Technologia akumulatorów Litowo-jonowych w praktyce Szkoła Doktorska PW

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Elektrolity do ogniw litowo-jonowych

Elektrolity do ogniw litowo-jonowych

- Elektrolit ma za zadanie przekazywanie kationów litu od anody do katody i odwrotnie oraz nie może przewodzić elektronowo.
- W całkowitym koszcie komponentów ogniwa, zależnie od wielkości ogniwa, udział elektrolitu to między 5 a 15%. Około 2/3 tego to cena soli.
- Wielkość rynku ogniw litowo-jonowych to ok. 70 miliardów $ (2023) i od 20 lat rośnie ok. 15-16% rocznie, czyli podwaja się co 5 lat.

2

Elektrolity do ogniw litowo-jonowych

Parametry ogniwa wynikające z parametrów elektrolitu (tylko, między innymi albo pośrednio):

- Gęstość prądu (przewodnictwo);
- Temperatura działania i przechowywania (stabilność termiczna);
- Wydajność cyklu ładowania-rozładowania (liczba przenoszenia kationu, przewodnictwo);
- Gęstość energii (stabilność elektrochemiczna i kompatybilność pozwalająca na użycie lepszych anod i katod);
- Bezpieczeństwo i przyjazność środowisku (stabilność, toksyczność);
- Cena (cena).

3

Elektrolity do ogniw litowo-jonowych

Jakie właściwości powinien mieć elektrolit Li-ion:

- Dobre przewodnictwo jonowe (>1 mS cm^{-1});
- Brak przewodnictwa elektronowego;
- Wysoka liczba przenoszenia kationu litu (>0,3);
- Stabilność termiczna (w zakresie -20 - +150°C);
- Stabilność elektrochemiczna (2-4,5 V vs Li);
- Kompatybilność z pozostałymi elementami ogniwa (w zakresie temperatur i potencjałów w ogniwie);
- Nietoksyczność;
- Niska cena.

4

Typy elektrolitów

- Ciekłe ← używane we wszystkich standardowych ogniwach
- Żelowe ← używane w niektórych zastosowaniach specjalistycznych
- Ciekłe polimerowe (oligomerowe)
- Stałe Polimerowe (SPE) ← używane tylko w wąskim zakresie wysokotemperaturowych ogniw ale są przyszłością ogniw Li-ion
- Ceramiczne
- Kompozytowe (np. żelowe z dodatkiem ceramiki)
- Polianionowe
- Ciecze jonowe
- Inne…

5

Rozpuszczalniki/matryce

- Węglany (PC, EC, DMC, DEC, EMC, VC, FEC)
- Oligomery (głównie PEG)
- Zaniechane: AN, GBL, THF, 2-MeTHF, EA.

- Matryce polimerowe: PEO (do stałych), PVdF (do żelowych)
- W praktyce zaniechane: PAN, PMMA, itd.

6

CC BY-SA Leszek Niedzicki

Jakie rozpuszczalniki są preferowane (lista życzeń)

- Niska lepkość;
- Niska temperatura topnienia;
- Wysoka temperatura wrzenia/rozkładu;
- Wysoka stała dielektryczna;
- Liczba akceptorowa-liczba donorowa;
- Niska prężność par (albo ich brak);
- Brak wiązań łatwych do zerwania w utleniających albo redukujących warunkach (szeroka stabilność elektrochemiczna);
- Tanie;
- Nietoksyczne;

Dlaczego mieszaniny?

Rozpuszczalnik	Zalety (η / mPa s, T / ˚C)	Wady
EC	wysoka ε, wysoka T_{wrz} (+248), tani	wysoka T_{top} (+36), wysoka η (1,9)
PC	wysoka ε, wysoka T_{wrz} (+242), tani	eksfoliacja grafitu, wysoka η (2,5)
DME	bardzo niska η (0,45), niska T_{top} (-58)	niestabilna SEI
DMC	niska η (0,58), tani	niska ε (3,1), niska T_{wrz} (+91), wysoka T_{top} (+4,6)
DEC	niska η (0,75), niska T_{top} (-74)	niska ε (2,8), drogi
EMC	niska η (0,64), niska T_{top} (-53)	niska ε (2,9), drogi

Dlaczego mieszaniny?

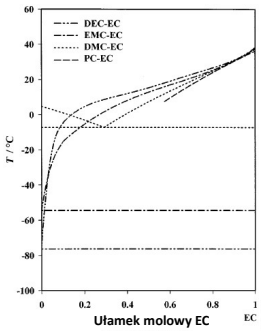
Rozpuszczalnik	Zalety (η / mPa s, T / ˚C)	Wady
EC	wysoka ε, wysoka T_{wrz} (+248), tani	wysoka T_{top} (+36), wysoka η (1.9)
~~PC~~	~~wysoka ε, wysoka T_{wrz} (+242), tani~~	~~eksfoliacja grafitu, wysoka η (2.5)~~
~~DME~~	~~bardzo niska η (0.45), niska T_{top} (-58)~~	~~niestabilna SEI~~
DMC	niska η (0.58), tani	niska ε (3.1), niska T_{wrz} (+91), wysoka T_{top} (+4.6)
DEC	niska η (0.75), niska T_{top} (-74)	niska ε (2.8), drogi
EMC	niska η (0.64), niska T_{top} (-53)	niska ε (2.9), drogi

Dlaczego mieszaniny?

