

Nowa Mobilność

Studia podyplomowe

Przedmiot

Projektowanie materiałów dla potrzeb chemicznych źródeł prądu

dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. PW



Wydział Samochodów
i Maszyn Roboczych
Politechnika Warszawska



Politechnika Warszawska

psnm WE
DRIVE
NEW MOBILITY!

Nowamobilnosc.pl

Nowa Mobilność | Nota prawna



Wszelkie prawa autorskie do prezentacji przysługują jej autorowi. Uprawnienie do korzystania z materiałów oraz informacji przedstawionych oraz przekazywanych w ramach prezentacji obejmuje wyłącznie użytek własny uczestnika studiów, bez prawa do komercjalizacji, rozpowszechniania lub udostępniania materiałów w jakikolwiek inny sposób.

O prowadzącym

- Obszar badań – komponenty do ogniw Li-ion i post-Li-ion, opracowywanie, synteza i optymalizacja elektrolitów, nowych soli litowych i cieczy jonowych.
- Niemal 20 lat doświadczenia, kilkanaście projektów R&D europejskich i na zlecenie firm, współpraca z producentami ogniw i komponentów do ogniw Li-ion.
- >10 patentów, 5 wdrożeń, w tym 1 międzynarodowe na wielką skalę (ton)
- 35+ publikacji, 1000+ cytowań, H-indeks = 18



Sprawy organizacyjne

- Prowadzący:
dr hab. inż. Leszek Niedzicki, prof. uczelni
- Kontakt:

Wydział Chemiczny, Gmach Starej Chemii
Noakowskiego 3, p. 346 (opis „jak dotrzeć” na [www](#))

telefon: 22 234 7421

email: leszek.niedzicki@pw.edu.pl

www: lniedzicki.ch.pw.edu.pl (wykłady w pdf)

konsultacje: MS Teams
+ aktualne dane na stronie [www](#)

Bibliografia

Wykład jest samodzielny i samowystarczalny, ale poniższe pozycje polecam dla uzupełnienia wiedzy:

- M. Winter, Chem. Rev. 104 (2004) 4245.
- M.S. Whittingham, Chem. Rev. 104 (2004) 4271.
- Designing Electrolytes for Lithium-Ion and Post-Lithium Batteries (Eds. W. Wieczorek, J. Płocharski), CRC Press, Taylor & Francis Group, Singapore, 2021.
- M. Armand et al., J. Power Sources 479 (2020) 228708.
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708
- C. Wölke et al., Adv. Mater. Interfaces (2022) 2101898.
DOI: 10.1002/admi.202101898

Wstęp – przegląd technologii, słowniczek

Miary

Napięcie	– w V (woltach)
Prąd	– w A (amperach)
Moc	– w W (watach)
Energia	– w J (dżulach), w praktyce w Wh ($=3600 J$)
Gęstość energii	– w Wh/kg lub Wh/dm^3
Gęstość mocy	– w W/kg lub W/dm^3
Gęstość prądu	– w A/cm^2 , ew. dzieląc gęstość mocy przez napięcie
Czas życia	– w latach lub ilości cykli ładowania-rozładowania

Przechowywanie energii

Od największej do najmniejszej skali stosowania:

- Elektrownie szczytowo-pompowe
- Termiczne (stopiona sól lub oleje mineralne)
- Paliwo do ogniw paliwowych (fuel cells)
- Ogniwa galwaniczne (akumulatory)
- Superkondensatory (EDLC, hybrydowe)
- Ogniwa przepływowe (flow cells)
- Bezładniki (koła zamachowe – flywheels)
- Sprężone powietrze (CAES) lub inne gazy

OPRÓCZ CENY I SKALI KLUCZOWY JEST CZAS REAKCJI!

Ogniwa galwaniczne

Wszelkie chemiczne źródła energii, w których w wyniku reakcji utleniania-redukcji dochodzi do przepływu elektronów przez zewnętrzny obwód.

W przeciwieństwie do ogniw paliwowych i przepływowych nie można im „dodać” pojemności i mają zamkniętą strukturę. Jest wiele typów ogniw galwanicznych, ale podstawowy podział jest na ładowalne (wtórne) i nieładowalne (pierwotne). Nieładowalne zwykle nie przekraczają kilku Wh. Zespoły ogniw ładowalnych do zastosowań energetycznych mają skalę do ok. 100 MWh.



232 kWh/232 kW energy storage, © Saft

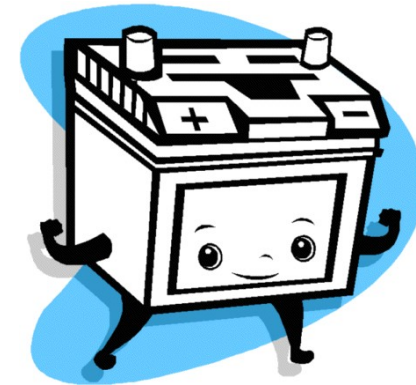


8 MWh/32 MW energy storage, © AES Energy Storage

Przechowywanie energii

Przechowywanie energii za pomocą procesów chemicznych:

- Superkondensatory – niska gęstość energii
- Ogniwa jednorazowe – marnotrawstwo
- **Ogniwa wielorazowe – wysoka gęstość energii i dojrzała technologia**
- Ogniwa paliwowe – potrzeba dostarczania paliwa, (przyszłość w przypadku zasilania wodorem wytwarzanym z wyrównywania dostaw energii z OZE)
- Ogniwa przepływowe – wciąż eksperymentalne



Akumulatory, baterie, ogniwa

- **Ogniwo** – ogniwo galwaniczne (składa się z dwóch elektrod, elektrolitu, separatora, obudowy)
- **Bateria** – bateria ogniw – kilka ogniw (ładowalnych lub nieładowalnych) złożonych w stos (szeregowe połączenie) o napięciu równym sumie napięć ogniw i pojemności jednego ogniwa. Potocznie (i nieprawidłowo) nazywane jest tak ogniwo pierwotne (pojedyncze, nieładowalne).
- **Akumulator** – ogniwo wtórne (ładowalne) – akumulujące energię.
- **Ogniwo pierwotne** – ogniwo nieładowalne
- **Ogniwo wtórne** – ogniwo ładowalne



Miara ładowania i rozładowania

Standardową dla branży (choć formalnie niezbyt naukową) miarą tempa ładowania jest C. C to taki prąd, że dane ogniwo (bez względu na jego pojemność) naładuje się (rozładuje) w ciągu jednej godziny.

Tak więc 1C oznacza, że prąd jest tak dobrany, żeby ładowanie trwało godzinę.

2C – pół godziny (prąd dwa razy większy, a więc dwa razy krótszy czas ładowania)

5C – 12 minut ($1/5$ godziny)

C/2 – 2 godziny; C/3 – 3 godziny; C/20 – 20 godzin

1C oznacza, że zarówno 1 Ah jak i 100 Ah akumulator naładują się w godzinę, tylko dla pierwszego oznaczać to będzie 1 A a dla drugiego 100 A.



Superkondensatory

Superkondensatory

Kondensatory to urządzenia przechowujące energię w formie ładunku elektrostatycznego na okładkach przedzielonych dielektrykiem.

W praktyce do przechowywania energii w skali przemysłowej mają superkondensatory. Przechowują one ładunek na rozbudowanych strukturach, w których funkcje dielektryka i okładek pełni warstwa podwójna na elektrodach (EDLC), przy czym czasem łączy się tą metodę z przechowywaniem jonów (s. hybrydowe).



Wikimedia Commons CC BY-SA 3.0 Maxwell Technologies Inc.

Skala do 1 kWh (10-20 Wh/kg). Główne wady to koszt i mała gęstość energii. Zaletą jest ogromna gęstość prądu.

Kondensator w klasycznym rozumieniu

Kondensator jest to urządzenie, które pozwala na gromadzenie ładunku elektrycznego na oddzielnych okładkach (dobrze przewodzących elementach) kondensatora. Okładki są oddzielone od siebie przez dielektryk, który zapobiega ich zwarceniu i samorozładowaniu kondensatora.

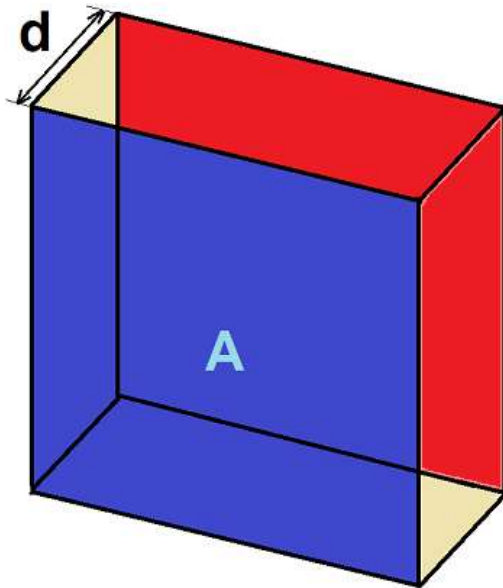
Pierwszym prototypem kondensatorów była tzw. butelka lejdejska. W tym przypadku zewnętrzna i wewnętrzna warstwa była pokrywana metalem, natomiast warstwa szkła pomiędzy stanowiła element izolujący obie warstwy. Eksperymenty z użyciem tego urządzenia były powszechne w początkach nauki o prądzie jak i o podstawach elektrochemii. Na zdjęciu układ czterech butli.



Wikimedia Commons;
CC BY-SA 3.0 Ellywa

Pojemność kondensatora płaskiego

W najprostszym ujęciu kondensator można przedstawić w następujący sposób:



Pojemność kondensatora C w tym przypadku można wyrazić, jako:

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d}$$

Gdzie:

ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni;

ϵ_r – względna przenikalność elektryczna;

A – powierzchnia przekroju, powierzchnia okładek;

d – odległość między okładkami.

Superkondensatory - podział

Można wyodrębnić dwie podstawowe grupy superkondensatorów, czyli kondensatorów elektrochemicznych:

- kondensatory z warstwą podwójną (ECDL);
- pseudo-kondensatory (pseudopojemnościowe), których działanie oparte jest na szybkich reakcjach red-ox;
- istnieją również układy hybrydowe, które łączą powyższe rozwiązania.

Kondensatory z warstwą podwójną (ECDL)

Zasada gromadzenia ładunku polega na tworzeniu warstwy podwójnej na okładkach kondensatora.

Gromadzenie ładunku polega na odwracalnej adsorpcji jonów na powierzchni elektrody. Powierzchnię konstruuje się w taki sposób, by była możliwie rozbudowana (wysoka wartość powierzchni właściwej) w przeliczeniu na gram materiału elektrodowego, którym zwykle są materiały węglowe (węgle aktywne, ale badane są też te „nano”, czyli grafeny, nanorurki, itd.). W przypadku superkondensatorów z warstwą podwójną nie jest obserwowana reakcja red-ox na powierzchni elektrod. Dochodzi jedynie do adsorpcji, dzięki czemu możliwe jest bardzo szybkie skumulowanie lub uwolnienie zgromadzonej energii. Krytyczny jest dobre zwilżenie okładek elektrolitem.

Elektrolit

Elektrolity do superkondensatorów mogą być zarówno organiczne, jak i wodne. W przypadku układów wodnych, ich działanie będzie ograniczone z uwagi na mniejsze okno stabilności napięciowej (ograniczony zakres stabilności wody). Problemem jest też wysokie napięcie powierzchniowe i lepkość wody.

Często jako rozpuszczalnika używa się:
acetonitrylu (AN), węglanu propylenu (PC) lub, zwłaszcza w superkondensatorach hybrydowych mieszanin węglanów np. mieszaniny 1:1 węglanu etylenu i węglanu dimetylu (EC:DMC).

Sole: m.in. LiBF_4 , LiClO_4 , kwasy np. H_2SO_4 , H_3PO_4 .

Superkondensatory pseudopojemnościowe

Ten typ superkondensatorów wykorzystuje szybkie, odwracalne reakcje red-ox, które zachodzą na powierzchni materiału aktywnego elektrod.

Ze względu na zachodzenie reakcji red-ox, pojemność tych superkondensatorów nie zawsze jest stabilna i może ulegać zmianie w czasie kolejnych cykli ładowania-rozładowania.

Jako materiał elektrod często są wykorzystywane tlenki metali np. RuO_2 (na jony H^+), Fe_3O_4 , MnO_2 (H^+/K^+) a także niektóre polimery przewodzące elektronowo (PANI, PPy, PEDOT, PT).

Zalety: wyższe gęstości ładunku od ECDL ($>1000 \text{ F/g}$).

Wady: krótszy (przynajmniej o rząd wielkości) czas życia, mniejsze gęstości maksymalnego prądu.

Superkondensatory hybrydowe

Są połączeniem dwóch przedstawionych poprzednio typów superkondensatorów.

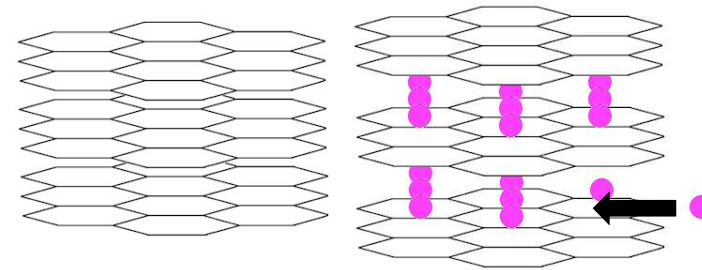
Dzieje się tak poprzez zastosowanie jednej elektrody z systemu do superkondensatora z warstwą podwójną (materiału węglowego z możliwością interkalacji jonów Li^+) oraz drugą elektrodą z superkondensatora pseudopojemnościowego, w której będzie następowała reakcja red-ox.

Ten typ superkondensatorów ulega bardzo wolno samorozładowaniu (liczone w miesiącach). Pozostałe typy ulegają szybszemu samorozładowaniu, liczonemu nawet w tygodniach.

Ogniwa Li-ion – ogólne informacje

Materialy interkalowane

Materialy interkalujące to substancje które są w stanie **odwracalnie** przyjąć jony lub cząsteczki innych substancji pomiędzy warstwy swojej struktury krystalicznej. Normalnie warstwy takie trzymają się za pomocą sił Van der Waalsa. Aby jon lub cząsteczka były w stanie wnikać pomiędzy warstwy muszą być odpowiedniej wielkości. Muszą też posiadać wystarczającą energię do pokonania sił Van der Waalsa w swoim otoczeniu (rozepchnąć warstwy). Energia ta może pochodzić np. z wymiany ładunku pomiędzy jonem a materiałem interkalującym.



Ogniwa litowo-jonowe

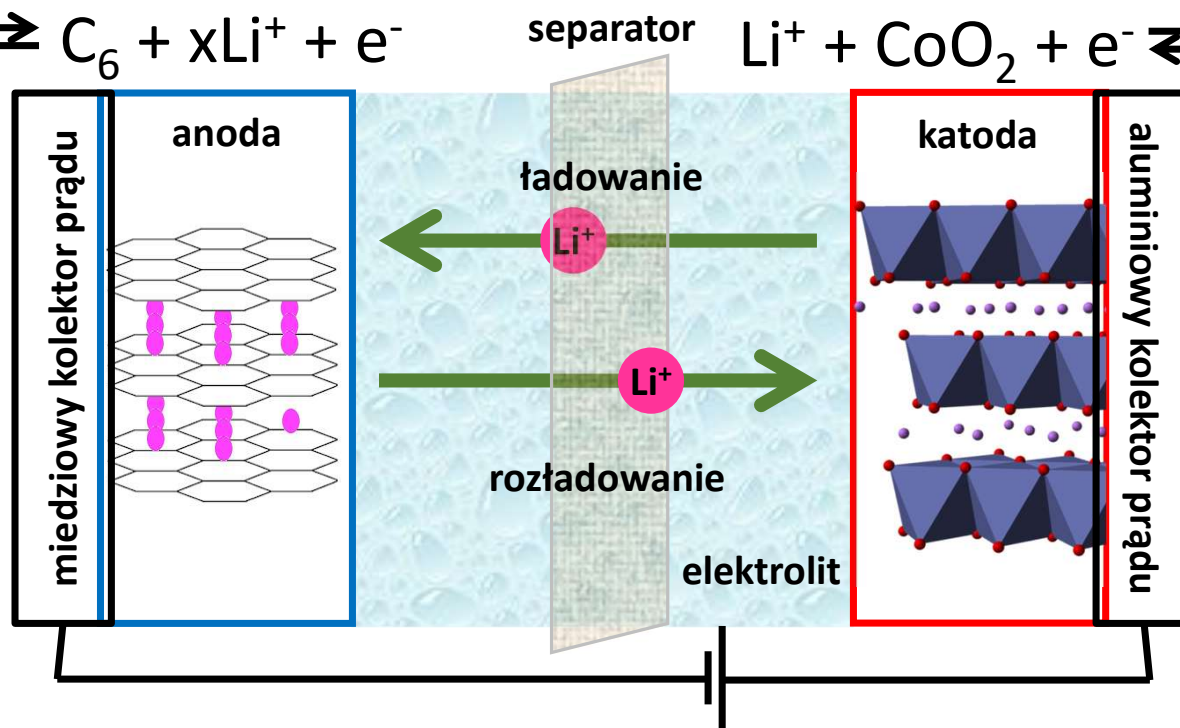
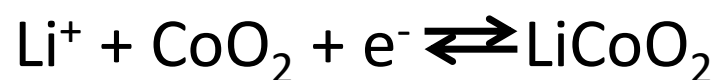
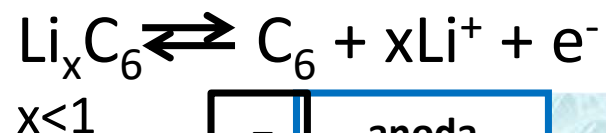
Pierwsze prace prowadzące do stworzenia ogniw litowo-jonowych to w latach 20. odkrycie materiałów interkalujących kationy metali alkalicznych (grafit). W latach 70. odkryto polimery przewodzące kationy litowe (PEO, prace Armanda). W latach 80. rozpoczęły się prace nad „rocking chair” (*pol.* fotel bujany) battery i kontynuowano prace nad grafitem oraz oodkryto tlenki i siarczki metali które potrafiły interkalować lit (prace Goodenougha).

Wśród wielu ośrodków i firm, które równolegle prowadziły te badania, pierwszą firmą, która wprowadziła na rynek ogniwa litowo-jonowe było Sony Corp.

Ogniwa litowo-jonowe

Zasada działania

np.:



Li_xC_6 | elektrolit | związek metalu przejściowego

Ogniwa litowo-jonowe

Zasada działania:

Rozładowanie: kation litu „wychodzi” ze struktury grafitu, co powoduje oddanie przez grafit ładunku do obwodu zewnętrznego. Kation litu płynie przez elektrolit w wyniku różnicy potencjałów między anodą i katodą. Kation wbudowuje się w strukturę katody, gdzie metal przejściowy zmienia swój stopień utlenienia w wyniku otrzymania elektronu z obwodu zewnętrznego. Kation litu umieszcza się w okolicy metalu przejściowego. Ładowanie – odwrotna droga.

Ogniwa litowo-jonowe

Nazwa „bateria bujana” (*ang.* „Rocking chair” battery) pochodzi od tego, że kation litu nie zmienia swojego stopnia utlenienia, tylko przemieszcza się pomiędzy elektrodami. Nazwa „ogniwo litowo-jonowe” wynika z faktu, że lit istnieje cały czas w formie jonu w tym typie ogniwa.

Przykładowa reakcja sumaryczna:



Zmiana napięcia w zależności od naładowania

Ogniwa (i baterie) posiadają swoje nominalne napięcie. To napięcie to zwykle średnia ważona (wg uzyskiwanego ładunku) wyciągnięta z minimalnego i maksymalnego użytecznego napięcia osiąganego przez ogniwo.

Generalnie ogniwa gdy są w pełni naładowane posiadają wyższe (maksymalne) napięcie, a gdy są w pełni rozładowane, mają niższe (minimalne) napięcie. Wynika to z faktu, że różne materiały mają różny potencjał.

W dużym uproszczeniu można powiedzieć, że elektrody w miarę „napełniania się” lub „opróżniania się” zmieniają swój skład.

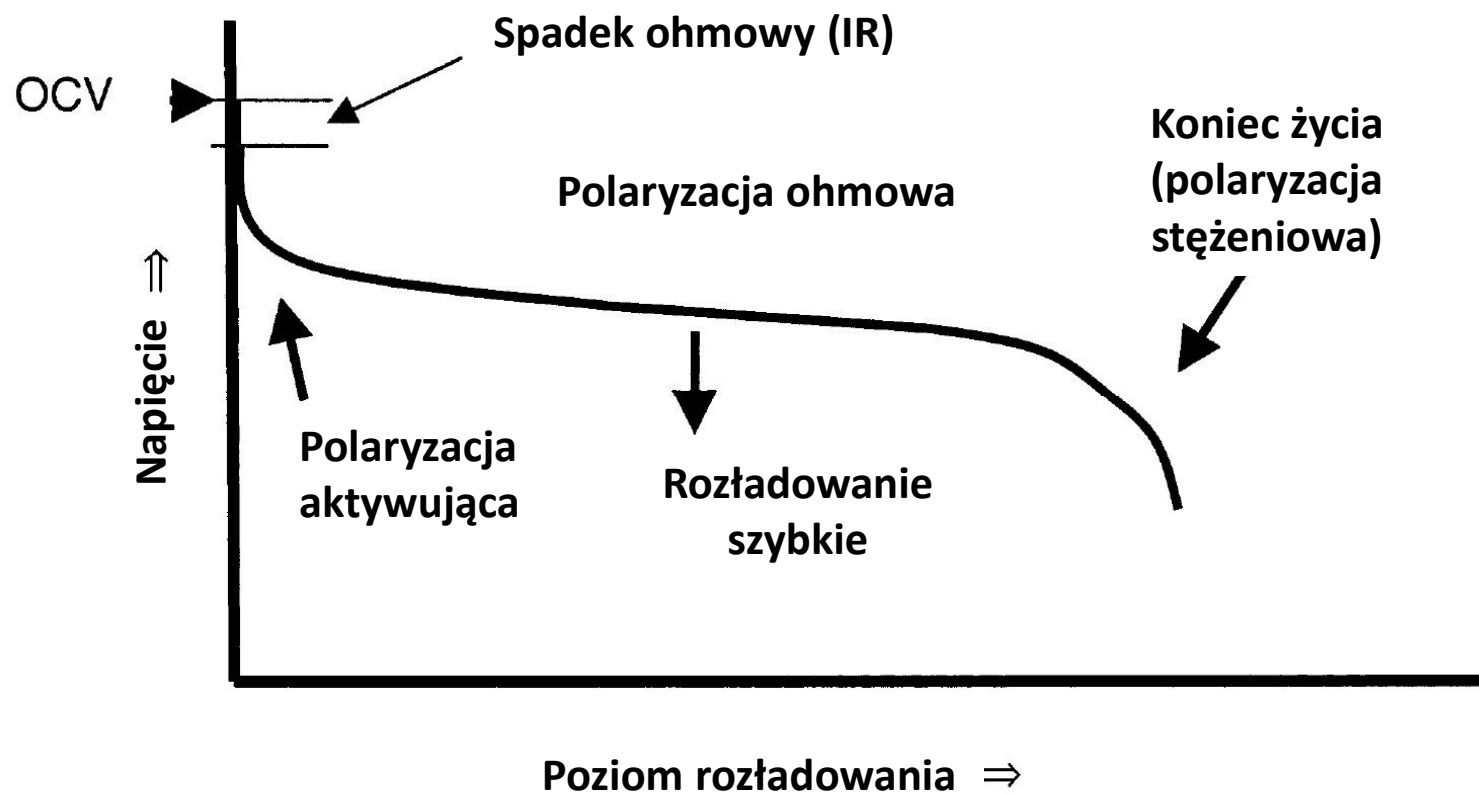
Zmiana napięcia w zależności od naładowania

W związku z tym w różny sposób napięcie ogniwa zmienia się wraz z postępem ładowania. Z punktu widzenia pomiaru stopnia naładowania (*ang.* SOC – State of Charge) ogniwa/baterii dobrze by było, gdyby ta zmiana była liniowa, tak jednak nie jest. Dodatkowo wraz ze starzeniem się ogniwa maksymalne i minimalne napięcie zmieniają się.

To dlatego w telefonach i laptopach często źle jest oceniany stopień naładowania akumulatora.

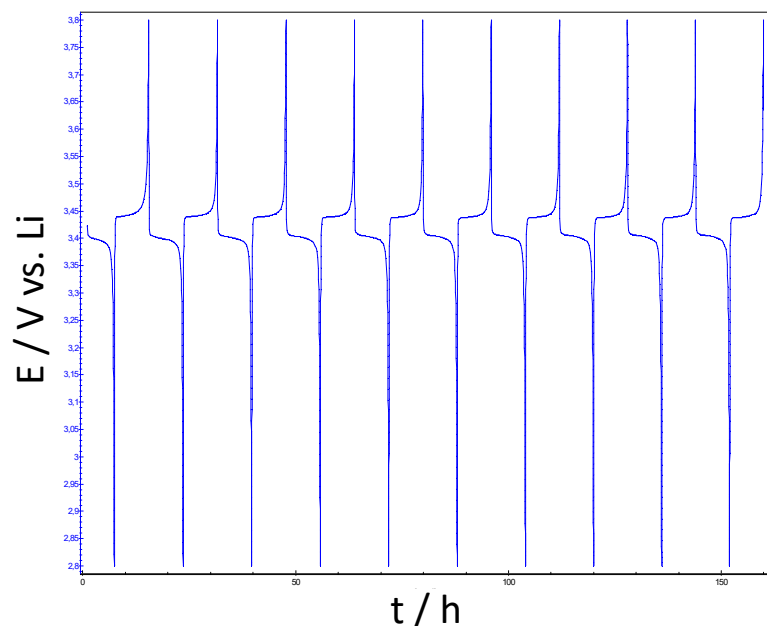
Ważniejsze jest jednak to, że napięcie ogniwa nie spada liniowo, ale charakterystyczną krzywą ładowania-rozładowania.

Krzywa ładowania-rozładowania



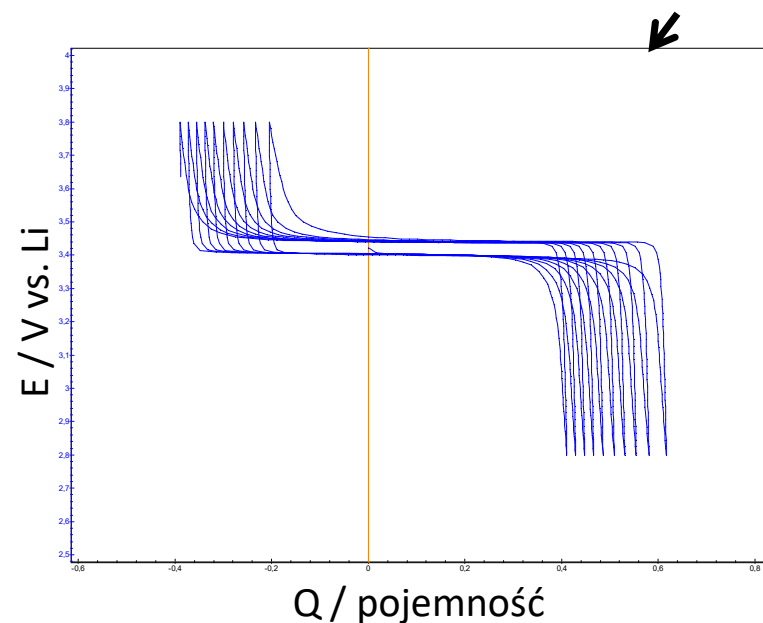
M. Winter, R.J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245

Krzywa ładowania-rozładowania



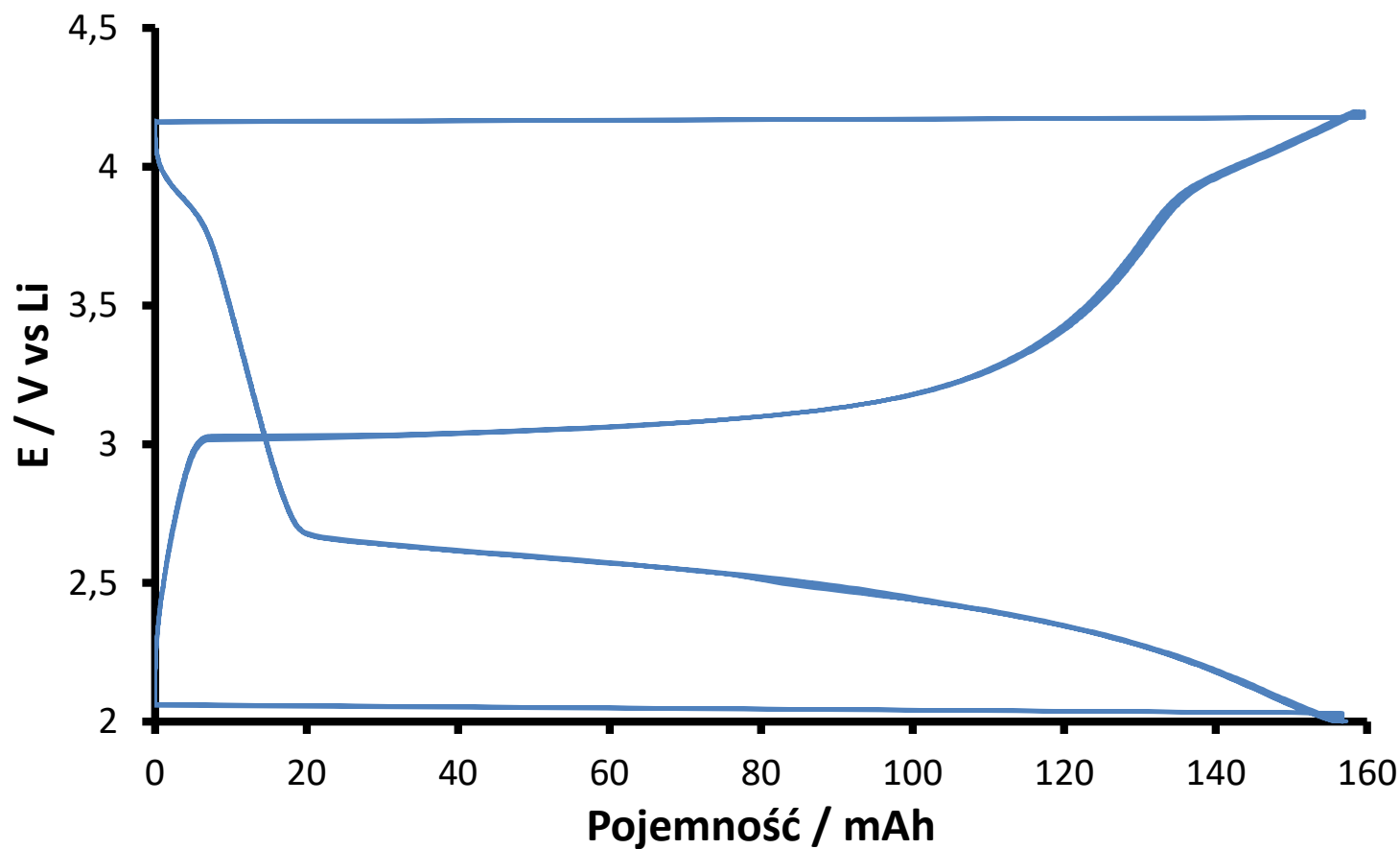
← rozładowanie ze stałym natężeniem prądu

spadek pojemności i ładunku wprowadzanego do ogniwa wraz z kolejnymi cyklami



Rzeczywiste wykresy
z punktów pomiarowych

Krzywa ładowania-rozładowania



Efekt pamięci i formatowanie

Jeśli ogniwo zostanie rozładowane tylko do pewnego stopnia (ale daleko od pełnego rozładowania) a następnie naładowane do pełna, to niektóre typy ogniw nie naładują się w pełni i tracą pojemność. Taki efekt nazywamy **efektem pamięci**. We współczesnych ogniwach litowo-jonowych nie występuje poza wadliwymi ogniwami. Efekt pamięci i podobne usterki powodujące tymczasowy spadek pojemności mogą być usuwalne (lub też nie) poprzez **formatowanie**. Formatowanie to powolne rozładowywanie do końca i bardzo wolne ładowanie do pełna – C/20 lub mniej (wolniej).

