalne właściwości elektrolitów polimerowych do elektrolitów w ogniwach litowych:

- chemiczna i mechaniczna stabilność w szerokim zakresie temperatur,
- estabilność elektrochemiczna w zakresie przynajmniej 3-4 V względem elektrody z metalicznego litu; zwłaszcza istotne w zastosowaniach bateryjnych
- niskie energie aktywacji przewodnictwa
- wysokie liczby przenoszenia kationu litu
- dobry kontakt elektroda-elektrolit
- łatwość przygotowania próbki.

Modyfikacje elektrolitów polimerowych

<u>Metody modyfikacji elektrolitów polimerowych:</u>

- stosowanie kopolimerów statystycznych (losowych)
- stosowanie kopolimerów blokowych
- stosowanie kopolimerów grzebieniowych
- stosowanie blend polimerowych
- dodatek ciekłego plastyfikatora
- sieciowanie (UV, radiacyjne (gamma), chemiczne)
- użycie soli plastyfikujących
- dodatek receptorów (pułapek) anionowych:

– rozpuszczalnie kwasu Lewisa

– receptory supramolekularne

- stosowanie materiałów typu polimer-w-soli

– zaprojektowane krystaliczne elektrolity polimerowe

- stosowanie kompozytów z napełniaczami nieorganicznymi (ceramicznymi)

– ceramika-w-polimerach

– układ odwróconych faz (polimer-w-ceramice)

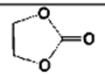
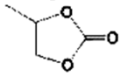
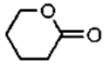
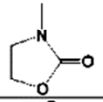
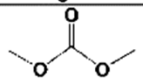
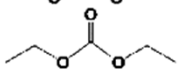
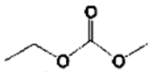
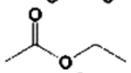
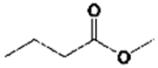
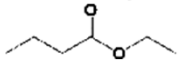
Rozpuszczalniki do elektrolitów

Idealny rozpuszczalnik do elektrolitu powinien spełniać następujące kryteria:

- móc rozpuścić sole litowe do żądanego stężenia
- lepkość powinna być niska aby umożliwić szybki transport jonów w elektrolicie
- być inertnymi wobec innych składników ogniwa, zwłaszcza anody i katody
- powinny być ciekłe w szerokim zakresie temperaturowym (niska temperatura topnienia i wysoka temperatura wrzenia)

Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 10

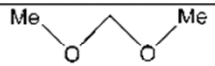
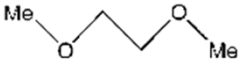
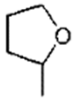
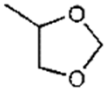
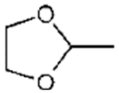
Table 1. Organic Carbonates and Esters as Electrolyte Solvents

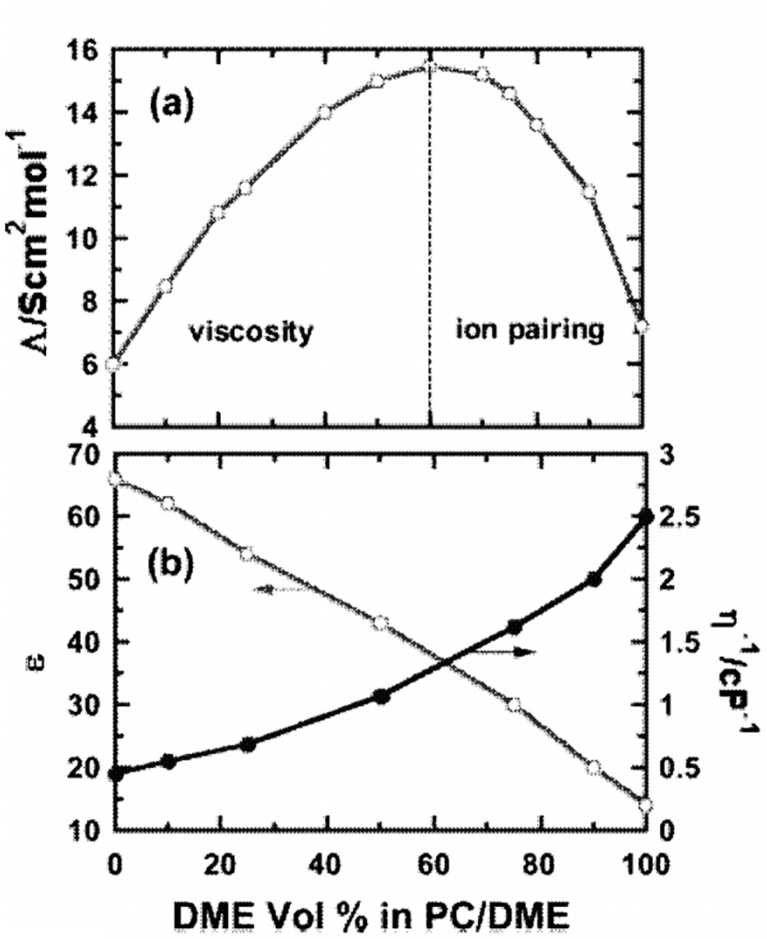
Solvent	Structure	M. Wt	T_m/ °C	T_b/ °C	η/cP 25 °C	ε 25 °C	Dipole Moment/debye	T_f/ °C	d/gcm^{-3}, 25 °C
EC		88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
BC		116	-53	240	3.2	53			
γBL		86	-43.5	204	1.73	39	4.23	97	1.199
γVL		100	-31	208	2.0	34	4.29	81	1.057
NMO		101	15	270	2.5	78	4.52	110	1.17
DMC		90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC		118	-74.3 [a]	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC		104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006
EA		88	-84	77	0.45	6.02		-3	0.902
MB		102	-84	102	0.6			11	0.898
EB		116	-93	120	0.71			19	0.878