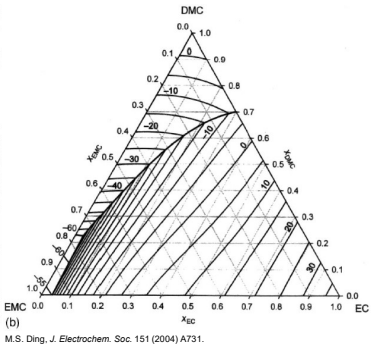
Używane w praktyce mieszaniny od najczęściej używanych (w nawiasie podane typowe stosunki mieszania):

- **EC:DMC** (1:1, 3:7, 1:2)
- **EC:DEC** (3:7, 1:2)
- **EC:DEC:DMC** (1:1:1)
- **EC:EMC** (droższe urządzenia, 1:2)
- **EC:DMC:EMC** (zastosowania niskotemperaturowe, 1:1:1)
- **EC:DEC:DMC:EMC** (zastosowania niskotemperaturowe, 1:1:1:2)
- **EC:PC** (PC może być używane w obecności dużej zawartości bardziej polarnego EC, który tworzy otoczkę solwatacyjną litu)
- **EC:PC:DMC** (1:1:2, 1:1:1)
- **EC:DMC:DME** (1:2:0.125)**, itd.**

Dlaczego mieszaniny?

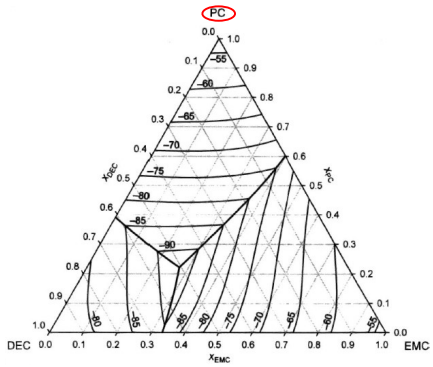


M.S. Ding, K. Xu, S. Zhang, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A299.



M.S. Ding, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A731.

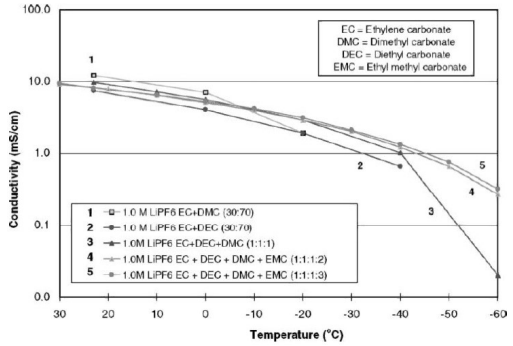
Dlaczego mieszaniny?



M.S. Ding, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A731.

CC BY-SA Leszek Niedzicki

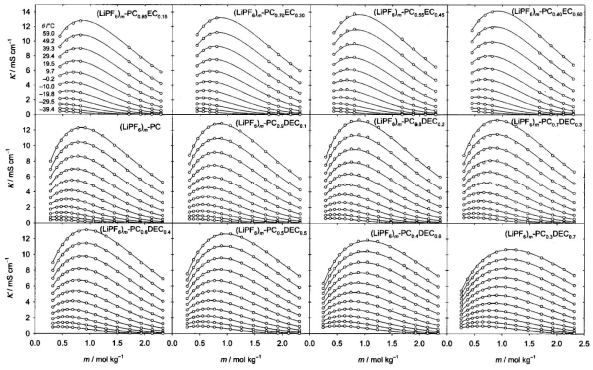
Dlaczego mieszaniny? Wpływ soli



M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, L.D. Whitcanack, K.B. Chin, S. Surampudi, H. Croft, D. Tice, R. Staniewicz, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 349.

13

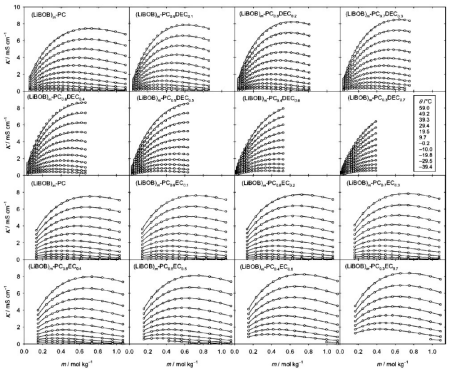
Wpływ soli - stężenie



M.S. Ding, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A620.

14

Wpływ soli - stężenie



M.S. Ding, K. Xu, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A132.