Litowo-jonowe: budowa

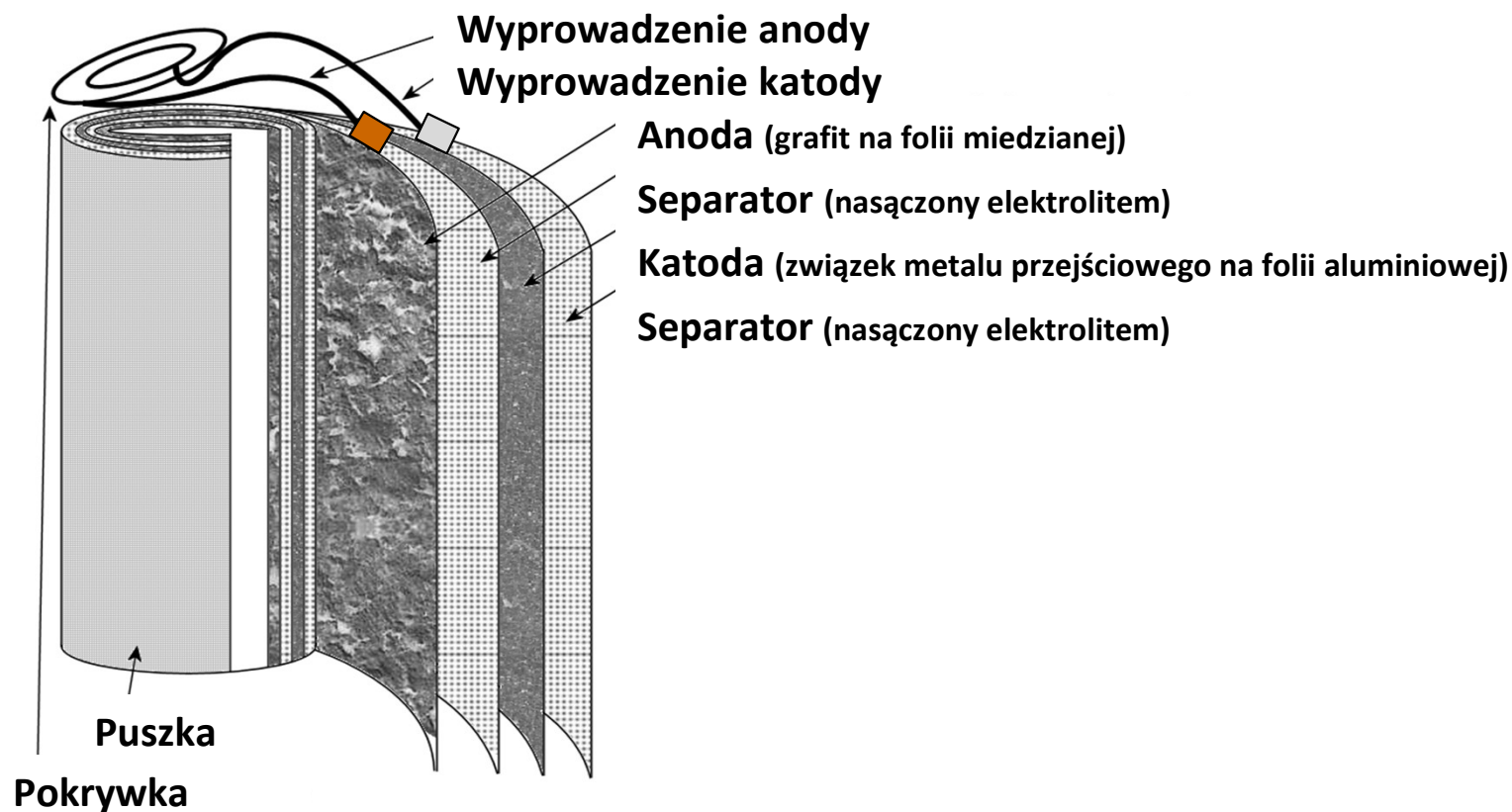
Najczęściej występują w następujących konstrukcjach:

- pryzmatycznej (prostokątnej) – obudowa stalowa lub grubego sztywnego plastiku;
- kieszeniowej (pouch) – elastyczna folia laminowana lub preformowana elastyczna folia laminowana
- cylindrycznej (o różnej geometrii);
- guzikowej.

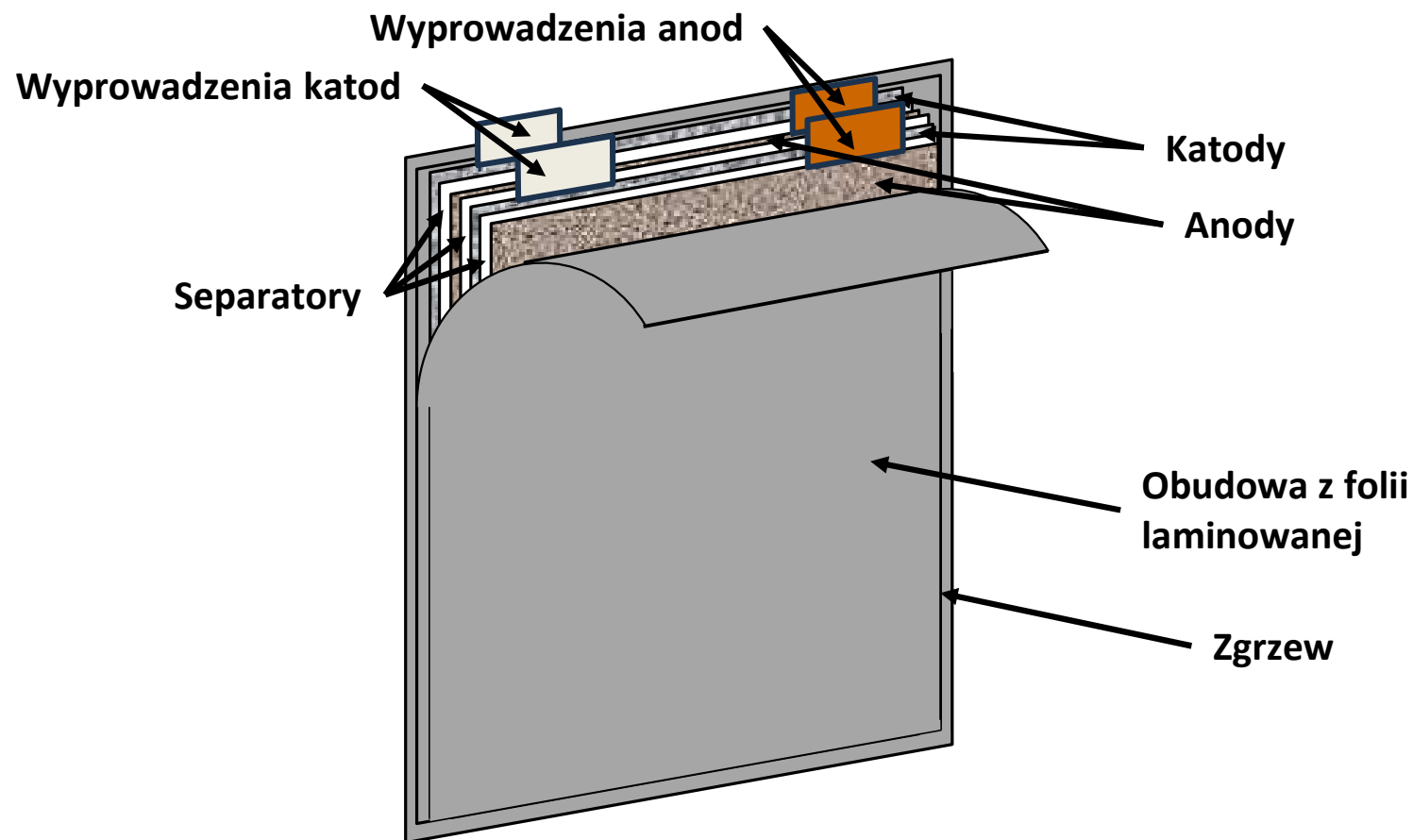
Możliwe modyfikacje konstrukcji:

- elastyczna (modyfikacja kieszeniowej);
- tarasowa (modyfikacja pryzmatycznej);
- sześciokątna (modyfikacja pryzmatycznej).

Litowo-jonowe: budowa cylindryczna



Litowo-jonowe: budowa pryzmatyczna



Litowo-jonowe: wady i zalety

Zalety względem innych technologii akumulatorów:

- Modyfikacje na każdą okazję;
- Najłżejsze (największa gęstość energii); Wysokie napięcie;
- Skalowalne (do parudziesięciu Ah);
- Wytrzymałość na niepełne ładowanie i rozładowanie (brak efektu pamięci);
- Niewielka zmiana napięcia w czasie rozładowania;
- Minimalne samorozładowanie;
- Dość dobrze znoszą szybkie ładowania/rozładowania (nawet 5C+), chociaż zwykle kosztem dużego spadku pojemności;
- Bezobsługowe; szczelne.

Litowo-jonowe: wady i zalety

Wady:

- Źle znoszą głębokie rozładowanie (przeładowanie nieco lepiej);
- Różnie znoszą impulsowe rozładowania;
- Źle znoszą niskie temperatury (poniżej 0/-20°C);
- Najdroższy w produkcji (najdroższe komponenty);
- Największe wymagania czystości komponentów, atmosfery produkcji i, co gorsza, zawartości wilgoci.

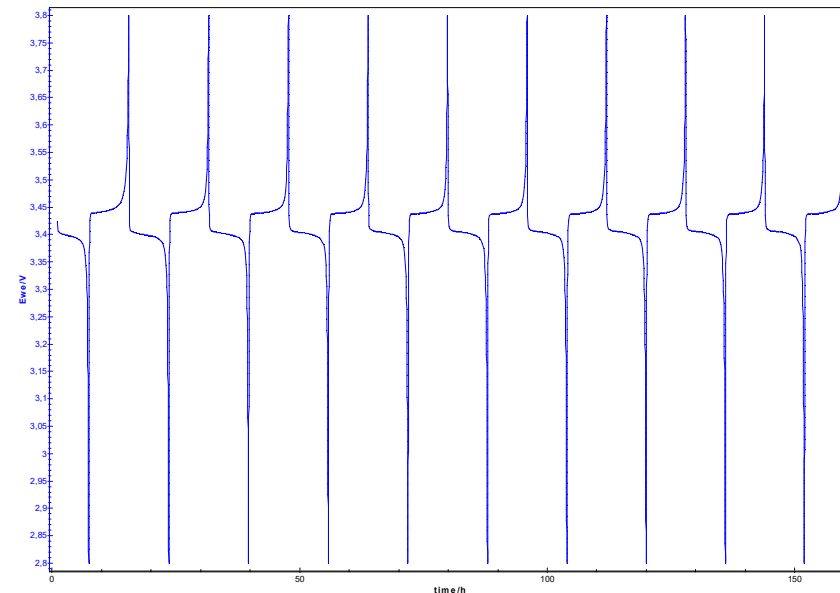
Na niskie temperatury i impulsowe rozładowania istnieją modyfikacje, które kosztem innych parametrów zlikwidują te wady.

Litowo-jonowe: warunki pracy

- OCV to zależnie od składu elektrod od ok. 3 do 4,2 V (i rośnie wraz z postępem);
- Duże zmiany napięcia przy początku/końcu ładowania i początku/końcu rozładowania, w trakcie działania zmiany wystarczająco duże, żeby móc określić poziom naładowania, chociaż tylko w przybliżeniu;
- Lekkie zmiany potencjału w czasie życia;
- Wydajność cyklu do 90%;
- Brak zmian stężenia elektrolitu pomijając pierwszy cykl ogniwa i początkowe pasywacje;

Litowo-jonowe: warunki pracy

- Czas życia zależnie od składu ogniwa 800-4000 cykli ładowania-rozładowania;
- Zakres pracy, zależnie od składu ogniwa od 2,5 V do 4,5 V (albo i wyżej). Większość tradycyjnych (grafit/ LiCoO_2) od ok. 3,2 do 4,2 V.



Litowo-jonowe: warunki pracy

Przechowywanie:

- W osłoniętym od słońca i źródeł ciepła miejscu;
- W temperaturze nie niższej niż -10°C i nie wyższej niż 60°C ; W praktyce, aby nie zmniejszał się czas życia ogniwa, powinno to być poniżej 20°C ;
- Dla długotrwałego przechowywania stopień naładowania nie powinien przekraczać 80% i nie powinien być niższy niż 20%.

Litowo-jonowe: zastosowania

- Wszystkie współcześnie (przynajmniej od ok. 2005 roku) produkowane urządzenia mobilne: laptopy, palmtopy, tablety, 2in1, telefony komórkowe;
- Elektryczne: samochody, motocykle, rowery, autobusy, hulajnogi, skutery, furgonetki, półciężarówki;
- E-ciągniki siodłowe, pierwsze lokomotywy, pociągi metra, trolejbusy, promy, statki;
- Zasilanie zapasowe/awaryjne budynków, domów (choć wciąż więcej kwasowo-ołowiowe), centra danych, UPSy, itd.;
- Przechowywanie energii na potrzeby niedoborów w sieci elektroenergetycznej (grid storage) i/lub wyrównywanie napięcia, częstotliwości, buforowanie farm wiatrowych, itd.

Ogniwa Li-ion – anody

Anody do ogniw Li-ion

Wymagane cechy anody w ogniwie (lista życzeń):

- **Wysoka pojemność** (wysoka gęstość energii);
- **Kompatybilność z innymi elementami ogniwa**;
- Długi czas życia (w cyklach i czasie);
- **Niska cena** (prosta i tania produkcja, tanie materiały);
- Wysoka gęstość prądu;
- Niski potencjał;
- Mała degradacja wraz z cyklem, w tym mała pojemność tracona w pierwszym cyklu;
- Mała zmiana gęstości w czasie pracy;
- Zachowanie wysokiej pojemności wraz ze wzrostem szybkości cyklowania (rate capability);
- Bezpieczeństwo i przyjazność wobec środowiska;

Anody do ogniw Li-ion - lit

Naturalną anodą do ogniw litowych powinien być metaliczny lit. Gęstość energii tej anody jest ogromna - ponad 3840 mAh g⁻¹). Lit jest także przewodnikiem elektronowym (nie potrzeba stosować dodatków zwiększających przewodnictwo). Niestety metaliczny lit ma dwie podstawowe wady:

- 1) Jest bardzo reaktywny, tak że wiele materiałów nie jest z nim kompatybilnych i jest redukowanych.
- 2) W czasie ładowania tworzą się na powierzchni dendryty. Mogą one spowodować zwarcia, dodatkowo po odłamaniu się są trwałą stratą pojemności.

Anody do ogniw Li-ion - lit

Ze względu na problemy (do dziś nie rozwiązane) z litem, metalicznego litu używa się obecnie tylko w ogniwach jednorazowych, gdzie nie ma potrzeby ładowania (a to ładowanie powoduje większość kłopotów). Problemy związane z reaktywnością litu częściowo przezwyciężono w skali laboratoryjnej...

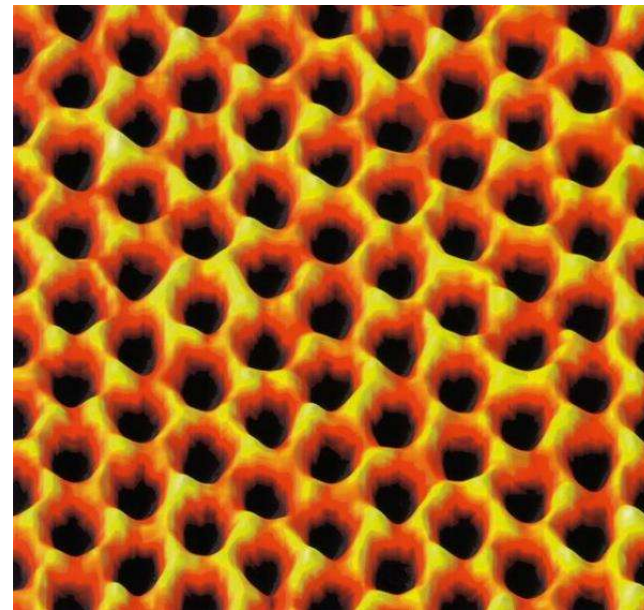
Anody do ogniw Li-ion - grafit

Podstawowym składnikiem anod do ogniw litowo-jonowych jest grafit. Był to pierwszy materiał zaproponowany do ogniw Li-ion, który prawidłowo zadziałał (interkalacja). Z zalet – jest względnie tani i względnie mało reaktywny z substancjami obecnymi w ogniwie. Jest też dobrym przewodnikiem elektronowym (nie są niezbędne dodatki zwiększające przewodnictwo). Względnie niewiele zmienia się też jego gęstość w wyniku naładowania (litem) – o ok. 10%. Niestety ma dość niską (względnie) teoretyczną pojemność – jedynie 372 mAh g^{-1} (dla LiC_6).

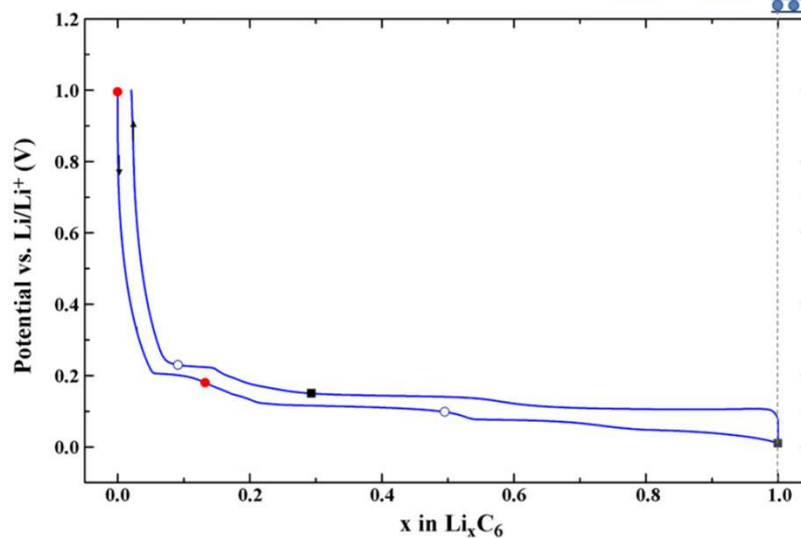
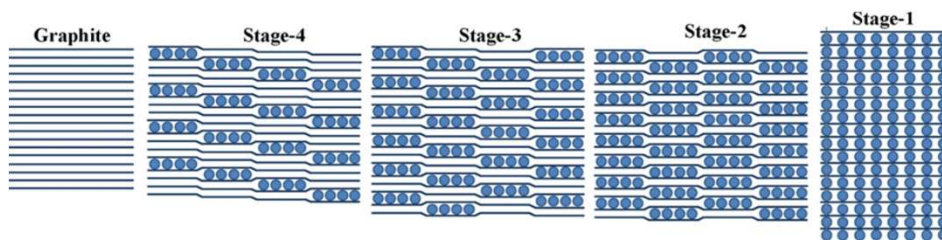
Anody do ogniw Li-ion - grafit

Grafit ładuje się stopniowo – przyjmując kationy litu etapami pozwalając na stopniowe odkształcanie się oryginalnej struktury.

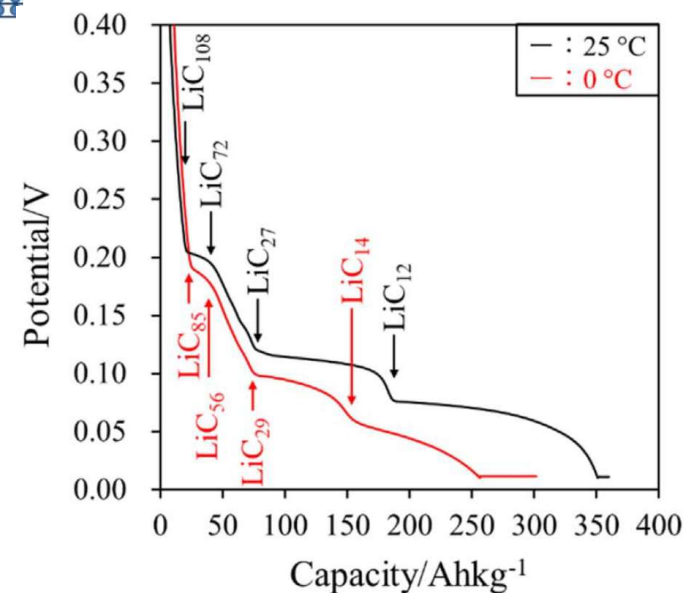
Wygląd warstwy grafitu pod AFM



Anody do ogniw Li-ion - grafit

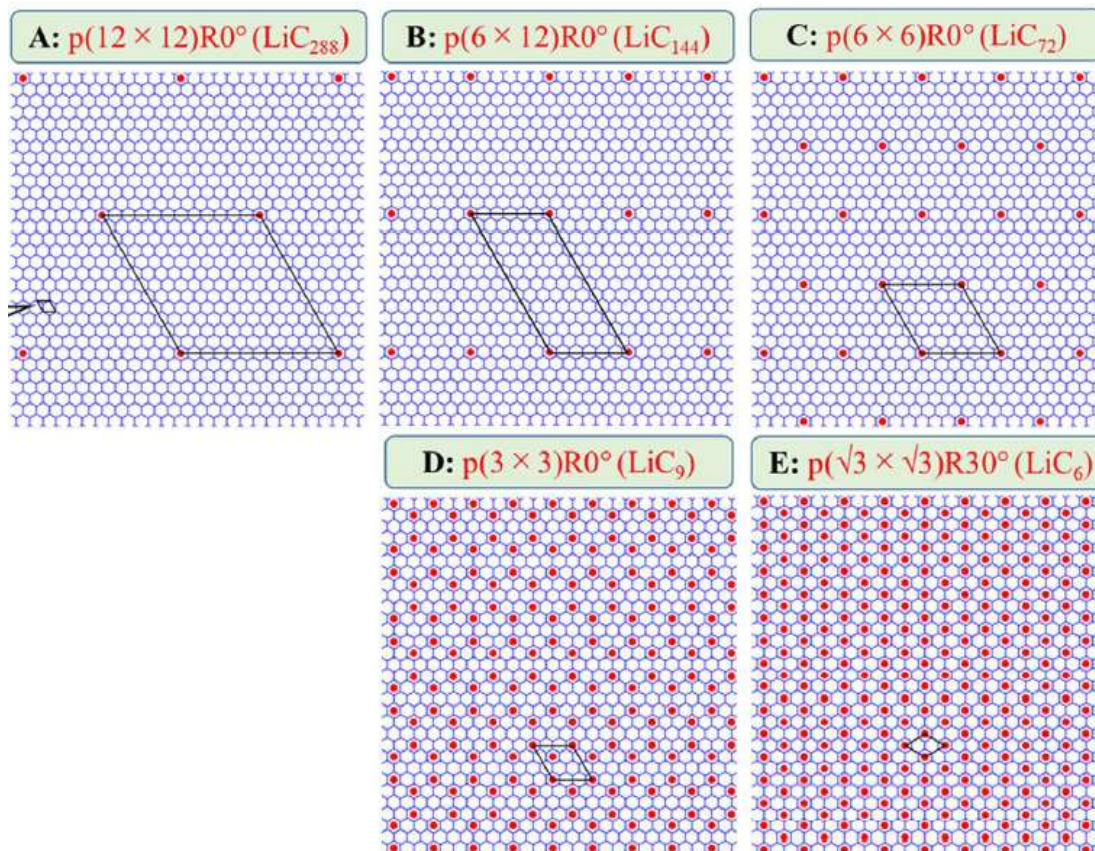


R. Kostecki *et al.*, J. Power Sources 195 (2010) 3655.



H. Fujimoto *et al.*, J. Electrochem. Soc. 168 (2021) 090515.

Anody do ogniw Li-ion - grafit



H. Fujimoto *et al.*, J. Electrochem. Soc. 168 (2021) 090515.

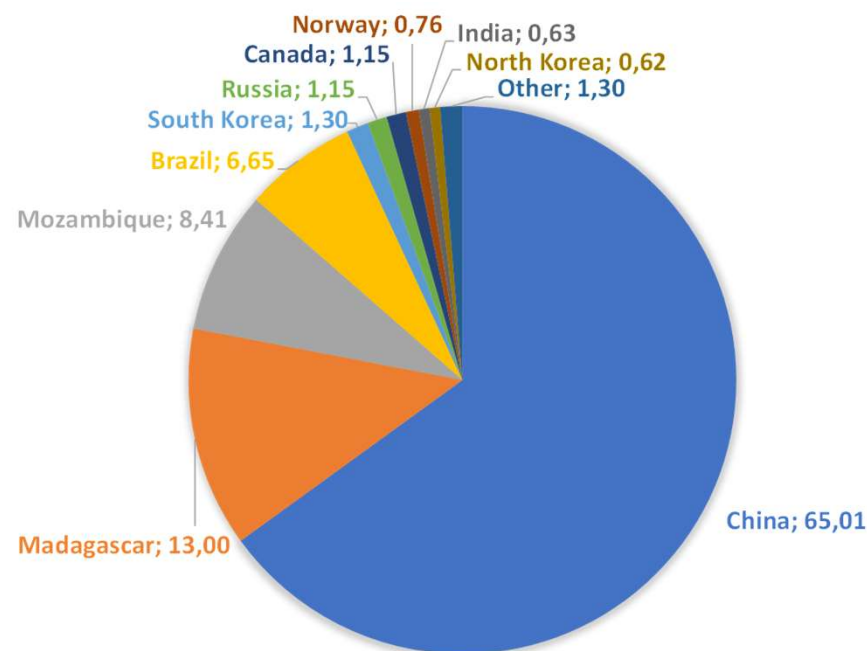
Anody do ogniw Li-ion - grafit

Właściwości grafitu wynikają z jego budowy. Jest ona krystaliczna i doskonale uporządkowana (pomijając brzegi warstw). Warstwy węgla są ułożone ściśle (0,335 nm), przez co dochodzi do zmian gęstości w wyniku interkalacji jonami litu. Grafit ma różne właściwości zależnie od płaszczyzny w której ma działać (anizotropowość).

Grafit posiada jednak także wady – dochodzi do jego eksfoliacji (odrywania warstw) w wyniku kontaktu z niektórymi rozpuszczalnikami, np. węglanem propylenu. Co więcej, gorzej działa przy szybkim cyklowaniu (powyżej 2C). Jest też go trudno modyfikować.

Anody do ogniw Li-ion - grafit

- Grafit pochodzi z wydobywania w kopalniach (np. Chiny, Mozambik, Brazylia, itd.) i jego wydobycie wynosi ok. 1,3 mln ton rocznie;
- Oprócz tego można tworzyć syntetyczny grafit, który obecnie ma już zbliżone parametry do naturalnego (kopanego). Jego cena jest stabilniejsza. Często używa się mieszanin do produkcji anod.



dane za 2022 rok, opracowanie własne na podstawie investingnews.com

Anody do ogniw Li-ion - grafit

- Zwiększone zapotrzebowanie na grafit powoduje gwałtowny wzrost cen – w latach 2008-2011 ok. 3-krotnie wzrosła cena, żeby spaść, a następnie ponownie wzrosnąć ponad 1,5-krotnie w latach 2017-2018. Od roku 2020 powoli rośnie i pod koniec 2022 roku była już ponad 50% wyższa.
- Baterie stanowią już 25% zużycia grafitu. Pozostałe zastosowania to szczotki do silników elektrycznych, dodatki do stali i produkcja materiałów ognioodpornych, elementy motoryzacyjne i smary.
- W ogniwie litowo-jonowym jest ponad 10 razy więcej grafitu niż litu.

Anody do ogniw Li-ion – węgiel

Inne struktury węglowe również mogą być materiałami anodowymi. W tym celu stosuje się tak zwane hard carbons i soft carbons a także nanostruktury - grafen w różnych odmianach, nanorurki, itd.

Materiały te produkuje się; nie występują one w naturze.

Anody do ogniw Li-ion – hard carbon

Hard carbon to materiał wytworzony poprzez zwęglanie prekursora w wyniku pirolizy (nie dochodzi do samoporządkowania się do grafitu).

Prekursor materiału to materiał początkowy, który przekształca się w docelowy materiał dopiero pod wpływem czynników zewnętrznych, ew. reakcji. W przypadku materiałów węglowych jest to związek organiczny, który pod wpływem pirolizy zmienia się w formę węgla o strukturze przestrzennej i/lub o odpowiedniej gęstości i/lub składzie chemicznym (odpowiedni stosunek węgla do innych pierwiastków).