Rozpuszczalniki do elektrolitów

Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 10

Table 2. Organic Ethers as Electrolyte Solvents

Solvent	Structure	M. Wt	T_m/ °C	T_b/ °C	η/cP 25 °C	ε 25 °C	Dipole Moment/debye	T_f/ °C	d/gcm^{-3}, 25 °C
DMM		76	-105	41	0.33	2.7	2.41	−17	0.86
DME		90	-58	84	0.46	7.2	1.15	0	0.86
DEE		118	-74	121				20	0.84
THF		72	-109	66	0.46	7.4	1.7	-17	0.88
2-Me-THF		86	-137	80	0.47	6.2	1.6	-11	0.85
1,3-DL		74	-95	78	0.59	7.1	1.25	1	1.06
4-Me-1,3-DL		88	-125	85	0.60	6.8	1.43	-2	0.983
2-Me-1,3-DL		88			0.54	4.39			



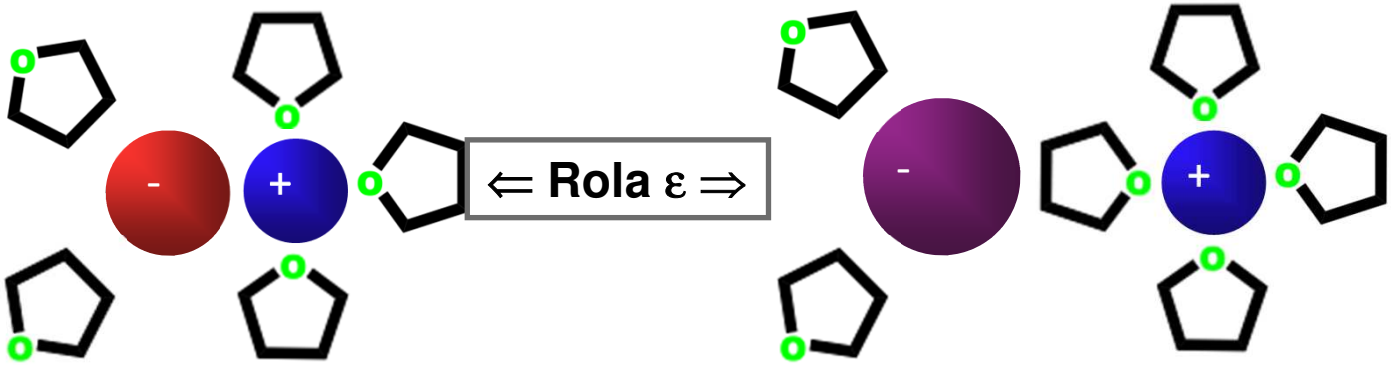
(a) Optymalizacja przewodnictwa w rozpuszczalnikach mieszanych: 1.0 M LiClO4 in PC/DME.
(b) Zależność stałej dielektrycznej (ε) i płynności (η^{-1}) od składu mieszaniny rozpuszczalników.
Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 10

Liczby donorowe

D_N dla rozpuszczalników: zdolność do oddania par jonowych (ΔH oddziaływań względem wybranego kwasu Lewisa jako punktu odniesienia)

CH_2Cl_2	$MeNO_2$	EC,PC, AN	THF P(EO)	DMF	DMSO	Py
0	3	≈ 15	22	≈ 27	28	40

The notion of D_N for anions :



$D_N(X^-) > D_N$(rozpuszczalnik)

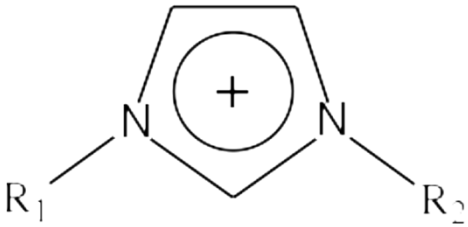
$D_N(X^-) < D_N$(rozpuszczalnik)

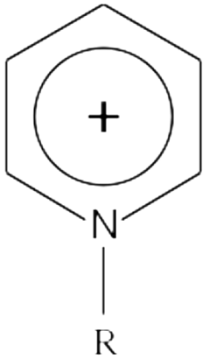
Dodatki do elektrolitów

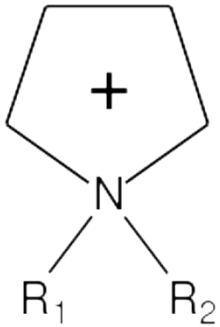
Ze względu na wymagane funkcje, wiele substancji jest testowanych jako dodatki do elektrolitów, a te mogą być dzielone na trzy podstawowe kategorie:
(1) używane do poprawy przewodności elektrolitów;
(2) używane do modyfikacji struktury/właściwości SEI;
(3) używane do zabezpieczenia przez przeładowaniem ogniwa…

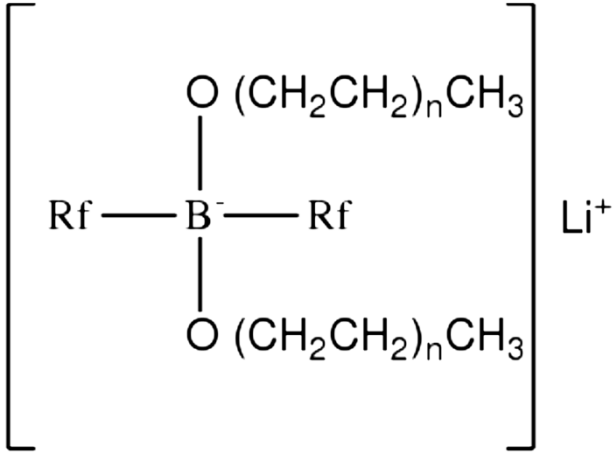
….i w ten sposób zwiększają bezpieczeństwo!