15

Dodatki - stosowane wg potrzeb

- Zwiększające przewodnictwo (np. DME <10%, ceramiczne – w formie zawiesiny; rzadko stosowane);
- Zwiększające liczbę przenoszenia kationu (np. kaliksareny - pułapki anionowe; w praktyce nie stosowane);
- Zwiększające stabilność elektrochemiczną, chemiczną lub stabilizujące warstwę międzyfazową (SEI) (VC 1-3%, FEC 5-15%);
- Zmniejszające palność (TFP >10%);
- Usuwające wilgoć (sorbenty);
- Usuwające gazy, głównie CO_2 (sorbenty).
- **Obecność dowolnego dodatku wpływa na inne parametry elektrolitu!**

16

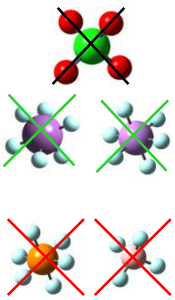
Sole

Proponowane na przestrzeni lat sole:

- $LiClO_4$ - wybuchowe w wyższej temperaturze;
- $LiBF_4$ (tworzy LiF, niestabilną i rosnącą SEI);
- $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$ - toksyczne, niestabilne;
- LiTf, LiFSI, LiTFSI, LiBETI – korozja aluminium, drogie;
- LiBOB, LiDFOB, $LiPF_4(C_2O_4)$ – tworzą niestabilną SEI;
- LiTFSM, LiTFAB – drogie w produkcji;
- Rodzina soli imidazolowych-BF_3 – niskie przewodnictwo;
- Rodzina soli aluminium – niskie przewodnictwo i niestabilne przy wymaganych potencjałach;
- Rodzina soli azolowych (np. TDI).

17

Ale nie te sole…



- ClO_4^- – wybuchowe zwłaszcza w styczności z metalami przejściowymi (katody);
- AsF_6^- i SbF_6^- – są toksyczne;
- PF_6^- i BF_4^- – łatwo rozpadają się;

  $BF_4^- \rightarrow BF_3 + F^-$ $PF_6^- \rightarrow PF_5 + F^-$

  PF_6^- rozkłada się w obecności choćby śladów (1/1 000 000) wody lub kwasu:

  $PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF$ (oba toksyczne);
- LiTf, LiFSI, LiTFSI i LiBETI – korodują aluminium (kolektory prądu);

CC BY-SA Leszek Niedzicki

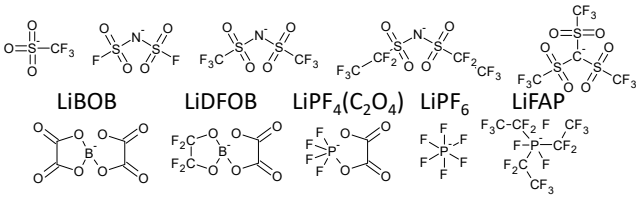
Ale nie te sole…

$LiPF_6$ jest póki co dominującą solą na rynku bateryjnym mimo znanych wad (stąd na przestrzeni lat zaproponowano dziesiątki zamienników):

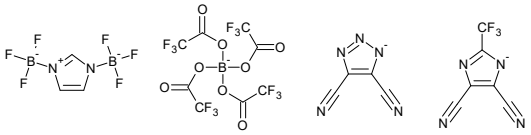
- Rozkład do toksycznych, żrących i rakotwórczych związków (np. HF, POF_3) po zetknięciu nawet ze śladami wody (nawet 1 ppm, a więc z każdym rozpuszczalnikiem, które standardowo zawierają do 30 ppm) – dlatego nie wolno otwierać ogniw Li-ion;
- Rozkład termiczny już od 70°C (stąd ostrzeżenia żeby nie wystawiać baterii na słońce i nie podgrzewać ponad 60°C);
- Brak kompatybilności z nowymi generacjami elektrod (zarówno anod – krzem, jak i katod – krzemiany);
- Niska wydajność cyklu (jednym z powodów niska $T_{Li+} \approx 0,3$);

Sole

LiTf LiFSI LiTFSI LiBETI LiTFSM



LiBOB LiDFOB $LiPF_4(C_2O_4)$ $LiPF_6$ LiFAP



$LiIm(BF_3)_2$ LiTFAB LiDCTA LiTDI

Sole w praktyce

- $LiPF_6$ jest używany niemal we wszystkich komercyjnie dostępnych ogniwach Li-ion (we wszystkich urządzeniach na rynku konsumenckim);
- Od 2018 roku w wielu ogniwach do zastosowań w droższej elektronice i samochodach elektrycznych zaczęto stosować drugą w historii przemysłu sól – LiTDI - jako główną sól lub jako drugą sól (20-66% zawartości $LiPF_6$);
- $LiBF_4$ jest często używany w ogniwach litowych jednorazowych, ale w acetonitrylu, PC lub GBL z racji niskiej ceny, braku wymagań takich jak dla Li-ion i braku metali przejściowych w ogniwie;

Projektowanie anionów

Ujednolicenie rozkładu ładunku na anionie poprzez:

- aromatyczne/heterocykliczne pierścienie;
- budowa symetryczna;
- budowa płaska, albo w inny sposób zwiększająca liczbę płaszczyzn symetrii;
- wiele form tautomerycznych;
- obecność grup wyciągających elektrony (np. $-CF_3$, -CN);
- użycie grup zawierających fluor, ale nie samego fluoru (grupa $-CF_3$ mocniej trzyma fluor przy węglu).