Anody do ogniw Li-ion – hard carbon

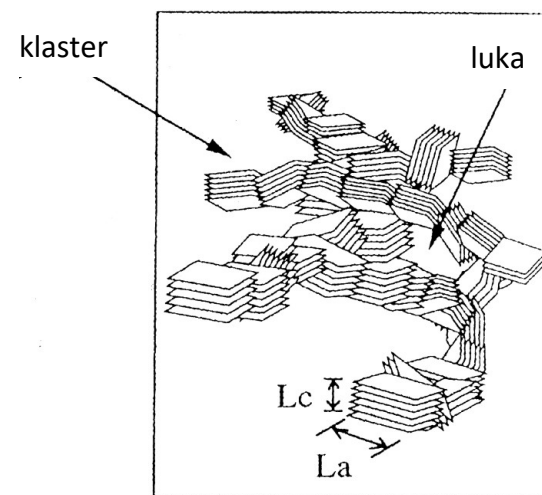
Hard carbon jest to materiał mocno nieuporządkowany, warstwy grafenowe (warstwy węgla o strukturze płaskiej, gdzie węgle tworzą sześciokąty). są losowo porozrzucone, brak jest uporządkowania dalekiego zasięgu, przez co materiał jest izotropowy (ma identyczne właściwości bez względu na kierunek). Hard carbon jest niekrystaliczny – amorficzny. Duże przeciętne przerwy między warstwami (0,380 nm) skutkują pomijalnymi różnicami w gęstości materiału w czasie cyklowania.

Anody do ogniw Li-ion – hard carbon

Zaletami hard carbon są potencjalnie wyższa gęstość energii od grafitu, brak zagrożenia eksfoliacją, lepsze zachowanie w obliczu szybkiego cyklowania, łatwość modyfikacji (użycia zarówno jako składnika kompozytów jak i modyfikacje domieszkowe).

Pojemność hard carbon dochodzi do 500 mAh g^{-1} (zależnie od prekursora i warunków pirolizy).

Wadą jest duża strata pojemności w pierwszym cyklu (10-20%).



I. Mochida, Carbon 39 (2001) 399.

Anody do ogniw Li-ion – soft carbon

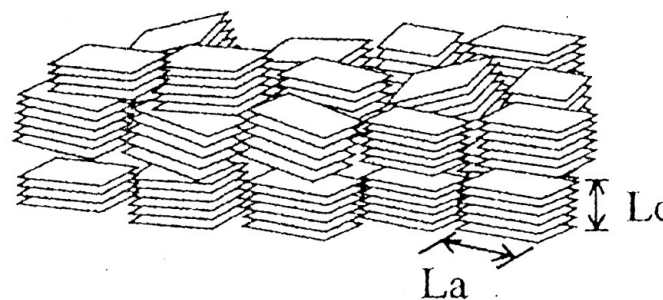
Soft carbon to materiał wytworzony poprzez zwęglanie prekursora organicznego, który w czasie podgrzewania najpierw się topi a dopiero potem dochodzi do pirolizy a tworzona struktura jest zbliżona do grafitu.

Przez to struktura jest uporządkowana i miejscami zbliżona do grafitu, chociaż odległości między warstwami grafenu są różne i przeciętnie nieco większe od tej w graficie (0,375 nm). Soft carbon jest częściowo krystaliczny i jest anizotropowy.

Anody do ogniw Li-ion – soft carbon

Zaletami soft carbon są niska cena, znacznie lepsze zachowanie (od grafitu) wobec szybkiego cyklowania (i zachowanie wysokiej pojemności).

Wadami są niska pojemność względem grafitu (poniżej 300 mAh g^{-1}), możliwość eksfoliacji, gorsze właściwości mechaniczne i spora pojemność tracona przy pierwszym cyklu.



I. Mochida, Carbon 39 (2001) 399.

Anody do ogniw Li-ion – węgiel

Pojemności soft i hard carbon wynikają z dodatkowych miejsc, w których mogą przebywać kationy litu (oprócz interkalowanych między warstwami grafitu). Są to:

I: powierzchnie zewnętrzne,

II: pozycje interkalowane,

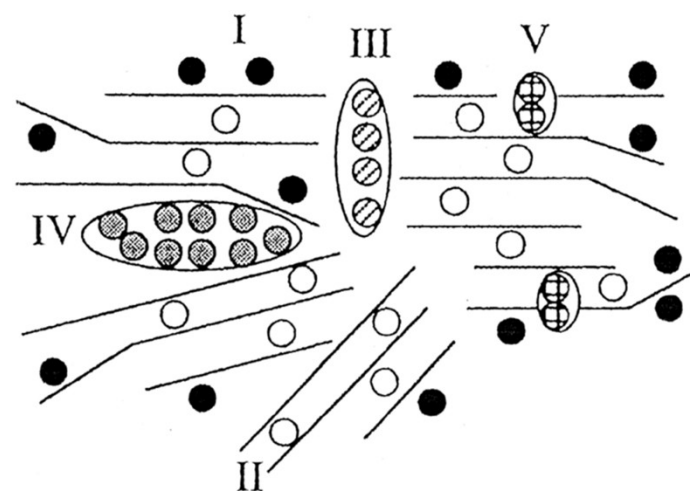
III: luki międzyklastrowe,

IV: luki w ramach klastrów,

V: defekty klastrów

I-V w hard carbon,

I-III w soft carbon



I. Mochida, Carbon 39 (2001) 399.

Anody do ogniw Li-ion – węgiel

Wspólnymi właściwościami hard carbon, soft carbon i grafitu jest tworzenie w miarę powtarzalnych i przepuszczalnych dla kationów litu SEI (warstw międzyfazowych, *ang.* Solid Electrolyte Interphase).

Anody do ogniw Li-ion – grafen i nanostruktury

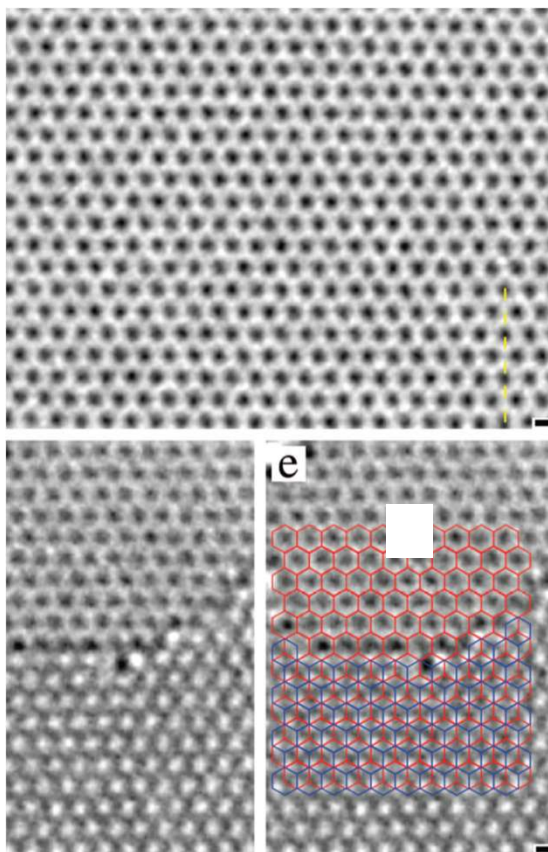
Inne formy węgla takie jak grafen (pojedyncze warstwy węglowe o strukturze grafitu) i nanorurki, nanowstążki i inne struktury nanometryczne (2D, 3D).

Zaletami są wysokie pojemności (grafen 960 mAh g^{-1} , nanorurki 1100 mAh g^{-1} , inne o zbliżonych pojemnościach), dobre zachowanie przy cyklowaniu (również szybkim), niewielkie spadki pojemności w pierwszym cyklu, duża żywotność.

Do podstawowych wad należą olbrzymia cena produkcji, brak technologii powiększania skali powyżej laboratoryjnej, niewystarczająca powtarzalność produkcji i wciąż nieco zbyt mała wiedza o tych materiałach.

Anody do ogniw Li-ion – grafen

Monowarstwa
i przejście między
pojedynczą
i podwójną



A. Zettl, et al., Nano Lett. 8 (2008) 3582.

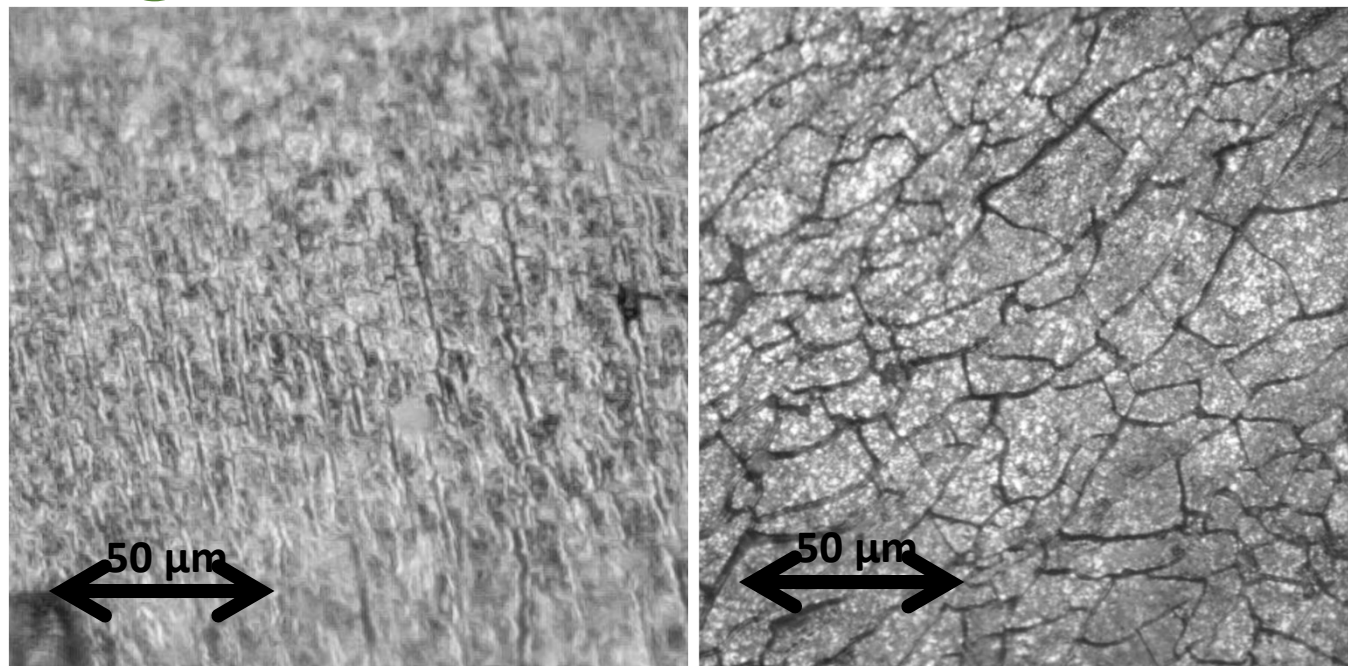
Anody do ogniw Li-ion – krzem

Teoretyczna pojemność ok. 4200 mAh g⁻¹.

Krzem w czasie interkalacji litem zmienia swoją strukturę z krystalicznej na amorficzną (nieuporządkowaną). Powstający stop ma stechiometrię Li₂₂Si₅ (Li_{4.4}Si). Wiąże się to ze zmianą właściwości mechanicznych a także gwałtownym wzrostem objętości (spadek gęstości) – o ok. 300%.



Anody do ogniw Li-ion – krzem



J.B. Ratchford *et al.*, ARL-TR-5818, 2011.

Tak duże zmiany objętości powodują naprężenia i pękanie materiału co powoduje szybki spadek jego pojemności ze względu na nieodwracalność procesów i utratę kontaktu elektrycznego z częścią materiału.

Anody do ogniw Li-ion – krzem

Oprócz podstawowej ogromnej wady jaką jest pękanie i szybki spadek pojemności (nawet parę % na cykl), krzem także tworzy mało trwałą SEI w stosunku do typowych elektrolitów zawierających związki fluoru.

Olbrzymia pojemność wynika ze struktury stopu, w której atomy litu otaczają pojedyncze atomy krzemu w przestrzeni, a nie gromadzone są w ramach warstw, np. interkalowanych.

Anody do ogniw Li-ion – krzem

Niska cena krzemu i olbrzymia pojemność stanowią magnes dla badaczy anod do ogniw litowo-jonowych. Stąd mnogość modyfikacji i kompozytów zawierających krzem.

Popularnymi metodami obejścia problemów zmian objętości/gęstości w czasie cyklowania są:

- stosowanie nanocząstek krzemu, w których zmiany objętości są relatywnie nieduże (ze względu na małą ilość atomów krzemu);
- stosowanie kompozytów zawierających domeny krzemu, ale bazujące na innych materiałach, np. na węglu.

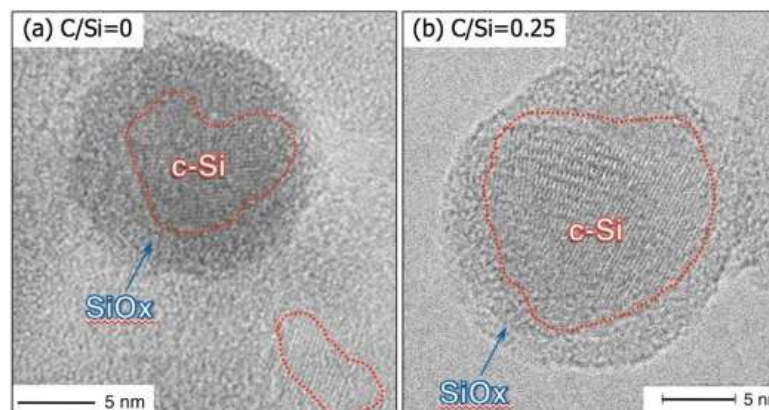
Anody do ogniw Li-ion – krzem

Tzw. nanokrzem (nanocząstki krzemu) ma pojemność nawet do 2000 mAh g⁻¹ i wprawdzie pojemność potrafi być stabilna wraz z cyklowaniem, ale w pierwszym cyklu traci się bezpowrotnie do 30% pojemności. Wynika to z dużej powierzchni anody (rozdrobnienie) i w związku z tym tworzenia SEI na dużej powierzchni (na co tracony jest materiał anody i elektrolit). Materiały te są również bardzo drogie (wysokie koszty produkcji).

Dużą zaletą jest jednak doskonałe znoszenie szybkiego cyklowania (powyżej 5C).

Anody do ogniw Li-ion – krzem

Kompozyty rzadko mają pojemność większą niż 1500 mAh g^{-1} , jednak charakteryzuje je stabilna pojemność, odporność na szybkie cyklowanie i dobre właściwości mechaniczne. Niestety zwykle również tracą dużo pojemności w pierwszym cyklu. Kompozyty bazują na otaczaniu nanocząstek krzemu bardziej elastyczną fazą buforową przejmującą naprężenia i pozwalającą cząstkom krzemu się rozszerzać i kurczyć do woli bez wpływu na właściwości mechaniczne całego materiału.



K. Homma, Sci. Technol. Adv. Mater. 15 (2014) 025006.

Anody do ogniw Li-ion - tytanian

Wyjątkiem od materiałów węglowych, krzemowych i ich kompozytów jest tytanian litu – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Jego główną zaletą jest długa żywotność (do 20 000 cykli z równomiernym spadkiem pojemności), dobre znoszenie rozładowań do 5C (nadal świetna żywotność) i bezproblemowa praca do 10C (z niewielkim spadkiem pojemności). Materiał jest także bezpieczny: dobre właściwości mechaniczne (brak zmian objętości w czasie cyklowania i elastyczność - trudno pęka pod wpływem zewnętrznej siły), odporność na przegrzanie, niepalność, prawidłowa praca na mrozie (do ok. -40°C , niewielki spadek pojemności do -20°C) i brak samozapłonu od przegrzania.

Anody do ogniw Li-ion - tytanian

Wadą jest wysoki potencjał materiału (materiały oparte na krzemie i graficie mają blisko 0 V względem litu, a więc bez wpływu na napięcie ogniwa) – 1,5 V względem litu, co oznacza, że ogniwa mają napięcie ok. 2,5 V (1,5 raza mniejsza gęstość energii w ogniwie tylko z tego faktu).

Kolejną wadą jest niska pojemność materiału – ok. 175 mAh g⁻¹, czyli ponad dwa razy mniejsza od grafitu.

Anody do ogniw Li-ion - tytanian

Mimo dużych dwóch wad, zalety są nie do przecenienia. Długa żywotność i wysokie bezpieczeństwo zwróciło uwagę producentów samochodów elektrycznych, gdzie tytanian znalazł główne zastosowanie w ogniwach trakcyjnych.

Anody do ogniw Li-ion

- W praktyce w ogniwach dostępnych komercyjnie stosowany jest grafit (ok. 80% - po połowie kopalny i sztuczny) i tytanian – ok. 5% (do wybranych zastosowań), a także (z rosnącym udziałem) hard carbon – ok. 6% rynku.
- Zwiększa się liczba producentów, którzy dodają w małych ilościach (do 15%) krzem do grafitu (w praktyce to kompozyty krzem-węgiel), nie zawsze to upubliczniając, stąd trudno oszacować dokładny udział rynkowy takiego rozwiązania (w 2015 to ok. 2% rynku, ale wiadomo, że od tego czasu ten udział szybko rósł). W ostatnich 3 latach wzrastają średnie pojemności ogniw w masowej produkcji (co uznaje się za efekt użycia krzemu).

Anody do ogniw Li-ion

Anoda	Mechanizm	E / V vs Li	d / g cm ⁻³	gęstość Q / mAh/g	max C	życie / cykle	bezpieczeństwo
Grafit (naturalny / sztuczny)	interkalacja (warstwowa)	~0,1	1,9-2,3	372	3	800	średnie
Hard carbon	interkalacja (warstwowo-defektowa)	~0,1	0,9-1,5	400-500	10	500-1000	średnie
Kompozyt Si/C	stopowy / interkalacja	0,1-0,4	1,5	560-2200 (5-50%)	3-10	500-1000+	średnie
Krzem	stopowy	0,3-0,4	2,3	4211	1-5	200?	średnie
LTO (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	warstwowa	1,55	3,48	175	20	10000	wysokie
Lit	-	0	0,534	3860	?	<100	niskie

Ogniwa Li-ion – katody

Katody do ogniw Li-ion

Wymagane cechy katody w ogniwie (lista życzeń):

- **Wysoka pojemność** (wysoka gęstość energii);
- **Kompatybilność z innymi elementami ogniwa;**
- Długi czas życia (w cyklach i czasie);
- **Niska cena** (prosta i tania produkcja, tanie materiały, szeroko dostępne);
- Wysoka gęstość prądu;
- Wysoki potencjał;
- Mała degradacja wraz z cyklem, w tym mała pojemność tracona w pierwszym cyklu;
- Mała zmiana gęstości w czasie pracy;
- Zachowanie wysokiej pojemności wraz ze wzrostem szybkości cyklowania (rate capability);
- Bezpieczeństwo i przyjazność wobec środowiska;

Katody do ogniw Li-ion

Wymagane właściwości materiału katodowego:

- Zawiera jon/atom łatwy do utlenienia/redukcji (zwykle metal przejściowy);
- Reaguje z litem w sposób odwracalny (interkalacja, wejście jonów litu do struktury bez jej zmieniania);
- Reaguje z litem z wysoką energią swobodną: wysoka pojemność – ≥ 1 jon litu na jeden atom metalu, wysoki potencjał - > 4 V;
- Reaguje z litem szybko zarówno w czasie wnikania i wychodzenia jonów litu z materiału;
- Dobrze przewodzi elektronowo (reakcja zachodzi wszędzie a nie tylko na styku materiału katodowego, dodatku zwiększającego przewodnictwo i elektrolitu; nie potrzebne są dodatki zwiększające przewodnictwo, co zwiększa gęstość energii);

Materialy katodowe

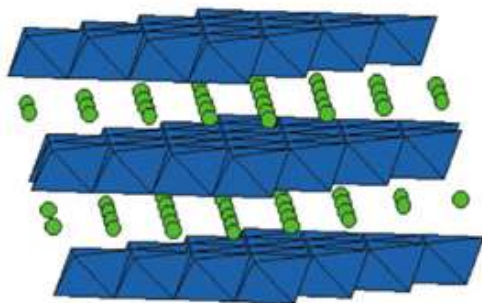
Parametry wpływające na właściwości katody:

- Forma krystalograficzna;
- Metoda wytwarzania (np. chemiczna, solwotermiczna, termiczna, elektrochemiczna, CVD, itd.);
- Wielkość ziaren;
- Zdefektowanie (jak bardzo struktura rzeczywista różni się od idealnej dla danej formy krystalograficznej);
- Temperatura działania (zakres).

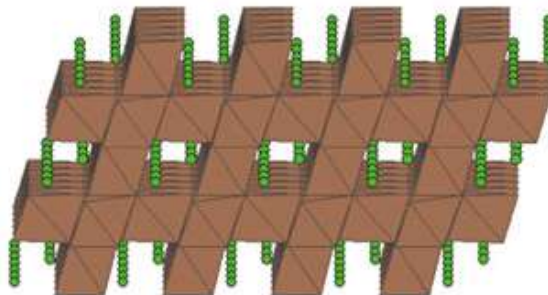
Materialy katodowe

M. Thackeray, Nat. Mater. 1 (2002) 81.

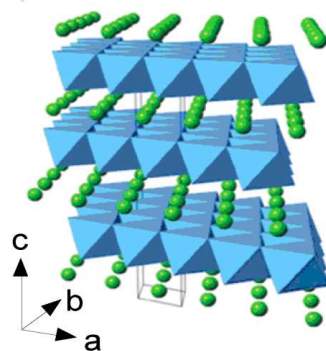
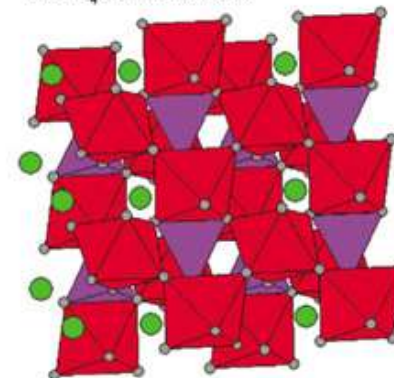
LiCoO_2 : layered structure



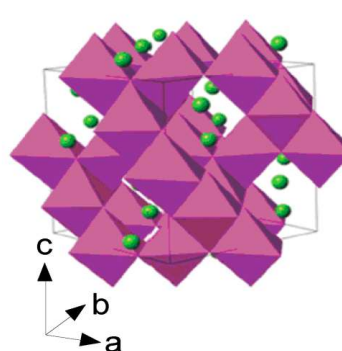
LiMn_2O_4 : spinel structure



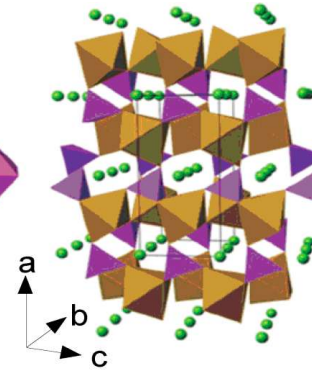
LiFePO_4 : olivine structure



layered LiCoO_2
2D



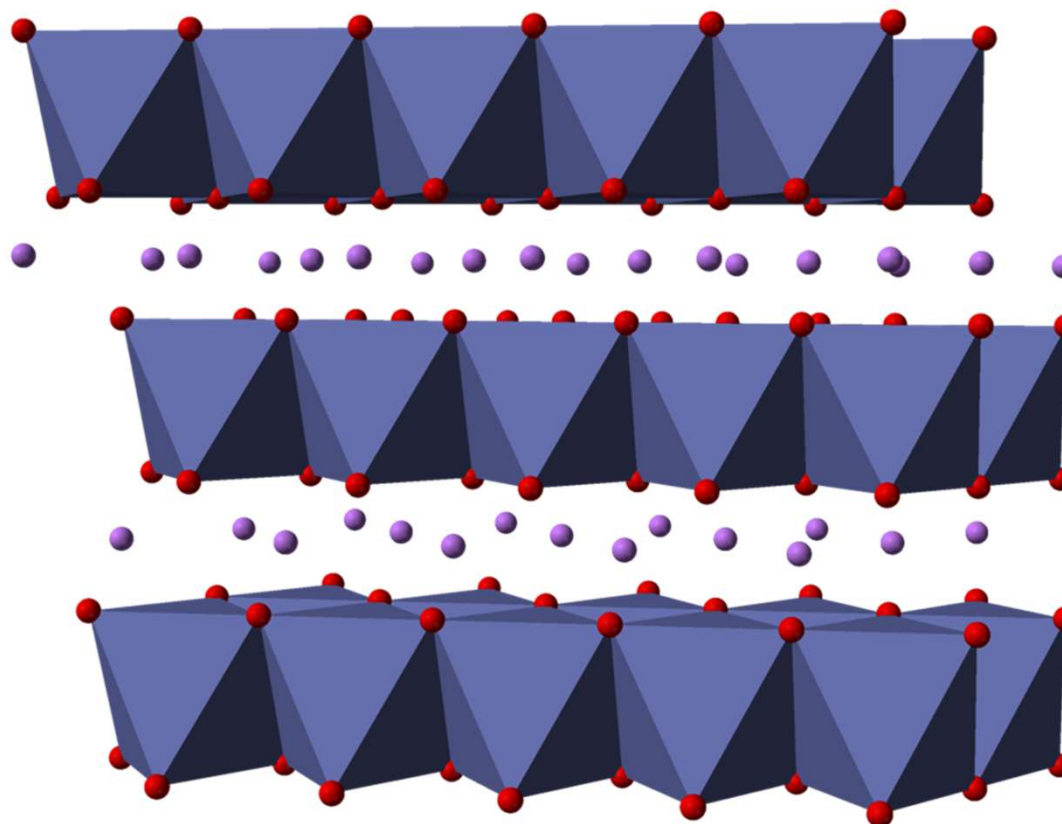
spinel LiMn_2O_4
3D



olivine LiFePO_4
1D

C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Inorganics 2 (2014) 132.

Katody do ogniw Li-ion – CoO_2



Katody do ogniw Li-ion – CoO_2

- Struktura warstwowa Li_xCoO_2 , interkalacja jak w graficie, lit nieco rozpycha warstwy CoO_2 , kobalt redukuje się z 4+ do 3+. Lit obsadza pozycje oktaedryczne.
- W praktyce nie da się użyć całej pojemności teoretycznej tlenku kobaltu, gdyż powyżej $x=0,5$ zaczynają się zmiany fazowe powodujące zmiany gęstości, pękanie i trwały spadek pojemności. Stąd cyklowanie w praktyce oznacza użycie około połowy pojemności (np. 140-150 z 272 mAh/g)

Katody do ogniw Li-ion – CoO_2

- Stabilny przez ok. 800 cykli;
- Potencjał 3-4,2 V vs Li;
- Pojemność rzeczywista 150 mAh g⁻¹
(uwzględnia max x=0,5);
- Wolna dyfuzja litu w ziarnach, dość niskie przewodnictwo elektronowe, stąd dodaje się grafit w niedużych ilościach (kilka %) oraz stosuje się duże rozdrobnienie, co zmniejsza problem wolnej dyfuzji w głębi ziaren.
- Zmiana elektrolitu z LiPF_6 na inny, nie tworzący HF (HF reaguje z Co^{4+}), sprawia, że można ładować CoO_2 głębiej – do 4,5 V i do 180 mAh g⁻¹.

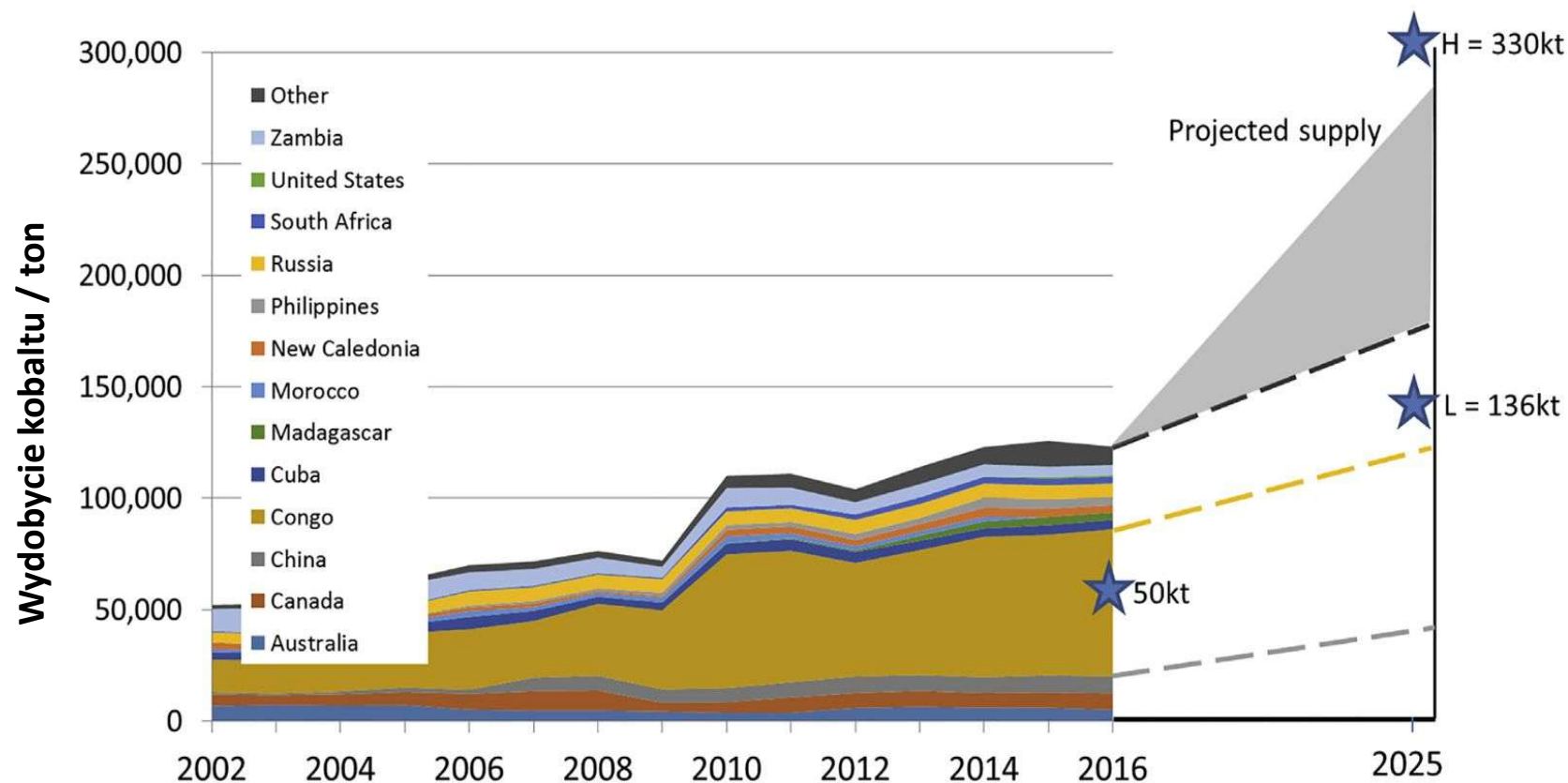
Katody do ogniw Li-ion – CoO_2

CoO_2 jest umiarkowanie bezpiecznym materiałem i był pierwszym materiałem, którego użyto w komercyjnie dostępnych ogniwach litowo-jonowych. W związku z tym zdominował rynek na długie lata i jest wciąż jednym z częściej stosowanych. Niestety duża produkcja (wciąż rosnąca) uruchomiła olbrzymie zapotrzebowanie na kobalt. Kobaltu jest mało w skorupie ziemskiej, co w połączeniu z zapotrzebowaniem spowodowało duży wzrost cen i tak już drogiego kobaltu. W związku z tym rozpoczęły się poszukiwania nie tylko lepszych materiałów, ale i przede wszystkich tańszych.