Ciecze jonowe (IL)

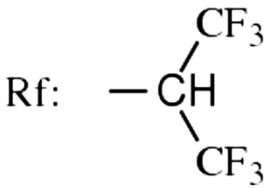


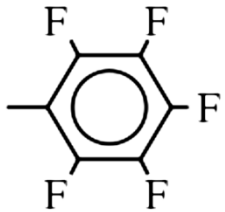






Typowe kationy używane w IL:
1) Imidazoliowy
2) Alkilopirydyniowy
3) Dialkilopirolowy

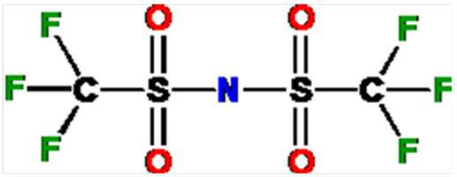
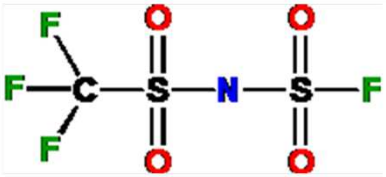
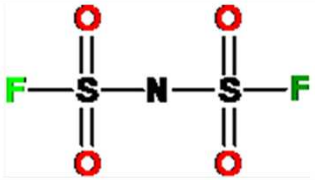
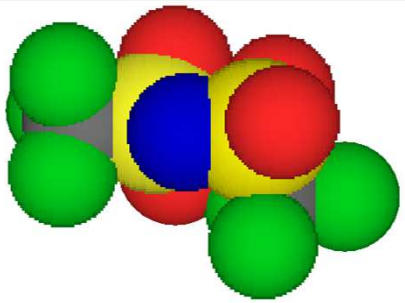
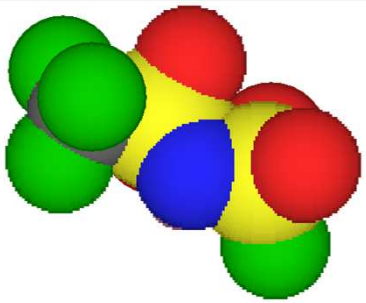
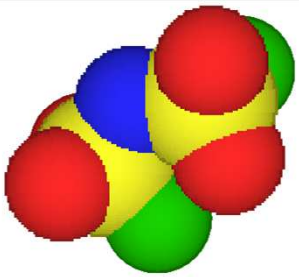




n = 3; 4; 7,2

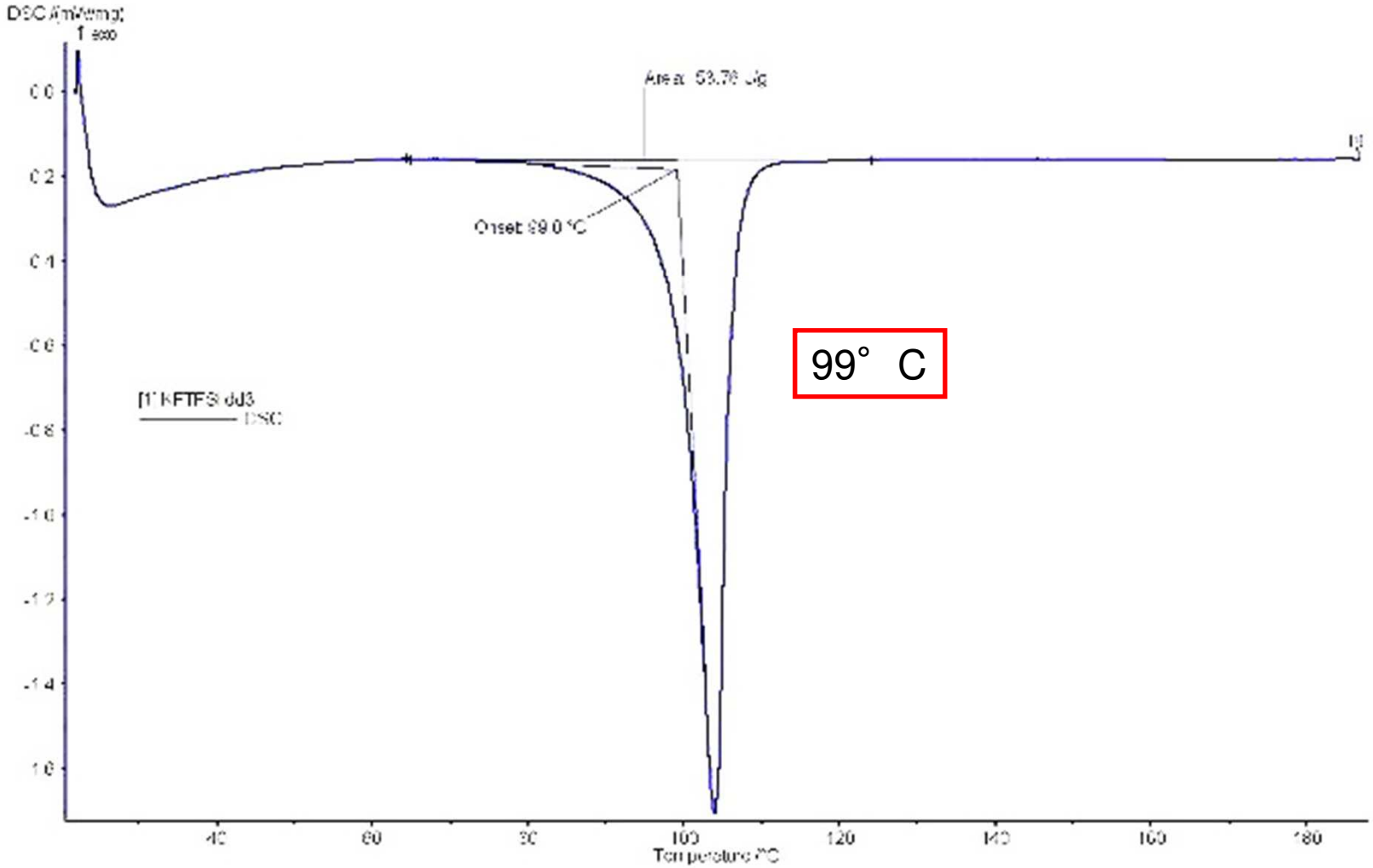
Ciecz jonowa z kationem litowym - przykład

Podstawowe ciecze jonowe (IL)

		
		
V = 142.5 Å^3	V = 107.3 Å^3	V = 88.4 Å^3

$$CF_3SO_2NH_2 + SO_2Cl_2 \xrightarrow{\text{base}} CF_3SO_2\overset{\ominus}{N}SO_2Cl \xrightarrow[\text{new catalyst}]{F^-} CF_3SO_2\overset{\ominus}{N}SO_2F$$

Pierwsza ciecz jonowa z kationem metalicznym?
$K(CF_3SO_2NSO_2F)$



Eutektyki, ponowne badania nad “polimer-w-soli” (Angell)