Czego nie powinno się robić przy projektowaniu anionów

- Użycie pierwiastków silnie elektroujemnych w anionie (tych z prawej układu okresowego);
- Użycie grup funkcyjnych lub atomów o dużej lokalnej gęstości elektronowej/zawierających wolne pary jonowe.

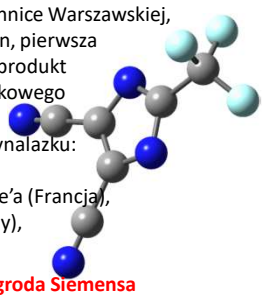
Czego również nie powinno się robić przy projektowaniu anionów

- Zbyt duże struktury (zwiększają lepkość);
- Zbyt długie łańcuchy atomowe (efekty przestrzenne i ruch łańcuchów, duża ilość stopni swobody);
- Zwalnianie anionu za wszelką cenę (poprzez zwiększanie objętości anionu lub stosowanie dodatków hamujących/pułapkujących aniony) – zawsze jest jakieś oddziaływanie między anionem i kationem, zahamowanie anionu hamuje kation pośrednio;
- Zawieranie grup które reagują z wodą lub tlenem (utrudnia to i podraża pracę z solami i elektrolitami).

CC BY-SA Leszek Niedzicki

Sól LiTDI – produkt polski

Sól wytworzony i opracowana na Politechnice Warszawskiej, druga sól w 30-letniej historii ogniw Li-ion, pierwsza w Europie. Opatentowana w 2008 roku, produkt współpracy Europejskiego Instytutu Naukowego ALISTORE. Szeroka współpraca jak przy każdym większym współczesnym wynalazku: Politechnika Warszawska, Uniwersytet Pikardyjski im. Juliusza Verne'a (Francja), Uniwersytet Rzymski La Sapienza (Włochy), Uniwersytet w Uppsali (Szwecja).

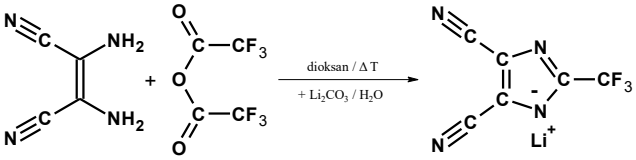


Wdrożenie w latach 2010-2018 przez francuską firmę Arkema.

- **Nagroda Siemensa**
- **Nagroda naukowa Premiera RP**
- **Nagroda Rektora PW**
- **Nagroda naukowa im. Ignacego Mościckiego**

25

Sól LiTDI



Niskokosztowa (substraty także tanie) jednoetapowa synteza z wysoką wydajnością i bez specjalnych wymagań co do czystości, atmosfery czy obecności konkretnych zanieczyszczeń – w przeciwieństwie do $LiPF_6$;

26

Sól LiTDI

LiTDI:

- jest stabilna do 256°C; jest stabilna do 4,7 V względem litu i nie koroduje aluminium;
- jest stabilna względem wody;
- nie wymaga dodatków zwiększających stabilność ani sorbentów kwasów/wilgoci;
- posiada wyższe liczby przenoszenia (ponad 0,5) i to samo efektywne przewodnictwo (kationów litowych);
- jest kompatybilna z nowymi materiałami elektrodowymi;
- nie jest tak toksyczna jak $LiPF_6$ i nie rozkłada się do toksycznych związków (ale uwaga na oczy);

Jest to pierwsza od 30 lat sól spełniająca wszystkie wymagania przemysłu.

27

Sól LiTDI

Dodatkowo sól LiTDI przez swoją właściwość trwałego kompleksowania wody (bez strat funkcjonalności soli) wyciąga wilgoć z reszty ogniwa dosuszając je i wydłużając jego życie, np. minimalizując korozję materiału katodowego.

Przez to LiTDI używane jest także jako dodatek do standardowych elektrolitów, który wydłuża życie ogniwa nawet o 2-3 razy.

Wydłuża także znacznie życie ogniw zwłaszcza w wyższych temperaturach, w których standardowe elektrolity oparte na $LiPF_6$ bardzo szybko przestają działać. Przykładowo, w 45°C (tyle ile ma telefon w czasie szybkiego ładowania albo w czasie gry w grę z dobrą grafiką 3D) ogniwo z $LiPF_6$ żyje do 200 cykli, a z LiTDI bez problemu ponad 1000, lub jeśli LiTDI jest dodatkiem do $LiPF_6$, to do 600-700 cykli.