Katody do ogniw Li-ion

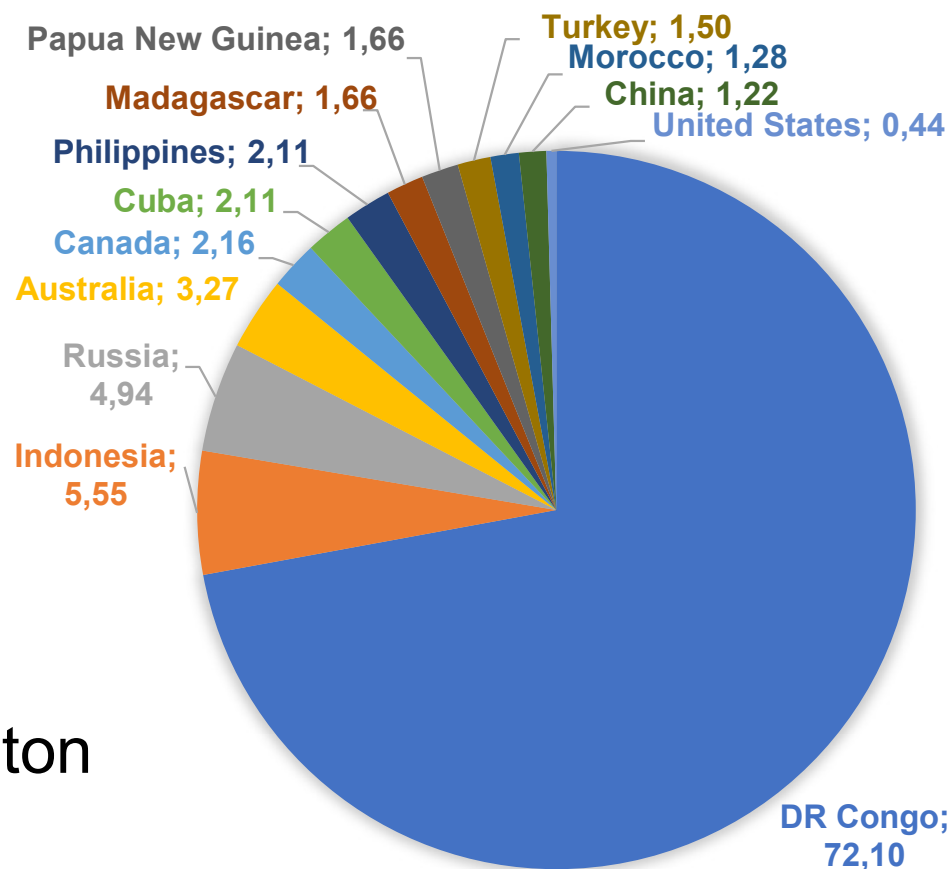
Ceny kobaltu po gwałtownym wzroście produkcji ogniw Li-ion rosły błyskawicznie. Stąd zainteresowano się materiałami opartymi na niklu i manganie. W latach 2010-2015 ceny powoli zaczęły spadać z 40 do 30 \$/kg. Miejscami jednak dalej potrafią sięgać 100\$ a obecnie ceny wahają się w zakresie 50-60\$. W tym czasie ceny manganu spadły z 3 do 1,6 \$/kg. Ogromnym jednak problemem jest skumulowanie wydobycia w niestabilnym (wojny domowe) i korzystającym z pracy dzieci Kongo. Problem więc to brak zrównoważenia także w rozumieniu społecznym. Niemcy potrzebujący dużo kobaltu do swoich fabryk uczyniły z tego metodę nacisku na rząd Kongo aby odszedł od korzystania z pracy dzieci.

Katody do ogniw Li-ion



E. Olivetti, G. Ceder, G.G. Gaustad, X. Fu, Joule 1 (2017) 229.

Katody do ogniw Li-ion



Całość: 180 000 ton

Produkcja kobaltu w 2022 roku. Opracowanie własne na podstawie investingnews.com

Katody do ogniw Li-ion

Inne warstwowe tlenki niestety nie spełniły oczekiwań. Badania skupiały się na NiO_2 ze względu na wysoki potencjał względem litu i MnO_2 ze względu na niską cenę.

NiO_2 okazał się być bardzo trudny w syntezie i niestabilny.

MnO_2 w czystej formie również jest niestabilny elektrochemicznie, gdyż stabilną formą dla MnO_2 jest forma spinelowa LiMn_2O_4 (o strukturze innej niż warstwowa).

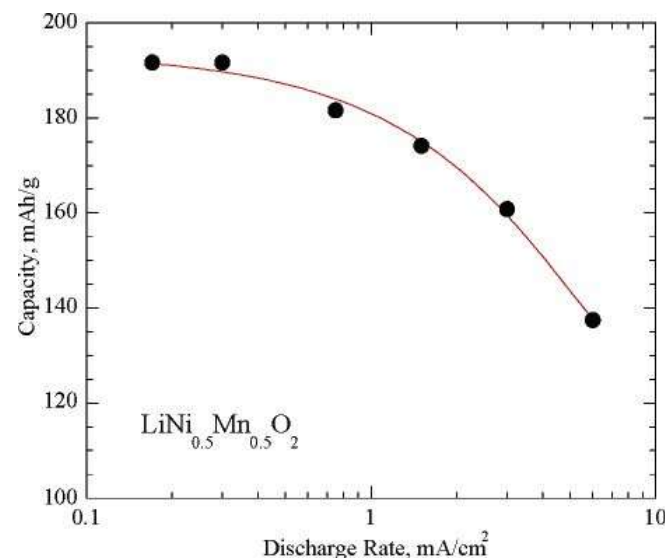
Stąd też rozpoczęły się badania nad tlenkami mieszanymi, w których obecność manganu zmniejszałaby cenę, niklu zwiększała potencjał a kobaltu wprowadzała stabilność.

Katody do ogniw Li-ion - NMO

Jednym z pierwszych pomysłów było stworzenie tlenku mieszanego nikiel-mangan o stechiometrii $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ (NMO). Powstały też tlenki o innych stechiometriach o ogólnym wzorze $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, ale stechiometria $x = 0,5$ okazała się najbardziej optymalna. Cyklowanie w praktyce daje dobre wyniki (bez spadku pojemności) do ok. 4,7 V vs Li. Niestety obecność niklu pomiędzy warstwami tlenku powoduje spadek dyfuzji litu między warstwami, co zmniejsza pojemność i czas życia elektrody.

Katody do ogniw Li-ion - NMO

- Pojemność, zależnie od zakresu potencjałów cyklowania, jest w zakresie 140-160 mAh g⁻¹;
- Dobrze znosi szybkie cyklowanie;
- Im szerszy zakres potencjału cyklowania, tym szybszy spadek pojemności;
- Modyfikacje powierzchni ziaren zmniejszają problem z cyklowaniem w wyższych napięciach (ale powodują wzrost ceny materiału).
- Teoretycznie dobry materiał, ale ogólna stabilność i czas życia w cyklach umiarkowane.



Y. Makimura, T. Ohzuku, J. Power Sources 119-121 (2003) 156.

Katody do ogniw Li-ion – NMC

W czasie prac nad NMO okazało się, że domieszki kobaltu znacząco poprawiają parametry materiału. Optymalnym materiałem o budowie warstwowej, był mieszany tlenek niklu-manganu-kobaltu o stechiometrii $\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$. Spełnia on założenia jakie przyświecały pomysłowi mieszanych tlenków i jest obecnie stosowany w ogniwach Li-ion. Zmiany gęstości są na poziomie 2% (CoO_2 ma ok. 10%). Materiał jest nieco tańszy i można go cyklować do ok. 4,5 V vs Li.

Katody do ogniw Li-ion – NMC

Nikiel w strukturze jest obecny między warstwami w znacznie mniejszym stopniu (2-3%) niż w przypadku NMO (ok. 10%), powodując lepsze przewodnictwo jonów litu w ziarnach i większą pojemność. W praktyce nikiel nie jest aktywny aż do ok. 4,5 V vs Li, ale podwyższa potencjał całego materiału względem litu.

Głównym składnikiem aktywnym jest kobalt, co widać w badaniach (mimo zwiększonej ilości manganu). Zwłaszcza na powierzchni to głównie kobalt odpowiada za „wpuszczanie” litu do środka ziarna.

Katody do ogniw Li-ion – NMC

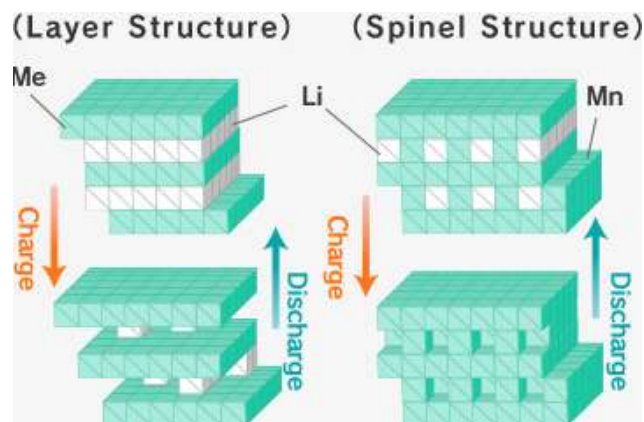
- Ze względu na małe zmiany gęstości materiał jest trwalszy niż inne tlenki mieszane;
- Pojemność sięga 190 mAh g^{-1} przy cyklowaniu do ok. $4,5 \text{ V vs Li}$; $160\text{-}170 \text{ mAh g}^{-1}$ do $4,2 \text{ V vs Li}$;
- Średnie napięcie ogniwa to $3,7 \text{ V vs Li}$, niezależnie od stechiometrii;
- Mały spadek pojemności w czasie cyklowania;
- Dobrze znosi szybkie cyklowanie.
- Wyższy koszt materiałów wejściowych i produkcji (obecność kobaltu, metoda termiczna ok. 900°C , wysokie koszty energii).

Katody do ogniw Li-ion – NMC

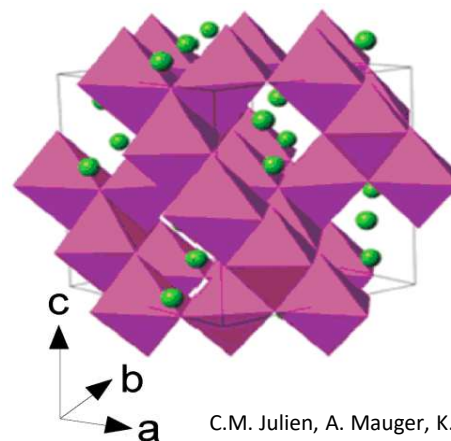
- Obecnie dzięki rozwojowi technologii, poprawie procesu produkcji i ulepszeniom w zakresie struktury krystalicznej zwiększa się pojemność katody jednocześnie obniżając zawartość kobaltu (i manganu).
- Od kilku lat produkuje się całą gamę coraz lepszych materiałów z serii NMC (oznacza się stosunek metali do siebie w składzie katody): 532 (oznaczający $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), 622, 811 i pracuje się nad 9:0,5:0,5.

Katody do ogniw Li-ion – MnO_2 (spinel)

Materiały o budowie spinelu trzymają jony litu w swojej strukturze równomiernie – w trzech wymiarach są luki pozwalające na przechowywanie i poruszanie się jonów litu. Zwiększa to przewodnictwo litu w ziarnach. Spinelem jest też tytanian $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (materiał anodowy), który ma tak niski potencjał, że można go stosować jako anodę.



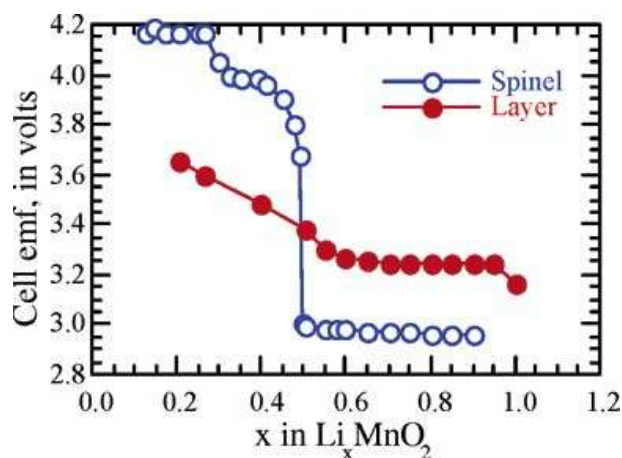
© Automotive Energy Supply Corporation



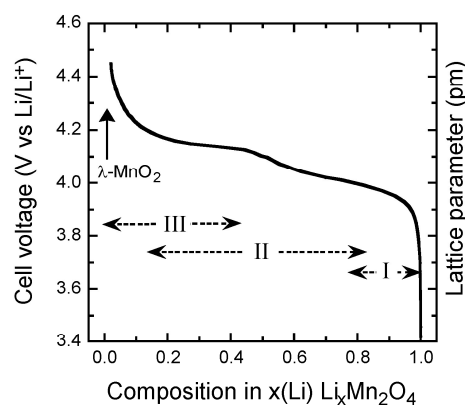
C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib,
H. Groult, Inorganics 2 (2014) 132.

Katody do ogniw Li-ion – MnO_2 (spinel)

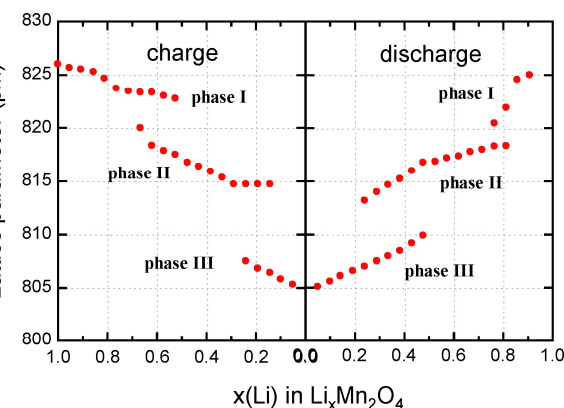
Materiały o budowie spinelu charakteryzują się też tym, że najczęściej mają co najmniej jedno przejście fazowe (zmianę struktury) w trakcie interkalacji litu, około stosunku 1 Li:2 Me.



M.S. Whittingham, Chem. Rev. 104 (2004) 4287.



C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, Inorganics 2 (2014) 132.



Katody do ogniw Li-ion – MnO_2 (spinel)

Zalety spinelowego MnO_2 to:

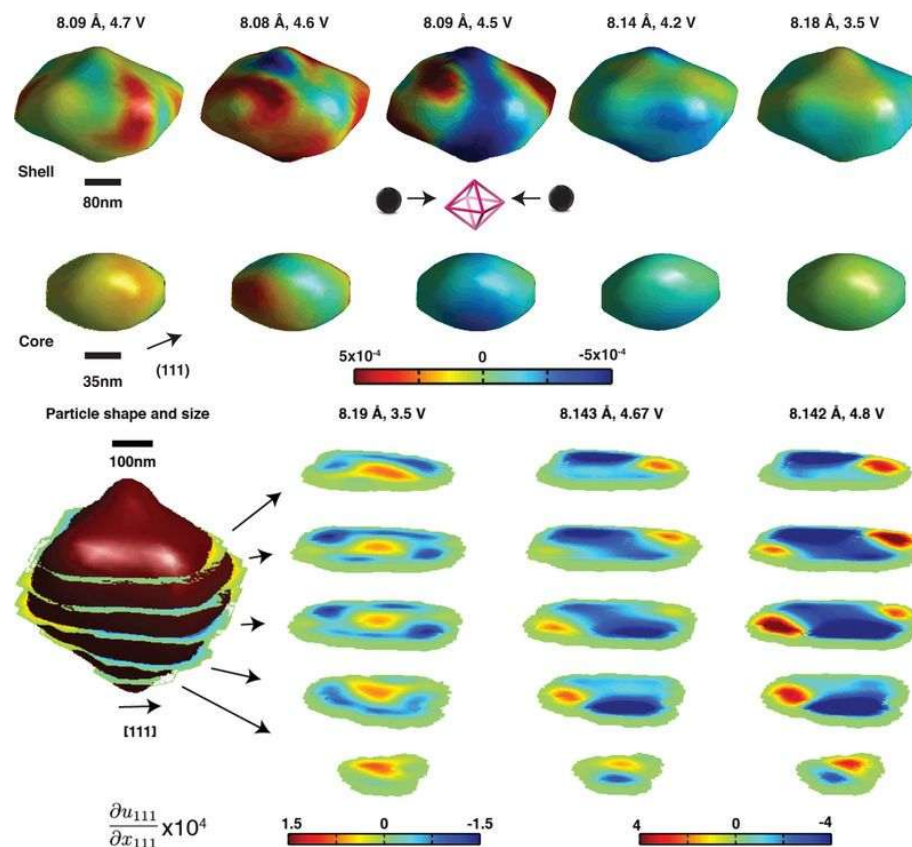
- Bezpieczeństwo – odporność na przeładowanie i przegrzanie (odwrotnie niż NMC i CoO_2);
- Względnie dobrze wytrzymuje szybkie cyklowania, chociaż powyżej 5C kosztem szybkiego spadku pojemności (w danym cyklu) wraz z szybkością;
- Niska cena – surowce ok. 5 razy tańsze niż NMC (niski koszt materiału, ale produkcji wyższy);
- Przyjazność środowisku (brak kobaltu i niklu).

Wady:

- Wykorzystuje tylko jedną formę strukturalną, więc niska gęstość energii, pojemność ok. 110 mAh g^{-1} .

Naprężenia w ziarnach materiału aktywnego

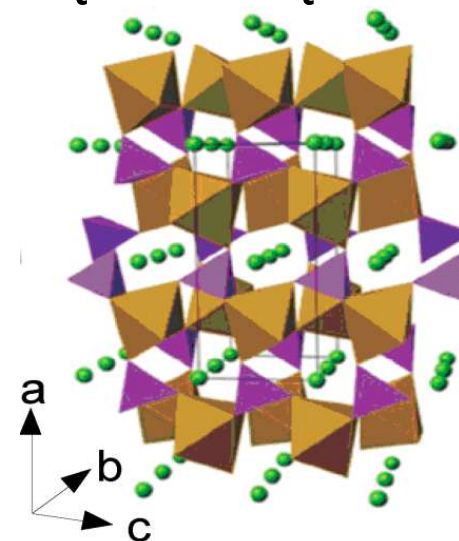
Jednym z powodów spadku pojemności w katodach są naprężenia w ziarnach w głębi i na powierzchni w czasie cyklowania, przez co dochodzi do pęknięć.



A. Ulvestad, A. Singer, H.-M. Cho, J.N. Clark, R. Harder, J. Maser, Y.S. Meng, O.G. Shpyrko, Nano Lett. 14 (2014) 5123.

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO_4

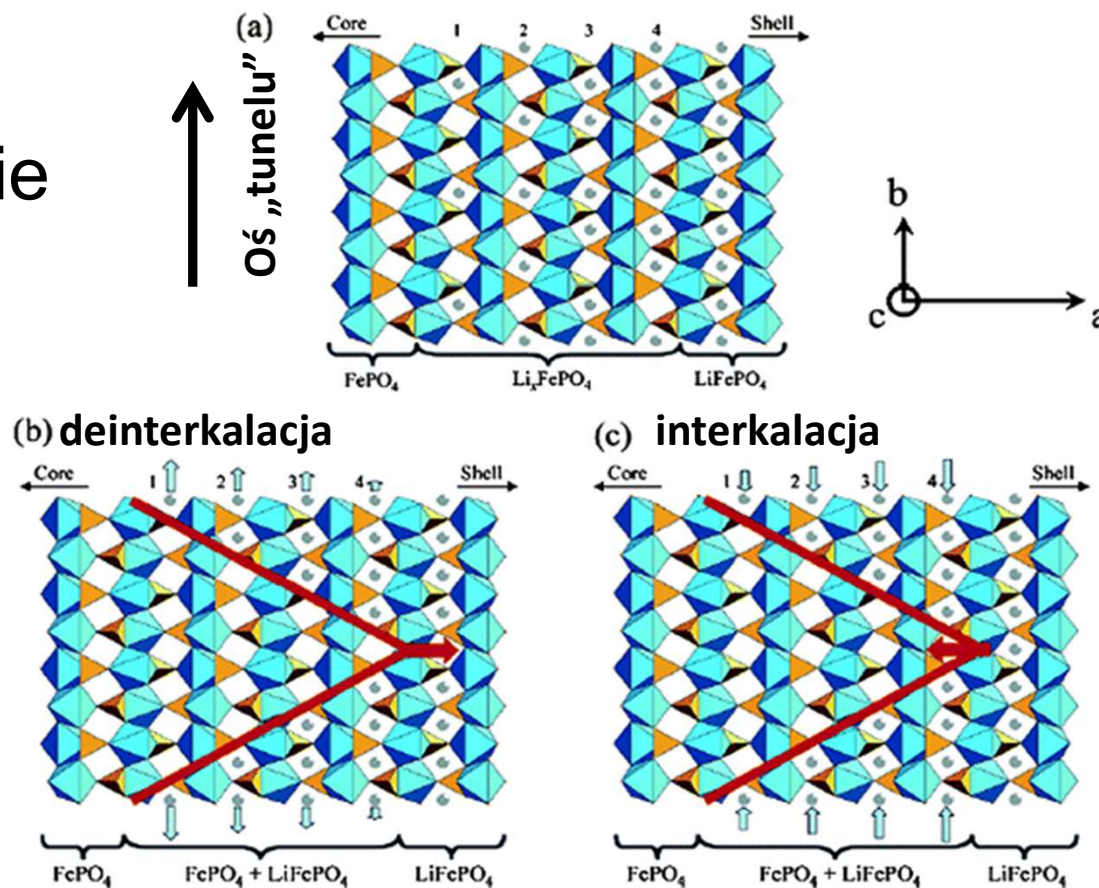
Materiały oparte o sole metali przejściowych i aniony kwasów nieorganicznych zwykle mają strukturę oliwinu i lit interkaluje się w lukach podłużnych (tunelach) w ramach struktury katody (i tylko w jednym kierunku). Ze względu na taką budowę materiał jest silnie anizotropowy i w praktyce ma niskie przewodnictwo jonowe (jony muszą wchodzić i wychodzić „po kolei”). W związku z tym nie da się go cyklować prądami wyraźnie wyższymi niż $\sim 1\text{C}$.



C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, *Inorganics* 2 (2014) 132.

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO_4

Ładowanie
i rozładowanie
 LiFePO_4



Y. Wang, P. He, H. Zhou, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 805.

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO_4

Zalety LiFePO_4 :

- Niska cena;
- Przyjazny środowisku/nietoksyczny, także proces produkcji używa wody, kwasu askorbinowego i podobnie bezpiecznych i nietoksycznych związków;
- Praktycznie brak degradacji/spadku pojemności wraz z cyklowaniem;
- Bezpieczeństwo;
- Teoretycznie duża pojemność – max 170 mAh g^{-1} , w większości do uzyskania w praktyce – 150 mAh g^{-1} .

Katody do ogniw Li-ion – LiFePO_4

Wady LiFePO_4 :

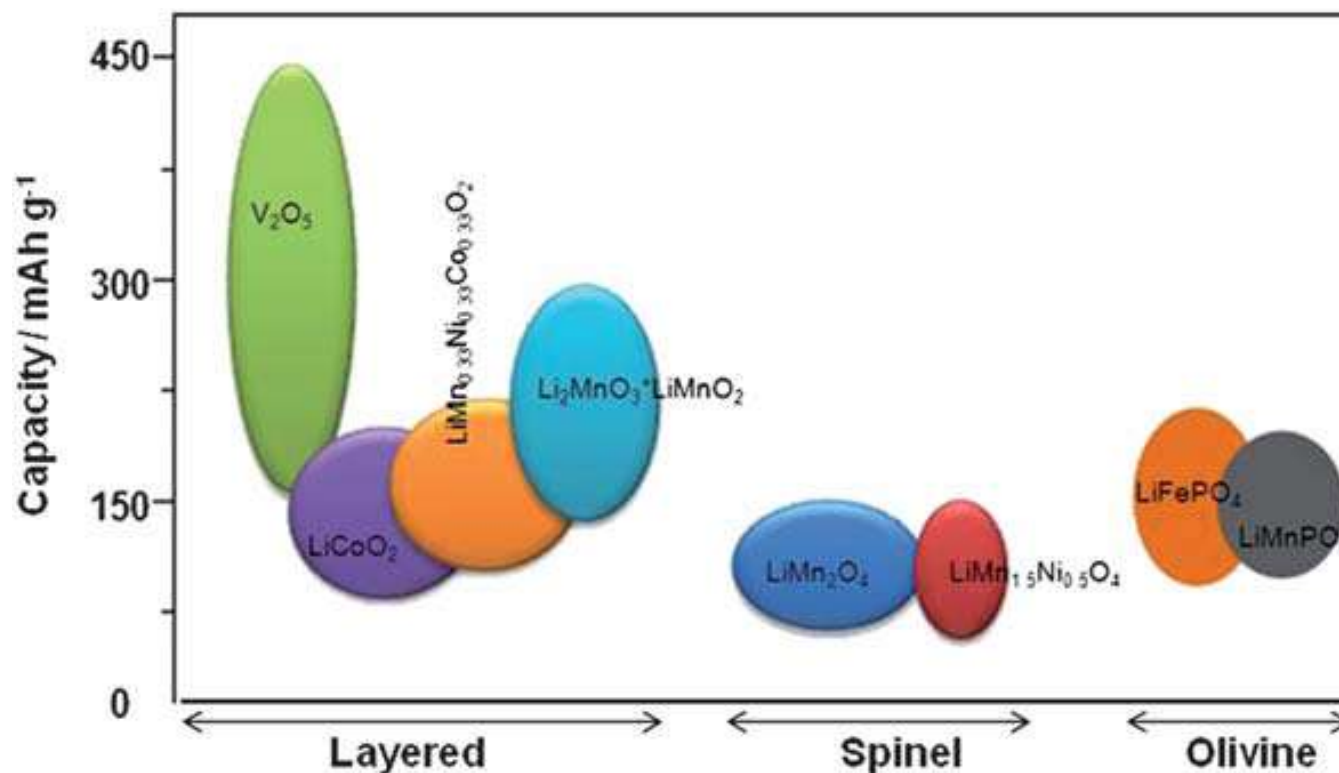
- Niski potencjał względem litu (średnio 3,45 V vs Li);
- Nie da się ładować ani rozładować szybko ciągle ani impulsowo (nie więcej niż ok. 1C)
- Praktycznie nie przewodzi elektronowo (trzeba dodawać dużo dodatku zwiększającego przewodnictwo elektronowe);
- Wysoka pojemność osiągalna tylko dla małych szybkości rozładowania – dla wyższych szybkości rozładowania osiągalne tylko ok. 150 mAh g⁻¹ – wynika to z dużej ilości węgla przewodzący (obniża pojemność) i złego znoszenia szybkiego ładowania/rozładowania.

Katody do ogniw Li-ion

Materiały mogące interkalować więcej niż jeden kation litu (np. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$) na jeden atom metalu przejściowego są uważane za przyszłość ogniw litowo-jonowych nie tylko ze względu na większą pojemność, ale też i wyższe potencjały względem litu i niższe ceny. Większość nowych materiałów katodowych stara się produkować z manganu, żelaza, krzemu i fosforu, które są rozpowszechnione na ziemi i bardzo tanie. Żelazo i krzem są najbardziej rozpowszechnionymi odpowiednio metalem przejściowym i niemetalem w skorupie ziemskiej (pomijając tlen, który też jest obecny w tych wszystkich materiałach katodowych).