Krystaliczne stałe elektrolity polimerowe 1/2

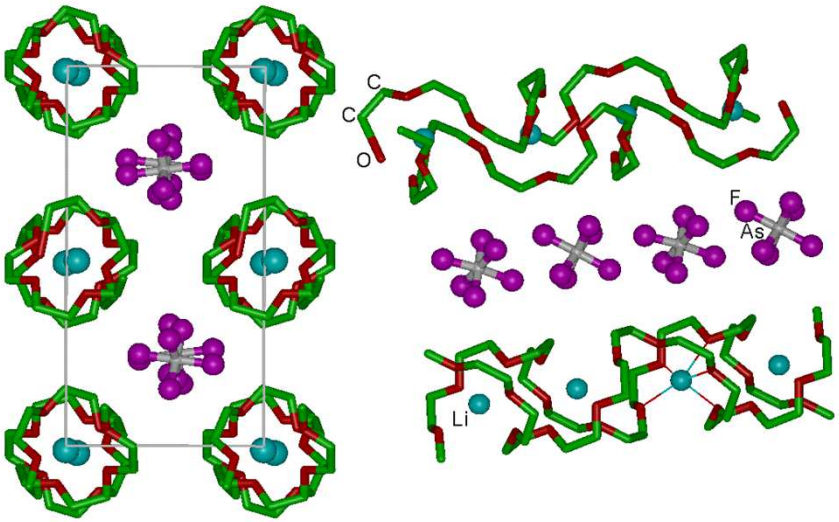


Fig.1 The structure of PEO_6:$LiAsF_6$. *Left*, view of the structure showing rows of Li^+ ions perpendicular to the page. *Right*, view of the structure showing the relative position of the chains and their conformation (hydrogens not shown). Thin lines indicate coordination around the Li^+ cation.

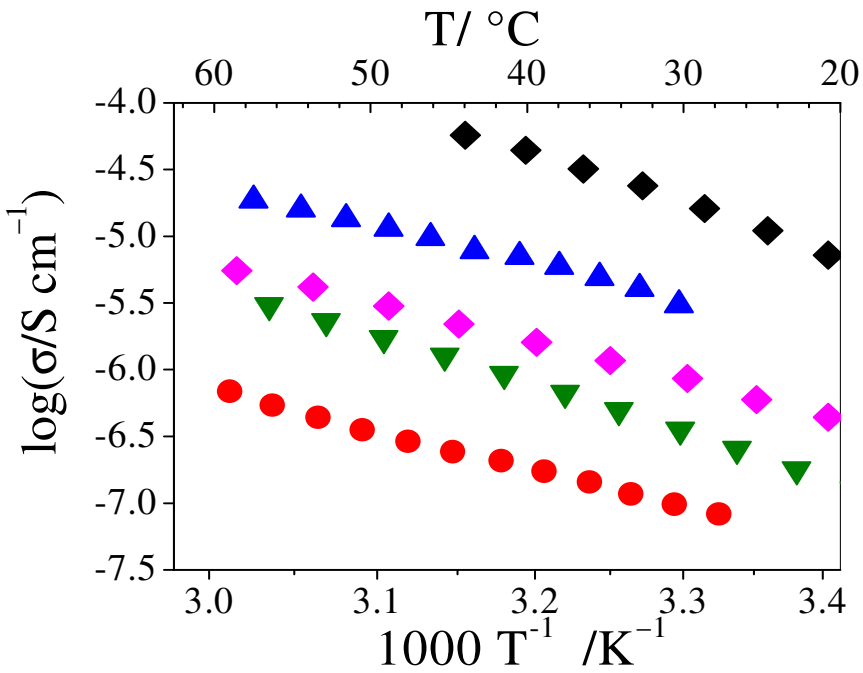


Fig.2 Conductivity of crystalline polymer electrolytes. Red - PEO_6:$LiAsF_6$; green - PEO_6:$Li(AsF_6)_{0.9}(SbF_6)_{0.1}$; magenta - PEO_6:$(LiSbF_6)_{0.99}(Li_2SiF_6)_{0.01}$; blue - PEO_6:$(LiAsF_6)_{0.95}(LiTFSI)_{0.05}$; black - $(PEO_{0.75}G4_{0.25})_6$:$LiPF_6$. G4 – tetraglyme, $CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$.

Krystaliczne stałe elektrolity polimerowe 2/2

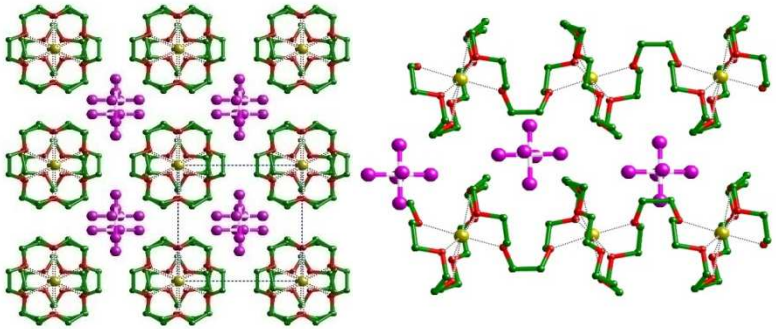


Fig.3 The structure of PEO_8:$NaAsF_6$. *Left*, view of the structure showing rows of Na^+ ions perpendicular to the page. *Right*, view of the structure showing the relative position of the chains and their conformation (hydrogens not shown). Thin lines indicate coordination around the Na^+ cations.