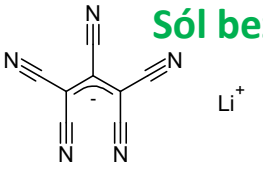
28

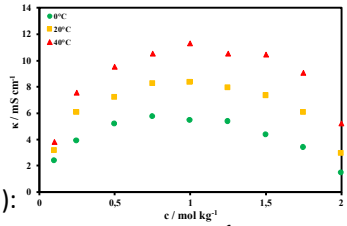
LiTDI w mieszaninach bateryjnych

mieszanina	σ / mS cm^{-1}	T_{Li+}	σ_{Li+} / mS cm^{-1}
0,3 mol/kg LiTDI w EC:DEC:DMC (1:1:1)	5,52	0,333	1,84
0,7 mol/kg LiTDI w EC:DEC:DMC (1:1:1)	4,96	0,497	2,47
0,4 mol/kg LiTDI w EC:DEC (1:2)	3,24	0,601	1,95
0,7 mol/kg LiTDI w EC:DEC (1:2)	3,51	0,563	1,98
0,31 mol/kg LiTDI w EC:DMC (1:2)	5,09	0,622	3,17
0,63 mol/kg LiTDI w EC:DMC (1:2)	5,70	0,553	3,15
0,3 mol/kg LiTDI w EC:DEC:DME (8:16:1)	4,07	0,614	2,50
0,5 mol/kg LiTDI w EC:DEC:DME (8:16:1)	4,35	0,850	3,69
1,2 mol/kg LiTDI w EC:DEC:DME (8:16:1)	3,74	0,666	2,49
0,4 mol/kg LiTDI w EC:DMC:DME (8:16:1)	6,17	0,648	4,00
1 mol/kg LiTDI w EC:DMC:DME (8:16:1)	6,13	0,731	4,48
1 mol/kg $LiPF_6$ w EC:DEC:DMC (1:1:1)	10,08	0,244	2,46
1 mol/kg $LiPF_6$ w EC:DMC (1:2)	10,15	0,350	3,55

29

Sól bezfluorowa - LiPCP





- Bezfluorowa (pierwsza w historii)
- LiPCP w EC:DMC (1:2):
  - wysokie przewodnictwo - **σ > 8 mS cm^{-1}**
  - wysoka t_{Li+} > 0,5
  - stabilność elektrochemiczna do **4,4 V vs Li** (nie koroduje aluminium)
  - stabilność termiczna do **280˚C**

L. Niedzicki *et al.*, patent PL 232856

Typy elektrolitów

- Ciekłe
- Żelowe
- Ciekłe polimerowe (oligomerowe)
- Stałe Polimerowe (SPE)
- Polianionowe
- Ceramiczne
- Ciecze jonowe
- Kompozytowe (np. żelowe z dodatkiem ceramiki)

31

Elektrolity stałe

Elektrolity stałe, a konkretnie stałe elektrolity polimerowe (SPE) to materiały przewodzące jonowo projektowane tak, by zastąpić elektrolity ciekłe. SPE (oparte na PEO) mają przewagę nad ciekłymi w zakresie bezpieczeństwa:

- są niepalne (nie są lotne);
- buforują zmiany gęstości elektrod (są elastyczne);
- nie mogą wyciec w razie uszkodzenia ogniwa.

32

Elektrolity stałe

Stałe elektrolity polimerowe (oparte na PEO) niestety mają też wady względem elektrolitów ciekłych
(i stąd w praktyce nie są jeszcze używane poza zastosowaniami wysokotemperaturowymi, chociaż uważane są za przyszłość branży bateryjnej z racji wysokich walorów bezpieczeństwa):

- przewodzą bardzo słabo (zwykle <0,1 mS cm^{-1} w 20°C);
- mają bardzo złe parametry w niskich temperaturach (<40°C, im niżej tym gorzej);
- mają bardzo kiepski kontakt z elektrodami (punktowy);
- niskie liczby przenoszenia kationu litu (zwykle <0,2);
- stabilność PEO (bez modyfikacji) tylko do ok. 4 V vs Li;
- niektóre potrafią reagować z litem metalicznym.

33

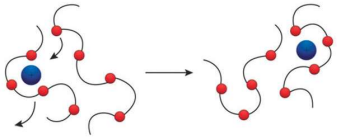
Elektrolity stałe

SPE najczęściej są oparte na PEO (poli(tlenek etylenu), $(-CH_2CH_2O-)_n$), jednak pozostawia to dość duże pole manewru. Po pierwsze polimer można kopolimeryzować (na etapie polimeryzacji można dodać mery innych polimerów), można rozgałęziać łańcuchy (w tym hiperrozgałęziać), można też dodawać plastyfikatorów, powodujących lepsze właściwości w niższych temperaturach i wyższe przewodnictwo. Stosuje się też dodatki ceramiczne, które zmniejszają stopień krystaliczności polimeru.