Materialy katodowe

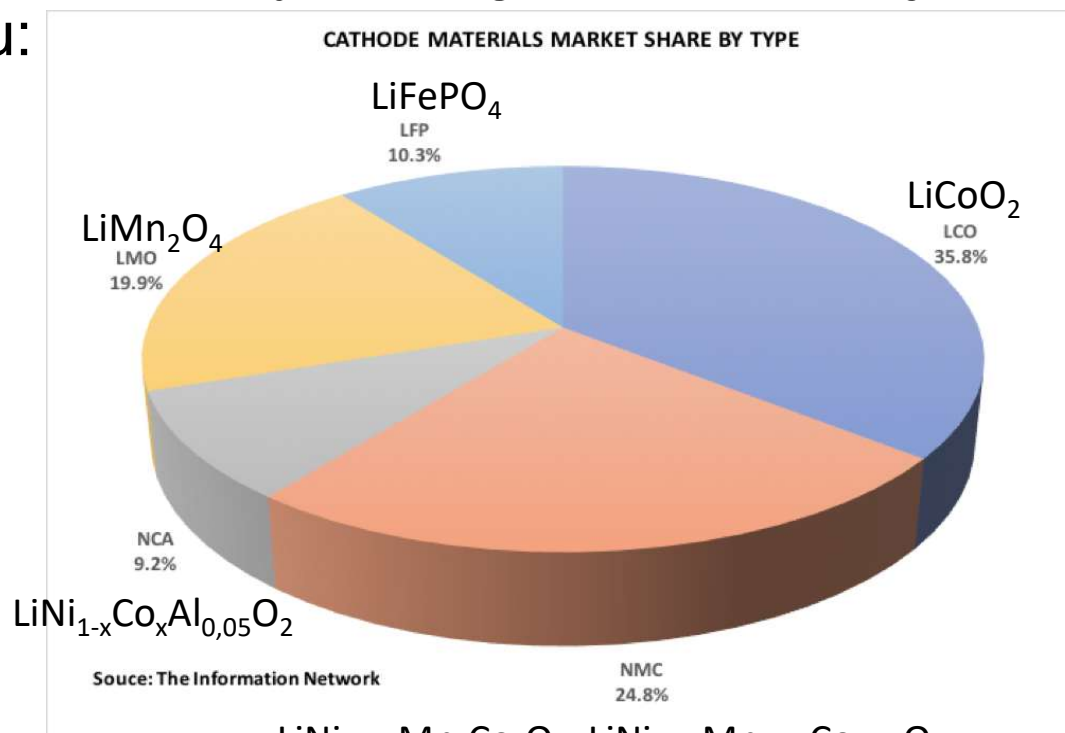
Gęstości energii w różnych typach materiałów:



R. Pitchai, V. Thavasi, S.G. Mhaisalkar, S.Ramakrishna, J. Mater. Chem. 21 (2011) 11040.

Materialy katodowe

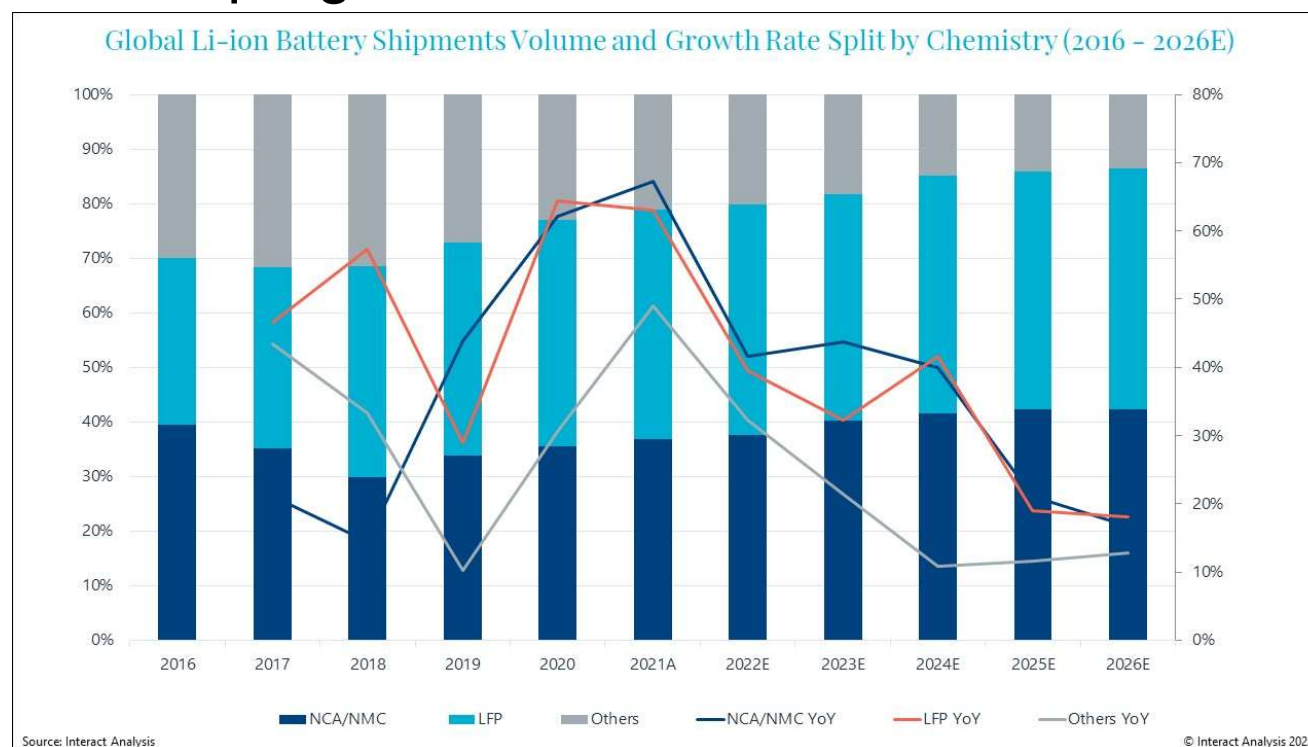
Użycie materiałów katodowych w ogniwach litowo-jonowych w 2017-2018 roku:



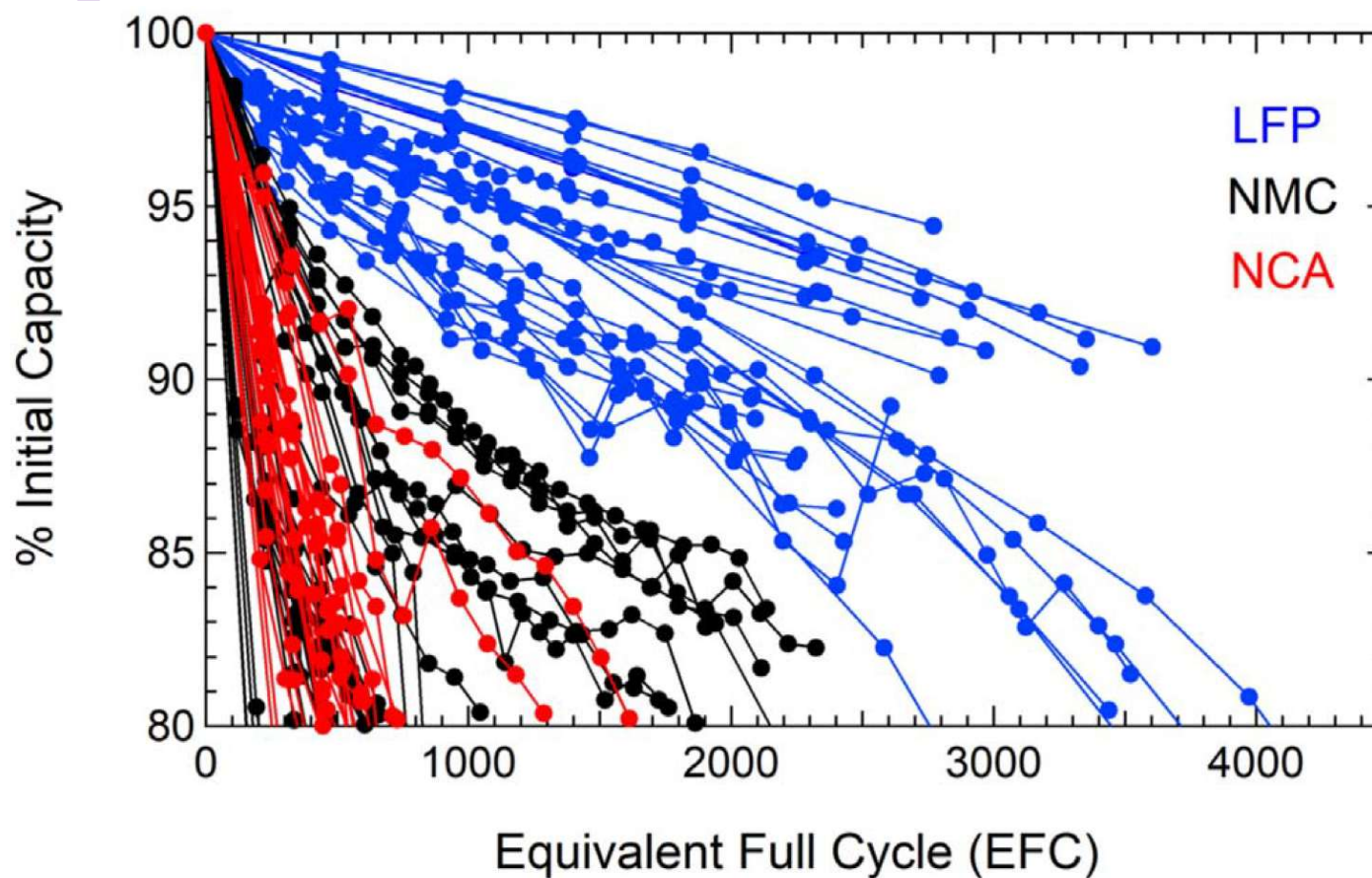
$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$: $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$,
 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

Materialy katodowe

Użycie materiałów katodowych w ogniwach litowo-jonowych w 2016-2021 roku i prognoza:

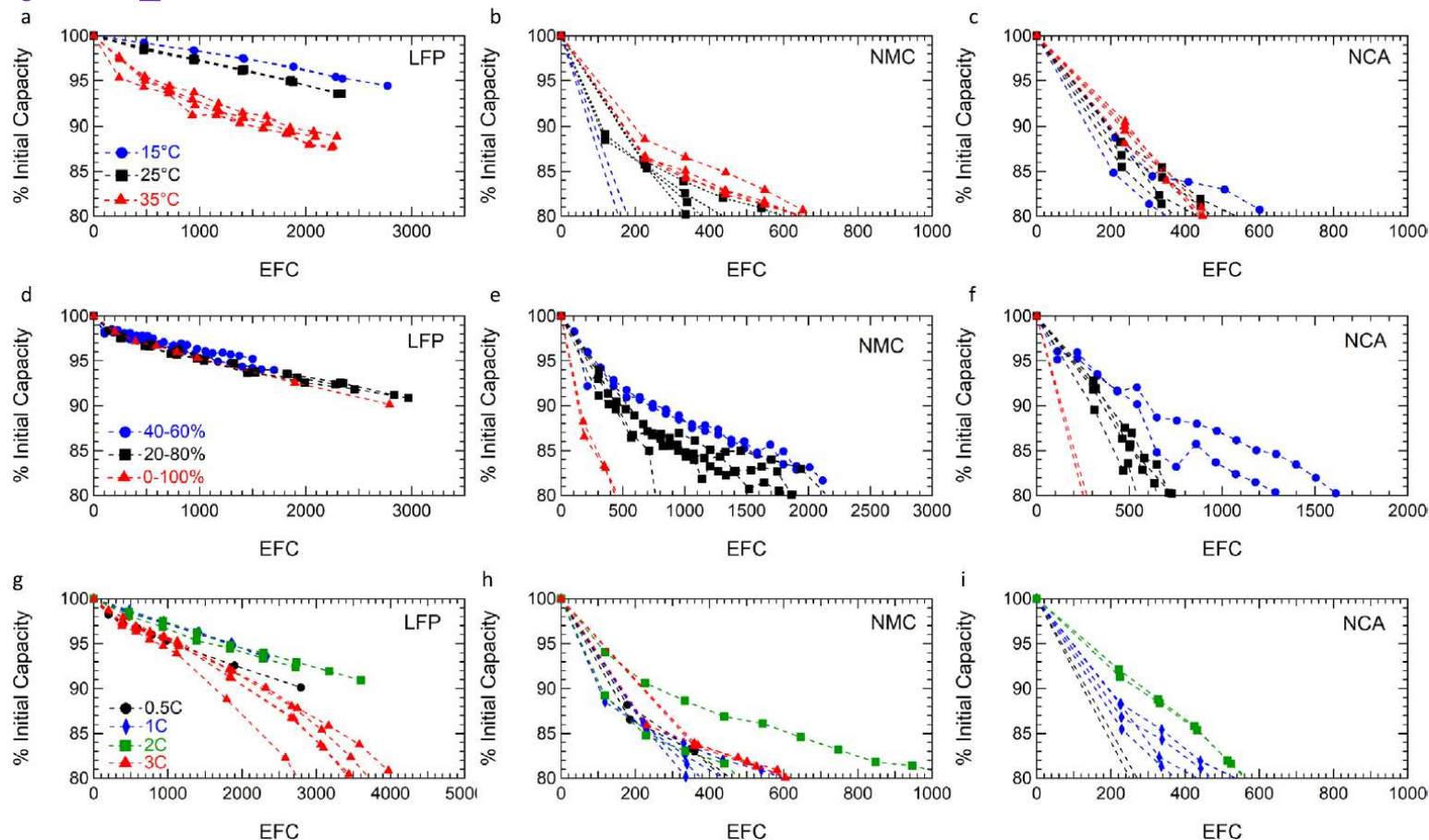


Katody – porównanie



Y. Preger, H. M. Barkholtz, A. Fresquez, D.L. Campbell, B.W. Juba, J. Romàn-Kustas, S.R. Ferreira, B. Chalamala, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 120532.

Katody – porównanie



Y. Preger, H. M. Barkholtz, A. Fresquez, D.L. Campbell, B.W. Juba, J. Romàn-Kustas, S.R. Ferreira, B. Chalamala, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 120532.

Katody – porównanie

Katoda	struktura	E / V	d / g cm ⁻³	gęstość Q / mAh/g	gęstość E / Wh/kg	max C	życie / cykle	bezpieczeństwo
LiCoO ₂	warstwowa (2D)	3,9	5,1	150	585	1	700	średnie
LiMn ₂ O ₄	spinel (3D)	3,8	4,3	110	420	10	600	średnie
LiFePO ₄	oliwin (1D)	3,45	3,6	160	550	1	3000	wysokie
Li(Ni _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,7	160	590	2	1000	średnie
Li(Ni _{0,5} Mn _{0,3} Co _{0,2})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,6	165	610	5	1000	średnie
Li(Ni _{0,6} Mn _{0,2} Co _{0,2})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,5	170	630	5	800	średnie
Li(Ni _{0,8} Mn _{0,1} Co _{0,1})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,4	190	700	2	800	średnie
Li(Ni _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05})O ₂	warstwowa (2D)	3,7	4,7	180	665	1	600	średnie

Ogniwa Li-ion – elektrolity

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.

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).

Elektrolity do ogniw litowo-jonowych

Jakie właściwości powinien mieć elektrolit Li-ion:

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

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...

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.

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 mieszamy?

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 mieszanki?

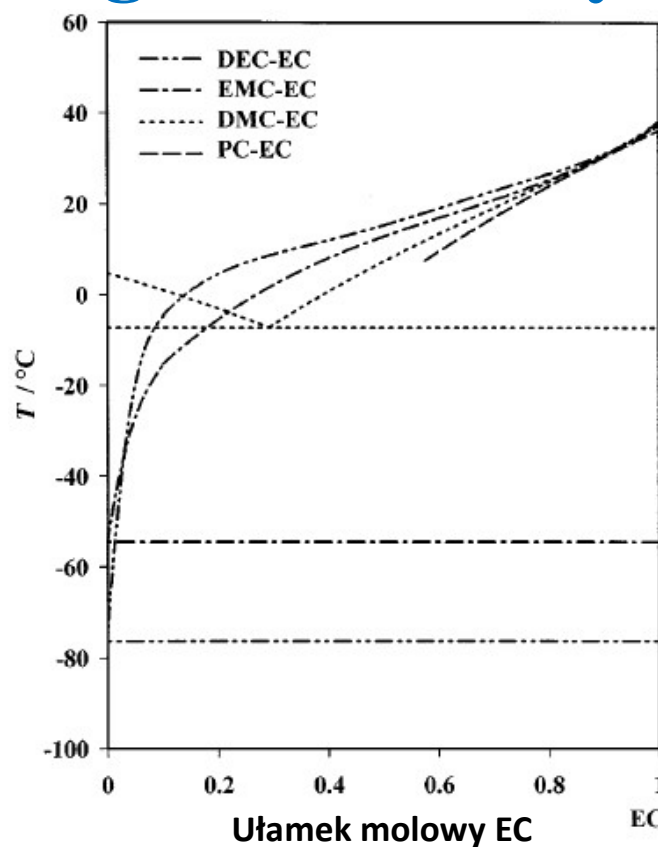
Rozpuszczalnik	Zalety (η / mPa s, T / °C)	Wady
EC	wysoka ϵ , wysoka T_{wrz} (+248), tani	wysoka T_{top} (+36), wysoka η (1,9)
PC	wysoka ϵ, wysoka T_{wrz} (+242), tani	eksfoliacja grafitu, wysoka η (2,5)
DME	bardzo niska η (0,45), niska T_{top} (-58)	niestabilna SEI
DMC	niska η (0,58), tani	niska ϵ (3,1), 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?

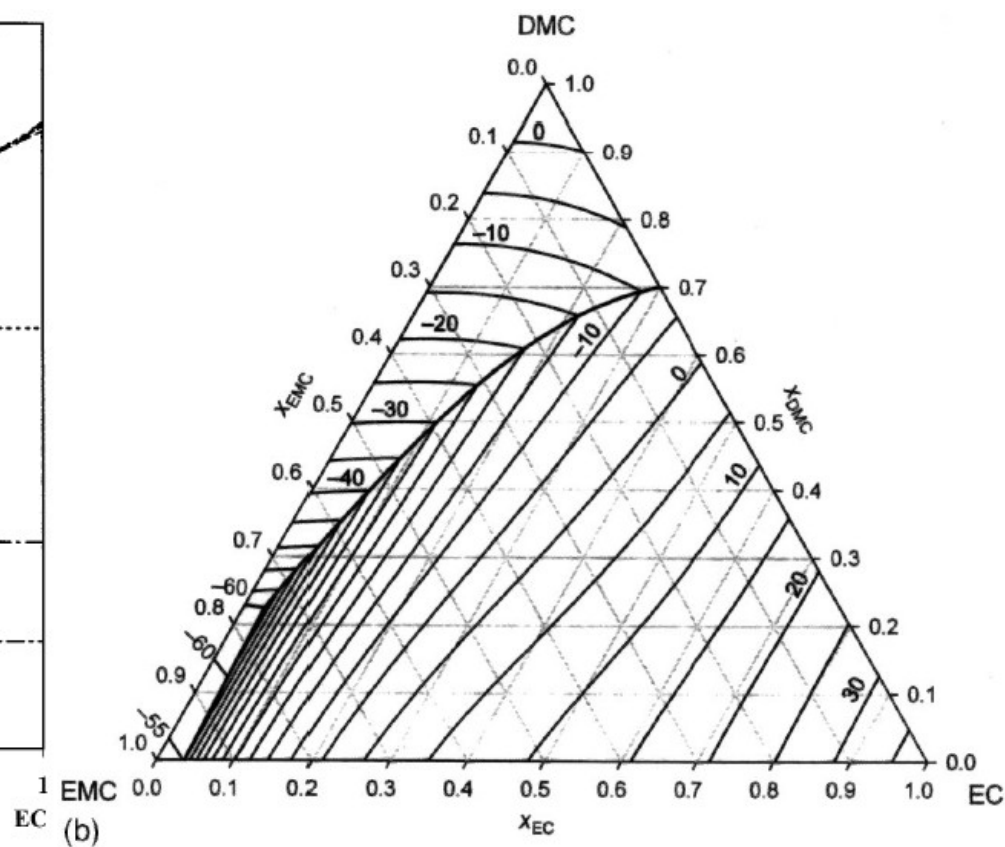
Używane w praktyce mieszaniny od najczęściej używanych (w nawiasie podane typowe stosunki mieszania):

- **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 mieszanki?

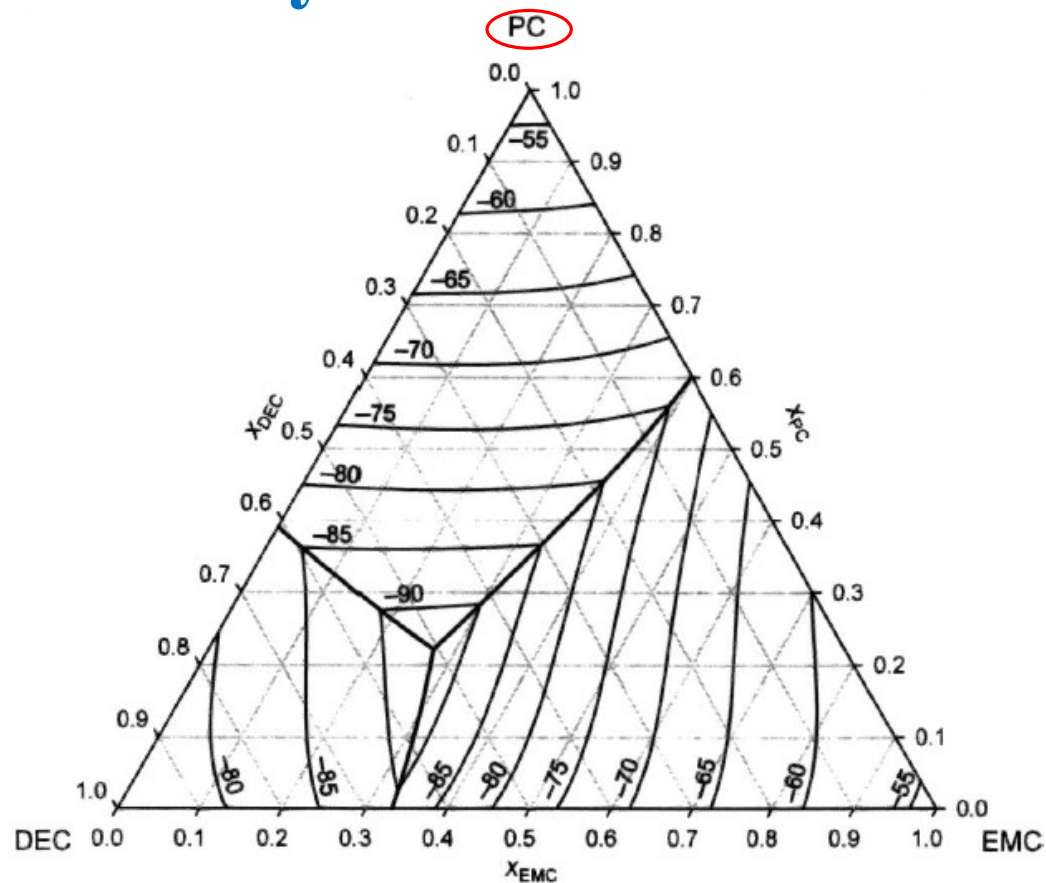


M.S. Ding, K. Xu, S. Zhang, T.R. Jow,
J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A299.



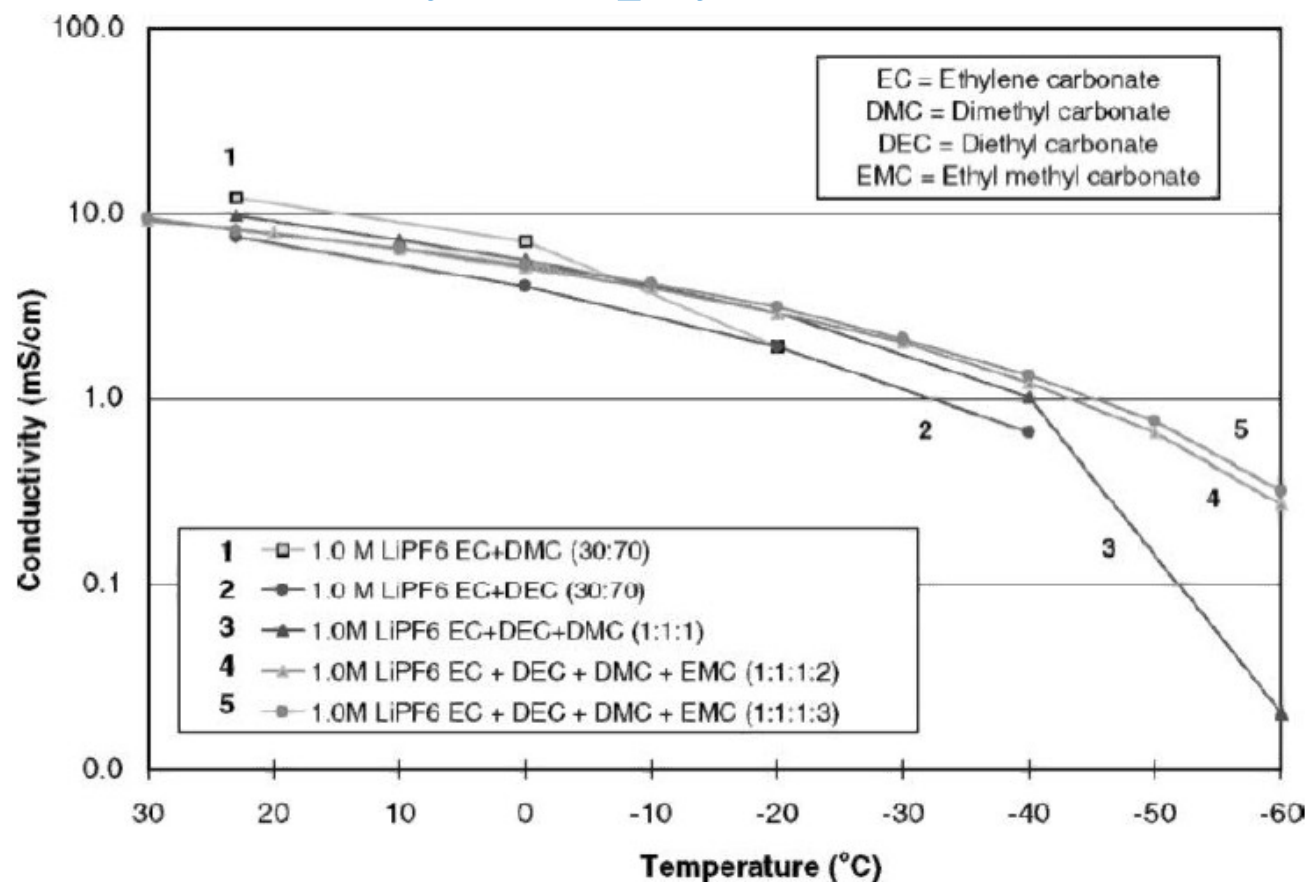
M.S. Ding, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A731.

Dlaczego mieszanki?



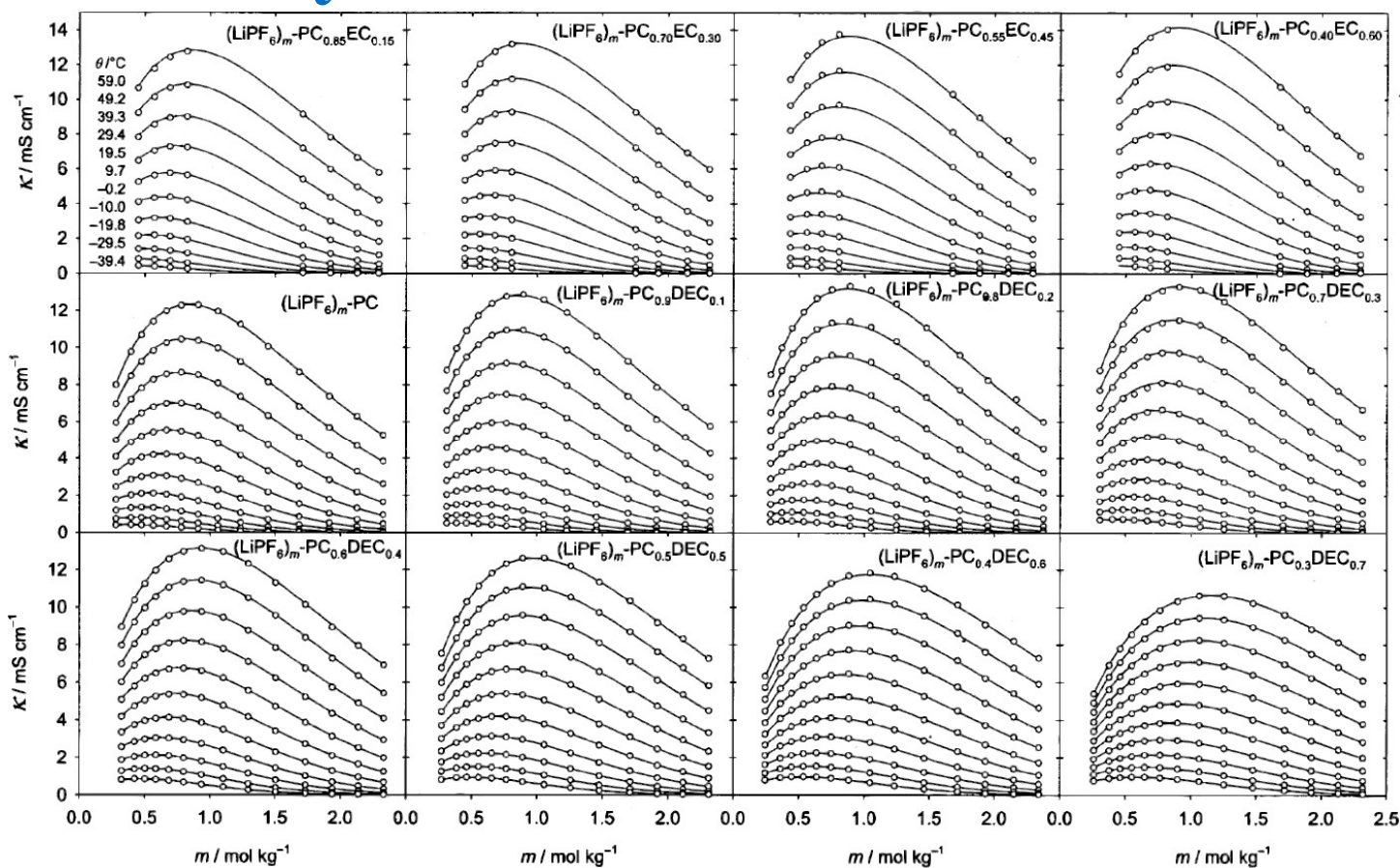
M.S. Ding, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A731.