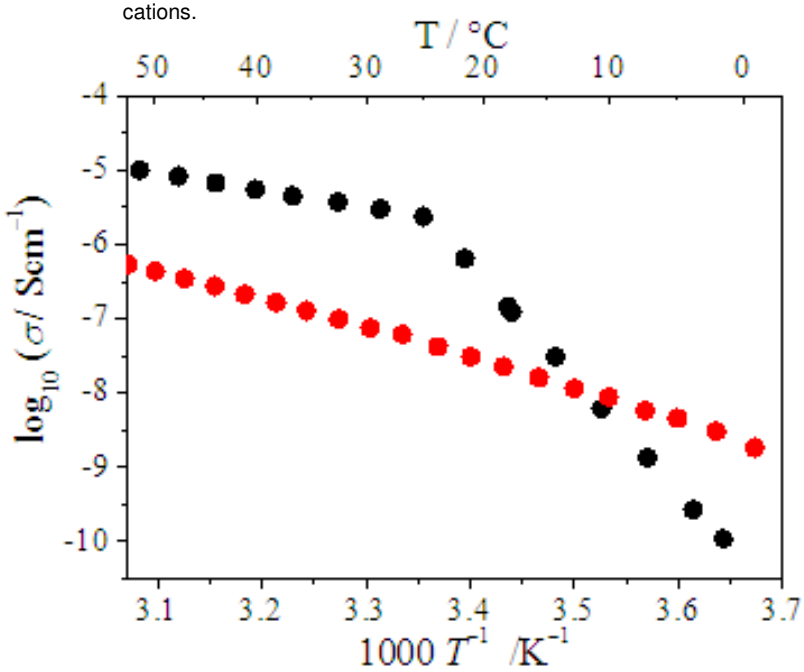


Fig.4 Conductivity of PEO_5:$LiAsF_6$ (red) and PEO_5:$NaAsF_6$ (black).

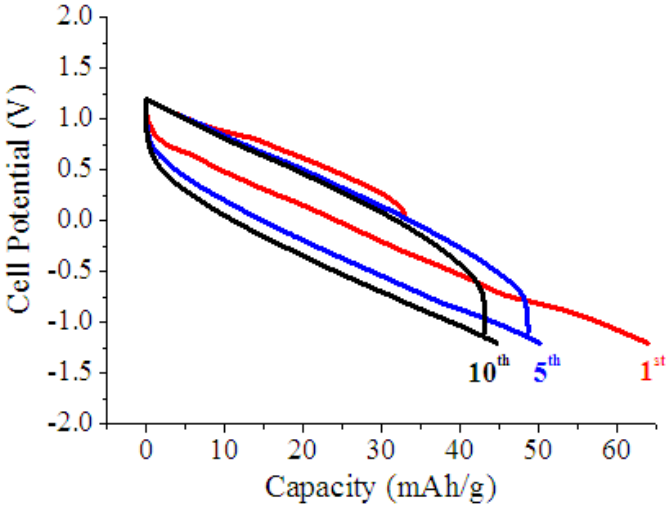


Fig. 5 Charge and discharge curves for the first, fifth and tenth cycles of a Na_xMnO_2/PEO_5:$NaAsF_6$/Na_xMnO_2 cell (x_0=0:44) at 45 °C between -1.2 and 1.2V at a rate of C/6.

Liczby przenoszenia kationu litu w elektrolitach opartych na PEO

Liczby przenoszenia kationu litu w elektrolitach kompozytowych opartych na $(PEO)_{20}LiClO_4$ zawierających $10\%_{wag}$ dodatków napełniaczy ceramicznych

Typ elektrolitu	Typ napełniacza	Temperatura/^oC	Liczba przenoszenia kationu litu
$(PEO)_{20}LiClO_4$	Próbka bez napełniacza	40	0.31
$(PEO)_{20}LiClO_4$	Al_2O_3	40	0.61
$(PEO)_{20}LiClO_4$	Al_2O_3 (1% ASG)	40	0.66
$(PEO)_{20}LiClO_4$	Al_2O_3 (4% ASG)	40	0.72
$(PEO)_{20}LiClO_4$	Al_2O_3 (8% ASG)	40	0.77
$(PEO)_{20}LiBF_4$	0	70	0.32
$(PEO)_{20}LiBF_4$	Powierzchniowo modyfikowany ZrO_2	70	0.81

Liczby przenoszenia kationu litu w elektrolitach PEO-LiX-kaliks-6-pirolowych

Type of the electrolyte	Molar fraction of calix-6-pyrrole	Temperature/^{o}C	Lithium transference number
$(PEO)_{20}LiI$	0	70	0.25
$(PEO)_{20}LiI$	0.125	70	0.56
$(PEO)_{20}LiAsF_6$	0	75	0.44
$(PEO)_{20}LiAsF_6$	0.5	75	0.84
$(PEO)_{20}LiBF_4$	0	70	0.32
$(PEO)_{20}LiBF_4$	0.125	70	0.78
$(PEO)_{20}LiBF_4$	0.25	70	0.81
$(PEO)_{20}LiBF_4$	0.5	70	0.85
$(PEO)_{100}LiBF_4$	0.25	70	0.95
$(PEO)_{100}LiBF_4$	1	70	0.92
$(PEO)_{20}LiCF_3SO_3$	0	75	0.45
$(PEO)_{20}LiCF_3SO_3$	0.125	75	0.68