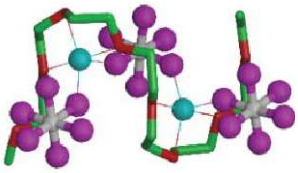
34

Elektrolity stałe

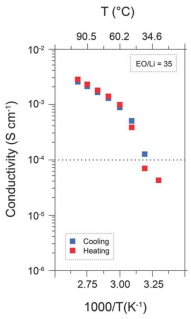
Mechanizm ruchu kationów litu w PEO:



D. Bresser, S. Passerini, B. Scrosati, Chem. Commun. 49 (2013) 10545.



P.G. Bruce, Dalton Trans. (2006) 1365.



35

Elektrolity stałe

PEO przewodzi przede wszystkim w formie amorficznej. Kompleks Li-PEO formuje się w fazie amorficznej w stosunku umożliwiającym łatwy przeskok kationów litu wzdłuż łańcuchów i pomiędzy nimi, a także umożliwia ruch łańcuchom (odpowiedni stopień swobody). Niestety poniżej 65°C PEO krystalizuje i to w znacznym stopniu. W fazie krystalicznej również istnieje przewodnictwo jonowe (w krystalitach o stechiometrii Li:EO 1:6, w Li:EO 1:3 już nie, gdyż brak jest wolnych „miejsc" w łańcuchu na przeskoki). Jest ono jednak dużo niższe, przez co przewodnictwo poniżej 60°C wyraźnie spada.

36

CC BY-SA Leszek Niedzicki

Elektrolity stałe

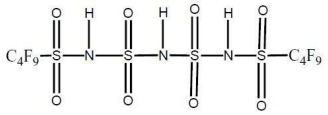
Dodatki zmniejszające stopień krystaliczności i/lub uniemożliwiające tworzenie krystalitów a także dobór soli i stosunku soli do polimeru umożliwia obniżenie temperatury, przy której dochodzi do dużej zmiany przewodnictwa. Niestety nie udaje się tej temperatury obniżyć wyraźnie poniżej 40°C, co umożliwiałoby stworzenie ogniw działających dobrze w temperaturze pokojowej lub niższych (inaczej wymagane są duże straty energii i gęstości energii na grzanie i izolację termiczną ogniw).

Elektrolity polianionowe

Podtyp stałych elektrolitów polimerowych. Polianiony są to polimery, które w każdym merze posiadają przynajmniej jedną grupę funkcyjną, która może dysocjować (np. grupa kwasowa) i utworzyć stabilną grupę anionową. Do popularnych należały grupy $-SO_3H$, -COOH, ale także niektóre polimery z grupą amidową (-C(O)NH-). Osobną grupę stanowią polikwasy, np. fosforowe lub niedawno stworzone oligomery TFSI, typu CF_3-(-SO_2-NH-)$_n$-SO_2-CF_3 lub polimer zawierający grupę (-SO_2-NH-SO_2-CF_3).

Elektrolity polianionowe

Polianiony mają przewodnictwo zbliżone do polimerowych, tzn. nie przekracza 0,1 mS cm^{-1} w temperaturze pokojowej. Niektóre mają bardzo wysokie liczby przenoszenia (T_+ > 0,9), jednak kosztem przewodnictwa. Oligomery mają niskie T_+ (< 0,2).

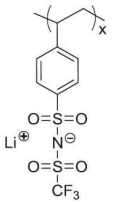


J. Nie, X. Li, D. Liu, R. Luo, L. Wang, J. Fluor. Chem. 125 (2004) 27.

Li^+ Li^+

F_3C-SO_2-N-O_2S- $(CF_2)_X$-SO_2-N-SO_2-CF_3

O.E. Geiculescu, Y. Xie, R. Rajagopal, S.E. Creager, D.D. DesMarteau, J. Fluor. Chem. 125 (2004) 1179.



S. Feng, D. Shi, F. Liu, L. Zheng, J. Nie, W. Feng, X. Huang, M. Armand, Z. Zhou, Electrochim. Acta 93 (2013) 254.

Elektrolity żelowe

Elektrolity żelowe są połączeniem koncepcji stałych elektrolitów polimerowych i elektrolitów ciekłych, przez co wnoszą zalety obu tych materiałów przy minimalizacji wpływu ich wad. Do zalet należą:

- wysokie przewodnictwo (bliskie ciekłego, w porównaniu do faktycznego przewodnictwa ciekłych uwzględniając separator);
- wytrzymałość mechaniczna bliższa SPE;
- stabilność elektrochemiczna zbliżona do ciekłych (np. >4,5 V vs Li);
- przy uszkodzeniu ogniwa nie wyciekają (siły kapilarne trzymają ciekły elektrolit w porach nawet przy dużym podciśnieniu).