Dlaczego mieszanki? Wpływ soli



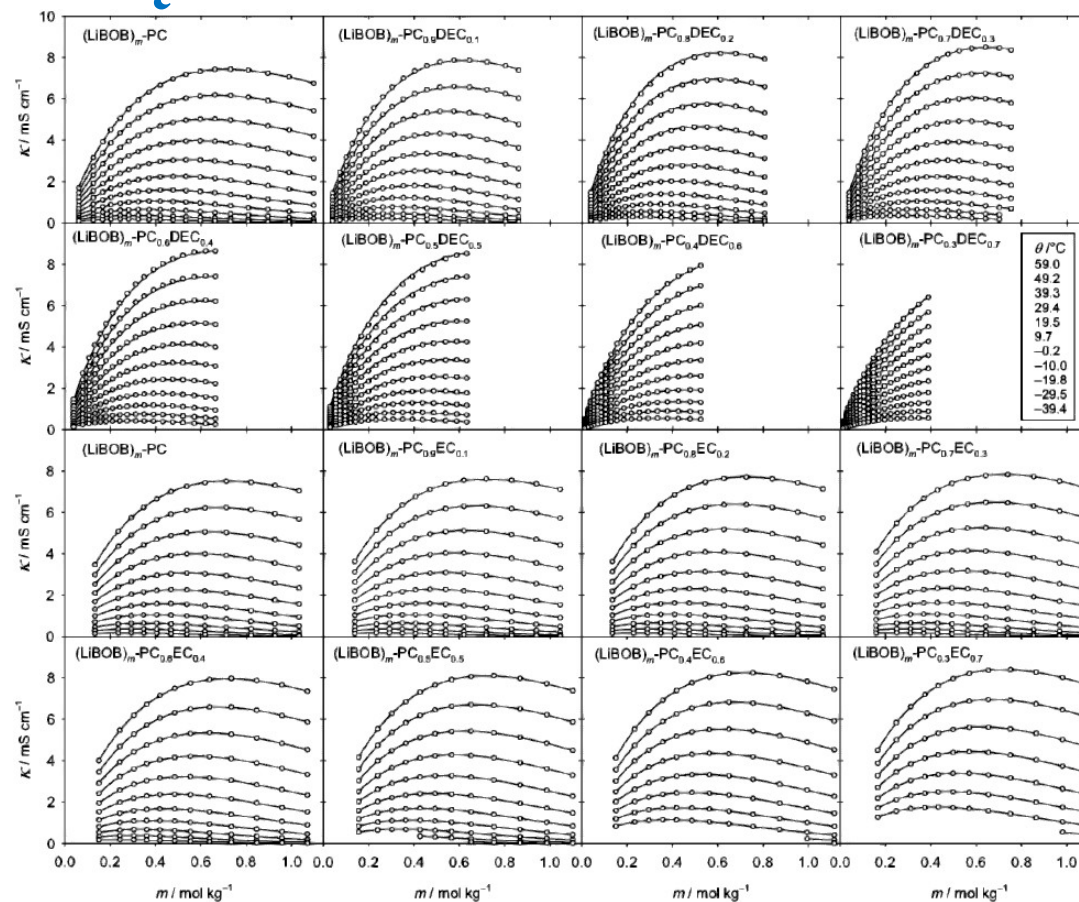
M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, L.D. Whitcanack, K.B. Chin, S. Surampudi, H. Croft, D. Tice, R. Staniewicz, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 349.

Wpływ soli - stężenie



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

Wpływ soli - stężenie



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

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 CO₂ (sorbenty).
- **Obecność dowolnego dodatku wpływa na inne parametry elektrolitu!**

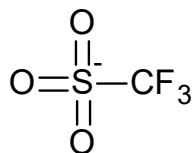
Sole

Proponowane na przestrzeni lat sole:

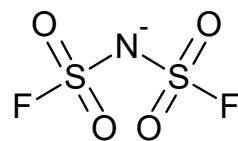
- LiClO_4 - wybuchowe w wyższej temperaturze;
- LiBF_4 (tworzy LiF , niestabilną i rosnącą SEI);
- LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 - toksyczne, niestabilne;
- LiTf , LiFSI , LiTFSI , LiBETI – korozja aluminium, drogie;
- LiBOB , LiDFOB , $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ – tworzą niestabilną SEI;
- LiTFSM , 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).

Sole

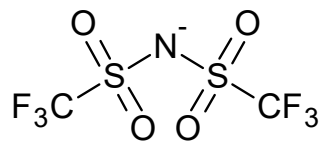
LiTf



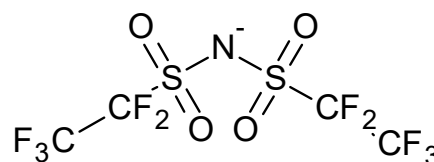
LiFSI



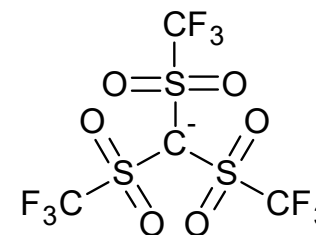
LiTFSI



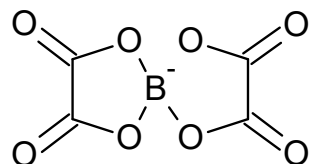
LiBETI



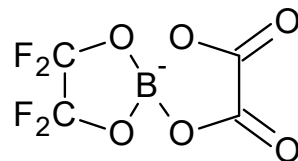
LiTFSM



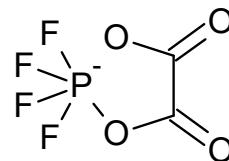
LiBOB



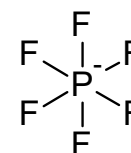
LiDFOB



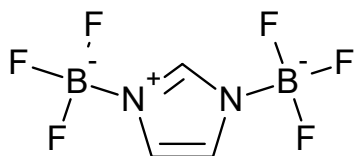
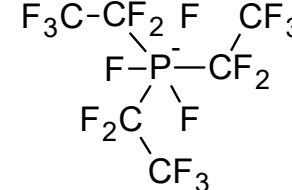
LiPF₄(C₂O₄)



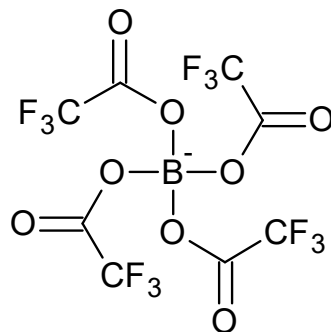
LiPF₆



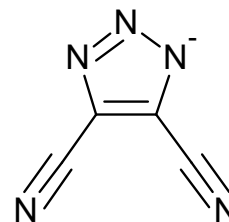
LiFAP



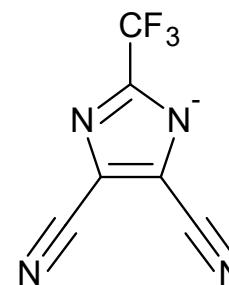
LiIm(BF₃)₂



LiTFAB

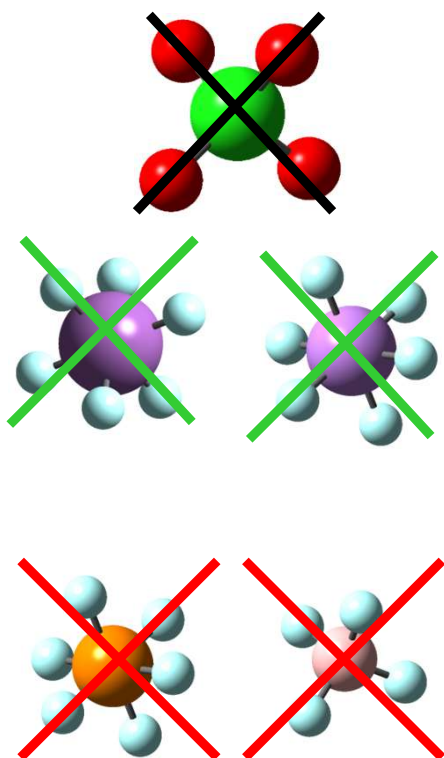


LiDCTA



LiTDI

Ale nie te sole...



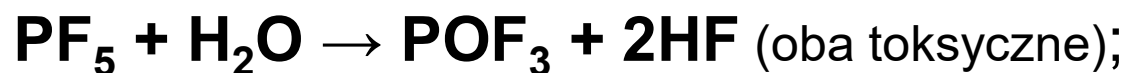
- ClO_4^- – wybuchowe zwłaszcza w styczności z metalami przejściowymi (katody);

- AsF_6^- i SbF_6^- – są toksyczne;

- PF_6^- i BF_4^- – łatwo rozpadają się;



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



- LiTf, LiFSI, LiTFSI i LiBETI – korodują aluminium (kolektory prądu);

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 $T_{\text{Li}^+} \approx 0,3$);

Sole w praktyce

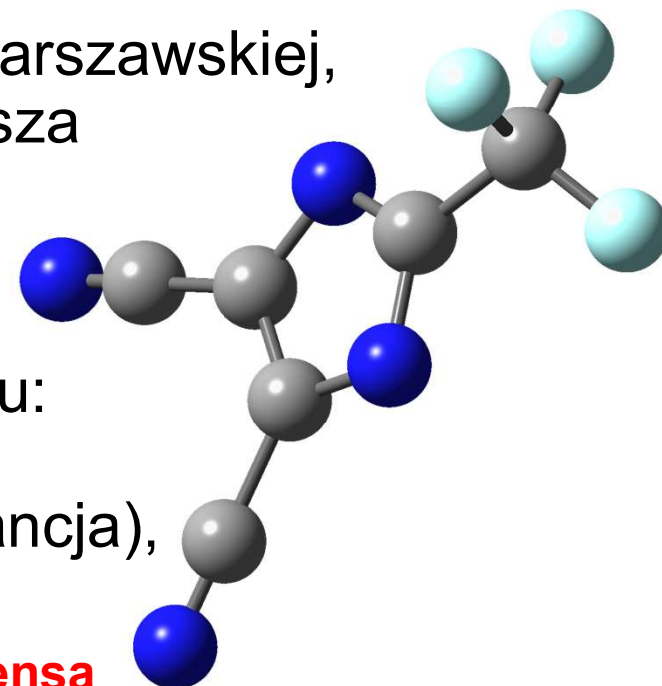
- LiPF_6 jest używany niemal we wszystkich komercyjnie dostępnych ogniwach Li-ion (we wszystkich urządzeniach na rynku konsumenckim);
- Od 2018 roku w wielu ogniwach do zastosowań w droższej elektronice i samochodach elektrycznych zaczęto stosować drugą w historii przemysłu sól – LiTDI - jako główną 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;

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 Siemens
- Nagroda naukowa Premiera RP
- Nagroda Rektora PW
- Nagroda naukowa im. Ignacego Mościckiego



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.

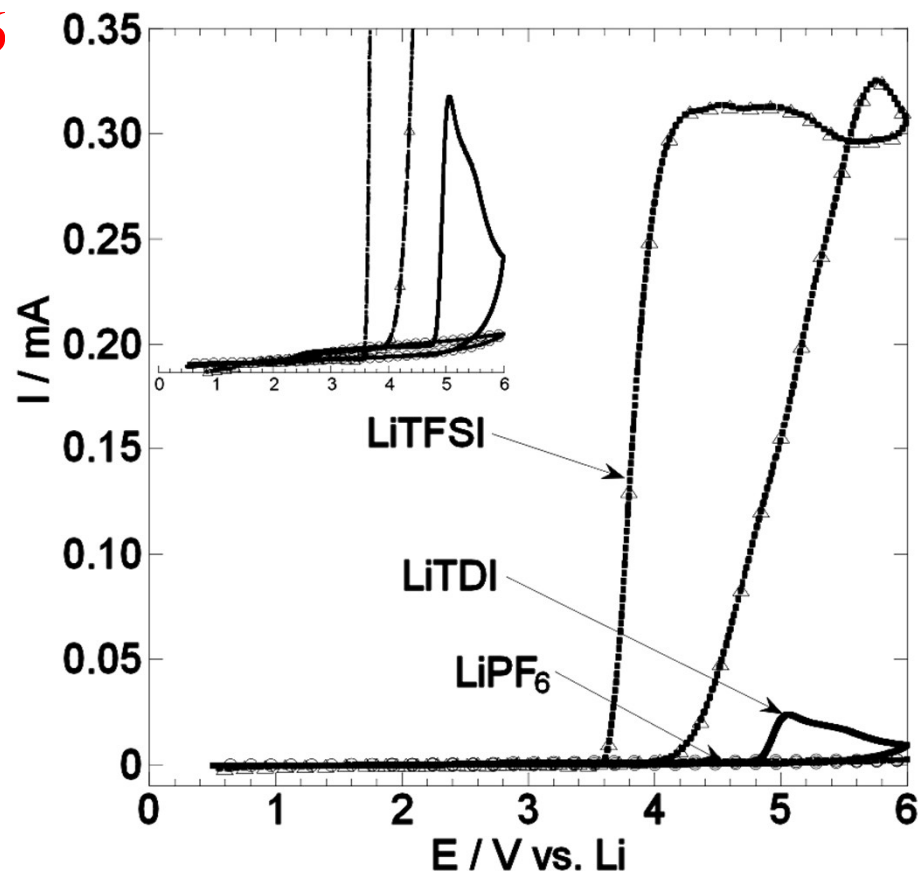
Sól LiTDI

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.

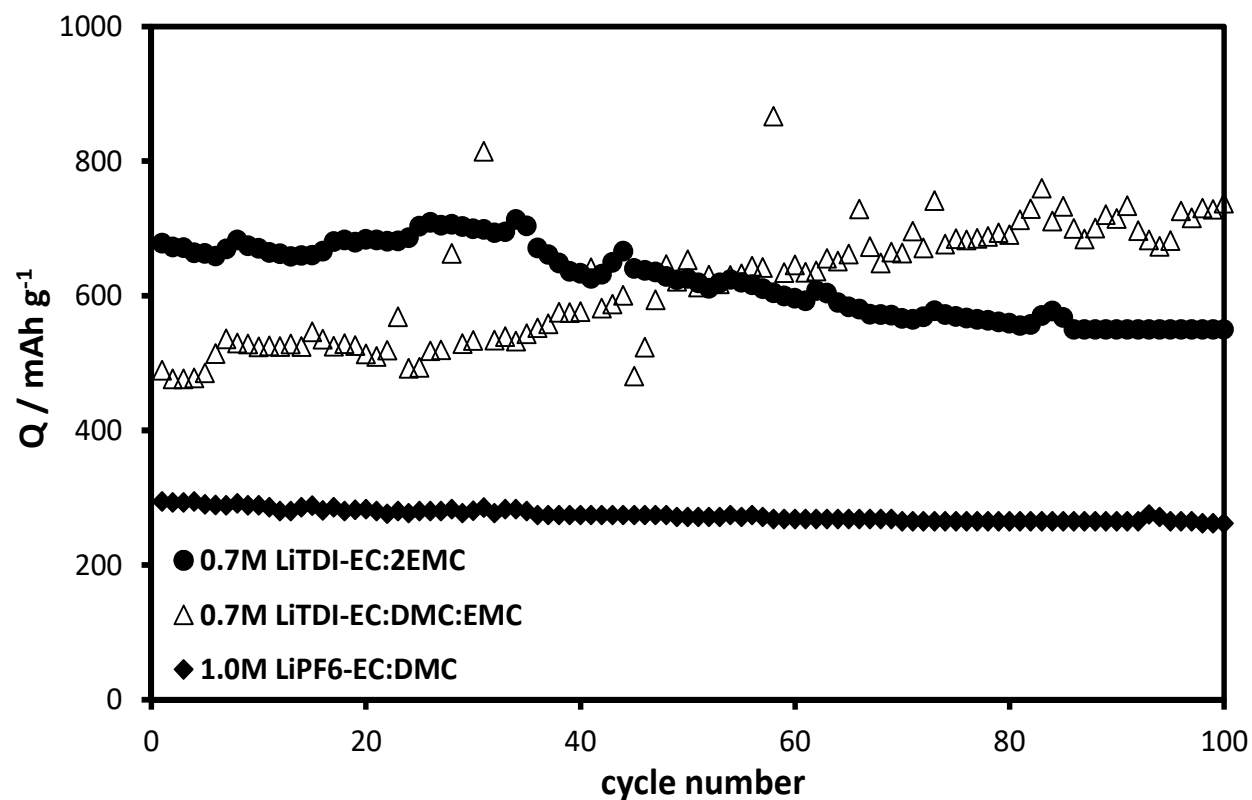
Wydłuża także znacznie życie ogniw zwłaszcza w wyższych temperaturach, w których standardowe elektrolity oparte na LiPF_6 bardzo szybko przestają działać. Przykładowo, w 45°C (tyle ile ma telefon w czasie szybkiego ładowania albo w czasie gry w grę z dobrą grafiką 3D) ogniwo z LiPF_6 żyje do 200 cykli,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

Stabilność elektrochemiczna wobec aluminium LiTDI i LiPF_6



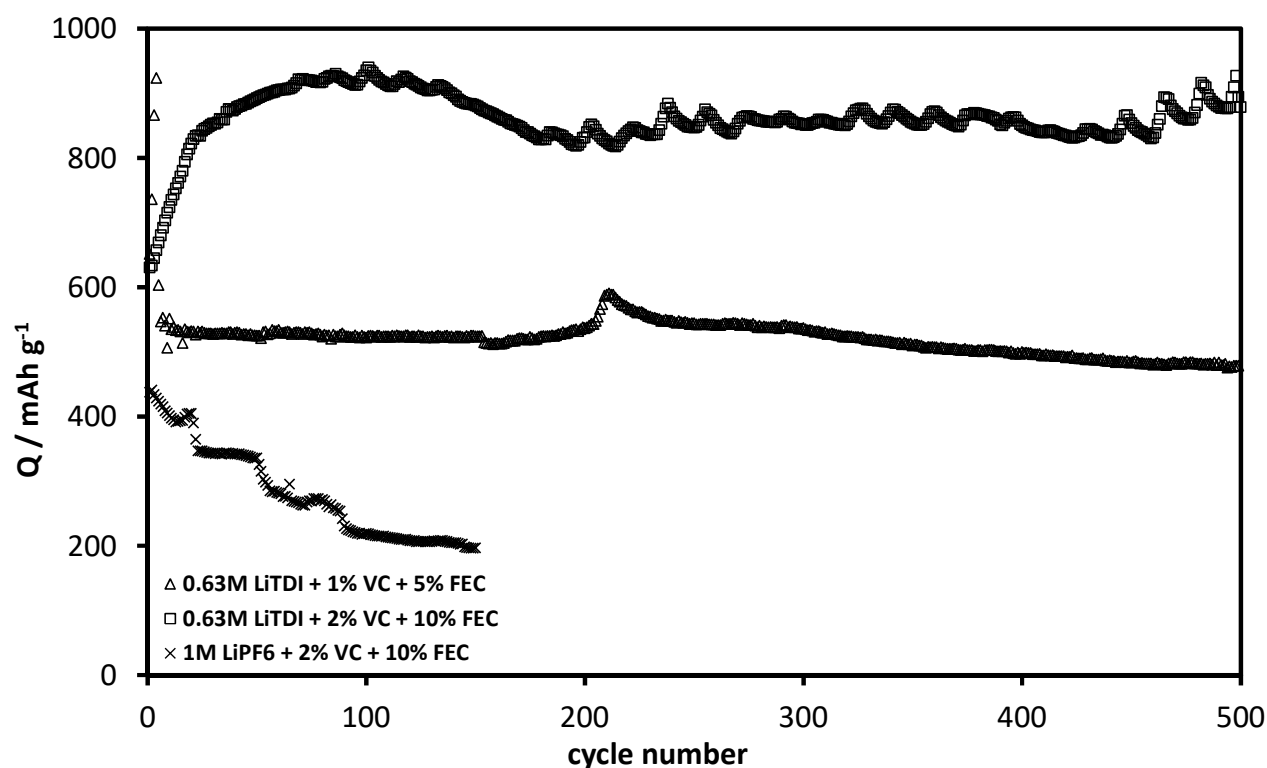
L. Niedzicki, G.Z. Zukowska, M. Bukowska, P. Szczecinski, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, S. Panero, B. Scrosati, M. Marcinek, W. Wieczorek, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1450.

Stabilność LiTDI i LiPF₆ w cyklowaniu z materiałami anodowymi – C/Si



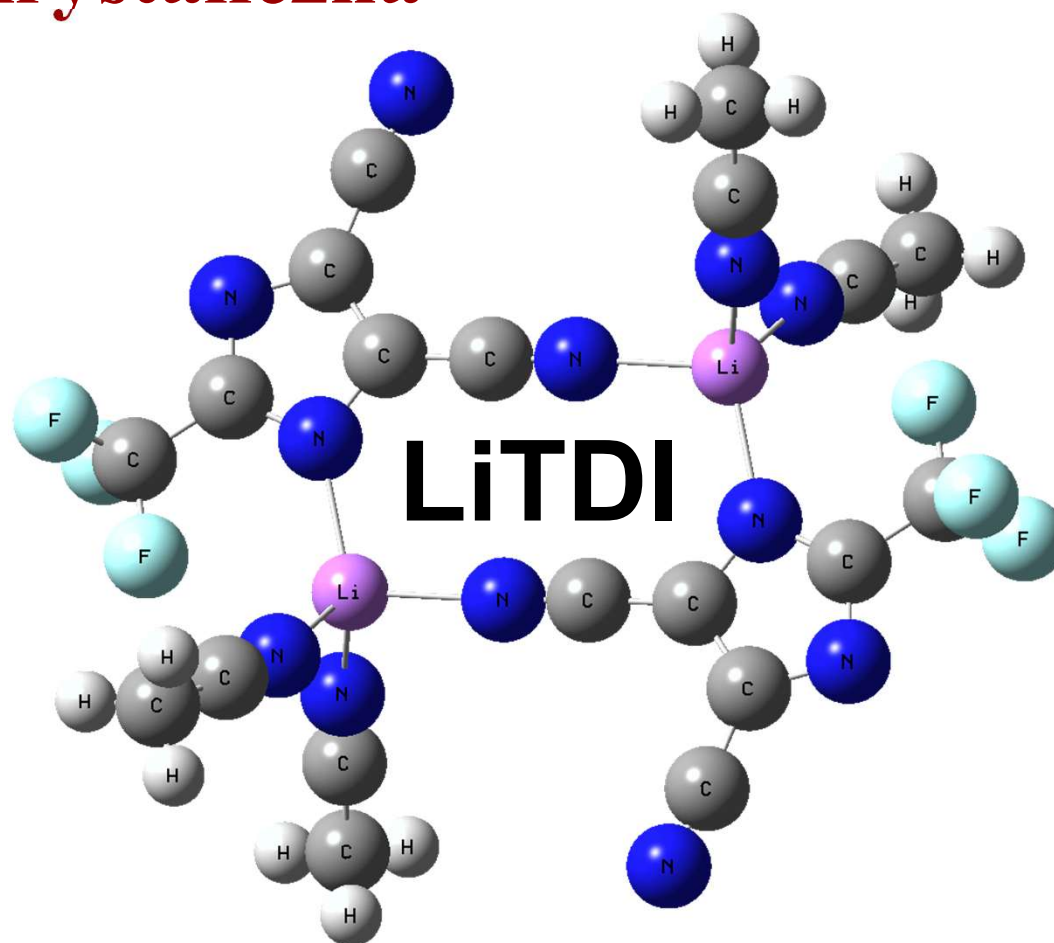
L. Niedzicki, B. Brzozowski, P. Wieczorek, Electrochim. Acta 174 (2015) 625.

Stabilność LiTDI i LiPF₆ w cyklowaniu z materiałami anodowymi – C/Si



L. Niedzicki, B. Brzozowski, P. Wieczorek, Electrochim. Acta 174 (2015) 625.

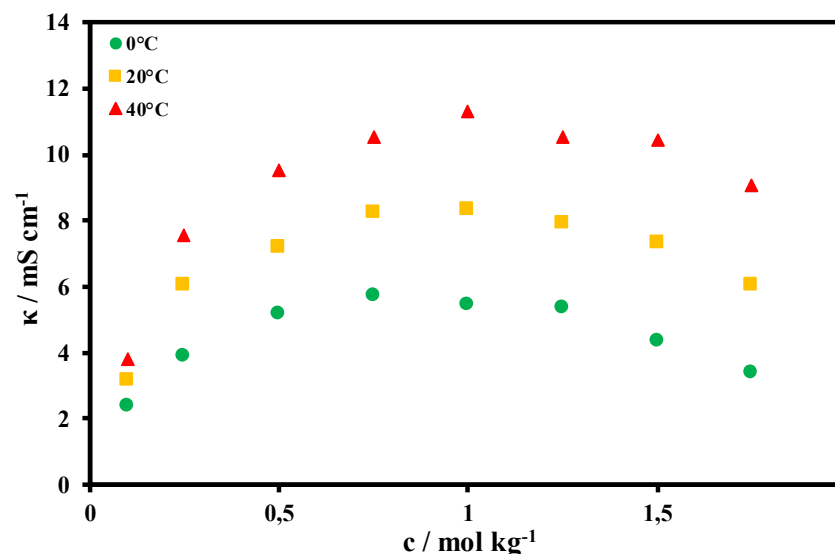
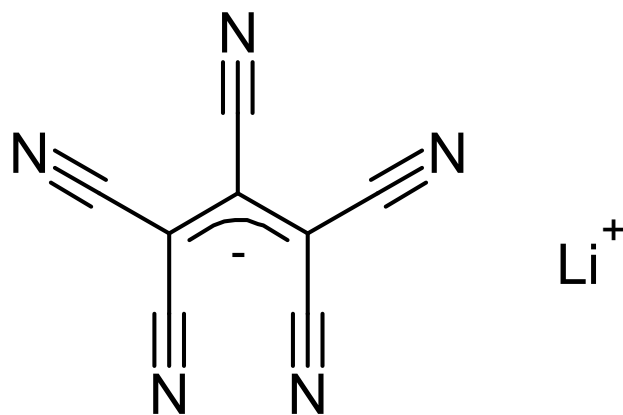
Struktura krystaliczna



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

Sól bezfluorowa - LiPCP



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

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

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.

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):

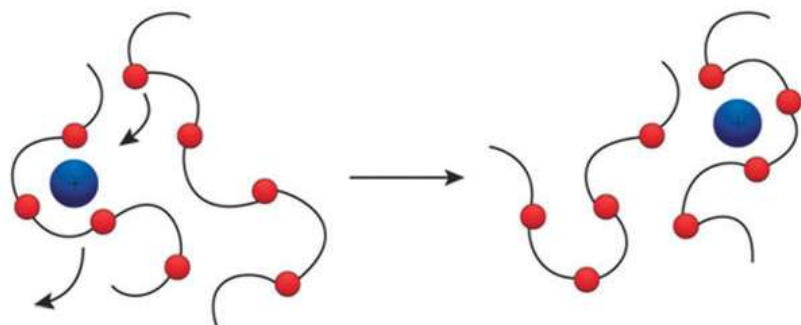
- przewodzą bardzo słabo (zwykle $<0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ w 20°C);
- mają bardzo złe parametry w niskich temperaturach ($<40^\circ\text{C}$, im niżej tym gorzej);
- mają bardzo kiepski kontakt z elektrodami (punktowy);
- niskie liczby przenoszenia kationu litu (zwykle $<0,2$);
- stabilność PEO (bez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

Elektrolity stałe

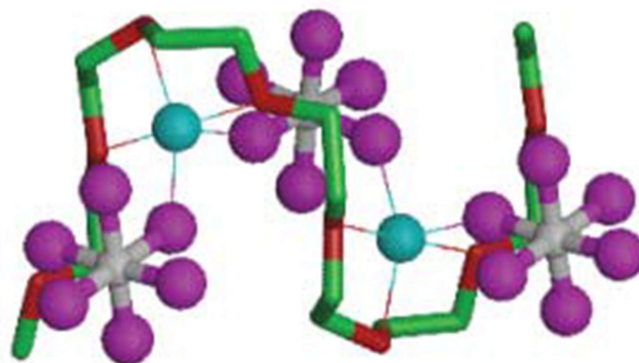
SPE najczęściej są oparte na PEO (poli(tlenek etylenu), $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$), jednak pozostawia to dość duże pole manewru. Po pierwsze polimer można kopolimeryzować (na etapie polimeryzacji można dodać mery innych polimerów), można rozgałęziać łańcuchy (w tym hiperrozgałęziać), można też dodawać plastyfikatorów, powodujących lepsze właściwości w niższych temperaturach i wyższe przewodnictwo. Stosuje się też dodatki ceramiczne, które zmniejszają stopień krystaliczności polimeru.

Elektrolity stałe

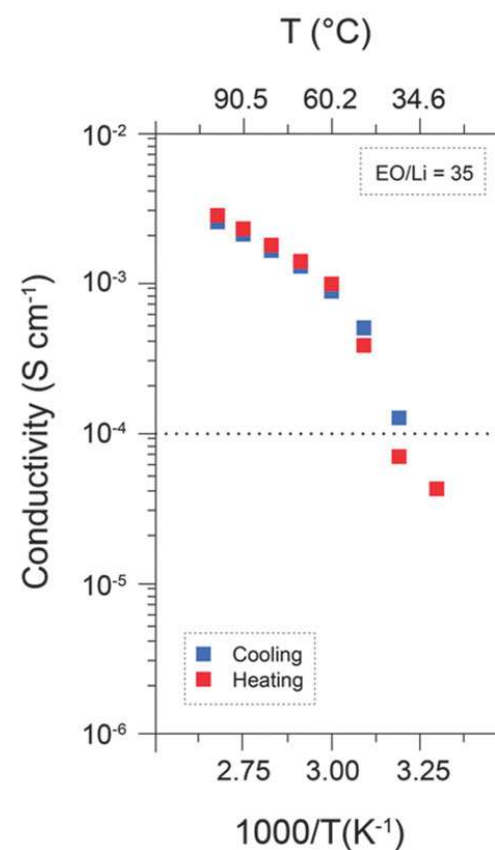
Mechanizm ruchu kationów litu w PEO:



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



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



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 „miejsz” w łańcuchu na przeskoki). Jest ono jednak dużo niższe, przez co przewodnictwo poniżej 60°C wyraźnie spada.

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).

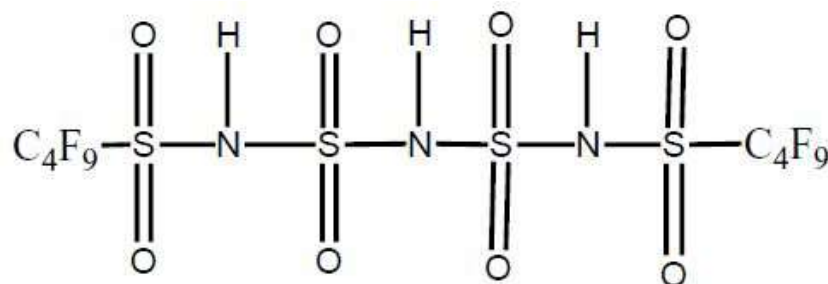
Elektrolity polianionowe

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.