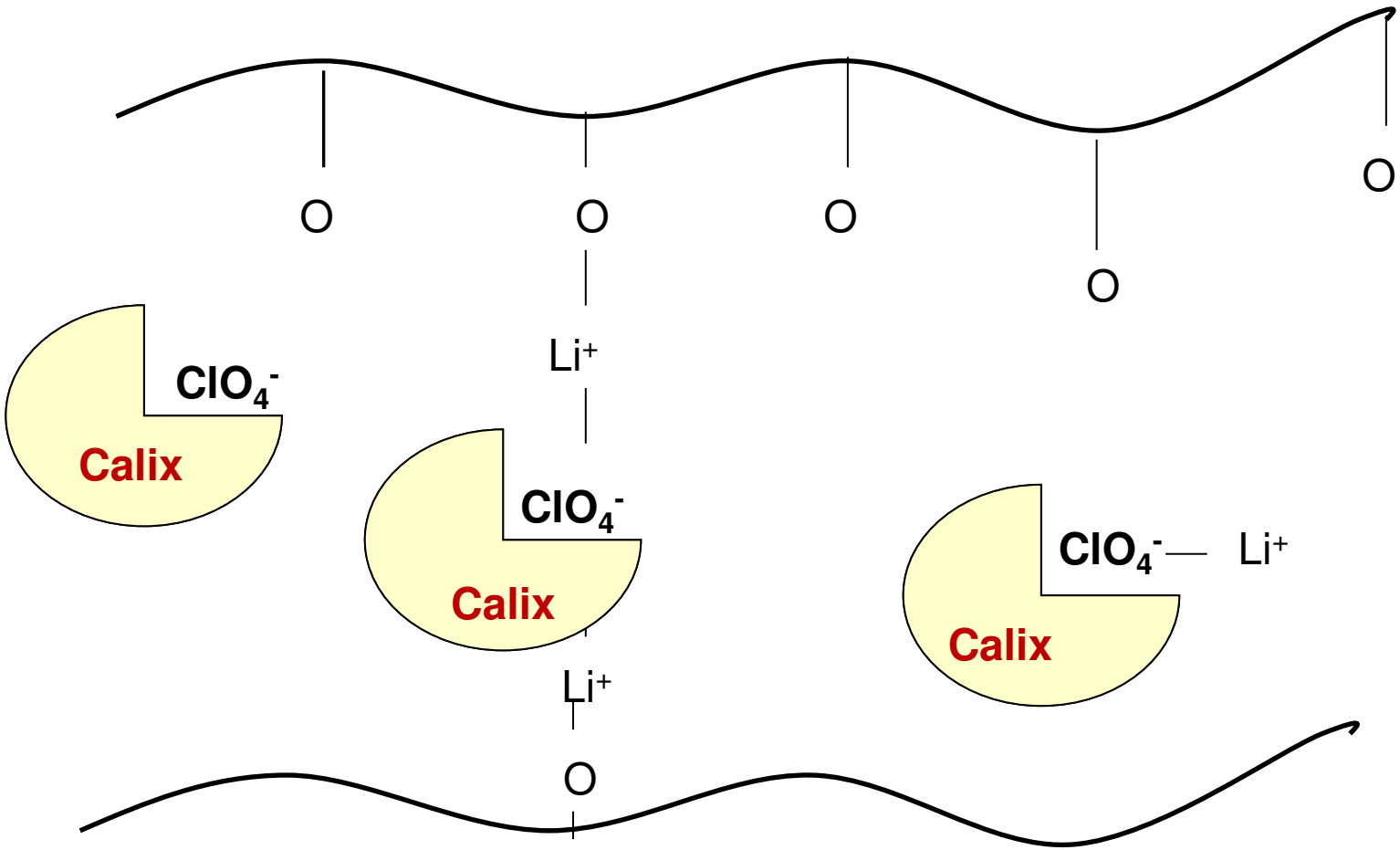
Jak pułapki anionowe działają (prawdopodobnie)?