Elektrolity żelowe

Do wad elektrolitów żelowych należą:
- wysoki koszt produkcji;
- problemy z kontaktem z elektrodami (jak SPE);
- PVdF-HFP potrafi się rozkładać w obecności metalicznego litu;
- właściwości mechaniczne nie są na tym poziomie co właściwości SPE.

Elektrolity żelowe

Elektrolity żelowe działają na zasadzie trzymania elektrolitu ciekłego w porach materiału, który może być elektrolitem stałym. PVdF-HFP posiada fazę krystaliczną, która odpowiada za utrzymanie właściwości mechanicznych elektrolitu (szkielet budowli). Faza amorficzna natomiast tworzy powierzchniowo z elektrolitem ciekłym rodzaj elektrolitu stałego, ale o przewodnictwie zbliżonym do ciekłego (ze względu na znaczny udział tego ostatniego).

CC BY-SA Leszek Niedzicki

Elektrolity żelowe

Podstawowa metoda wytwarzania elektrolitów żelowych nazywana jest metodą Bellcore (od pierwszej firmy stosującej ją komercyjnie). Polimer (PVdF-HFP) rozpuszcza się w mieszaninie rozpuszczalników lotnego (zwykle aceton) i niskolotnego (zwykle DBF – ftalan dibutylu) (ew. niemieszającego się z pierwszym, np. cykloheksan). Następnie odparowuje się lotny, a potem z prawie gotowej membrany ekstrahuje się (lub odparowanie w bardziej ostrych warunkach) niskolotny (np. za pomocą eteru dietylowego). Powstałe pory po drugim rozpuszczalniku to pory, które następnie nasiąkają elektrolitem ciekłym, którego nie da się już usunąć. Średnica porów jest wyraźnie mniejsza od 500 nm.

43

Elektrolity żelowe

Inna, już nieużywana metoda, polega na nasączaniu SPE rozpuszczalnikiem (plastyfikatorem). Metoda ta została zarzucona ze względu na kiepskie parametry mechaniczne powstałego elektrolitu.

Modyfikacja łącząca starą i nową metodę polega na tym co nowa, ale wraz z polimerem rozpuszcza się sól, a następnie całość nasącza rozpuszczalnikiem od elektrolitu ciekłego.
W praktyce używa się głównie metody Bellcore.

44

Elektrolity ceramiczne

Bazują nie na przewodnictwie zdysocjowanych soli, ale na ruchu defektów w strukturze krystalicznej/amorficznej o charakterze jonowym. Ruch ten wymaga energii (energia aktywacji), stąd im wyższa temperatura, tym lepsze przewodzenie. Stąd też elektrolity ceramiczne znajdują zastosowania w wysokotemperaturowych ogniwach (Na-S, ZEBRA), ale w ostatnich latach pojawiły się elektrolity o przewodnictwie w temperaturze pokojowej zbliżonym do ciekłych (10^{-5}-10^{-4}, a nawet podchodzącym pod 10^{-3} S cm^{-1}).

45

Elektrolity ceramiczne

Elektrolity ceramiczne to głównie materiały o mieszanej strukturze szkło-kryształ. O ile lit jest obowiązkowym składnikiem tych materiałów, to dominują materiały zawierające także siarkę i/lub fosfor, np.: $(1-x)Li_2S$-xP_2S_5 (x=0,3 punkt odniesienia dla większości elektrolitów ceramicznych), a przewodnictwo polepsza obecność atomów grupy IV (14) np.: Li_2S-P_2S_5-Li_4SiO_4, Li_2S-SiS_2(+Li_3PO_4), Li_2S-Ga_2S_3-GeS_2-LiI. Ostatnio popularne stały się też materiały niestechiometryczne domieszkowane, np.: $Li_{3+x}Ge_xP_{1-x}S_4$ ($Li_{3,25}Ge_{0,25}P_{0,75}S_4$). Popularne są też struktury perowskitu, np.: ($Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$) $Li_{0,36}La_{0,54}TiO_3$.

46

Ogniwa cienkowarstwowe

Ogniwa cienkowarstwowe to ogniwa używające najczęściej cienkich warstw elektrolitów stałych (ceramicznych lub polimerowych do wdrożeń elastycznych) oraz elektrod o bardzo małej grubości. Wykonywane są często w technologii CVD (Chemical Vapor Deposition), ALD (Atomic Layer Deposition), czasem nawet łączonych z technikami epitaksji (zależnie od składu elektrod). Całość ogniwa ma grubość rzędu 0,1 mm (rozrzut zwykle od 50 µm do 1 mm). Pojemność takich ogniw jest w zakresie od 100 µAh cm^{-1} do ok. 3 mAh cm^{-1}. Ogniwa cienkowarstwowe stosuje się w małych czujnikach bezprzewodowych, zwłaszcza pasywnych, znacznikach RFID, zasilanie chipów w kartach elektronicznych/ID (w tym kredytowych), itd.

47

Ogniwa cienkowarstwowe

Materiały elektrodowe w ogniwach cienkowarstwowych są takie same jak w zwykłych ogniwach (najwyżej o drobniejszych ziarnach). Ze względu na stałą formę składników, można ograniczyć opakowanie, lub zatopić całość w produkcie (np. w karcie elektronicznej).

Infinite Power Systems Technical White Paper - May 2012:
„Organic-free, all-solid-state thin-film batteries for cell phones, tablets, and future devices"

48

CC BY-SA Leszek Niedzicki

Ciecze jonowe

Ciecze jonowe (IL) składają się z samych jonów i są w praktyce solami, które temperaturę topnienia mają poniżej 100°C. Do celów praktycznych wyróżnia się grupę cieczy jonowych ciekłych już w temperaturze pokojowej – RTIL. Do zastosowań bateryjnych oczywiście wskazane jest, aby temperatura topnienia elektrolitu wyraźnie była niższa od 0°C. Ciecze jonowe mają bardzo różnoraki skład, gdyż anionami i kationami mogą być liczne struktury organiczne i nieorganiczne. Istnieje (tylko odkrytych dotąd) paręset kationów i parędziesiąt anionów, które mogą tworzyć ciecze jonowe (chociaż nie we wszystkich kombinacjach).

49

Ciecze jonowe

Do zastosowań w ogniwach Li-ion potencjalnie (ze względu na wymaganą odporność na utlenianie i redukcję w szerokim zakresie potencjałów) nadaje się kilkadziesiąt kationów i kilka-kilkanaście anionów.

Typowe aniony używane w cieczach jonowych jako elektrolitach do ogniw Li-ion to te same, które były lub są używane do produkcji soli:

ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, $B(C_2O_4)_2^-$, $BF_2(C_2O_4)^-$, $B(OC(O)CF_3)_4^-$, $B(CN)_4^-$, $SO_3CF_3^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(SO_2CF_2CF_3)_2^-$, $C(SO_2CF_3)_3^-$, $PF_3(CF_2CF_3)_3^-$, oraz eksperymentalne, np. DCTA i TDI.

Najpopularniejsze są PF_6^-, BF_4^-, $SO_3CF_3^-$ (Tf), $N(SO_2CF_3)_2^-$ (TFSI) i $PF_3(CF_2CF_3)_3^-$ (FAP).

50

Ciecze jonowe

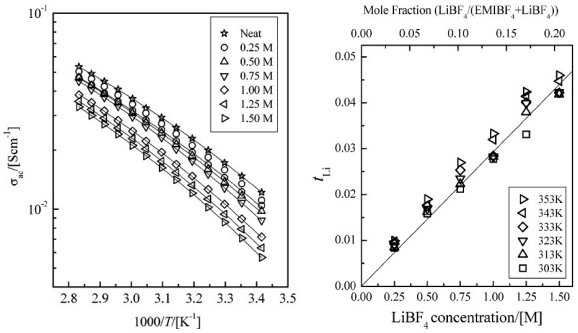
Kationy z potencjałem do elektrolitów do ogniw Li-ion:

- imidazolowe (zwykle 1-alkilo-3-metyloimidazole lub 1-alkilo-2,3-dimetyloimidazole, gdzie alkil jest w zakresie 2-8, najczęściej o parzystej liczbie węgli);
- pirolidyniowe (np. 1-metylo-1-alkilopirolidyniowe, gdzie alkil może być prosty lub rozgałęziony);
- amoniowe (niesymetryczne tetraalkiloamoniowe lub trialkiloaloksyamoniowe);
- piperydyniowe (N-alkilo-N-metylopiperydyniowe);
- pirydyniowe (N-alkilo-pirydyniowe, gdzie alkil to prosty lub rozgałęziony łańcuch);
- fosfoniowe (niesymetryczne tetraalkilofosfoniowe gdzie alkile to łańcuchy co najmniej czterowęglowe).

W zastosowaniach dominują imidazolowe, w mniejszym stopniu pirolidyniowe i piperydyniowe.

51

Tradycyjne ciecze jonowe



K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W.S. Price, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19527.

52

Elektrolity kompozytowe

Elektrolity kompozytowe to elektrolity o mieszanym składzie, łączące dwa lub więcej materiałów z różnych klas, np. SPE z ceramicznymi, ciekłe z ceramicznymi, SPE z ciekłymi, SPE z cieczami jonowymi. W skali laboratoryjnej próbowano już chyba wszystkich możliwych kombinacji (także 3- i 4-składowych) z różnym skutkiem. W praktyce rzadko udaje się uzyskać wyraźny efekt poprawy parametrów (synergię) w stosunku do najlepszych materiałów jednoskładnikowych. Jednym z nielicznych naprawdę udanych materiałów to elektrolity żelowe (ciekłe+SPE). Obecnie prowadzone są szeroko zakrojone badania nad materiałami kompozytowymi zawierającymi ciecze jonowe. Do tej klasy należą też formalnie elektrolity zawierające np. ceramiczne dodatki funkcjonalne.

53

CC BY-SA Leszek Niedzicki