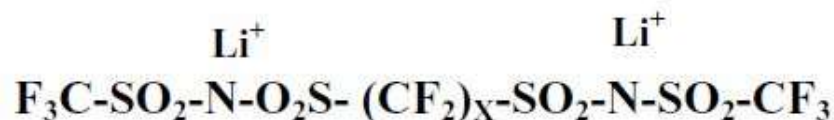
Do popularnych należały grupy $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, ale także niektóre polimery z grupą amidową ($-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$). Osobną grupę stanowią polikwasy, np. fosforowe lub niedawno stworzone oligomery TFSI, typu $\text{CF}_3-(\text{-SO}_2\text{-NH-})_n\text{-SO}_2\text{-CF}_3$ lub polimer zawierający grupę $(\text{-SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-CF}_3)$.

Elektrolity polianionowe

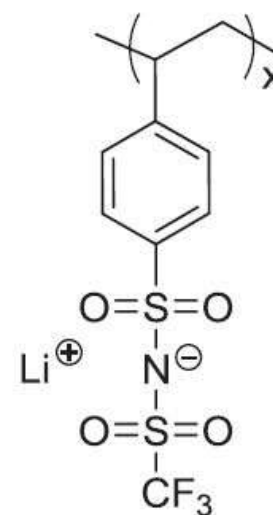
Polianiony mają przewodnictwo zbliżone do polimerowych, tzn. nie przekracza $0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej. Niektóre mają bardzo wysokie liczby przenoszenia ($T_+ > 0,9$), jednak kosztem przewodnictwa. Oligomery mają niskie T_+ ($< 0,2$).



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



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).

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 dibutyli) (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.

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).

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.: $(1-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=0,3$ to punkt odniesienia dla większości elektrolitów ceramicznych), a przewodnictwo polepsza obecność atomów grupy IV (14) np.:

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2(+\text{Li}_3\text{PO}_4)$,

$\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2-\text{LiI}$. Ostatnio popularne stały się też materiały niestechiometryczne domieszkowane, np.:

$\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ (np. $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$).

Popularne są też struktury perowskitu, np.:

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (np. $\text{Li}_{0,36}\text{La}_{0,54}\text{TiO}_3$).

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 (choć nie we wszystkich kombinacjach).

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^- , $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$, $\text{B}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)_4^-$, $\text{B}(\text{CN})_4^-$, SO_3CF_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$, oraz eksperymentalne, np. DCTA i TDI.

Najpopularniejsze są PF_6^- , BF_4^- , SO_3CF_3^- (Tf), $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (TFSI) i $\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3^-$ (FAP).

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 trialkiloalkoxyamoniowe);
- **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.

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 ciecz jonową. Do tej klasy należą też formalnie elektrolity zawierające np. ceramiczne dodatki funkcjonalne.

Ogniwa Li-ion – dodatki do elektrolitów, pozostałe komponenty

Dodatki funkcjonalne do elektrolitów

- Dodatki zwiększające przewodnictwo: FEC, DME (dimetoksyetan), nano- i mikro- cząstki napełniaczy ceramicznych do żeli, np. Al_2O_3 , TiO_2 (modyfikowane powierzchniowo grupami kwasowymi lub zasadowymi);
- Dodatki absorbujące (lub ograniczające produkcję) produkty gazowe tworzenia się SEI i rozkładu rozpuszczalnika oraz LiPF_6 ; wychwytyjące CO_2 , HF, H_2O , itd.
Są to np. izocyjaniany aromatyczne, aminy alkilowe, aminosilany, imidy.
- Dodatki zwiększające trwałość termiczną i chemiczną LiPF_6 , np. LiF, TFEP, NMP. Wyłapują wolne rodniki PF_5 .

Dodatki funkcjonalne do elektrolitów

- Dodatki zapobiegające przeładowaniu, np. : difluoroanizol, antracen, pochodne p-dimetoksybenzenu, fluorodekaboran litu (wahadła redoks, utleniają się i odzyskują postać na katodzie), difenyloalkany, pochodne tiofenu, LiBOB, ksilen (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_2O_5);
- Dodatki zwiększające dysocjację jonową, np.: eter 12-korona-4 (zwiększa rozpuszczalność soli litu), alkiloborany, perfluoroaryloborany (receptor anionów);

Dodatki funkcjonalne do elektrolitów

- Dodatki wpływające na poprawną redukcję litu na elektrodach, np.: nitrometan, SO_2 , wielosiarczki, FEC, 2-MeTHF (usuwanie dendrytów), chlorki alkiloamoniowe, sole perfluoroalkilosulfonowe, perfluoropolietyery, nitryloceluloza (surfaktanty), AlI_3 , SnI_2 (tworzą stopy z litem);
- Dodatki inhibicji korozji aluminium, np.: LiBOB, LiDFOB;
- Dodatki uniepalniające, np.: TMP, TEP, HMPN (generalnie fosfiny 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:
 - stabilizacja produktów rozkładu: Li_2CO_3 , bezwodniki maleinowy lub NBS;
 - wbudowujące się w powierzchnię elektrody: B_2O_3 , trialkiloborany, trialkoksyborany, LiBOB;
 - osłabiające solwatację litu przez węglany (mniejsza współinterkalacja): NaClO_4 , K_2CO_3 ;
 - rozpuszczające kryształy LiF: tris(pentafluorofenylo)boran.

Dodatki funkcjonalne do elektrolitów

- Dodatki tworzące odpowiednią warstwę SEI c.d.:
 - osłabiające właściwości redukujące grafitu: SO_2 , CS_2 , 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_2CO_3 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).

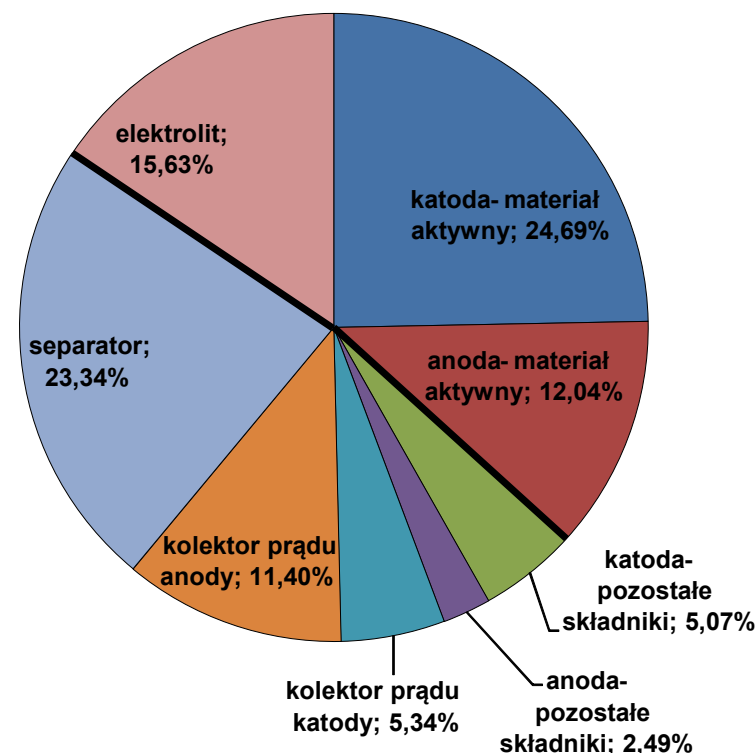
Składniki nie uczestniczące w reakcjach

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-kW 48-Cell Battery (24.7-Ah cells) That Employs the Gen 2 Cell Materials

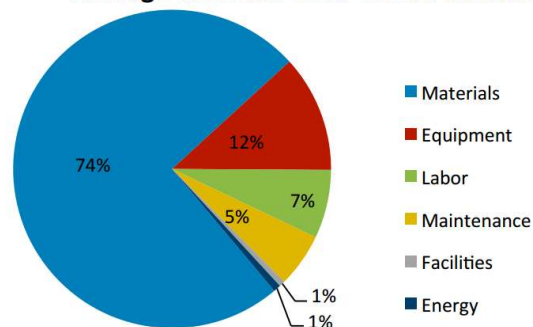
Type of Material	40-kW Maximum Power-Assist Battery		
	Quantity	Unit Cost	Cost, \$
Cathode			
Active material ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)	7.707 kg	20.52/kg	158.15
SFG-6	0.367 kg	15.00/kg	5.51
Carbon black	0.367 kg	6.82/kg	2.50
PVDF binder	0.734 kg	10.00/kg	7.34
NMP binder solvent	5.383 kg	3.18/kg	17.12
Anode			
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 ²	1.00/m ²	34.18
Copper foil current collector	36.53 m ²	2.00/m ²	73.07
Separator	74.77 m ²	2.00/m ²	149.54
Electrolyte (LiPF_6 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

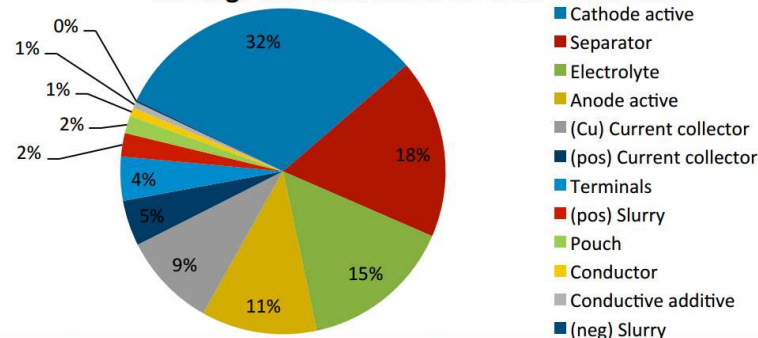


Składniki nie uczestniczące w reakcjach

Average Modeled Total Cost Breakdown



Average Modeled Material Cost Breakdown



			U.S. Startup	U.S. Transplant	Japan	Korea	Tier 1 China	Tier 2 China	Mexico
Part	Description	unit	U.S.-Based New Entrant ⁴	Korea Owned, U.S. Factory	Japan Owned, Japan Factory	Korea Owned, Korea Factory	China Owned, China Factory	China Owned, China Factory	Japan Owned, Mexico Factory
Anode active material	Natural graphite (carbon coated)	USD/ kg	\$14.87	\$14.87	\$ 14.87	\$13.09 ¹	\$13.09 ¹	\$13.09 ¹	\$ 14.87
	Synthetic graphite	USD/ kg	\$18.00	\$18.00	\$18.00	\$15.84 ¹	\$15.84 ¹	\$15.84 ¹	\$18.00
Binder	SBR (5.0 wgt-%)	USD/ kg	\$6.00	\$5.52 ²	\$5.52 ²	\$5.52 ²	\$5.52 ²	\$5.52 ²	\$5.52 ²
Solvent	Water (96 wgt-% of slurry mix)	USD/ kg	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Current collector	12 um Rolled Copper	USD/ m ²	\$1.80	\$1.66 ²	\$1.66 ²	\$1.66 ²	\$1.66 ²	\$1.66 ²	\$1.66 ²
Cathode active material	NMC333-G (89 wgt-%)	USD/ kg	\$30.00	\$24.00 ³	\$24.00 ³	\$20.10 ³	\$20.10 ³	\$18.00 ³	\$24.00 ³
Conductive materials	Carbon black (6 wgt-%)	USD/ kg	\$7.50	\$6.90 ²	\$6.90 ²	\$6.90 ²	\$6.90 ²	\$6.90 ²	\$6.90 ²
Binder	PVDF (5 wgt-%)	USD/ kg	\$30.00	\$27.60 ²	\$27.60 ²	\$27.60 ²	\$27.60 ²	\$27.60 ²	\$27.60 ²
Solvent	NMP (96 wgt-% of slurry mix)	USD/ kg	\$18.00	\$16.56 ²	\$16.56 ²	\$14.40 ^{1,2}	\$14.40 ^{1,2}	\$14.40 ^{1,2}	\$16.56 ²
Current collector	20 um Aluminum	USD/ m ²	\$0.80	\$0.74 ²	\$0.74 ²	\$0.74 ²	\$0.74 ²	\$0.74 ²	\$0.74 ²
Separator	20 um PP (uncoated)	USD/ m ²	\$2.00	\$1.84 ²	\$1.84 ²	\$1.84 ²	\$1.84 ²	\$1.84 ²	\$1.84 ²
	20 um PVDF based	USD/ m ²	\$5.00	\$4.60 ²	\$4.60 ²	\$4.60 ²	\$4.60 ²	\$4.60 ²	\$4.60 ²
Electrolyte	EC/DMC/MEC-LiPF6	USD/ kg	\$19.57	\$18.00 ²	\$18.00 ²	\$18.00 ²	\$18.00 ²	\$18.00 ²	\$18.00 ²

Separator

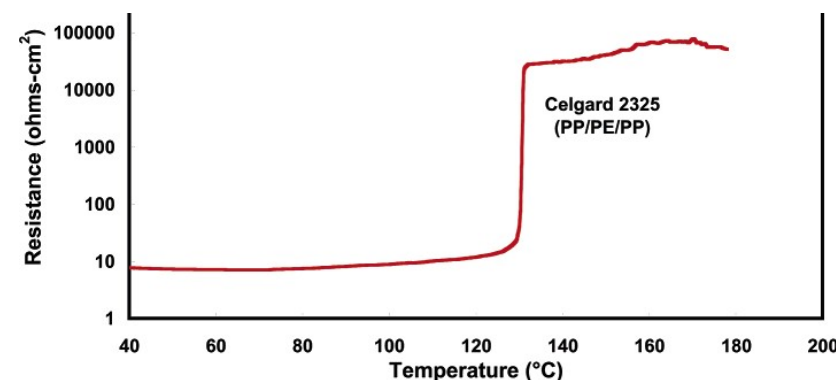
Główne zadanie separatora:

- 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).

Separator

Pożądane cechy separatora:

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



Separator

Separator nie powinien wpływać na jakiekolwiek 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.

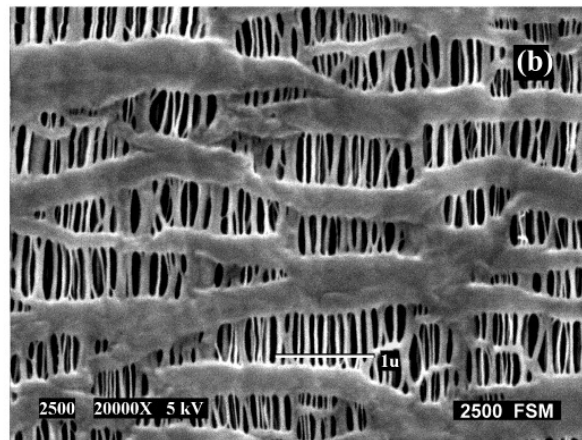
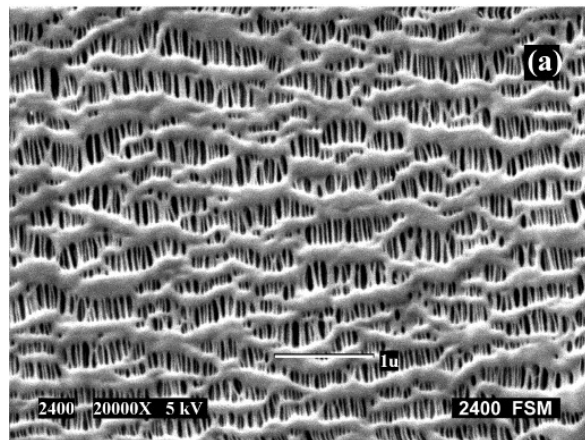
Separatory muszą zapobiegać przerośnięciu whiskersami lub innymi krystalitami tworzonymi na powierzchniach elektrod, aby nie przebiły się i nie uzyskały kontaktu z przeciwną elektrodą (zwarcie).

Separator

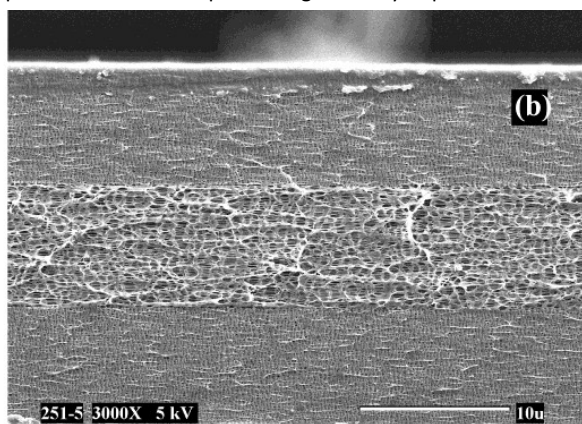
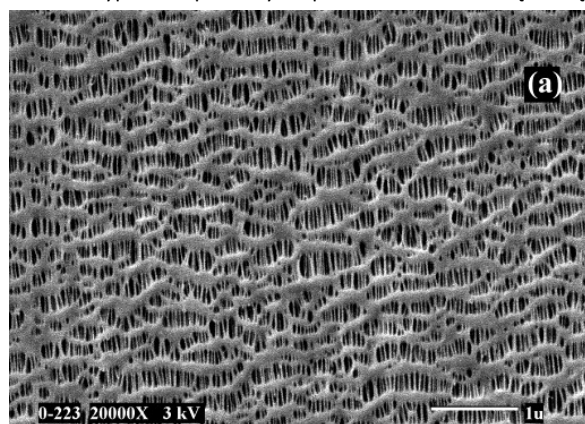
Separator jest zwykle włókniną, ew. membraną porowatą z PE, PP lub innych polimerów lub kopolimerów, włókien wielowarstwowych, ew. domieszkowanych materiałami ceramicznymi lub uniepalniaczami. Istnieją też separatory z ceramiki porowatej lub tworzone *in-situ* z materiałów elastycznych, ale porowatych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

Separatory mogą mieć grubość 10-200 μm , ale zwykle mają 10-30 μm (zależnie od zastosowania). Jednak nawet te cienkie zwykle zmniejszają przewodnictwo elektrolitu nawet kilkukrotnie (nawet ok. 6 razy)

Separator



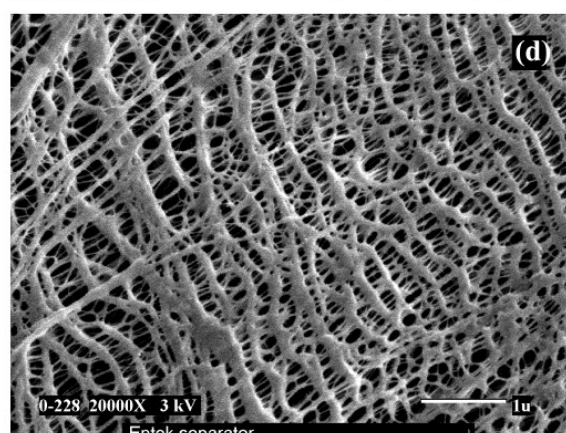
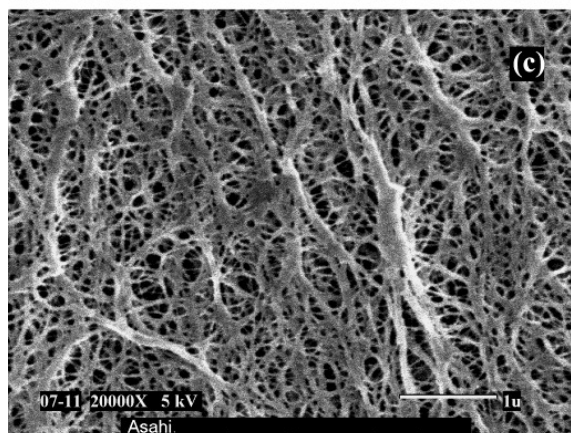
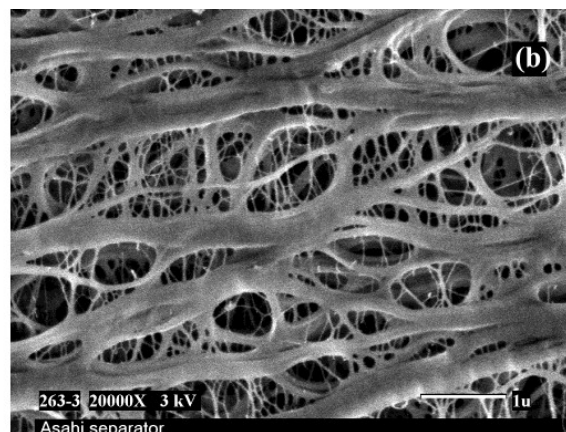
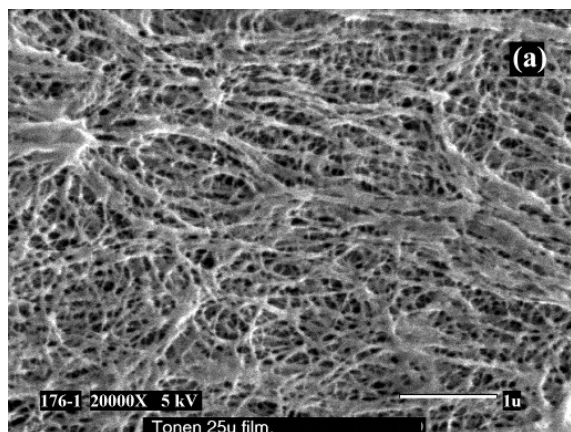
Typowe separatory PP produkowane metodą suchą – powierzchnia drobnoporowatego i z dużymi porami



P. Arora, Z. Zhang, Chem. Rev. 104 (2004) 4419.

Trójwarstwowy separator PP/PE/PP produkowany metodą suchą powierzchnia i przekrój poprzeczny

Separator



P. Arora, Z. Zhang, Chem. Rev. 104 (2004) 4419.

Typowe separatory PE i PP uzyskiwane metodą moką

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.

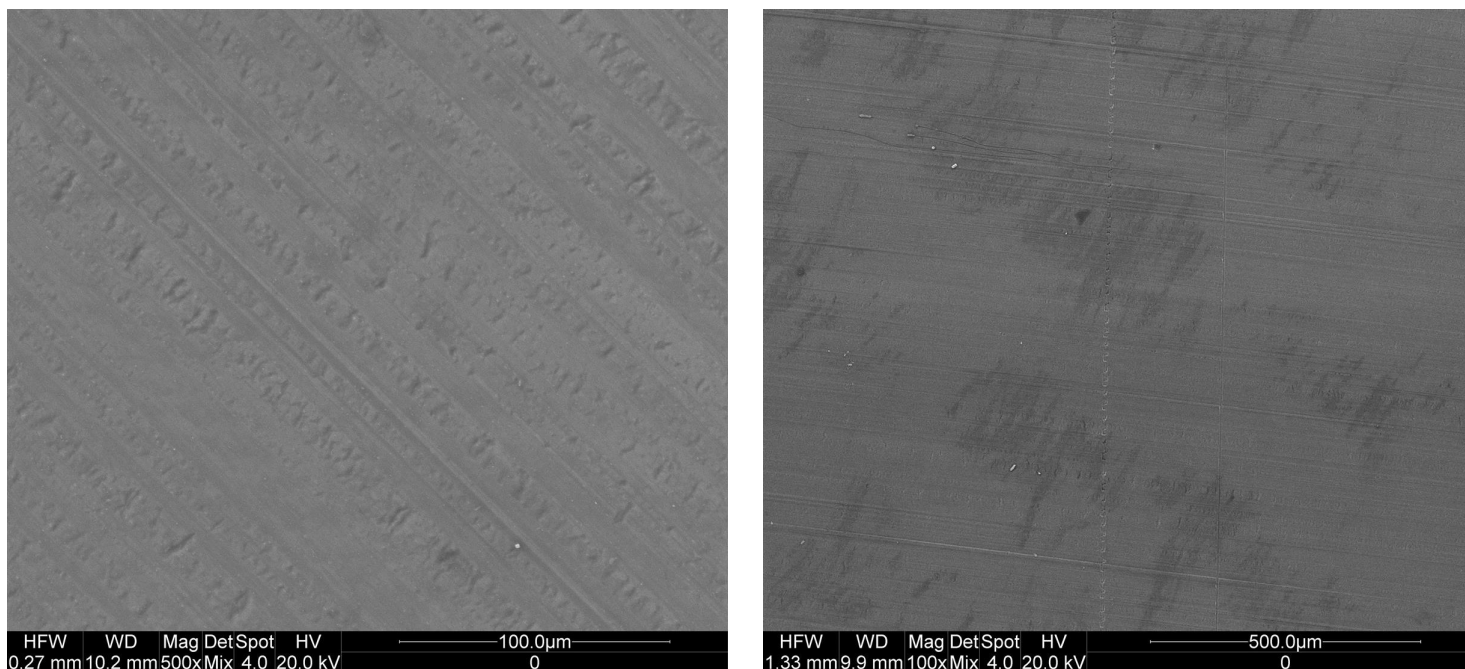
Kolektory prądu

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 5-15 μm . Aluminium jest lżejsze (3x niższa gęstość) i tańsze, ale tworzy stopy z litem przy niskich potencjałach i nie nadaje się na kolektor anodowy.

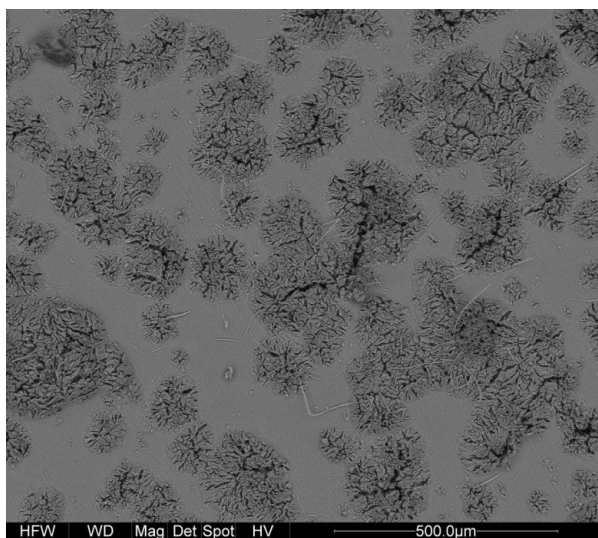
Kolektory prądu

Głównym problemem kolektorów prądu jest korozja pod wpływem HF, ew. innych kwasów i ew. anionu soli litowej.

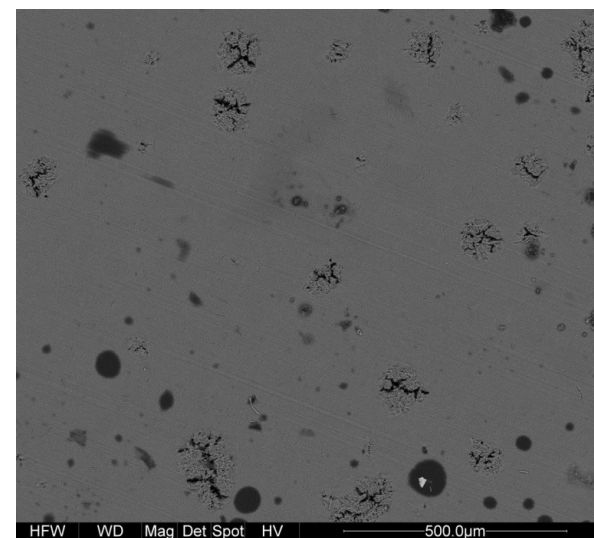
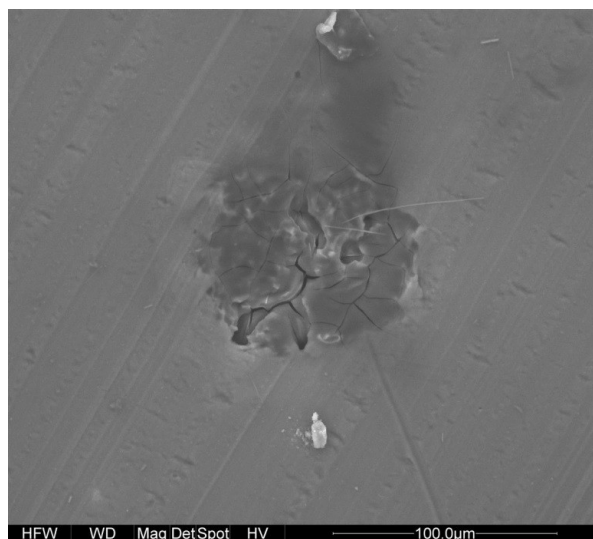


czyste aluminium

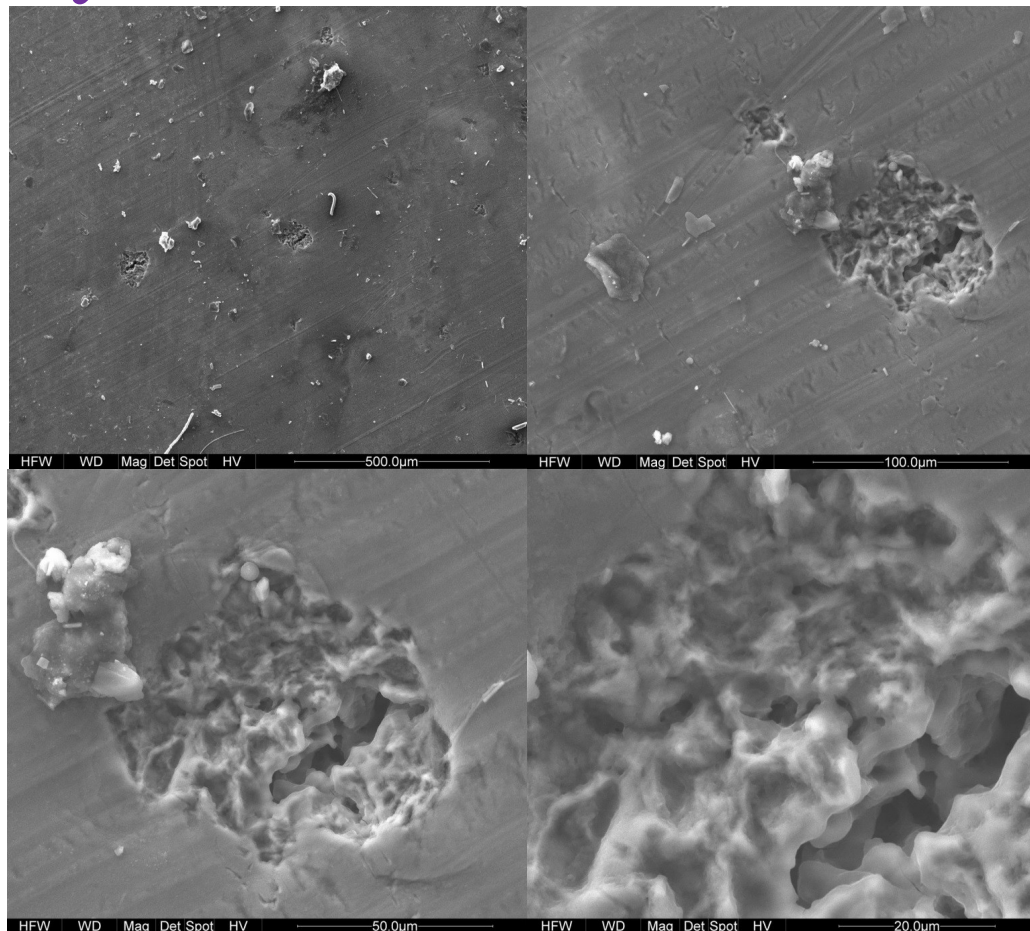
Kolektory prądu



różne typy korozji
na aluminium



Kolektory prądu



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.

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(difluorowinylyden), 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%, zależnie od konstrukcji ogniwa i potrzeb, ale w praktyce najczęściej jest używany w zakresie 2-5%.

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.

Dodatki poprawiające przewodnictwo

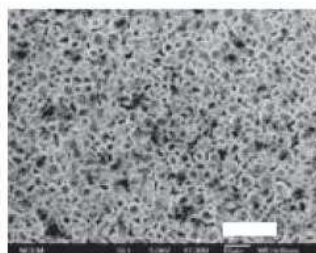
Materiałami węglowymi stosowanymi w elektrodach do ogniw Li-ion jest najczęściej czerń acetylenowa (amorficzny węgiel, rodzaj oczyszczonej z zanieczyszczeń sadzy), grafit, niekiedy jeszcze inne formy węgla. Zwłaszcza czerń acetylenowa ma tendencje do tworzenia aglomeratów mocno rozgałęzionych, co akurat 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.

Masa elektrodowa

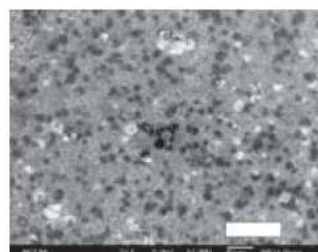
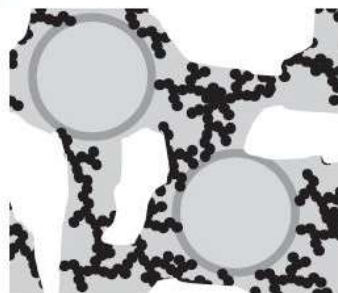
Czerń acet.:PVdF 1:5
MA dużo

mało

(a)



(b)

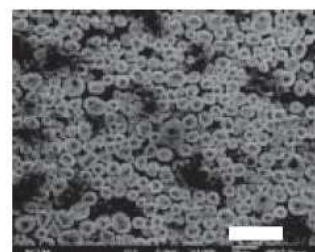
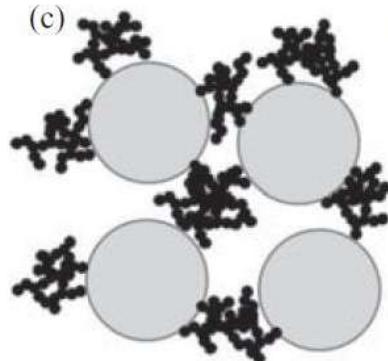


4:5

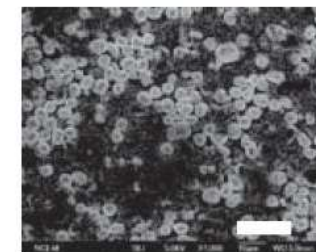
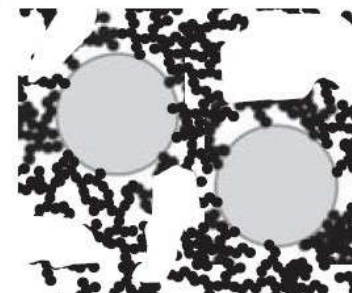
dużo

mało

(c)



(d)



G. Liu, H. Zheng, X. Song, V.S. Battaglia, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A214.

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 (uwięzionych 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).

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.

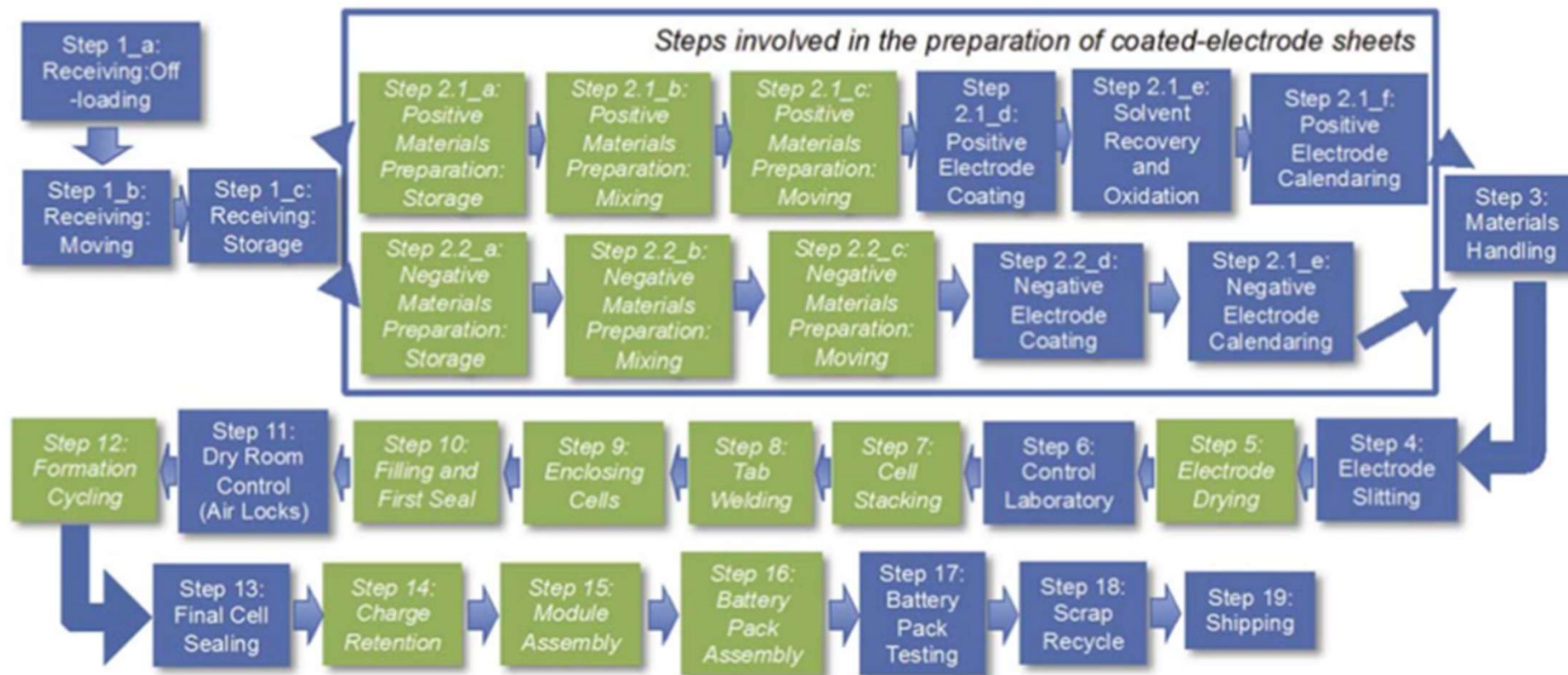
Obudowy

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.

Ogniwa Li-ion – produkcja, recykling, użytkowanie



Schemat produkcyjny



A. Sakti, J. Michalek, R.H. Fuchs, J.F. Whitacre, J. Power Sources 273 (2014) 966.

Jeszcze słowo o rozmiarach ogniw

Ogniwa cylindryczne oraz guzikowe są zestandaryzowane w ramach oznaczeń.

Ich numery są jednocześnie ich wymiarami. Pierwsze dwie cyfry (zwykle) oznaczają ich średnicę w milimetrach, natomiast pozostałe cyfry to ich długość/wysokość liczona w 0,1 milimetra (z zachowaniem odpowiednich tolerancji). Są to zewnętrzne wymiary całego ogniwa wraz z obudową.

Jeszcze słowo o rozmiarach ogniw

Przykłady:

- 2032 (popularna bateria guzikowa) ma 20 mm średnicy i 3,2 mm wysokości;
- 18650 (do niedawna najpopularniejsze ogniwo do laptopów, używane też w samochodach Tesli; high power – do zastosowań wymagających dużego prądu mają do 2500 mAh, ale możliwość szybkiego rozładowania, np. 5-10C, high energy – optymalizowane pod kątem pojemności – nawet do 3600 mAh, ale źle znoszące lub mające słabą pojemność przy prądach powyżej 1C) ma 18 mm średnicy i 6,5 cm wysokości (65,0 mm);
- 20700 i 21700 – (wprowadzone w 2018 roku ogniwa Tesli, Panasonic, LG i Samsunga; mają ok. 1,3x większą pojemność niż 18650, ale są trudniejsze w konstrukcji i do chłodzenia) mają 20 mm średnicy i 70mm wysokości; często są oznaczane nieprawidłowo nawet przez samych producentów – 2070 i 2170.

Recykling

Większość ogniw, przynajmniej tych większych (np. do EV lub HEV) może być użyta ponownie po wymontowaniu z samochodu, gdyż nadal posiada 70-80% nominalnej pojemności.

Do zastosowań podtrzymywania napięcia/częstotliwości/jako UPS to w zupełności wystarcza. Pozwala to na pełne wykorzystanie potencjału ogniwa. Jednocześnie ponowne wykorzystanie powoduje, że cena ogniwa jest bardziej korzystna (odkupienie po zakończeniu użytkowania przez konsumenta).

Recykling

Do niedawna jedyna wdrożona w większej skali metoda (zwana pirometalurgiczną) polega na wrzuceniu wszystkich składowych do wielkiego pieca i wygrzewaniu powyżej 2000°C. Nie da się w ten sposób odzyskać najdroższych komponentów (w sensie ceny zakupu wysoko przetworzonych komponentów, jak separator czy elektrolit).

Umożliwia natomiast odzysk w dość czystej formie niektórych metali użytych do produkcji, gdyż z punktu widzenia ceny surowców (do produkcji komponentów) to one są najdroższe.



© Umicore

Recykling

Metoda pirometalurgiczna odzysku polega na wygrzewaniu całego wsadu (ogniwa w całości wraz z obudowami). W wyniku wysokiej temperatury wszystkie polimery i inne materiały organiczne ulegają odparowaniu do dwutlenku węgla i pary wodnej i zostają usunięte. Również chlor, fluor a nawet część węgla i fosforu (pochodzące głównie z elektrolitu lub dodatków funkcjonalnych) także zostają odparowane w formie związków lub czystych gazów (toksyczne zostają wyłapane na filtrach).

Recykling

Na dnie pozostają jedynie metale w formie płynnej rozwarstwiające się według gęstości, dzięki czemu można zlać frakcje dość czystych metali lub ich stopów.

Wyrzucane zostają jedynie nieopłacalne do odzysku metale (np. aluminium, żelazo), zanieczyszczony grafit i np. krzem – w formie żużlu.



© Umicore

Metoda hydrometalurgiczna

Od kilku lat na popularności zyskuje metoda najpierw rozdzielania (po rozdrobnieniu) miedzi, aluminium, plastików (separator, obudowa) i ew. stali z obudowy od materiałów elektrodowych. Następnie rozpuszcza się materiały elektrodowe przeprowadzając niektóre metale do formy soli (np. siarczanów) a następnie metodami metalurgicznymi i/lub elektrochemicznymi rozdziela się pozostałe metale od siebie. Zaletą metody jest kilkukrotnie mniejszy wsad do pieca metalurgicznego (oszczędność energii i pieniędzy) oraz dużo wydajniejszy odzysk większości metali (i są one czystsze). Metoda coraz częściej stosowana (w różnych wariantach).

Porównanie technologii recyklingu

Table 2. Summary of LiB recycling processes.

Process	Feed	Pre-Processing	Mechanical Processing	Pyro	Hydro	Main Recoveries	Secondary Recoveries	Use of Main Recoveries	Use of Secondary Recoveries	Losses
Umicore ValEas™	LiB, NiMH	Dismantling	-	Shaft furnace	Leaching solvent extraction	Co, Ni, Cu, Fe CoCl ₂	Slag: Al, Si, Ca, Fe, Li, Mn, REE	Metal industry, cathode production	Construction industry	Electrolyte, plastics, graphite
Sumitomo-Sony	LiB	Sorting Dismantling	-	Calcination	Hydro	CoO	Co-Ni-Fe alloy Cu, Al, Fe	Battery industry	Metal industry	Electrolyte, plastics, Li, Ni, graphite
Retriev Technologies	LiB Primary Li	Dismantling	Wet comminution, screening, shaking table, filtration,		Precipitation	Li ₂ CO ₃ MeO	Steel Cu, Co, Al	Cathode production, metal industry	Metal industry	Plastic
Recupyl Valibat	LiB Primary Li	-	crushing, vibrating screen, secondary screen, magnetic separator, densimetric table,	-	Hydrolysis leaching	Li ₂ CO ₃ , LiCO ₂ , Li ₃ PO ₄	Steel Cu, Al Cu, MeO, C	Cathode Production.	Metal industry	Cu, graphite
Akkuser	LiB	Sorting	1st cutting, air filtration, cutting, magnetic separator	-	-	Co, Cu powder Fe	Non-ferrous metals	Various including metal industry	Metal industry	Plastic
Accurec	LiB	Sorting Dismantling	Milling, separation, agglomeration, filtration, ambient	Vacuum thermal treatment, reduction	H ₂ SO ₄	Li ₂ CO ₃ Co-Alloy	Metallic alloy	Production of cathode material	Metal recovery	Electrolyte, polymers, graphite
Battery Resources	LiB	Discharge	Shredding, magnetic separation, sieving, dense media; ambient	Sintering	Leaching by: NaOH, H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ , and Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃ NMC(OH) ₂	Ferrous metals	Battery cell production	Metal industry	Electrolyte
LithoRec	LiB	Discharge Manual disassembly	Two-stage crushing, two-stage air classification; inert.	Drying, calcination	Undisclosed leaching agent	Li ₂ CO ₃ metal oxides	Al-Cu, plastic fractions	Battery cell production	Metal industry	Electrolyte
OnTo	LiB Primary Li	Discharge Dismantling	Shredding, sieving, dense media separation; supercritical CO ₂	Present (undisclosed).	Leaching purification, dissolution	Refurbished cell cathode powder	Ferrous and non-ferrous metals	Battery cell production	Metal industry	Binder, graphite
Aalto University	LiB	-	Shredding, sieving	Aluminium smelter	Leaching	CoC ₂ O ₄ Al	Jarosite, manganese dioxide, copper hydroxide, Li-Ni solution.	Reprocessing required	Reprocessing required	Graphite, binder, plastic, Cu, water

O. Velazquez-Martinez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero, Batteries 5 (2019), 68.

Porównanie technologii recyklingu

Odzysk materiału katodowego i litu (najcenniejsze)

Table 3. Cathode material recovery summary of the recycling processes.

Process	Co Recovery	Quality of Recovery
Umicore	CoCl ₂	Ready for LiCoO ₂ synthesis
Sumitomo-Sony	CoO	Recovery needs pyrometallurgical processes before cathode synthesis
Retriev Technologies	MeO + cake	Elemental cobalt
Recupyl	LCO/Co(OH) ₂ /Co	final product
Akkuser	Co + graphite	Recovery requires hydro- and/or pyrometallurgical processes before cathode synthesis
Accurec	Co alloy	Elemental cobalt
Battery Resources	NMC(OH) ₂	Ready for cathode synthesis
LithoRec	MeO	Ready for cathode synthesis
OnTo	Cathode powder (refurbished)	Final product
Aalto University	CoC ₂ O ₄	Recovery requires processing

Table 4. Lithium recovery summary of the recycling processes.

Process	Li Product	Recovery Method	Efficiency	Recovery Quality	Target Use of Recovery
Umicore	Not recovered	-	-	-	-
Sumitomo-Sony	Not recovered	-	-	-	-
Retriev Technologies	Li ₂ CO ₃	Precipitation with Na ₂ CO ₃ /CO ₂	90%	No data	Metal manufacture
Recupyl	Li ₂ CO ₃ /Li ₃ PO ₄	Precipitation with CO ₂	No Data	No data	Not discussed
Akkuser	Not recovered	-	-	-	-
Accurec	Li ₂ CO ₃	Precipitation	76–90%	>99%	Glass production/cathode synthesis
Battery Resources	Li ₂ CO ₃	Precipitation with Na ₂ CO ₃	67–80%	“High Purity”	Cathode powder synthesis
LithoRec	Li ₂ CO ₃ /LiOH	Precipitation	85–95%	No Data	Cathode powder synthesis
OnTo	Li ₂ CO ₃ /cathode	Undisclosed	Undisclosed	99%	Battery production
Aalto University	Li-Ni solution	Leaching	93–97%	0.1%	Not discussed

O. Velazquez-Martinez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero, Batteries 5 (2019), 68.

Porównanie technologii recyklingu

Odzysk metali pozostałych (poza katodowymi)

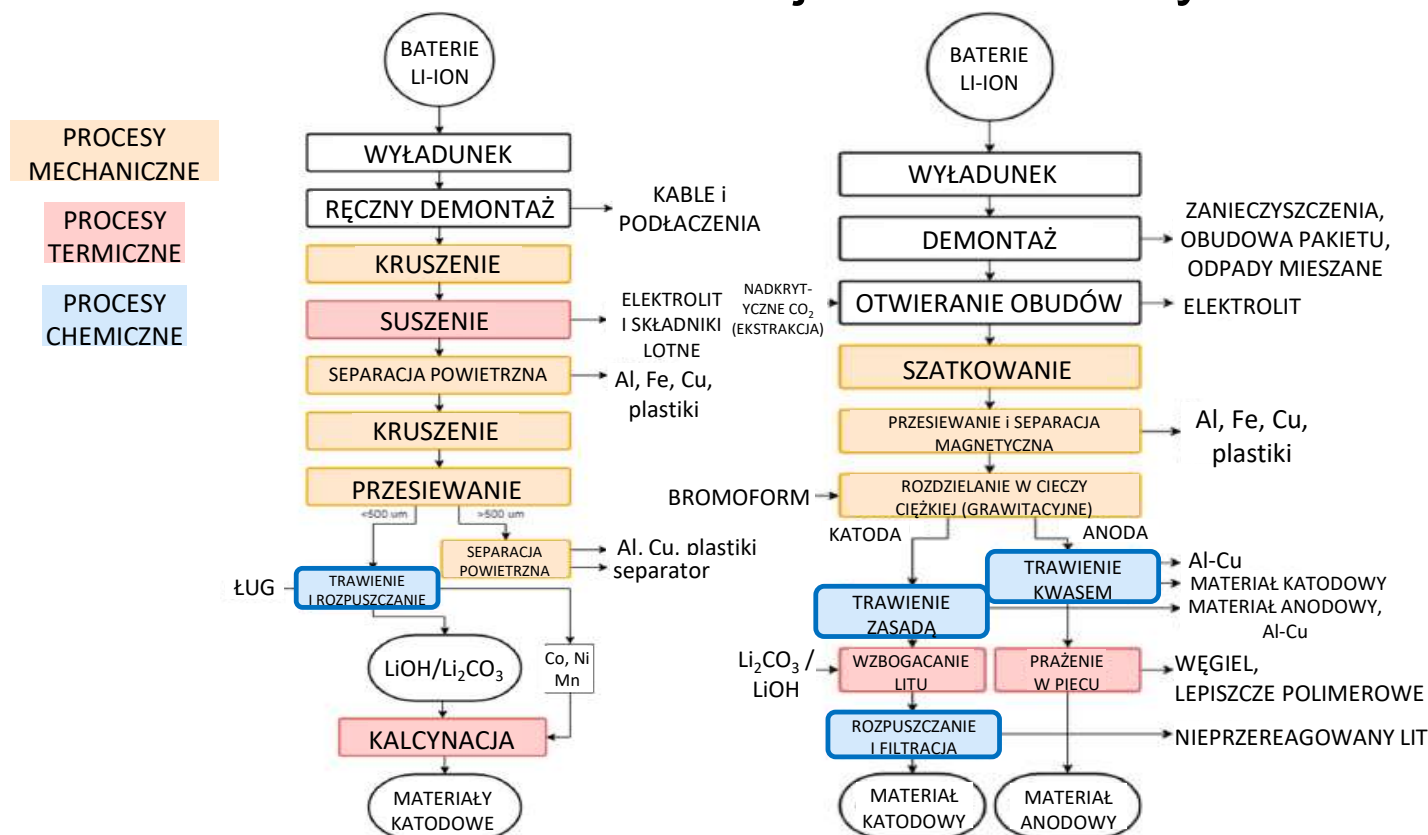
Table 5. Metal recovery summary of the recycling processes.

Process	Fe Casing	Al and Cu Foils	Losses
Umicore	Fe: recovered in alloy	Cu: recovered in alloy	Al, polymer
Sumitomo–Sony	Fe: recovered in alloy	Cu: recovered in alloy	Al, polymer
Retriev Technologies	Fe, Al, and plastics: recovered in shaking table	Not mentioned.	Not mentioned
Recupyl	Fe: recovered with magnetic separator	Al, Cu, and plastics: recovered with density separation	Not mentioned
Akkuser	Fe: recovered with magnetic separator Plastics: recovered via air filtration	Al and Cu: recovered from fin powder	Fraction of Cu and Al
Accurec	Fe: recovered with magnetic separator	Al and Cu: recovered via air separator	Polymer
Battery Resources	Fe: recovered with magnetic separator	Al: recovered during leaching Cu: recovered via dense media separation and precipitation	Not mentioned
LithoRec	Fe, Al, and plastics: recovered via air separator	Al and Cu: recovered via sieves and zig-zag sifter	Not mentioned
OnTo	Fe, Al, and plastics: recovered	Al and Cu: recovered	Not mentioned
Aalto University	Fe: extracted at pre-processing	Rotary kiln	Cu, graphite.

O. Velazquez-Martinez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero, Batteries 5 (2019), 68.

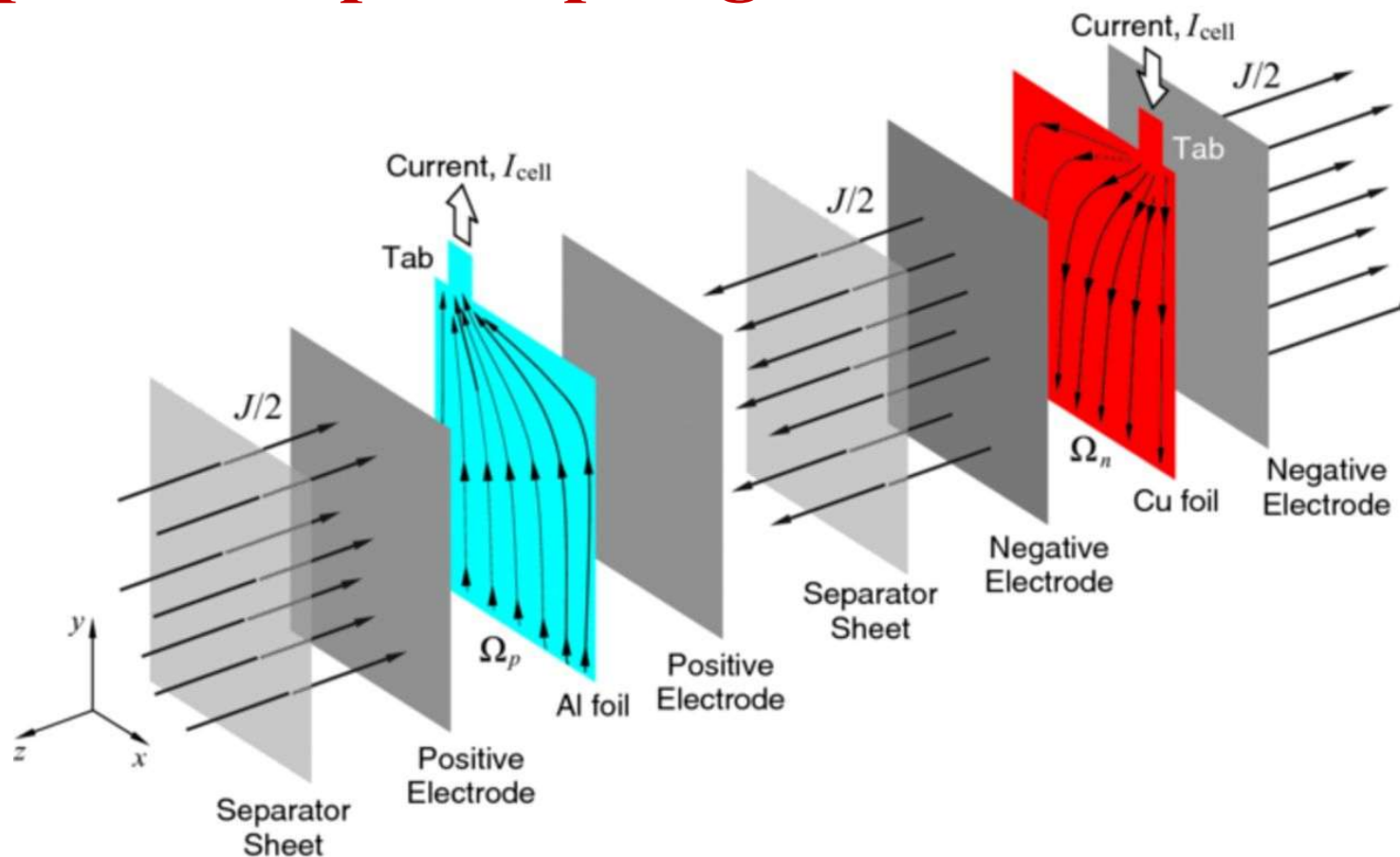
Porównanie technologii recyklingu

Porównanie dwóch bardziej zróżnicowanych metod



O. Velazquez-Martinez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero, Batteries 5 (2019), 68.

Zabezpieczenia przed przegrzaniem



P. Taheri, A. Mansouri, B. Schweitzer, M. Yazdanpour, M. Bahrami, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A1731.

Zabezpieczenia przed przegrzaniem

Wysokie temperatury ogniwa wynikają z dużych przepływów prądu przez ogniwo. Jednak prawdziwym zagrożeniem są przegrzania lokalne (np. całe ogniwo ma średnio 40°C, ale w jednym punkcie jest nagle 90°C). Wystarczy przegranie nawet przez sekundę (zanim się nie rozejdzie ciepło), a już zaczynają się rozkłady elektrolitu i/lub elektrody. Sól LiPF_6 rozkłada się powyżej 70°C, rozpuszczalniki zaczynają zwiększać prężność par (wzrost ciśnienia zagrażający ogniwu) ok. 100°C. Wszystkie katody tlenkowe zaczynają rozkład powyżej 130-140°C. Zwłaszcza rozkład katod jest niebezpieczny – wydziela się przy nim mnóstwo ciepła (rozgrzewając i przyspieszając rozkład reszty katody) oraz tlenu (łatwiejszy zapłon). Przez to metody gaśnicze odcinające tlen są nieskuteczne.

Zabezpieczenia przed przegrzaniem

Ryzyko wystąpienia przegrzania lokalnego ma źródło w konstrukcji ogniwa (bez znaczenia czy cylindrycznego czy pryzmatycznego). Wszystkie ogniwa mają wyprowadzenia z elektrod przez przyłącza będące przedłużeniem (wypustką) kolektora prądu i o jego grubości, a nawet jeśli są one pogrubione, to w pobliżu wyprowadzenia już ma miejsce zwiększony przepływ prądu (z całej elektrody elektrony przepływają przez bardzo wąski pasek, np. z elektrody 20x20cm wychodzi pasek o szerokości 1cm). Prąd kumuluje się więc w wąskim pasku i bardzo cienkim - kolektory mają grubość 8-16 μm . Stąd okolice wyprowadzenia są najbardziej narażone na przegrzanie i potencjalny zapłon (początek mechanizmu tzw. thermal runaway).

Pierwsze ładowanie i warunki ładowania

Pierwsze ładowanie zwykle wykonuje się prądem na poziomie C/20, ponieważ większy prąd nie pozwoli na poprawną interkalację i całkowite wypełnienie wolnych miejsc w objętości anody.

Pierwsze ładowanie (i następne, o ile w warunkach kontrolowanych) wykonuje się metodą CC-CV, czyli „constant current, constant voltage”. Najpierw ładuje się prądem o stałym natężeniu aż do osiągnięcia ustalonego progu napięcia (cut-off voltage), np. 4,2 V. Następnie ładuje się przy stałym napięciu przy spadającym prądzie aż do spadku prądu poniżej ustalonej granicy (zwykle jako zakończenie programu przyjmuje się spadek prądu do poziomu równego C/50).

Sprawność kulombowska vs sprawność całkowita

Sprawność kulombowska, którą najczęściej posługują się elektrodycy, testujący elektrody i producenci ogniw, to procent ładunku zużywanego na reakcje ładujące lub rozładowujące ogniwo. W ogniwach Li-ion sprawność ta zwykle przekracza 99% (pomijając ew. pierwszy cykl, w którym tworzy się SEI), natomiast w ogniwach NiMH czy NiCd jest wyraźnie niższa (~95%), ponieważ zachodzą w nich reakcje uboczne.

Sprawność kulombowska vs sprawność całkowita

Sprawność całkowita („round-trip efficiency”) ogniwa jest w rzeczywistości niższa niż by to wynikało z CE (Coulombic efficiency). Sprawność liczona z odzyskanej energii z ogniwa (w czasie rozładowania) podzielona przez energię włożoną (w czasie ładowania) uwzględnia straty cieplne, rosnące nadpotencjały, jak i straty wynikające z tworzenia i utrzymywania gradientu stężeń. Zwłaszcza te ostatnie zaczynają mieć znaczenie przy dużych prądach (szybkie ładowanie/rozładowanie) oraz impulsowych rozładowaniach.

Dziękuję za uwagę!

Leszek Niedzicki

Profesor Uczelni, Politechnika Warszawska

leszek.niedzicki@pw.edu.pl



Wydział Samochodów
i Maszyn Roboczych
Politechnika Warszawska



Politechnika Warszawska

psnm WE
DRIVE
NEW MOBILITY!

Nowamobilnosc.pl