1) $K_I > K_{cal} > K_T$
2) $K_I > K_T > K_{cal}$
3) $K_{cal} > K_I > K_T$

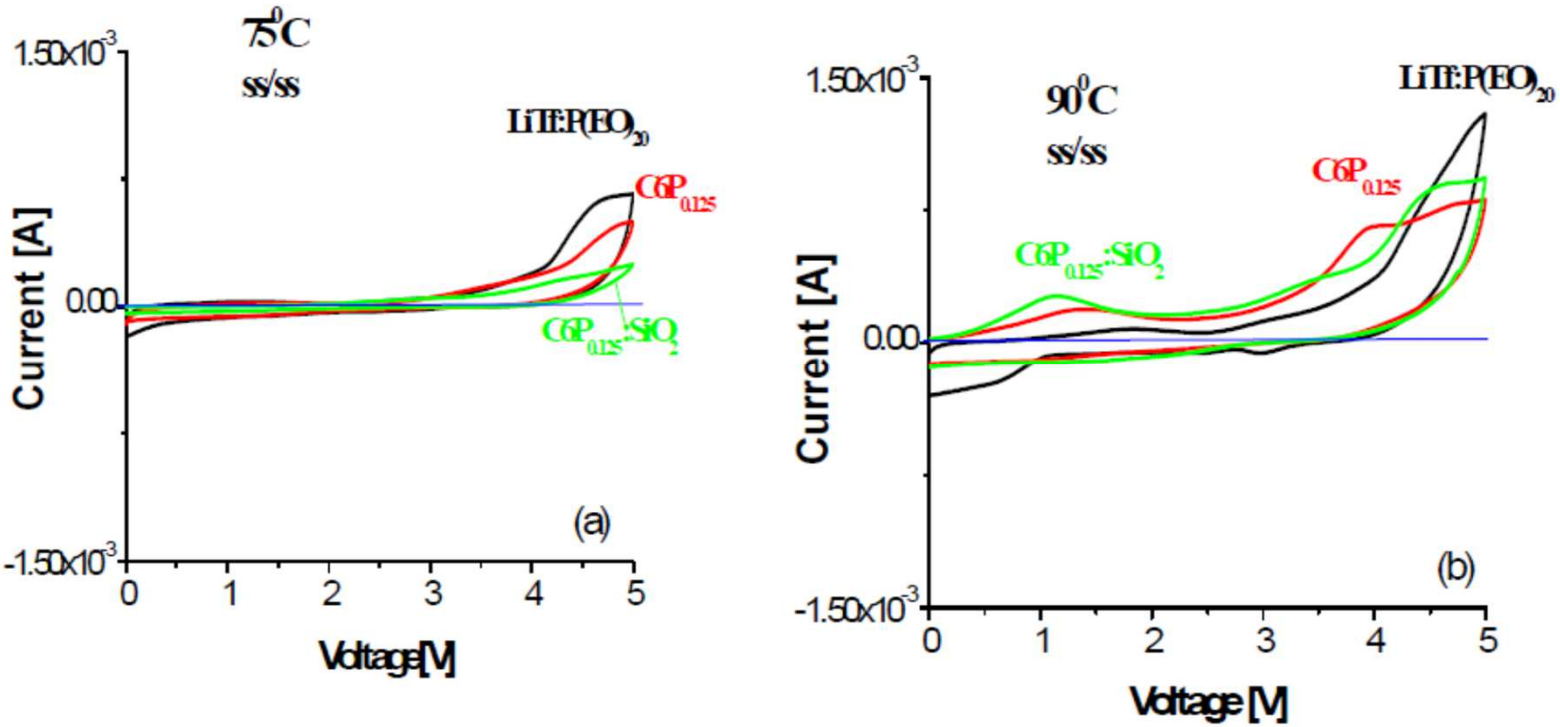
K_I – stała tworzenia par jonowych

K_T – stała tworzenia tripletów jonowych

K_{cal} – stała tworzenia kompleksów kaliks-anion



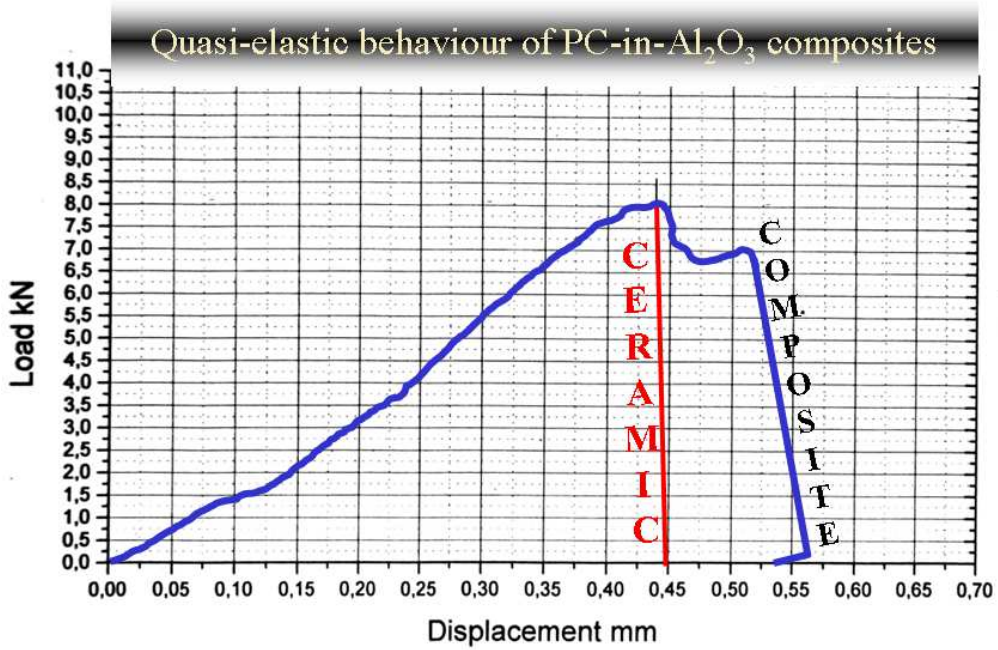
Stabilność dodatków do elektrolitów opartych na PEO

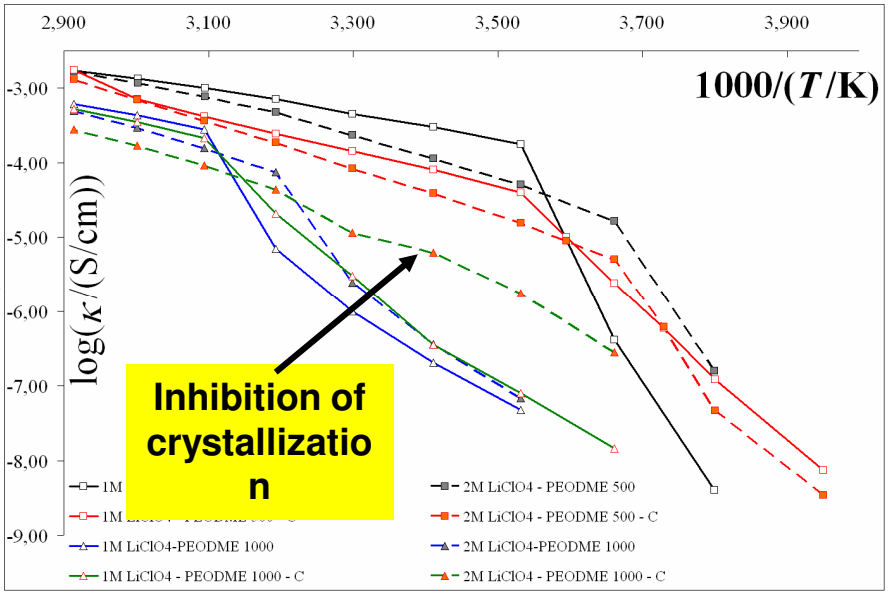


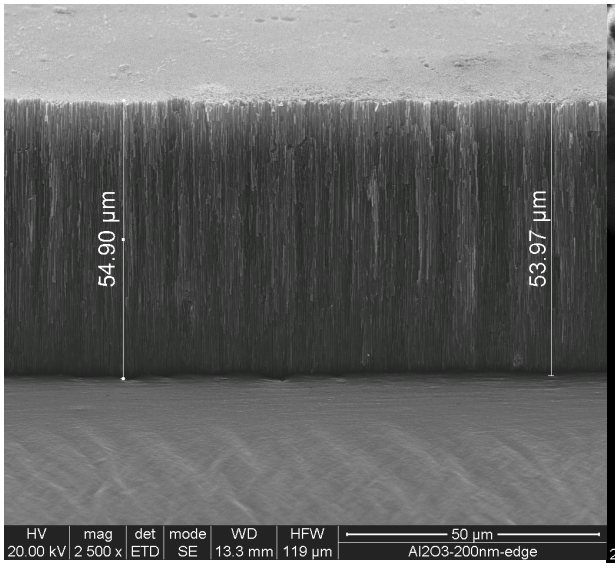
Cyclic voltammograms of LiTf:PEO20 membranes with and without C6P and SiO2 additives at (a)75˚C and (b)90˚C over potential range of 0-5.0V using SS/PE/SS cell configuration

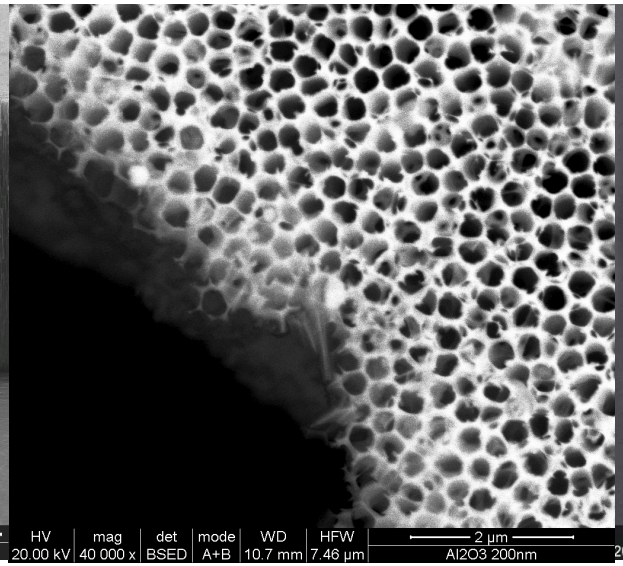
H. Mazor, D. Golodnitsky, E. Peled, W. Wieczorek, B. Scrosati, J. Power Sources, 178 (2008) 736-743

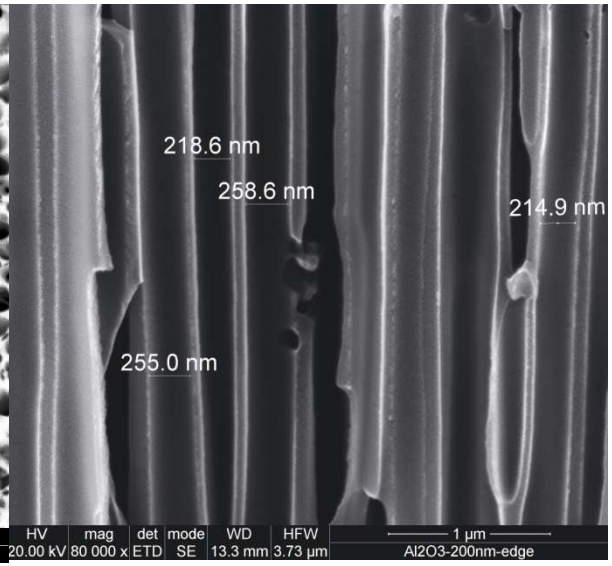
Nowe typy kompozytów ceramicznych 1/2 – koncepcja i budowa





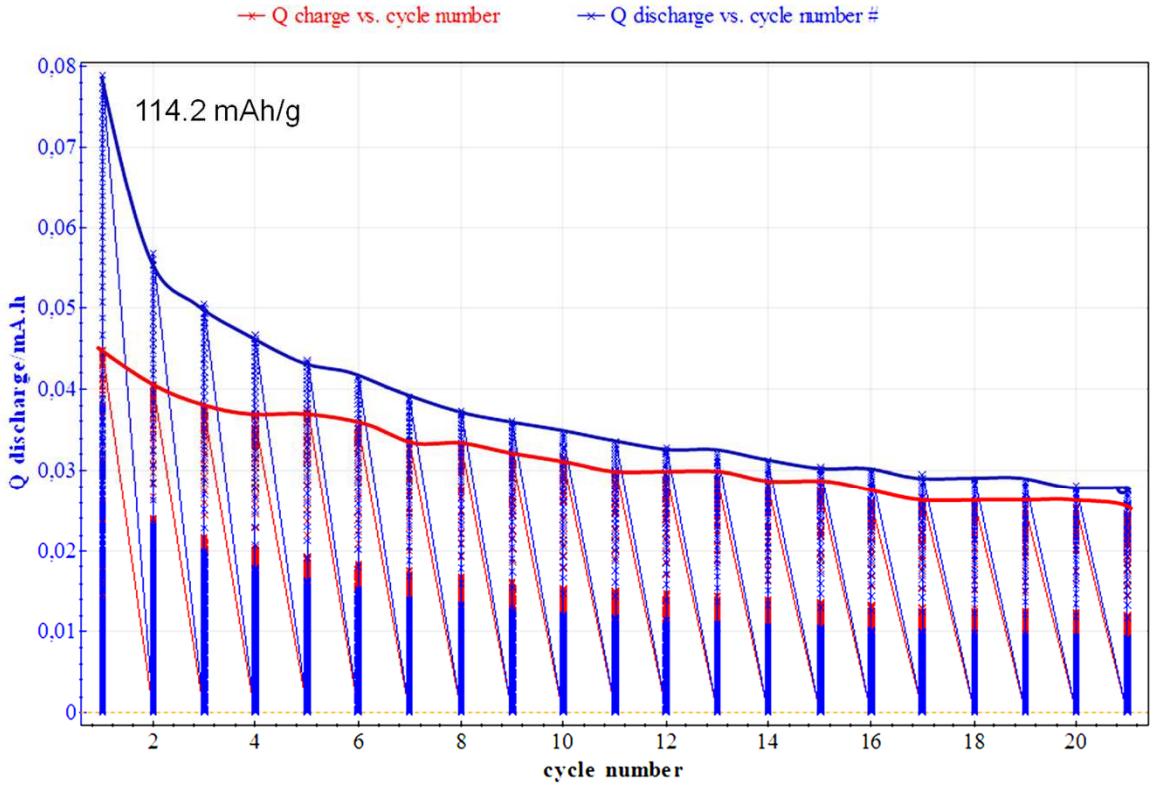


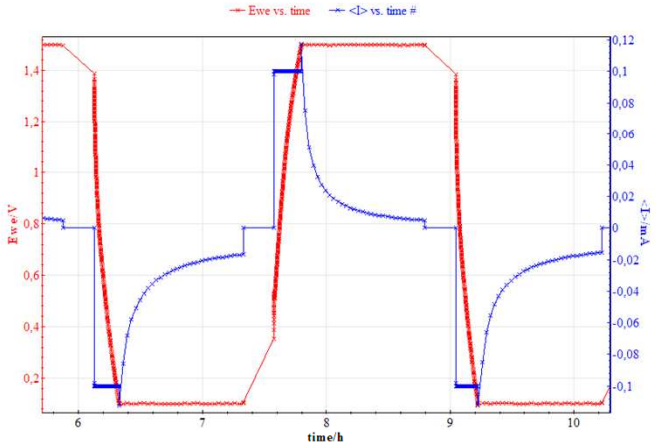




Nowe typy kompozytów ceramicznych 2/2 – pierwsze testy

Electrodes: metallic Li (-), NiO-C composite (+) deposited on the electrolyte support
Electrolyte: 1M $LiClO_4$/PEODME500 supported by anodised alumina membrane (200nm pore size)
Coin cell (CR2032) configuration, t=~15°C, C/5 rate between 1,5 and 0,1V (floating at 0,1V and 1.5V)





Do zobaczenia za tydzień!

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny