

Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej

AUTOREFERAT

Zastosowanie organicznych soli litowych jako składników elektrolitów w chemicznych źródłach prądu

Załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

dr inż. Leszek Niedzicki

Warszawa 2018

Spis Treści:

1. Dane kontaktowe	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	4
A) Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
B) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	4
Przebieg kariery naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora	7
C) Omówienie osiągnięcia naukowego.....	9
Główne założenia naukowo-badawcze.....	9
Wprowadzenie	11
Opracowanie elektrolitów opartych na nowych anionach.....	19
Wdrożenie nowych soli na potrzeby przemysłu	28
Inne zastosowania nowych anionów	33
Wdrożenie nowych soli na potrzeby przemysłu i współpraca międzynarodowa.....	36
Projekty, w ramach których powstały publikacje będące częścią osiągnięcia naukowego	38
Podsumowanie	39
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych	41

1. Dane kontaktowe

Imiona i nazwisko	Leszek Adrian Niedzicki
Adres Korespondencyjny	Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
Telefon służbowy	+48 22 234 7421
E-mail służbowy	lniedzicki@ch.pw.edu.pl

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

Stopień doktora	2010.02.23, doktor nauk chemicznych w zakresie chemii, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
Rozprawa doktorska	„Characterization of new generation of electrolytes based on imidazole derivatives salts” (obroniona z wyróżnieniem)
Promotor	prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek
Recenzenci	prof. dr hab. Zbigniew Galus, Uniwersytet Warszawski prof. dr hab. inż. Franciszek Krok, Politechnika Warszawska
Stopień magistra	2006.11.07, magister inżynier technologii chemicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
Praca magisterska	„Charakterystyka transportu kationów litowych w elektrolitach niewodnych i polimerowych”
Kierujący pracą	dr inż. Regina Borkowska

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od 01.04.2010	Zatrudnienie na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
---------------	---

4. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

A) Tytuł osiągnięcia naukowego

Zastosowanie organicznych soli litowych jako składników elektrolitów w chemicznych źródłach prądu

B) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311) przedstawiam cykl powiązanych tematycznie 7 publikacji naukowych i 1 patentu przyznanego przez Urząd Patentowy.

Sumaryczny impact factor (**IF**) publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego zgodnie z rokiem opublikowania: **30,961**

Sumaryczna liczba punktów MNiSW publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego zgodnie z rokiem opublikowania: **290**

- H1. L. Niedzicki, S. Grugeon, S. Laruelle, P. Judeinstein, M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczecinski, W. Wieczorek, M. Armand*, *New covalent salts of the 4+ V class for Li batteries*, J. Power Sources 196 (2011) 8696-8700.

IF₂₀₁₁ = 4,951 punktacja MNiSW₂₀₁₂ (brak z 2011) = 40

Mój wkład w powstanie tego artykułu polegał na syntezie soli LiTDI i LiPDI (dwóch z trzech badanych soli), zaplanowaniu i wykonaniu pomiarów dotyczących przewodnictwa jonowego elektrolitów z solami LiTDI i LiPDI, których wyniki zamieszczone zostały na rysunku 5 oraz tabeli 1; interpretacji wyników oraz napisaniu opisów i dyskusji do tych wyników; konsultacji końcowego manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 30%.

- H2. L. Niedzicki*, E. Karpierz, A. Bitner, M. Kasprzyk, G.Z. Zukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek, *Optimization of the lithium-ion cell electrolyte composition through the use of the LiTDI salt*, Electrochim. Acta 117 (2014) 224-229.

IF₂₀₁₄ = 4,504 punktacja MNiSW₂₀₁₄ = 40

Mój wkład w powstanie tego artykułu polegał na stworzeniu koncepcji publikacji i planu eksperymentalnego; syntezie soli będącej przedmiotem publikacji; wykonaniu części pomiarów przewodnictwa jonowego i liczb przenoszenia oraz nadzorce nad wykonaniem reszty tych pomiarów; wykonaniu pomiarów stabilności elektrochemicznej; wykonaniu pomiarów lepkości; opracowaniu i opisanu wszystkich wyników poza spektroskopowymi; wykonaniu wykresów do części spektroskopowej; napisaniu całej publikacji poza sekcją dotyczącą spektroskopii. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

- H3. L. Niedzicki*, E. Karpierz, M. Zawadzki, M. Dranka, M. Kasprzyk, A. Zalewska, M. Marcinek, J. Zachara, U. Domanska, W. Wieczorek, *Lithium cation conducting TDI anion-based ionic liquids*, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 11417-11425.
IF₂₀₁₄ = 4,493 punktacja MNiSW₂₀₁₄ = 35
Mój wkład w powstanie tego artykułu polegał na stworzeniu koncepcji publikacji; syntezie anionu do cieczy jonowej i soli będących przedmiotem publikacji; stworzeniu całego planu eksperymentalnego; wykonaniu części pomiarów przewodnictwa jonowego i liczb przenoszenia oraz nadzorze nad wykonaniem reszty tych pomiarów; wykonaniu pomiarów stabilności elektrochemicznej; wykonaniu pomiarów lepkości; opracowaniu i opisanu wszystkich wyników; napisaniu całej publikacji poza sekcją dotyczącą dyfraktometrii rentgenowskiej. Mój udział procentowy szacuję na 50%.
- H4. L. Niedzicki*, B. Brzozowski, P. Wieczorek, *LiTDI and solvent mixture based electrolytes for lithium-ion cells*, Electrochim. Acta 174 (2015) 625-629.
IF₂₀₁₅ = 4,803 punktacja MNiSW₂₀₁₅ = 40
Mój wkład w powstanie tego artykułu polegał na stworzeniu koncepcji publikacji i planu eksperymentalnego; syntezie soli będącej przedmiotem publikacji; nadzorze nad wykonaniem pomiarów przewodnictwa jonowego i liczb przenoszenia; opracowaniu i opisanu wszystkich wyników; napisaniu całej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.
- H5. L. Niedzicki*, J. Korczak, A. Bitner, M. Bukowska, P. Szczecinski, *An imidazopyrazine-derived anion for lithium conducting electrolyte application*, RSC Adv. 5 (2015) 101917-101922.
IF₂₀₁₅ = 3,289 punktacja MNiSW₂₀₁₅ = 35
Mój wkład w powstanie tego artykułu polegał na stworzeniu koncepcji publikacji i planu eksperymentalnego; nadzorze nad wykonaniem pomiarów przewodnictwa jonowego i liczb przenoszenia; wykonaniu pomiarów stabilności elektrochemicznej; opracowaniu i opisanu wszystkich wyników; napisaniu całej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 60%.
- H6. L. Niedzicki*, P. Oledzki, A. Bitner, M. Bukowska, P. Szczecinski, *Benzimidazole-derived anion for lithium-conducting electrolytes*, J. Power Sources 306 (2016) 573-577.
IF₂₀₁₆ = 6,395 punktacja MNiSW₂₀₁₆ = 40
Mój wkład w powstanie tego artykułu polegał na stworzeniu koncepcji publikacji i planu eksperymentalnego; nadzorze nad wykonaniem pomiarów przewodnictwa jonowego i liczb przenoszenia; wykonaniu pomiarów stabilności elektrochemicznej; opracowaniu i opisanu wszystkich wyników; napisaniu całej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 60%.

H7. L. Niedzicki*, P. Oledzki, P. Wieczorek, M. Marcinek, W. Wieczorek, *LiTDI based lithium-ion cells electrolyte compositions*, Synth. Met. 223 (2017) 73-79.

IF₂₀₁₇ = 2,526 punktacja MNiSW₂₀₁₇ = 30

Mój wkład w powstanie tego artykułu pracy polegał na stworzeniu koncepcji publikacji i planu eksperymentalnego; syntezie soli będącej przedmiotem publikacji; nadzorze nad wykonaniem pomiarów przewodnictwa jonowego i liczb przenoszenia; opracowaniu i opisanu wszystkich wyników; napisaniu całej publikacji. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

H8. L. Niedzicki, T. Trzeciak, J. Niewiedział, *Sole do elektrolitów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza litowo-jonowych oraz sposób ich otrzymywania*,

PL227209, data publikacji 30.11.2017.

punktacja MNiSW₂₀₁₇ = 30

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na stworzeniu koncepcji nowego anionu będącego głównym przedmiotem patentu wraz z ogólną koncepcją jego syntezy; zaplanowaniu i nadzorze wykonania wszystkich pomiarów na potrzeby opisanie patentu; napisaniu całego zgłoszenia patentowego i reprezentowaniu pozostałych autorów przed rzecznikiem patentowym. Mój udział w patencie wynosi 40%.

* oznacza autora korespondencyjnego

Przebieg kariery naukowej przed uzyskaniem stopnia doktora

W czasie studiów rozpocząłem pracę badawczą w ramach wolontariatu naukowego w laboratorium dr inż. Reginy Borkowskiej. Jeszcze przed rozpoczęciem pracy magisterskiej stworzyłem oprogramowanie do zbierania danych z analizatora odpowiedzi częstotliwościowej (FRA) i umożliwiłem prowadzenie pomiarów na tym analizatorze. W ramach pracy dyplomowej zajmowałem się opracowaniem metodologii dla pomiarów liczb przenoszenia kationu litu metodą polaryzacyjną z poprawką Bruce'a i Vincenta^{1,2}. Metodologia dotyczyła prowadzenia tego pomiaru w prostych elektrolitach ciekłych – w węglanie propylenu i w poliglikolu etylenowym. Przystosowanie metody było konieczne, gdyż metoda opisana w literaturze służyła w zamyśle jedynie do pomiarów stałych elektrolitów polimerowych (SPE, z ang. *solid polymer electrolyte*).

Pod koniec 2006 roku pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Władysława Wieczorka rozpocząłem nowe badania. W ramach pracy doktorskiej zająłem się syntezą soli litowych, które mogłyby w przyszłości mieć zastosowanie w ogniwach litowych lub litowo-jonowych. Syntezę prowadziłem w Zakładzie Chemii Organicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod opieką dr inż. Marii Bukowskiej z grupy dr hab. inż. Przemysława Szczecińskiego. Pierwszą uzyskaną solą w skali laboratoryjnej była oparta na pomysłe prof. Michela Armanda z Uniwersytetu w Amiens (Francja) LiTDI (4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolan litu). We współpracy z grupą prof. Armanda opracowałem następnie pierwsze elektrolity modelowe oparte na soli LiTDI. Okazały się one stabilne wobec metalicznego litu oraz wykazywały stabilność w szerokim zakresie potencjałów. Wykazywały również przewodnictwo jonowe zbliżone do elektrolitów dostępnych komercyjnie. W czasie przygotowywania doktoratu zsyntezowałem w skali laboratoryjnej jeszcze dwie sole. Była to zsyntezowana, podobnie jak LiTDI, wg pomysłu dr Bukowskiej LiPDI (4,5-dicyjano-2-(pentafluoroetylo)imidazolan litu) oraz wymyślona przeze mnie, ale zsyntezowana wg tej samej metody LiHDI (4,5-dicyjano-2-(*n*-heptafluoropropylo)imidazolan litu).

Następnie podobnie jak LiTDI przebadłem również LiPDI i LiHDI w elektrolitach opartych na rozpuszczalnikach modelowych. Węglan propylenu służył jako rozpuszczalnik zbliżony właściwościami do układów rozpuszczalników stosowanych w ogniwach litowo-jonowych. Natomiast poliglikole etylenowe o masie cząsteczkowej 350-500 służyły jako

¹ P.G. Bruce, C.A. Vincent, J. Electroanal. Chem. 225 (1987) 1.

² J. Evans, C.A. Vincent, P.G. Bruce, Polymer 28 (1987) 2324.

układy modelowe stosowane do symulacji układów stałych elektrolitów polimerowych na bazie poli(tlenku etylenu) (PEO). W wyniku prac w ramach doktoratu powstała publikacja [A2]³.

Równolegle do prac nad syntezą nowych soli, prowadziłem badania fizykochemiczne otrzymanych związków, w tym badania ich stabilności temperaturowej (metodami termogravimetrii - TGA, skaningowej kalorymetrii różnicowej – DSC). Potwierdziłem także struktury otrzymywanych związków metodami spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Badałem również stabilność chemiczną ich roztworów względem metalicznego litu (woltamperometria cykliczna, badania oporu warstwy pasywnej). Zwłaszcza badania stabilności roztworów uzyskanych soli stały się jednym z głównych elementów późniejszej rozprawy doktorskiej. W ramach doktoratu przystosowałem także formalizm Fuossa-Krausa^{4,5} do szacowania udziałów form jonowych w niepolimerowych elektrolitach litowych.

Niezależnie od pracy doktorskiej zajmowałem się nadal metodologią pomiarów liczb przenoszenia kationu litu. W ramach współpracy z dr hab. inż. Aldoną Zalewską badałem metodą Bruce'a i Vincenta układy elektrolitów żelowych i kompozytowych zawierających napełniacze ceramiczne o różnych wielkościach ziaren. Opracowałem metodę uzyskiwania w pełni powtarzalnych wyników liczb przenoszenia kationów litu dla tych dość skomplikowanych układów. Uzyskane wyniki służyły do porównania transportu kationów litu w tych układach i zostały opublikowane (publikacja [A1]).

Mój dorobek z tego okresu obejmuje dwie publikacje, w tym w jednej jestem autorem korespondencyjnym. Studia doktoranckie zakończyłem obroną pracy po 3 latach, a pracę obroniłem z wyróżnieniem.

³ Cytowania oznaczone [H] to prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego, pozostałe cytowania to prace których jestem współautorem, ale nie wchodzą w skład osiągnięcia naukowego: [A] – artykuły w czasopismach z listy JCR, [B] – inne artykuły, [P] – przyznane patenty, [Z] – zgłoszenia patentowe i [W] – wdrożenia. Kompletna lista pozostałych prac znajduje się w Załączniku nr 4.

⁴ R.M. Fuoss, C.A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 2387.

⁵ J.R. MacCallum, A.S. Tomlin, C.A. Vincent, Eur. Polym. J. 22 (1986) 787.

C) Omówienie osiągnięcia naukowego

Główne założenia naukowo-badawcze

Celem mojej pracy badawczej było opracowanie i przygotowanie do wdrożenia technologii nowych soli litowych do użycia jako składników elektrolitów⁶ w ogniwach litowo-jonowych. Ograniczenia soli wynikające z ich niestabilności miałyby być mniejsze a parametry elektrolitów z użyciem tych soli korzystniejsze w stosunku do istniejących rozwiązań.

Opracowanie nowych anionów i metody syntezy takich soli to tylko część przedstawionej pracy. Ponieważ sole litowe są używane w ogniwach w formie mieszanin z rozpuszczalnikami, niezbędne było zbadanie parametrów i optymalizacja składu całej mieszaniny pod kątem wymagań ogniw. W mojej pracy skupiłem się na obu tych zagadnieniach. Z punktu widzenia poznawczego celem badawczym było również powiązanie budowy anionu soli z uzyskanymi właściwościami elektrolitu opartego na tej soli.

Motywacja do rozpoczęcia mojej pracy wynikała z trzech powodów:

- praktycznego monopolu rynkowego technologii jednej tylko soli litowej - LiPF₆;
- licznych wad technologicznych istniejącego rozwiązania (LiPF₆), przede wszystkim dotyczących niestabilności tego związku;
- znacznej ilości nieudanych prób zastąpienia soli LiPF₆ i porzucenia tej tematyki w połowie pierwszej dekady XXI wieku przez większość zespołów z całego świata zajmujących się dotychczas badaniami w tym zakresie.

Racjonalne stało się więc opracowanie nowej technologii zarówno z punktu widzenia biznesowego jak i technologicznego. Jednocześnie punktem wyjściowym była próba wyciągnięcia wniosków z nieudanych prób opracowania nowych soli litowych przez inne zespoły, które zajmowały się tą tematyką w latach 1990-2007. Podstawą było przeanalizowanie elementów budowy jak i wielkości anionów, których próby wdrożenia zakończyły się niepowodzeniem. Na przestrzeni 17 lat zespoły z całego świata zaproponowały co najmniej 150 różnych rozwiązań:

⁶ Elektrolitem z definicji jest substancja, która w stanie stopionym lub zdysocjowanym może przewodzić jonowo. Z technicznego punktu widzenia nazywamy tak także całe mieszaniny/układy przewodzące jonowo. W całym tym tekście konsekwentnie używam słowa elektrolit w tym drugim znaczeniu.

- ok. 30 soli z grupy alkiloboranów, aryloboranów, perfluoroalkiloboranów i sulfonyloperfluoroalkiloboranów^{7,8,9,10}

- co najmniej 20 soli z grupy sulfonyloimidów^{11,12,13} i sulfonyloperfluoroalkiloaryli^{14,15}

- ok. 60 soli z grupy chelatoboranów w tym fluoroszczawianoboranów^{16,17,18,19,20}

- po ok. 15 soli z grup perfluoroalkilofosforanów, perfluoroalkilosulfonylofosforanów²¹ i chelatofosforanów^{22,23}

- po kilka soli z grup perfluorooksyglinianów, perfluorosulfonylometylidów, oraz imidazolowych, w tym zwłaszcza z grupą BF₃²⁴.

Wiele spośród tych soli albo okazało się zbyt nietrwałymi chemicznie (w kontakcie z wilgocią, powietrzem lub innymi składnikami ogniw), termicznie lub elektrochemicznie. Rozwijanie technologii innych zostało zarzucone przez twórców z racji niskich wartości przewodnictwa elektrolitów, problemów z rozpuszczalnością w popularnych rozpuszczalnikach lub kosztów produkcji niemożliwych do obniżenia. Dostępnych w sprzedaży jest zaledwie kilka z tych soli i poza jedną posiadają ograniczone, niszowe zastosowania, zwykle jedynie badawcze. Skutkiem jest ciągła dominacja jednej soli. Moim celem było znalezienie nowego rozwiązania – nowej soli (lub nowych soli), która nie posiada wad dotychczas funkcjonujących na rynku soli.

⁷ K. Sonoda, A. Ueda, K. Iwamoto, Patent EP1174941 (2000).

⁸ V. Aravindan, P. Vickraman, Solis State Sciences 9 (2007) 1069.

⁹ H. Yamaguchi, H. Takahashi, M. Kato, J. Arai, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A312.

¹⁰ D. Vagedes, G. Erker, R. Froehlich, J. Organomet. Chem. 641 (2002) 148.

¹¹ F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M.B. Armand, Electrochim. Acta 37 (1992) 1729.

¹² L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, J. Power Sources 68 (1997) 320.

¹³ L. Conte, G. P. Gambaretto, G. Caporiccio, F. Alessandrini, S. Passerini, J. Fluor. Chem. 125 (2004) 243.

¹⁴ H.-S. Lee, L. Geng, T.A. Skotheim, Patent US5538812 (1996).

¹⁵ F. Toulgoat, B.R. Langlois, M. Medebielle, J.-Y. Sanchez, J. Org. Chem. 72 (2007) 9046.

¹⁶ J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl, H.J. Gores, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3572.

¹⁷ J. Barthel, R. Buestrich, H.J. Gores, M. Schmidt, M. Wuhr, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3866.

¹⁸ W. Xu, C.A. Angell, Electrochem. Solid-State Lett. 3 (2000) 366.

¹⁹ Z.-M. Xue, K.-N. Wu, B. Liu, C.-H. Chen, J. Power Sources 171 (2007) 944.

²⁰ M.S. Ding, T.R. Jow, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1199.

²¹ A. Omaru, T. Nirasawa, Patent EP1318562.

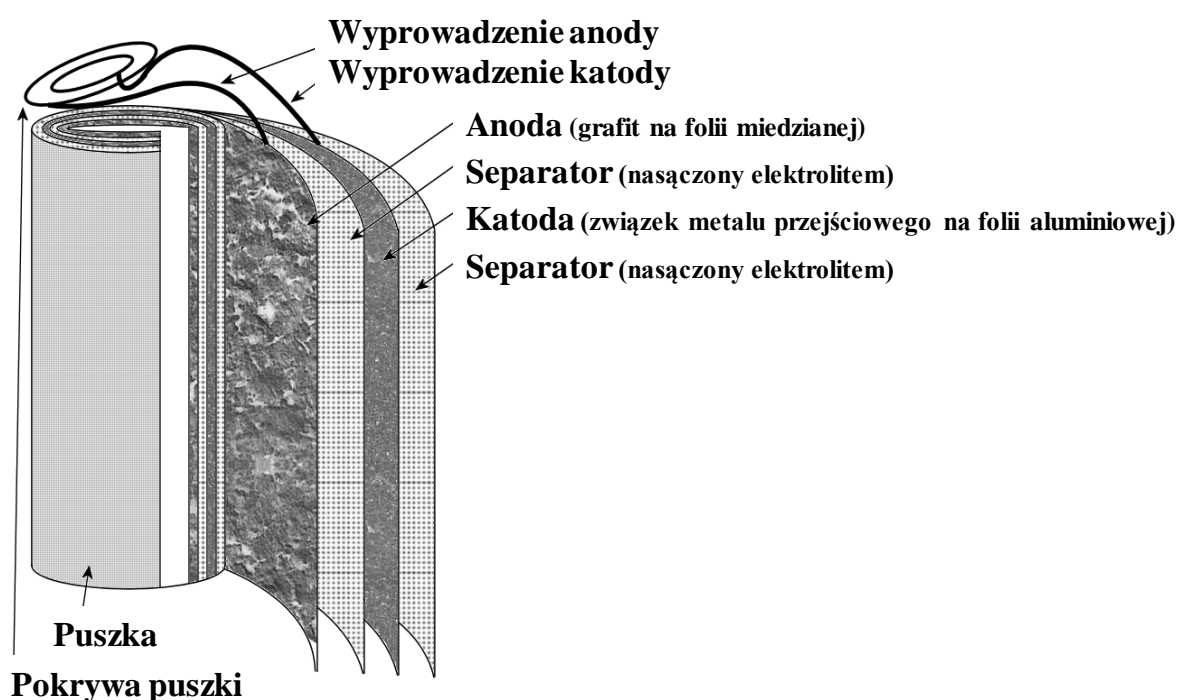
²² M. Handa, M. Suzuki, J. Suzuki, H. Kanematsu, Y. Sasaki, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999) 60.

²³ U. Wietelmann, W. Bonrath, T. Netscher, H. Nöth, J.-C. Panitz, M. Wohlfahrt-Mehrens, Chem. Eur. J. 10 (2004) 2451.

²⁴ T.J. Barbarich, P.F. Driscoll, S. Izquierdo, L.N. Zakharov, C.D. Incarvito, A.L. Rheingold, Inorg. Chem. 43 (2004) 7764.

Wprowadzenie

Ogniwa litowo-jonowe są obecnie najszybciej rozwijającymi się i najchętniej stosowanymi ładowalnymi źródłami prądu, szczególnie w elektronice przenośnej. W miarę postępu w technologii ogniw zdobywają one także szybko rynek elektroniki ubieralnej (z ang. *wearables*). Wchodzą one także do użytku w sprzęcie wojskowym i medycznym, dotąd opartym na ogniwach kwasowo-ołowiowych i niklowo-kadmowych. Rozwój urządzeń takich jak komputery przenośne, smartfony oraz samochody elektryczne, jest również możliwy dzięki wprowadzeniu nowych technologii do ogniw litowo-jonowych.



Rys. 1. Budowa typowego cylindrycznego ogniwa litowo-jonowego.

Rysunek 1 pokazuje budowę typowego cylindrycznego ogniwa litowo-jonowego. Ogniwo litowo-jonowe składa się z następujących elementów:

- anody – najczęściej składającej się z grafitu złączonego lepiszczem (np. poli(difluorkiem winylidenu) lub poli(winylopirolidonem)) i osadzonej na miedzianym kolektorze prądu;
- separatora polimerowego (np. polietylenowego lub polipropylenowego);
- katody – najczęściej zbudowanej z tlenków metali przejściowych złączonych lepiszczem wraz z czernią acetylenową i osadzonej na aluminiowym kolektorze prądu;

- elektrolitu – wypełniającego całość ogniwa (o ile użyty jest elektrolit ciekły) i składającego się z mieszaniny rozpuszczalników, najczęściej węglanów organicznych oraz soli litowej;
- obudowy – najczęściej stalowej lub z kilkuwarstwowego kompozytu (np. polietylen-folia aluminiowa-poli(tereftalan etylenu)).

Elektrolity do ogniw litowo-jonowych opierają się na solach litu z anionami słabokoordynującymi. Aniony te nazywane są tak ze względu na ich dobór pod kątem jak najsłabszego oddziaływania (koordynacji) z kationem, w tym przypadku litowym. Aniony słabokoordynujące stworzone przed erą ogniw litowo-jonowych czasem nazywane są tradycyjnymi. Sole, które znalazły zastosowanie w przemyśle lub przynajmniej w badaniach elektrolitów do współczesnych ogniw to:

- chloran(VII) litu LiClO_4 ,
- tetrafluoroboran litu LiBF_4 ,
- heksafluorofosforan litu LiPF_6
- trifluorometylosulfonian litu LiSO_3CF_3 (skrótowa nazwa LiTf)²⁵.

Dodatkowo w latach 90-tych i wczesnych 2000-ych opracowano kilka obecnie komercyjnie dostępnych organicznych soli litowych do zastosowania w elektrolitach do ogniw litowo-jonowych:

- bis(fluorosulfonylo)imidek litu $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (skrótowa nazwa LiFSI)²⁶,
- bis(trifluorometylosulfonylo)imidek litu $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (skrótowa nazwa LiTFSI lub LiNTf_2)²⁷,
- bis(pentafluoroetylosulfonylo)imidek litu $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (skrótowa nazwa LiBETI)^{28,29}
- tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan litu $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (skrótowa nazwa LiFAP)³⁰.

Wzory półstrukturalne wszystkich wymienionych powyżej soli litowych pokazane są na Rysunku 2.

²⁵ K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303.

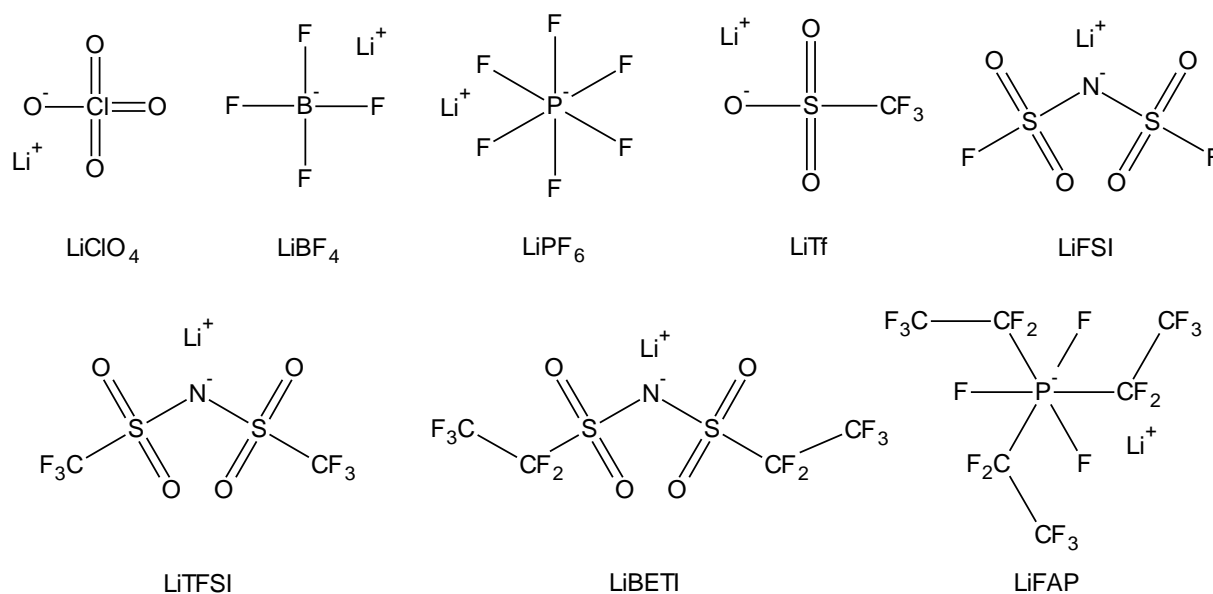
²⁶ C. Michot, M. Armand, J.Y. Sanchez, Y. Choquette, M. Gauthier, Patent US5916475 (1999).

²⁷ M.B. Armand, C.E.M.F. El Kadiri, Patent US4505997 (1985).

²⁸ A. Webber, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2586.

²⁹ W.M. Lamanna, L.J. Krause, Patent US5652072 (1997).

³⁰ U. Heider, V. Hilarius, P. Sartori, N. Ignat'ev, Patent DE19846636 (2000).



Rys. 2. Komercyjnie dostępne sole litowe do elektrolitów do ogniw litowo-jonowych.

Na przestrzeni ostatnich 20 lat opracowano wiele innych anionów, ale szybko odkrywano wady tych materiałów, uniemożliwiające ich zastosowanie w ogniwach litowo-jonowych. Do najczęstszych wad należy brak dostatecznego przewodnictwa jonowego roztworów proponowanych soli w rozpuszczalnikach typowych dla ogniw litowo-jonowych (w węglanach organicznych). Przyjmuje się, że takie przewodnictwo jonowe, oznaczane σ , powinno wynosić przynajmniej 1 mS cm^{-1} w temperaturze pokojowej. Ważnym parametrem elektrolitu jest także udział kationów litu w przewodnictwie jonowym. Udział ten opisuje liczba przenoszenia kationów litu. Pozostałą część ładunku przenoszą aniony, wobec których elektrody są blokujące. Dlatego użyteczne przewodnictwo jonowe to tylko przewodnictwo kationów litu (σ_{Li^+}), które można obliczyć z iloczynu przewodnictwa jonowego i liczby przenoszenia kationów litu.

Od elektrolitów wymagana jest również odpowiednia stabilność termiczna, aby sól nie powodowała ograniczenia stabilności całego ogniwa. Węglany organiczne wykazują temperaturę wrzenia powyżej 90°C (węglan dimetylu – 91°C), więc to one zwykle wyznaczają zakres temperatur działania ogniwa. Sól w roztworze musi być także stabilna w zakresie napięć działania ogniwa, a więc pomiędzy 2 a 4,5 V względem anody litowej. Potencjał elektrochemiczny anody litowej wynosi $-3,04 \text{ V}$ względem standardowej elektrody wodorowej. Ograniczenia napięć działania wynikają z potencjałów końcowych interkalacji/deinterkalacji kationami litowymi typowych elektrod w ogniwie (ang. *cut-off voltage*). Do typowych elektrod można zaliczyć anodę grafitową oraz katody: z tlenku kobaltu

(CoO₂), tlenku manganu (MnO₂) lub tlenków mieszanych niklowo-manganowo-kobaltowych (Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O₂, skrótowa nazwa NMC). Użycie innych elektrod może nieco zawęzić lub rozszerzyć wymagany zakres stabilności. Równie ważna jest stabilność soli w roztworze wobec pozostałych komponentów ogniwa. Przede wszystkim wobec materiałów elektrodowych – jak wspomnianych tlenków, ale także wobec kolektorów prądu – miedzi i aluminium. Niestety większość soli i rozpuszczalników reaguje z materiałami elektrod w zakresie potencjałów pracy ogniwa.

Właśnie z tych powodów przyjmuje się, że stabilne są elektrolity tworzące przepuszczalne dla kationów litowych warstwy międzyfazowe na elektrodach (w skrócie SEI – z ang. *Solid-Electrolyte Interphase*). Warstwy te powinny mieć niską wartość oporu, ale nie mogą przepuszczać innych składników elektrolitu poza kationami litu. SEI powinna również być stosunkowo cienka, czyli zużywać możliwie mało komponentów elektrolitu na swoje powstanie. Warstwa międzyfazowa musi wykazywać się stabilnością, zatem nie może znacznie narastać ani zmieniać swoich parametrów w czasie. Oprócz tego, jak w każdej gałęzi przemysłu, ważne jest, aby używane materiały były możliwie mało toksyczne, a także by były bezpieczne i tanie w produkcji.

Wiele soli spośród testowanych na potrzeby ogniw litowo-jonowych nie spełnia powyższych wymogów. Większość zostaje odrzucona już na etapie badań stabilności i kompatybilności w obecności standardowych rozpuszczalników i elektrod. Najbardziej reaktywnym materiałem i w związku z tym wymagającym największej stabilności chemicznej od komponentów mających z nim styczność jest metaliczny lit. Właśnie dlatego wiele testów przeprowadza się w jego obecności, mimo że litu w formie metalicznej nie używa się w ogniwach litowo-jonowych dostępnych komercyjnie. Użycie go w testach pozwala jednak na przyspieszenie oceny stabilności danej substancji lub mieszaniny.

Osobną kwestią jest trwałość składników elektrolitu w obliczu wielokrotnego przeprowadzenia cyklu ładowania-rozładowania ogniwa z użyciem testowanego materiału, co nazywane jest cyklowaniem ogniwa. Eksperyment ten pozwala na przetestowanie stabilności ogniwa w warunkach zbliżonych do rzeczywistej eksploatacji. W celu uniknięcia potencjalnych problemów wynikających ze złożoności pełnego ogniwa, testy takie wykonuje się najczęściej w półogniwie. Oznacza to zbadanie zachowania tego ogniwa z użyciem testowanego elektrolitu i jednej z docelowych elektrod. Jako drugiej elektrody używa się metalicznego litu. Takie półogniwo umożliwia łatwiejszą diagnozę kompatybilności lub jej braku z daną elektrodą.

Najważniejszym parametrem w badaniach ogniów lub półogniów jest pojemność materiału elektrodowego w przeliczeniu na jednostkę masy tego materiału. Istotne jest, aby ta pojemność była jak najwyższa ale także by była stabilna wraz z kolejnymi cyklami ładowania-rozładowania. Utrzymanie pojemności w kolejnych cyklach podaje się często w formie procentowej dzieląc pojemność po określonej liczbie cykli przez wartość pojemności w pierwszym cyklu. Podobnie można też mierzyć czas życia ogniwa - wówczas przeprowadza się cyklowanie do czasu, gdy pojemność nie spadnie do np. 80% pojemności zmierzonej w pierwszym cyklu. Innym parametrem jest rzeczywista pojemność ogniwa w stosunku do teoretycznie wyliczonej pojemności. Istotna jest także zdolność do zachowania wysokiej pojemności wraz ze wzrostem prądu ładowania/rozładowania. Tu warto wspomnieć, że prąd ładowania/rozładowania podaje się w branży bateryjnej często poprzez wielokrotność prądu oznaczanego C. 1C to prąd tak dobrany, aby ogniwo bez względu na swoją wielkość ładowało się w ciągu jednej godziny. Wówczas 2C to prąd, przy którym ogniwo ładuje się lub rozładowuje się w ciągu 30 minut. Prąd C/2 to prąd odpowiadający ładowaniu lub rozładowaniu ogniwa w czasie 2 godzin, itd.

Osiem soli litowych (wymienionych wcześniej) jest dostępnych komercyjnie i stosowanych przez przemysł bateryjny w produkcji ogniów lub przynajmniej w celach badawczych. Szybki przegląd właściwości tych ośmiu soli pokazuje, że nawet te stosowane nie spełniają przynajmniej części wymagań przemysłowych. Na przykład LiClO_4 w obecności katod zawierających metale przejściowe oraz czerni acetylenowej (składnik większości anod) jest wybuchowa³¹. Sama sól również posiada dość niską stabilność termiczną³². Elektrolity zawierające LiBF_4 posiadają niskie przewodnictwo jonowe (optimum poniżej 2 mS cm^{-1})³³ oraz tworzą na anodach warstwy międzyfazowe, które zbyt słabo przewodzą kationy litu³⁴, zwłaszcza w temperaturach powyżej 60°C ³⁵.

LiPF_6 jest najczęściej stosowaną solą w ogniwach litowo-jonowych. Elektrolity zawierające tę sól posiadają bardzo wysokie przewodnictwo - w optymalnych mieszaninach rozpuszczalników wartość maksimum przewodnictwa sięga 10 mS cm^{-1} . Sól ta tworzy także z wieloma katodami i anodami SEI które jest przepuszczalne dla kationów litowych i względnie stabilne w czasie. Niestety, LiPF_6 jest niestabilna termicznie już powyżej ok. 70°C . Zawiera ona zawsze przynajmniej ślady fluorowodoru z racji naturalnego rozkładu

³¹ G.H. Newman, R.W. Francis, L.H. Gaines, B.M.L. Rao, 127 (1980) 2025.

³² R. Jasinski, S. Carroll, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 218.

³³ M.S. Ding, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A40.

³⁴ S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A586.

³⁵ A.M. Andersson, K. Edström, J.O. Thomas, J. Power Sources 81-82 (1999) 8.

zgodnie z reakcją $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$ i łatwo ulega hydrolizie $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3 + 2\text{HF}$ ^{36,37}. Fluorowodór jest toksyczny i żrący, przez co może od środka niszczyć (korodować) pozostałe komponenty ogniwa. POF_3 powstały w wyniku hydrolizy jest również toksycznym związkiem³⁸. Dlatego w ogniwach litowo-jonowych często stosowane są dodatki absorbujące wilgoć i fluorowodór, a wszystkie komponenty przed złożeniem ogniwa muszą być specjalnie suszone. Sól LiPF_6 jest niestabilna nawet w czasie cyklowania poniżej 2,5 V lub powyżej 4,2 V względem anody litowej w ogniwach zawierających węglany organiczne, czyli niemal we wszystkich współczesnych ogniwach litowo-jonowych³⁹. Jednocześnie LiPF_6 jest wyjątkowo wymagająca jeśli chodzi o warunki syntezy – oprócz bezwodnej atmosfery, najlepiej gazu obojętnego, wymaga także bardzo czystych i bardzo dobrze wysuszonych substratów. Dodatkowo, wśród substratów są niezbędne: czysty fluor, czysty fosfor i fluorowodór. Znacząco podraża to proces ze względu na szczególne wymagania co do konstrukcji reaktorów oraz zabezpieczeń przed skażeniem środowiska^{40,41}.

Sole LiTf , LiFSI , LiTFSI i LiBETI powodują korozję aluminium, z którego produkowane są katodowe kolektory prądu^{42,43}. Na skutek tej właściwości mogą być używane jedynie w ogniwach zawierających stałe elektrolity polimerowe (SPE), wówczas anion nie ma bezpośredniego kontaktu z kolektorem prądu i takie ogniwo jest stabilne. Ogniwa oparte na SPE nie są na razie powszechnie obecne na rynku konsumenckim. Wynika to z parametrów tego elektrolitu takich jak stosunkowo niskie przewodnictwo jonowe oraz niewystarczający kontakt stałego elektrolitu z ziarnami materiału elektrodowego⁴⁴. SPE do efektywnego działania wymagają także wysokich temperatur. Użycie soli LiTf , LiFSI , LiTFSI i LiBETI jest możliwe jedynie z zastosowaniem dodatków, które są inhibitorami korozji aluminium, co jednak wiąże się z podwyższeniem ceny końcowego produktu⁴⁵. Z kolei LiFAP okazała się solą zbyt drogą w produkcji na potrzeby rynku konsumenckiego⁴⁶.

³⁶ Z. Lu, L. Yang, Y. Guo, J. Power Sources 156 (2006) 555.

³⁷ H. Yang, G.V. Zhuang, P.N. Ross Jr, J. Power Sources 161 (2006) 573.

³⁸ M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, J. Power Sources 97-98 (2001) 557.

³⁹ A. Gueguen, D. Streich, M. He, M. Mendez, F.F. Chesneau, P. Novak, E.J. Berg, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A1095.

⁴⁰ Raport dla amerykańskiego Department of Energy DoE/EA-1716, Wrzesień 2010.

⁴¹ Raport z projektu amerykańskiego Department of Energy ARRAVT014, Maj 2011.

⁴² T. Evans, J. Olson, V. Baht, S.-H. Lee, J. Power Sources 269 (2014) 616.

⁴³ L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, J. Power Sources 68 (1997) 320.

⁴⁴ K. Xu, Chem. Rev. 114 (2014) 11503.

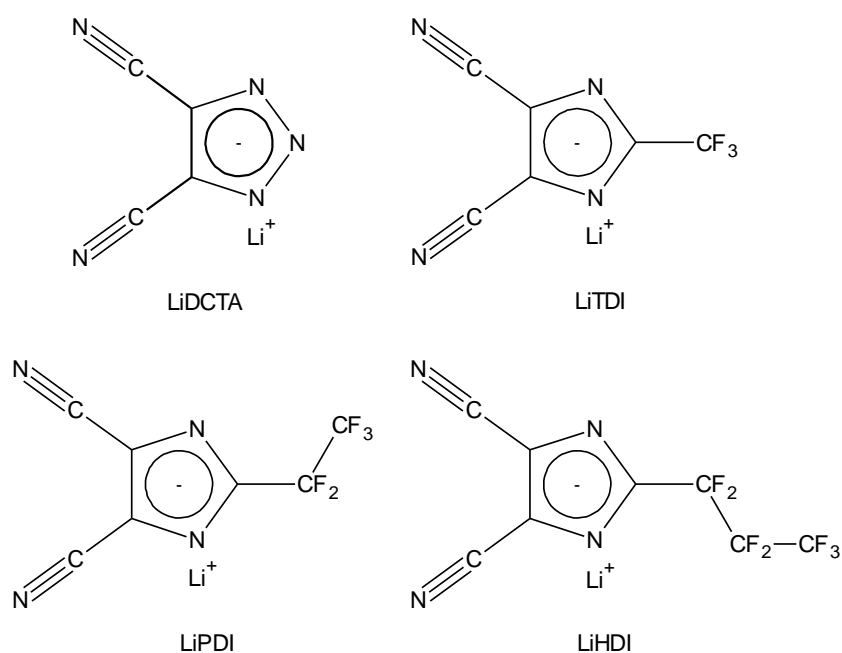
⁴⁵ Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) A60.

⁴⁶ H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J. Zhang, S.-W. Feng, L.-F. Li, K. Liu, W.-F. Feng, J. Nie, H. Li, X.-J. Huang, M. Armand, Z.-B. Zhou, J. Power Sources, 196 (2011) 3623.

Ostatecznie w badaniach laboratoryjnych używa się jedynie kilku soli – przede wszystkim LiPF_6 , ale także LiFSI , LiTFSI i LiBF_4 . Dodatkowo, w ogniwach pierwotnych używa się soli LiBF_4 i LiClO_4 . Na rynku konsumenckich ogniw ładowalnych (litowo-jonowych) niemal jedyną używaną solą w elektrolitach jest LiPF_6 .

Oprócz wcześniej znanych wad istniejących na rynku soli litowych do ogniw litowo-jonowych, we wczesnych latach dwutysięcznych doszły nowe. W wyniku prac grup badawczych z całego świata odkryto liczne problemy z kompatybilnością lub stabilnością wówczas testowanych soli. W obliczu tych wszystkich niedostatków dostępnych komercyjnie soli litowych pojawiło się zapotrzebowanie na zaprojektowanie nowych soli. Musiałyby one umożliwiać spełnianie wymagań stawianych elektrolitom do ogniw litowo-jonowych, zwłaszcza warunki dotyczące stabilności. Jednak równorzędnym celem było zaproponowanie związków, które byłyby także odpowiednio tanie w produkcji i w użyciu. Bazując na wiedzy o syntezie w skali laboratoryjnej ciężko jest precyzyjnie oszacować koszt produkcji w wielkiej skali przemysłowej. Jednak już na etapie doboru ścieżki syntezy można łatwo ocenić, które drogi dojścia do produktu będą wyraźnie droższe. Dotyczy to zwłaszcza warunków (atmosfera, ciśnienie, temperatura), użytych substratów a także wymaganej czystości tych substratów. Koszt produkcji soli ma bezpośrednie przełożenie na koszt produkcji ogniw z jej użyciem. Podobnie zmniejszenie ilości soli potrzebnej do produkcji elektrolitu zmniejsza koszt komponentów. Uzyskanie soli o wyraźnie mniejszych wymaganiach co do sposobu przechowywania, czystości pozostałych komponentów oraz warunków produkcji ogniw, również zmniejszałaby koszty produkcji całego ogniwa. Stąd moja praca badawcza dotyczyła przygotowania do wdrożenia nowych soli litowych w przemyśle bateryjnym i skupiła się na dwóch aspektach: użytkowym i ekonomicznym.

W połowie pierwszej dekady XXI wieku w odpowiedzi na zapotrzebowanie przemysłu prof. Michel Armand z Uniwersytetu w Amiens zaproponował stworzenie soli opartych na anionach Hückela, które zawierają szkielet aromatyczny. Bardzo korzystne w tym kontekście mogły być azole, zawierające w swoim pierścieniu oprócz atomów węgla również atomy azotu. Spośród heteroatomów mogących być składowymi pierścieni aromatycznych atom azotu oddziałuje z kationem litu najslabiej – w przeciwieństwie do atomów tlenu, siarki lub fosforu. Pierwszą propozycją była sól LiDCTA (4,5-dicyjano-1,2,3-triazolan litu), której roztwory posiadały jednak stosunkowo niskie wartości przewodnictwa jonowego. Wówczas prof. Armand rozpoczął współpracę z grupami prof. dr. hab. inż. Władysława Wieczorka i dr. hab. inż. Przemysława Szczecińskiego z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Współpraca ta pozwoliła na uzyskanie pierwszych soli litowych, które przełamały dotychczasowe trudności branży. Korzystając z wiedzy dr inż. Marii Bukowskiej, która wcześniej opracowała syntezę protonowanej formy anionu TDI⁻⁴⁷ w skali setek miligramów, było możliwe opracowanie przez mnie syntezy soli LiTDI (4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolan litu) w większej skali. Oprócz tego, we współpracy z dr Bukowską i prof. Szczecińskim zsyntezowałem po raz pierwszy sole LiPDI (4,5-dicyjano-2-(pentafluoroetylo)imidazolan litu) i LiHDI (4,5-dicyjano-2-(*n*-heptafluoropropylo)imidazolan litu) [A2,A4,A5][P1]. Wzory półstrukturalne soli tu omawianych przedstawione są poniżej, na Rysunku 3.



Rys. 3. Nowe sole litowe.

⁴⁷ M. Bukowska, J. Prejzner, P. Szczecinski, Pol. J. Chem. 78 (2004) 417.

Opracowanie elektrolitów opartych na nowych anionach

Pierwszym moim osiągnięciem było uzyskanie elektrolitów opartych na nowych solach i typowych mieszaninach rozpuszczalników używanych w bateriach, które miały właściwości konkurencyjne wobec parametrów komercyjnych elektrolitów. Jako rozpuszczalnik służyła mieszanina węgla etylenu i węgla dimetylu w stosunku 1:1 (EC:DMC). Elektrolity zawierające LiTDI i LiPDI w stężeniu 1 mol dm^{-3} charakteryzowały się niższym przewodnictwem jonowym (ok. $6,5 \text{ mS cm}^{-1}$) od tych opartych na LiPF_6 (10 mS cm^{-1}). Wykazywały one natomiast wyraźnie wyższe wartości liczb przenoszenia kationów litu – ponad 0,4, podczas gdy w przypadku elektrolitów zawierających LiPF_6 jest to zwykle 0,2-0,3 (pomiar wykonany metodą Bruce'a-Vincenta). Na potwierdzenie wyników uzyskanych metodą elektrochemiczną pozwoliły pomiary współczynników dyfuzji metodą PFG-NMR (ang. *Pulsed Field Gradient-Nuclear Magnetic Resonance*). Na ich podstawie stwierdzono, że współczynniki dyfuzji anionów TDI^- i PDI^- są niższe o ok. 30% od anionu PF_6^- przy jednocześnie zbliżonej wartości współczynników dyfuzji kationów litu (niższe o ok. 10%). Pośrednio potwierdzało to więc słabsze oddziaływanie między kationem a nowymi anionami, co było głównym zamiarem przy projektowaniu nowego anionu.

Okazało się również, że stabilność termiczna nowych soli jest dużo wyższa w porównaniu z LiPF_6 . Sole imidazolowe rozkładają się powyżej 250°C , podczas gdy LiPF_6 ulega rozkładowi już w 70°C . W przeciwieństwie do LiPF_6 , nowe sole są stabilne w obecności tlenu i wilgoci. Możliwe jest nawet uzyskanie roztworów wodnych LiTDI, LiPDI i LiHDI.

Wstępne testy pokazały również, że nowe elektrolity są kompatybilne z typowymi elektrodami stosowanymi w ogniwach litowo-jonowych. Co więcej, pozwalają na stabilne cyklowanie ogniwa. W tym przypadku przetestowano wstępnie ogniwo składające się z grafitu, elektrolitów testowych i spinelowego tlenku manganu. Elektrolity oparte na LiTDI i LiPDI okazały się być bardziej stabilne niż elektrolity oparte na LiPF_6 . Pokazała to różnica początkowej i końcowej pojemności testowego ogniwa po 25 cyklach. W tym przypadku elektrolit oparty na soli LiPF_6 uzyskiwał wyższą początkową pojemność ogniwa (113 mAh g^{-1}), ale znacznie szybciej spadała ona w porównaniu z ogniwem opartym na LiTDI lub LiPDI. Początkowe pojemności ogniw z nowymi elektrolitami wynosiły 110 mAh g^{-1} dla LiTDI i 109 mAh g^{-1} w przypadku LiPDI. Pojemność końcowa ogniwa po 25 cyklach w przypadku ogniwa z LiPF_6 była niższa i wynosiła 106 mAh g^{-1} , wobec 108 i 107 mAh g^{-1} odpowiednio dla LiTDI i LiPDI. Zdolność do zachowania pojemności

wraz ze wzrostem prądu ładowania/rozładowania jest taka sama do poziomu 1C (ok. 98%). Przy szybszym ładowaniu pojemność ogniw zawierających LiPF_6 w stosunku do nominalnej pojemności jest nieco wyższa – dla 2C to 90% (dla LiTDI 88%, dla LiPDI 83%), a dopiero dla prądu 5C wyraźnie wyższa – 52% (dla LiTDI 37%, dla LiPDI 30%).

Sole LiTDI i LiPDI w mieszaninie węglanów są stabilne elektrochemicznie wobec platyny bądź aluminium w zakresie od 0 do 4,8 V względem anody litowej. Zostało to zbadane techniką woltamperometrii cyklicznej. Jednocześnie wyniki w przypadku nowych soli imidazolowych były bardziej obiecujące niż wcześniejsze w układach soli triazolowych (LiDCTA). Warto dodać, że wszystkie powyższe badania zostały przeprowadzone na elektrolitach nieoptymalizowanych względem zarówno stężenia soli jak i składu mieszaniny rozpuszczalników. Wyniki tych badań zostały opublikowane w ramach artykułu [H1].

Wysoka stabilność temperaturowa nowych soli oznacza, że można zmniejszyć użycie dodatków stabilizujących, co jest niezbędne w przypadku LiPF_6 . Zmniejsza to koszty produkcji ogniwa. Używając soli LiTDI lub LiPDI można też oszczędzić na wszystkich kosztach związanych z dokładnym suszeniem i utrzymywaniem bezwodnego środowiska w ogniwie. Do tych wydatków można zaliczyć: wartość absorbentów wilgoci, zużycie energii na dosuszanie wszystkich komponentów przed złożeniem ogniwa oraz koszty przechowywania komponentów w warunkach bardzo suchych (o zawartości wilgoci poniżej 10 ppm). Oprócz tego dochodzą oszczędności związane z niepotrzebnymi kosztami produkcyjnymi. Należą do nich użycie czystego i suchego gazu obojętnego jako atmosfery dla linii zautomatyzowanej lub koszty cyrkulacji i suszenia powietrza na liniach manualnego montażu. Koszt budowy instalacji osuszania hali montażowej i koszty jej eksploatacji są niebagatelne, gdyż wymagana jest niestandardowa szczelność konstrukcji hali oraz utrzymywanie punktu rosy poniżej -60°C . Wszystkie te koszty mogą zostać pominięte w przypadku użycia soli niewrażliwej na obecność wody. Można również uniknąć kosztów dosuszania pozostałych komponentów, gdyż w roztworach organicznych LiTDI trwale kompleksuje wodę w stosunku 1:1. W związku z tym może jednocześnie służyć jako absorbent wody dosuszający pozostałe komponenty w złożonym ogniwie.

Pierwsze obiecujące wyniki nowych soli w rzeczywistych układach [H1], zwłaszcza wyniki stabilności, oraz wyniki prac teoretycznych [A2,A4,A5] szybko zwróciły uwagę przemysłu. Nowe sole zostały przetestowane w ramach prac konsorcjum opracowującego baterie dla europejskiego przemysłu motoryzacyjnego. Celem było uzyskanie ogniw opartych na europejskim know-how, ale także tańszych od dotychczasowych rozwiązań. Testy

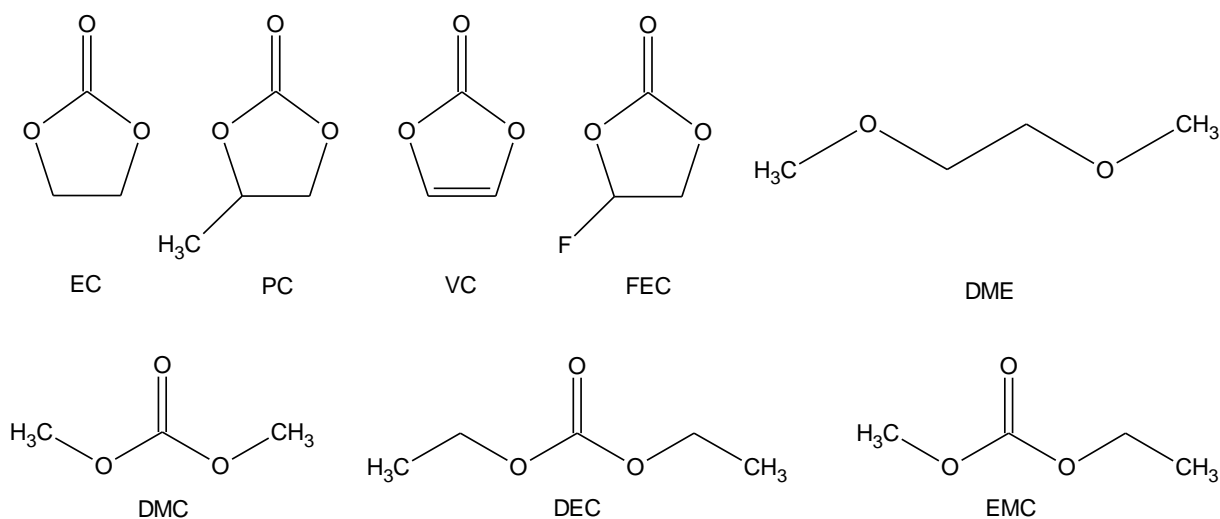
pod kątem spełnienia wymagań przemysłowych prowadziło konsorcjum z udziałem m.in. Volvo, Renault i Spijksaal oraz czołowych instytucji europejskich. Badano kompatybilność nowych materiałów z innymi komponentami, w tym z nowymi elektrodami. W konsorcjum uczestniczyły ośrodki specjalizujące się przede wszystkim w badaniach ogniw litowo-jonowych: holenderski Uniwersytet Techniczny w Delft, szwedzki Uniwersytet w Uppsali, francuskie CNRS i CEA oraz Politechnika Warszawska. Wszystkie te instytucje wspólnie realizowały projekt europejski w ramach VII Programu Ramowego – EuroLiion.

W ramach tego projektu optymalizowałem skład elektrolitu zawierającego LiTDI. LiTDI zostało wybrane jako posiadające większy potencjał wdrożeniowy od LiPDI. Przyjęto, że produkcja LiTDI na dużą skalę (w tonach) może być nieco tańsza. Celem prac było zoptymalizowanie elektrolitu, tak by było możliwe spełnienie lub przewyższenie wymagań przemysłu wobec ówczesnie komercyjnie dostępnych elektrolitów. Wymagania stacjonarnych parametrów elektrolitu dotyczyły przewodnictwa jonowego (powyżej 5 mS cm^{-1}), liczby przenoszenia kationu litu (powyżej 0,4) i dolnej granicy temperatury działania (nie większej niż -20°C). Oprócz tego wymagania dotyczyły również stabilności elektrochemicznej i termicznej. Jak zostało to wcześniej przedstawione, za parametry bezpieczeństwa odpowiada głównie sól. LiTDI wybrano do testów właśnie ze względu na dużo wyższą stabilność w porównaniu do typowej soli komercyjnie dostępnej (LiPF_6). Dlatego badania optymalizacyjne dotyczyły w znacznej mierze parametrów użytkowych i kompatybilności nowego elektrolitu z elektrodami.

Na początku przebadanych zostało około 20 układów wybranych pod kątem wymagań niskiej temperatury topnienia oraz wysokiego przewodnictwa jonowego. Pod wpływem rezultatów mojej pracy przyjęto również, że należy się skupić na wynikach przewodnictwa kationów litowych. Parametr ten podczas ciągłego rozładowania jest znacznie ważniejszy od całkowitego przewodnictwa jonowego. W samochodach elektrycznych używa się akumulatorów trakcyjnych częściej w sposób ciągły, niż impulsowy – charakterystyczny dla akumulatorów rozruchowych. Dlatego w ostatecznym raporcie podsumowującym projekt europejski akcentowany był właśnie parametr przewodnictwa kationów litu.

W czasie testowania elektrolitów badano mieszaniny bazujące na węglanie etylenu (EC). Jest to jedyny węglan organiczny o wysokiej polarności używany w praktyce w ogniwach litowo-jonowych, gdyż jest tani i kompatybilny z grafitem. Inny popularny rozpuszczalnik węglan propylenu (PC) niszczy strukturę grafitu w trakcie działania ogniwa. Niestety EC posiada wysoką temperaturę topnienia (ok. 38°C), dlatego wymaga dodatku innych węglanów alifatycznych. Najczęściej stosuje się węglan dimetylu (DMC), węglan

dietylu (DEC) i węgiel etylo-metylowy (EMC), które wykazują stosunkowo niskie lepkości. Mniejsza lepkość pozwala na uzyskanie wyższego przewodnictwa jonowego elektrolitu. Stosuje się także dodatki zwiększające przewodnictwo jonowe, jak dimetoksyetan (DME) czy węgiel fluoroetyleny (FEC). Dodatki stabilizujące warstwę międzyfazową typowe dla elektrolitów zawierających LiPF_6 to węgiel fluoroetyleny (FEC) i węgiel winylidenu (VC). Wzory półstrukturalne tych wszystkich związków przedstawione są na Rysunku 4.



Rys. 4. Typowe rozpuszczalniki i dodatki do elektrolitów do ogniw litowo-jonowych

Na potrzeby optymalizacji przebadano mieszaniny EC:DMC, EC:DEC, EC:DEC:DMC, EC:DEC:DME oraz EC:DMC:DME. Ostatnie dwa układy zawierają dodatek DME na poziomie 4%, co uważa się za bezpieczny udział, gdyż dodatek DME powyżej 10% wagowych może powodować znaczny wzrost oporu SEI. Wszystkie kompozycje⁴⁸ były dobrane tak, aby utrzymać wysoką zawartość EC, co pozwala na uzyskanie wysokiego przewodnictwa jonowego, jednak z zachowaniem możliwie niskiej temperatury topnienia. W przypadku EC:DMC dobór jest łatwiejszy, gdyż mieszanina o stosunku wagowym 1:2 jest eutektyczna, chociaż nie posiada bardzo niskiej temperatury topnienia (ok. -10°C). Niestety mieszaniny EC:DEC, EC:EMC i EC:DEC:DMC posiadają skład mieszaniny eutektycznej poniżej 5% zawartości EC⁴⁹. Jest to ilość niewystarczająca do tego, by zapewnić wysokie przewodnictwo jonowe docelowego elektrolitu. Mieszaniny z tak niską zawartością EC są zbyt mało polarne by efektywnie dysocjować sól. Właśnie dlatego, w oparciu o dane

⁴⁸ Termin kompozycje w branży bateryjnej odnosi się do gotowego produktu dla fabryki ogniw, układów o konkretnym składzie – stosunku rozpuszczalników i określonej zawartości soli oraz ew. dodatków.

⁴⁹ M.S. Ding, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A731.

literaturowe, wybrałem nieeutektyczne mieszaniny EC:DEC w stosunku 1:2 oraz EC:DEC:DMC w stosunku 1:1:1. Układy te zapewniają stosunkowo wysoką zawartość EC na poziomie 33% wagowych i temperaturę topnienia w obu przypadkach poniżej 0°C. Dodatek soli obniża temperaturę topnienia do poziomu wymaganego przez przemysł.

Badałem elektrolity z solą LiTDI w szerokim zakresie stężeń ze stałą różnicą zawartości soli (np. co 0,1 mol/kg). Wyniki pokazały przede wszystkim, że elektrolity zawierające LiTDI osiągają stosunkowo wysokie przewodnictwo jonowe już dla niskich stężeń soli. Maksimum przewodnictwa jonowego wynoszące 5,7 mS cm⁻¹ dla mieszaniny EC:DMC osiągnięte jest przy stężeniu soli 0,63 mol kg⁻¹ mieszaniny rozpuszczalników. Jednak poziom 5,1 mS cm⁻¹ (90% maksymalnej wartości) osiągnięty jest już przy stężeniu 0,31 mol kg⁻¹, czyli przy stężeniu o połowę niższym. Jest to wynik dużo korzystniejszy od wyników dla innych soli, w tym najbardziej popularnych jak LiPF₆, LiBF₄, czy LiTFSI. Aby uzyskać maksimum przewodnictwa jonowego, wymagają one zastosowania stężenia soli na poziomie 1 mol kg⁻¹ w tych samych mieszaninach rozpuszczalników. Przewodnictwo jonowe w elektrolitach z tymi solami spada bardzo szybko wraz z obniżeniem stężenia^{50,51}. Podobnie niskie stężenia soli LiTDI i wysokie wartości przewodnictwa jonowego udało się uzyskać również dla innych mieszanin, jak np. EC:DEC. Oznacza to, że można sporo oszczędzić na koszcie soli. Używając LiTDI jako głównego składnika elektrolitu zamiast innych obecnych na rynku soli obniżamy wydatki nawet trzykrotnie. Jest to istotne, gdyż na potrzeby obliczeń kosztów komponentów ogniw litowo-jonowych przyjmuje się, że w koszcie produkcji elektrolitu udział soli wynosi od 50 do 75%. Dokładny udział zależy w dużej mierze od zastosowanych dodatków i doboru rozpuszczalników. Zależnie od wielkości ogniwa, udział elektrolitu w całkowitym koszcie komponentów ogniwa wynosi od 12 do 20% (dla największych i najmniejszych, odpowiednio). Tak więc sama sól odpowiada za 6-15% ceny komponentów ogniwa. Przy tak istotnym udziale w cenie ogniwa, możliwość obniżenia kosztów produkcji elektrolitu nawet o 1/2 w skali przemysłowej jest niezwykle istotna.

W wyniku początkowych prac optymalizacyjnych stwierdziłem, że dodatek DME nie zwiększa istotnie przewodnictwa jonowego w układzie EC:DMC. W wyniku badań stwierdziłem, że DME obniża istotnie polarność mieszaniny rozpuszczalników, ale w niewystarczającym stopniu obniża jej lepkość (podstawowy efekt tego dodatku). W mieszaninie EC:DEC dodatek DME działa już znacznie lepiej, gdyż w przeciwieństwie do DMC, DEC posiada wyraźnie wyższą lepkość niż DME.

⁵⁰ M.S. Ding, T.R. Jow, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A620.

⁵¹ M.S. Ding, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A40.

Częścią badań pozwalającą na optymalizację mieszanin zarówno jeśli chodzi o stosunek rozpuszczalników jak i stężenia soli była analiza solwatacji kationów litu. W tym celu powiązałem wyniki badań spektroskopowych z elektrochemicznymi. Dzięki temu udało mi się ustalić, że w optymalnych elektrochemicznie składach elektrolitów występują całkowite stosunki molowe (np. 1:3) pomiędzy kationami litowymi i solwatającymi je cząsteczkami rozpuszczalnika polarnego (EC). Efekt ten miał miejsce bez względu na mieszaninę rozpuszczalników (pozostałe cząsteczki solwatające kation to DMC lub DEC). W praktyce może oznaczać to, że optymalne właściwości elektrolitu zależą co najmniej tak samo od równomiernej solwatacji wszystkich kationów rozpuszczalnikiem polarnym jak od ilości tych cząsteczek w sferze koordynacyjnej kationu. Ważne dla dalszego projektowania elektrolitów było też stwierdzenie, że stosunek cząsteczek rozpuszczalnika polarnego zaangażowanego w solwatację kationu i nie biorącego udziału w tej solwatacji wynosi około 1:1 w przypadku optymalnych elektrolitów. Ułatwiło to w przyszłości przewidywanie zakresu w którym warto szukać optymalnego stężenia soli dla danej mieszaniny rozpuszczalników.

Istotne było też wyznaczenie liczb przenoszenia kationów litu i obliczenie na ich podstawie przewodnictwa kationów litowych w nowych elektrolitach. Okazało się, że mimo niższego przewodnictwa jonowego elektrolity zawierające LiTDI posiadają znacznie wyższe liczby przenoszenia kationu litu niż elektrolity zawierające LiPF₆. Taki efekt zachodził w całym istotnym zakresie stężeń. Dzięki temu elektrolity obydwu soli przejawiają przewodnictwo kationów litowych na bardzo podobnym poziomie. Dodatkowo w przypadku LiTDI można użyć znacznie mniej soli do uzyskania tego samego efektu praktycznego. Podobne zależności obserwowałem również w innych mieszaninach rozpuszczalników np. w EC:DMC i EC:DEC:DMC. Wyniki badań optymalizacyjnych elektrolitów opisałem w pracy [H2].

Współpraca z przemysłem i innymi ośrodkami naukowymi zaowocowały wynikami dogłębnych i wszechstronnych badań ogni w zawierających LiTDI. Okazało się, że na potrzeby ogni w z wysoką gęstością mocy/do zastosowań wymagających dużej mocy (np. motoryzacyjnych) nie mogą być stosowane elektrolity zawierające niższe stężenia soli (0,31 mol kg⁻¹). Wyniki wskazały natomiast, że układy o stężeniu soli 0,63 mol kg⁻¹ nadają się do tych zastosowań bardzo dobrze. Oznacza to nadal spore oszczędności a jednocześnie nie wyklucza użycia niskich stężeń w ogniach do innych zastosowań, np. na potrzeby ogni w z wysoką gęstością energii.

Inną potrzebą przemysłu było uzyskanie elektrolitów o niskiej temperaturze topnienia. Tego niestety mieszaniny rozpuszczalników na bazie EC i DEC lub DMC nie mogły

zapewnić. Dlatego rozpocząłem badania nad mieszaninami zawierającymi istotne ilości EMC. EMC jest uznawane w branży ogniw litowo-jonowych za podstawowy składnik pozwalający na obniżenie temperatury topnienia elektrolitu bateryjnego⁵². Na potrzeby badań testowałem elektrolity zawierające następujące mieszaniny rozpuszczalników: EC:EMC, EC:DEC:EMC, EC:DMC:EMC, EC:DEC:DMC:EMC. Udział EMC wynosił w tych mieszaninach od 33 do 66% wagowych i miał na celu uzyskanie wysokich przewodnictw jonowych w niskich temperaturach. Zgodnie z przewidywaniami w temperaturze -20°C uzyskałem przewodnictwa na poziomie 2 mS cm⁻¹. Otrzymałem więc elektrolity o bardzo niskiej energii aktywacji procesu przewodnictwa, co w praktyce skutkuje małymi zmianami przewodnictwa wraz z temperaturą. Elektrolity te wykazywały przewodnictwa jonowe na poziomie 3,5-4,5 mS cm⁻¹ w temperaturze 20°C, a zatem zaledwie 2 razy wyższe wartości przewodnictwa niż w -20°C. Podobnie jak w przypadku poprzednich badań, zmierzyłem liczby przenoszenia kationów litu i wynikające z nich przewodnictwa kationów litu. Ponownie udało się uzyskać mieszaniny rozpuszczalników, dla których elektrolity zawierające LiTDI miały tę samą efektywną wartość przewodnictwa kationów litu jak te zawierające LiPF₆. Efekt identyczny lub lepszy jak w przypadku komercyjnej soli udało się uzyskać dla wszystkich przebadanych mieszanin, przy czym w układach EC:EMC i EC:DEC:DMC:EMC przy stężeniach odpowiednio 0,3 i 0,5 mol kg⁻¹. Udało się więc otrzymać kompozycje elektrolitów zgodne z wymaganiami partnerów przemysłowych.

Tabela 1. Ważniejsze parametry wybranych kompozycji elektrolitów opracowanych w ramach projektu EuroLiion oraz dla porównania parametry elektrolitów komercyjnych.

Elektrolit	c / mol kg ⁻¹	σ / mS cm ⁻¹	t ₊ / -	σ _{Li+} / mS cm ⁻¹
LiTDI w EC:2EMC	0,3	4,2	0,54	2,3
LiTDI w EC:2EMC	0,7	4,9	0,52	2,5
LiTDI w EC:DMC:EMC	0,4	4,7	0,46	2,1
LiTDI w EC:DMC:EMC	0,7	5,5	0,43	2,4
LiTDI w EC:DEC:EMC	0,5	4,4	0,44	1,9
LiTDI w EC:DEC:EMC	0,8	5,9	0,50	2,9
LiTDI w EC:DEC:DMC	0,7	5,0	0,50	2,5
LiPF ₆ w EC:DEC:DMC	1	10,1	0,24	2,5
LiTDI w EC:2DMC	0,3	5,1	0,62	3,2
LiTDI w EC:2DMC	0,6	5,7	0,55	3,2
LiPF ₆ w EC:2DMC	1	10,1	0,35	3,5

⁵² E.J. Plichta, M. Hendrickson, R. Thompson, G. Au, W.K. Behl, M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, S. Surampudi, J. Power Sources 94 (2001) 160.

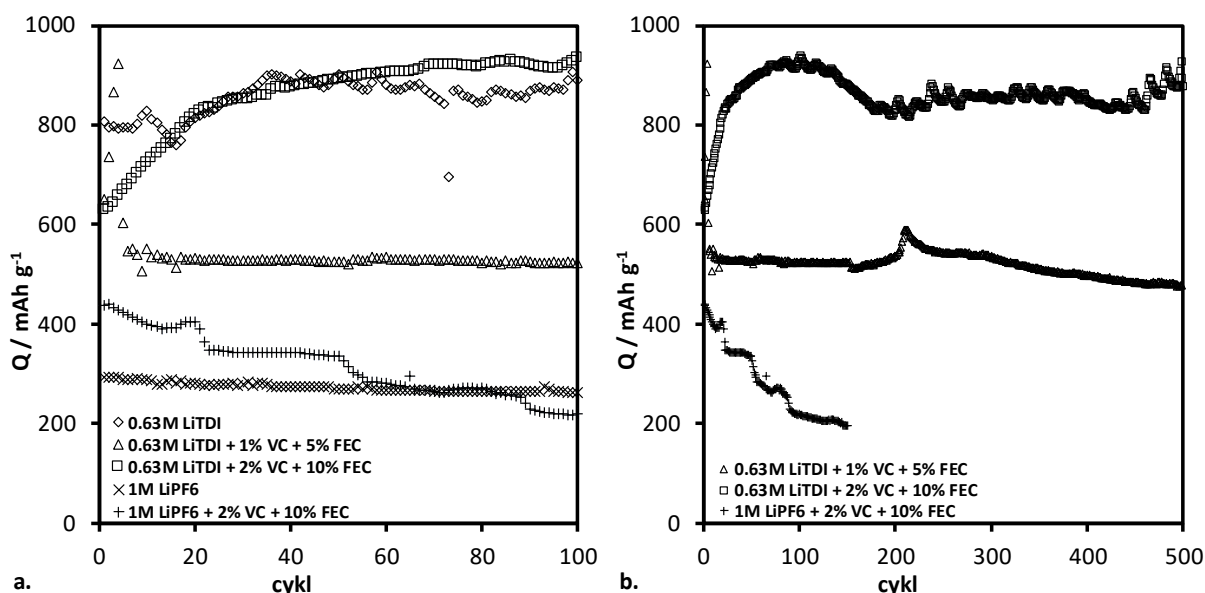
W sumie przebadalem elektrolity oparte na okolo 20 roznych mieszaninach rozpuszczalnikow. Wazniejsze parametry wybranych spozrod uzyskanych w ramach mojej pracy kompozycji wraz z parametrami popularnych elektrolitow dostepnych komercyjnie zebrane sa w Tabeli 1.

Te pomiary potwierdzily wnioski z poprzedniej fazy badan co do stosunku molowego kationow litu i rozpuszczalnika polarnego (EC). Zgodnie z przewidywaniami stosunek solwatajacych czasteczek rozpuszczalnika polarnego do kationu wyniosl 1:3 w elektrolitach o najwyzszym przewodnictwie.

Innym waznym wynikiem tych badan bylo takze przetestowanie uzyskanych elektrolitow w pologniwach. W tym przypadku byly to ogniwa zawierajace kompozyt węglowo-krzemowy produkowany na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w zespole dr. hab. inż. Marka Marcinka. Jednocześnie materialy zawierajace krzem byly takze testowane w ramach projektu EuroLiion wraz z partnerami przemyslowymi. Dwa z elektrolitow opartych na LiTDI i EMC posiadaja lepsze parametry uzytkowe od elektrolitow opartych na tych samych mieszaninach rozpuszczalnikow zawierajacych LiPF_6 w optymalnym stężeniu. Dotyczy to zwlaszcza pojemnosci ogniwa. W przypadku ogniwa z elektrolitami opartymi na LiTDI otrzymano dwa razy wiecej pojemnosci anody (kompozytu węglowo-krzemowego). Wyniki tych badan opisalem w pracy [H4].

Ostatnia czescia przygotowana do komercyjnego wykorzystania soli LiTDI bylo opracowanie dla partnerow przemyslowych gotowej kompozycji elektrolitu do zastosowania w ogniwach. Wymagaloby to przetestowania elektrolitow wraz z dodatkami stabilizujacymi SEI, czyli FEC i VC. W celu poprawy ekonomiki elektrolitow, wybralam do badan rozne zawartosci tych dodatkow, jako ze optymalne stężenia byly dotad znane tylko do zastosowan z sola LiPF_6 . Zbadanie dzialania dodatkow na poszczegolne parametry wskazalo, ze kazdy dodatek wplywa inaczej na rozne parametry w zaleznosci od stężenia soli. Przykladowo, dodatek FEC zwiększal wartosc przewodnictwa proporcjonalnie do swojego stężenia, ale tylko przy wyzszej zawartosci soli LiTDI, a przy nizszej wplyw dodatku byl pomijalny. Dodatek VC powodowal wzrost wartosci przewodnictwa bez wzgledu na stężenie soli, ale tylko do pewnej zawartosci dodatku (2%) - powyzej pozytywny wplyw VC zanikal. Jednocześnie dodatki nie powodowaly zmiany liczby przenoszenia kationu litu przy wyzszym stężeniu soli, ale przy nizszym obnizaly ja. Dla rownowagi wplyw dodatkow na energie aktywacji procesu przewodzenia byl znikomym dla nizszego stężenia soli, a dla wyzszego efekt byl wyraźny i powodowal wzrost energii aktywacji.

W toku badań okazało się, że niemodyfikowany elektrolit oparty na LiTDI i mieszaninie EC:DMC (1:2 wagowo) uzyskuje najwyższą pojemność i najmniejszy jej spadek w trakcie cyklowania w półogniwie zawierającym kompozyt węglowo-krzemowy. Wprowadzenie obu dodatków (FEC i VC) rzeczywiście stabilizuje nieco SEI, czego efektem jest mniejsza zmienność pojemności ogniwa w kolejnych cyklach. Jednakże dodatek obu tych składników w celu zapewnienia wysokiej pojemności ogniwa musi być co najmniej taki, jak ich optymalne stężenie w kompozycjach z LiPF₆. Stąd najlepsza okazała się zawartość 10% FEC i 2% VC (wagowo). Wyklucza to możliwość istotnej oszczędności na dodatkach. Powoduje to, że najkorzystniejszy ekonomicznie okazał się roztwór czystej soli w rozpuszczalnikach bez dodatków. W półogniwie z tym samym materiałem elektrodowym elektrolity zawierające LiPF₆ uzyskiwały trzy do czterech razy mniejszą pojemność. Obserwowany był także znacznie szybszy spadek pojemności ogniwa. Mimo doskonałych wyników elektrolitu z LiTDI bez dodatku, preferencje partnerów przemysłowych spowodowały, że kontynuowano również prace nad kompozycjami zawierającymi dodatki. Istotnym elementem wdrożeniowym badań nad tymi elektrolitami było uzyskanie 500 cykli stabilnej pracy elektrolit-elektroda w przypadku dwóch kompozycji zawierających LiTDI z dodatkami. Wybrane wyniki cyklowania półogniw z różnymi kompozycjami elektrolitów zawierającymi LiTDI i LiPF₆ pokazane są na Rysunku 5.



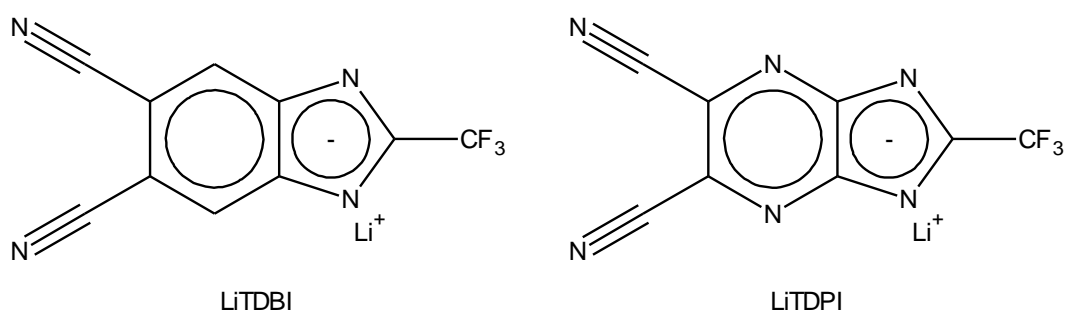
Rys. 5. Pojemność elektrody kompozytowej w półogniwach kompozyt krzem/węgiel | elektrolit | Li zawierających kompozycje elektrolitów oparte na solach LiTDI i LiPF₆: a. wyniki cyklowania zawężone do 100 cykli; b. wybrane wyniki cyklowania pokazane do 500 cykli.

W trakcie badań opracowałem kilka optymalnych kompozycji elektrolitów. Przy tym wszystkie elektrolity o wyższym stężeniu soli LiTDI ($0,63 \text{ mol kg}^{-1}$) zarówno z dodatkami jak i bez nich miały przewodnictwo kationów litu na takim samym poziomie co elektrolity zawierające LiPF₆. Powyższe wyniki opisałem szczegółowo w pracy [H7].

Zwieńczeniem projektu było wyprodukowanie przeze mnie 1 litra zoptymalizowanego elektrolitu i użycie go do wyprodukowania próbnej partii ogniw litowo-jonowych na linii produkcyjnej w laboratoriach CEA w Grenoble.

Wdrożenie nowych soli na potrzeby przemysłu

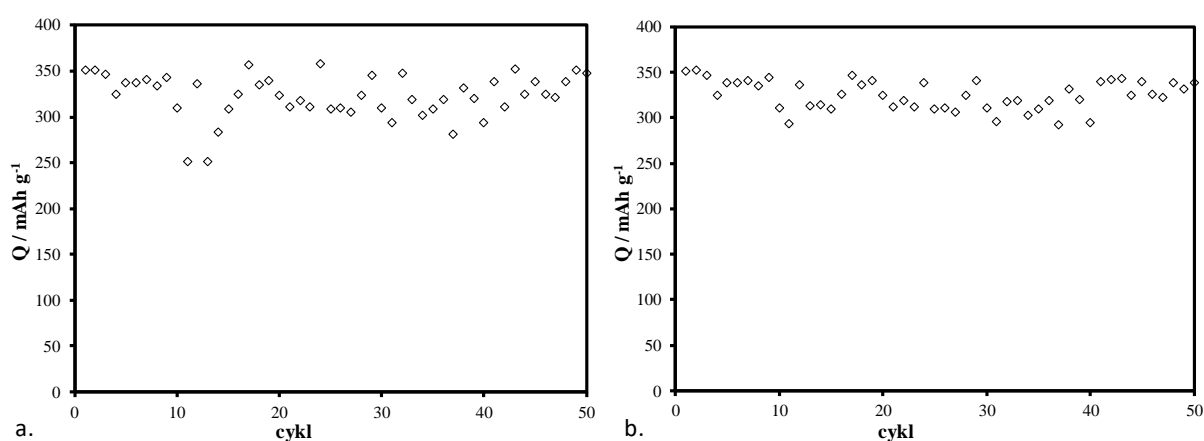
Kolejnym projektem w którym pełniłem rolę głównego wykonawcy był projekt SirBatt. Był to projekt europejski w ramach VII Programu Ramowego, w którym oprócz licznych europejskich instytucji badawczych brały udział firmy z branży energetycznej i bateryjnej, m.in. hiszpańska Iberdola i brytyjski Johnson Matthey. Ze strony instytutów i uczelni zaangażowane były instytucje specjalizujące się w komponentach do ogniw litowo-jonowych, m.in. niemiecki Uniwersytet Techniczny w Karlsruhe, brytyjski Uniwersytet Liverpool, instytuty francuskiego CNRS i hiszpańskie centrum energetyki CIC Energigune. Zadaniem projektu było uzyskanie ogniw litowo-jonowych, w których jedną z elektrod byłby metaliczny lit. W tym celu położono nacisk na zupełnie nowe komponenty. Pojawiła się zatem potrzeba uzyskania nowych soli litowych, które w elektrolitach spełniałyby wymagania przemysłowe. Z drugiej strony musiałyby także być w stanie tworzyć stabilne warstwy międzyfazowe z metalicznym litem. Właśnie z tego powodu zostały zaproponowane sole litowe opracowane na Politechnice Warszawskiej, jako jednostki posiadające największe doświadczenie w zakresie syntezy nowych soli litowych. Moim zadaniem było uzyskanie modelowych elektrolitów oraz zaproponowanie gotowych kompozycji elektrolitowych w układach z nowymi solami. Jako punkt odniesienia do badań stosowano sól LiTDI, jako już rozpoznawaną przez branżę badawczą i przemysł. W ramach wstępnych prac użyto soli LiTDI i LiPDI jako pierwszej generacji soli. Wykorzystano je również na potrzeby testów porównawczych proponowanych elektrod i kompozycji elektrolitów. Druga generacja została zaprojektowana pod kątem bardziej równomiernego rozłożenia ładunku ujemnego w anionie i w tym celu dodano drugi pierścień aromatyczny do cząsteczki. Zachowano przy tym grupy funkcyjne z LiTDI. Wzory półstrukturalne obu soli drugiej generacji przedstawione są na Rysunku 6.



Rys. 6. Sole litowe drugiej generacji w ramach projektu SirBatt.

Pierwszą z nowych soli przebadaną pod kątem kompatybilności z elektrodami (w tym z litem) była LiTDBI – 5,6-dicyjano-2-(trifluorometylo)benzimidazolan litu. Sól została zsyntezowana we współpracy z zespołem prof. Szczecińskiego, przez którego została zaproponowana. Podstawowymi pomiarami przeprowadzonymi przeze mnie było ustalenie stabilności soli. Okazała się ona, podobnie jak jej jednopierścieniowy analog LiTDI, stabilna elektrochemicznie do 4,75 V względem anody litowej oraz wykazywała stabilność termiczną do 270°C. Podobnie jak LiTDI jest również stabilna chemicznie – nie rozkłada się pod wpływem wilgoci czy powietrza. Elektrolit oparty na LiTDBI przewodzi na poziomie 1,3 mS cm⁻¹, co wprawdzie spełnia podstawowe wymagania przemysłowe, jednak nie jest zbyt dobrym wynikiem. Dla równowagi znalezione maksimum przewodnictwa jonowego osiągnęte jest w mieszaninie węglanów EC:DMC już dla stężenia soli 0,2 mol kg⁻¹, więc pozwala to na duże oszczędności materiałowe. Elektrolity zawierające LiTDBI wykazują także niezwykle wysokie wartości liczby przenoszenia kationów litu, dzięki czemu posiadają względnie wysokie wartości przewodnictwa kationów litu. Liczby przenoszenia kationów litu dla najwyższych stężeń przekraczają wartość 0,7 w przypadku mieszanin węglanów. Co więcej, w układach rozpuszczalników modelowych wartości te przekraczają nawet 0,9. Niestety, ze względu na niskie przewodnictwo jonowe sól ta nie jest kandydatem do zastąpienia LiPF₆ w zastosowaniach wymagających wysokich gęstości prądu. Elektrolity oparte na LiTDBI mogą natomiast świetnie się sprawdzać w zastosowaniach, w których wymagany jest wysoki współczynnik efektywności cyklu (ang. *round-trip efficiency*). W tych zastosowaniach ważny jest stosunek energii wprowadzonej do odzyskanej z ogniwa, a ten podwyższany jest przez wysoką liczbę przenoszenia kationów litu. Ostatnim testem nowej soli było sprawdzenie zawierających ją elektrolitów w półogniwie z anodą grafitową. Wyniki zaprezentowane są na Rysunku 7a. Okazało się, że półogniwo z tym elektrolitem jest w stanie

uzyskać 95% pojemności teoretycznej grafitu (372 mAh g^{-1}) i utrzymać stosunkowo stabilnie ten poziom pojemności przez 50 cykli ładowania-rozładowania. Ze względu na wątpliwości co do możliwości zastosowania elektrolitu z racji jego niskiego przewodnictwa jonowego, celowe było sprawdzenie również współczynnika utrzymania pojemności zależnie od prądu rozładowania (z ang. *rate capability*). Ogniwo było w stanie zachować wysoką pojemność aż do prądu rozładowania C/5. Przy zastosowaniu prądu C/2 ogniwo utrzymało ponad połowę swej początkowej pojemności. Wyniki badań nad solą LiTDBI szczegółowo opisałem w publikacji [H6]. Rezultaty te są również przedmiotem patentu [P3] i wdrożenia [W1].



Rys. 7. Pojemność elektrody grafitowej w półogniwach grafit | elektrolit | Li. Cyklowanie prądem C/5.

Elektrolit użyty to: a. $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$ LiTDBI w mieszaninie rozpuszczalników EC:DMC (1:2 wagowo);

b. $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$ LiTDPI w mieszaninie rozpuszczalników EC:DMC (1:2 wagowo).

Kolejną testowaną solą była LiTDPI – sól litowa 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazopirazyny zaprojektowana i zsyntezowana w zespole prof. Szczecińskiego. LiTDPI została zaprojektowana jako udoskonalona wersja LiTDBI. Usunięto z jej struktury jedyne dwa atomy wodoru przy pierścieniu benzenowym i zastąpiono sąsiadujące z nimi atomy węgla atomami azotu. Dzięki temu poprawiła się znacząco stabilność tej soli w stosunku do i tak już bardzo wysokiej stabilności soli LiTDI. Stabilność elektrochemiczna LiTDPI sięga $5,1 \text{ V}$ względem anody litowej a stabilność termiczna przekracza 350°C . Tak szeroki zakres stabilności elektrochemicznej oznacza, że LiTDPI może działać z dowolnymi istniejącymi na rynku katodami, nawet tymi najnowszej generacji oraz eksperymentalnymi. Bardzo wysoka stabilność termiczna daje także szerokie możliwości użycia w ogniwach litowo-jonowych do specjalistycznych zastosowań. Jednym z takich przypadków, który wymaga stabilności w wysokich temperaturach są zdalne sensory

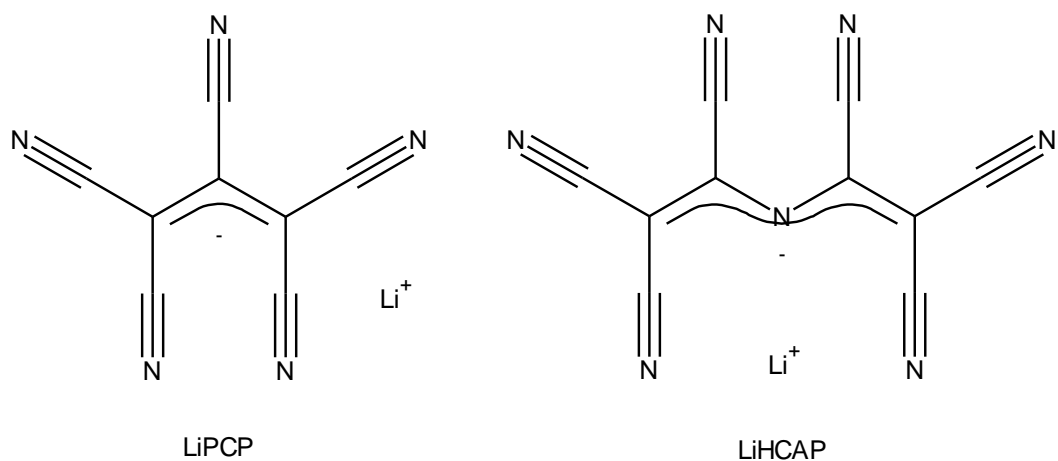
do poszukiwania ropy i gazu. Innym potencjalnym przykładem wykorzystania tak wytrzymałej soli są również ogniwa wysokotemperaturowe. Optymalizacja stężenia soli w elektrolitach opartych na mieszaninach węglanów pokazała, że podobnie jak w przypadku pozostałych soli, można uzyskać oszczędności materiałowe. Maksimum przewodnictwa jonowego w mieszaninie EC:DMC (ponownie najlepszej pod względem parametrów elektrochemicznych) wynosi 3 mS cm^{-1} przy stężeniu $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$. Jest to wynik wystarczający do większości zastosowań, poza tymi wymagającymi największych gęstości prądu. Jednocześnie maksimum przewodnictwa jonowego znajduje się przy dość wysokim stężeniu. W związku z tym nie powinno dochodzić w tym układzie do problemów z polaryzacją próbki, jak to ma miejsce przy zbyt niskich stężeniach soli.

Innym ważnym parametrem elektrolitu jest liczba przenoszenia kationu litu, której maksimum dla elektrolitów z LiTDPI wynosi 0,43 przy stężeniu $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$. Bardzo podobny wynik (0,39) otrzymałem przy stężeniu $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$, przy którym jest znacznie wyższe przewodnictwo jonowe. W tej sytuacji optymalny skład pod kątem przewodnictwa kationu litowego to stężenie $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$, co nadal pozwala na pewne oszczędności materiałowe. Testy w półogniwie z anodą grafitową pokazały, że elektrolit zawierający LiTDPI zachowuje się identycznie jak LiTDBI. Ogniwo z elektrolitem opartym na LiTDBI również uzyskuje pojemności ok. 350 mAh g^{-1} , czyli 95% wartości teoretycznej dla grafitu. Przez przynajmniej 50 cykli wartość ta zmienia się nieznacznie, co świadczy o wysokiej stabilności badanego układu. Wyniki zaprezentowane są na Rysunku 7b. Badania nad solą LiTDPI zostały przeze mnie opisane w artykule [H5]. Sól LiTDPI jest też przedmiotem patentu [P3] i wdrożenia [W1].

Przy projektowaniu nowych anionów, czego dowiodły wyniki przeprowadzonych badań na LiTDBI i LiTDPI, niezmiernie ważne okazały się zasady co do możliwych użytych elementów ich struktury. Ważne jest użycie grup wyciągających elektrony i ograniczenie stosowania atomów z wolnymi parami elektronowymi. Istotne jest unikanie nisko- i wysoko-elektroujemnych pierwiastków, a także atomów wodoru (które potencjalnie mogą posiadać charakter kwasowy). Zwiększa to pożądaną jednorodność delokalizacji ładunku ujemnego w anionie. W tym samym celu projekt struktury powinien umożliwiać uzyskanie jak największej liczby form mezomerycznych z ładunkiem ujemnym na różnych atomach anionu. Zwiększenie liczby płaszczyzn lub osi symetrii anionu powoduje wzrost ilości równoważnych miejsc potencjalnie koordynujących kation litu. Skutkuje to osłabieniem właściwości koordynacyjnych anionu i ułatwieniem procesu dysocjacji soli. Trzymając się tych zasad

i ograniczając się do jeszcze mniejszej liczby użytych pierwiastków (węgiel, azot, lit), zaprojektowano trzecią generację anionów do ogniw litowo-jonowych.

W ramach trzeciej generacji nowych anionów zaproponowano sole oparte na pseudoaromatycznych koordynacyjnych strukturach z dużą ilością grup wyciągających elektrony (elektronoakceptorowych). Nowością, oprócz zastosowania struktur niearomatycznych, była też rezygnacja z grup zawierających fluor. W ten sposób nowe sole są potencjalnie bardziej ekologiczne, wyprzedzając wysiłki regulacyjne na całym świecie dążące do eliminacji fluoru w produktach konsumenckich. Pierwszym przedstawicielem tej generacji jest sól LiPCP – sól litowa 1,1,2,3,3-pentacyjanopropenu. Badania nad tą solą opisałem w zgłoszeniu patentowym [Z2]. Sól została również wdrożona do produkcji [W3].



Rys. 8. Sole litowe trzeciej generacji w ramach projektu SirBatt.

Drugą solą zaproponowaną w ramach tej generacji była sól LiHCAP – sól litowa 1,1,2,4,5,5-heksacyjanopenta-3-aza-1,4-dieniu. Sól zaproponowana przeze mnie i zsyntezowana pod moim nadzorem wprowadziła do struktury cyjanoalkilowej element znany z rodziny soli imidowych (LiFSI, LiTFSI, LiBETI), czyli mostek imidowy. Pozwoliło to na uzyskanie stabilnej elektrochemicznie soli bez użycia fluoru. Obecność fluoru jako jedynej gwarancji wysokiej stabilności elektrochemicznej anionu była wcześniej postulowana przez prof. Michela Armanda. Okazało się, że dzięki silnej delokalizacji ładunku można osiągnąć ten sam efekt. Silna delokalizacja była możliwa dzięki zapewnieniu symetrii anionu i użyciu dużej ilości równocennych grup wyciągających elektrony. Wzory półstrukturalne obu soli trzeciej generacji przedstawione są na Rysunku 8.

Wyniki pomiarów stabilności dla LiHCAP okazały się bardzo obiecujące – stabilność elektrochemiczna tej soli sięga 4,7 V względem anody litowej. Sól zachowuje stabilność termiczną aż do 330°C, co jest znacznie wyższym wynikiem od większości pozostałych omawianych tutaj związków litowych, zarówno nowych jak i komercyjnych. Dodatkowo przeprowadzony test kompatybilności z metalicznym litem, co było głównym celem projektu, wypadł pomyślnie. Po odpowiednim dobraniu mieszaniny rozpuszczalników udało się zaproponować kilka kompozycji elektrolitu zarówno wysoko przewodzących – na poziomie 7 mS cm^{-1} , jak i stabilnych wobec metalicznego litu. Zoptymalizowane kompozycje elektrolitów nawet bez użycia dodatków stabilizujących SEI utrzymują stabilność wobec litu nawet podczas 1000 godzin kontaktu z tym metalem (po tym czasie eksperyment zakończono). Warto dodać, że praktycznie we wszystkich przebadanych mieszaninach węglanów (o różnych stosunkach; EC:DMC, EC:EMC, EC:DEC:DMC lub EC:DEC) maksimum przewodnictwa jonowego znajduje się przy stężeniu niższym niż 1 mol kg^{-1} . Dzięki temu możliwe są duże oszczędności materiałowe. Elektrolity o najlepszych parametrach dla różnych mieszanin bazowych zawierają stężenie soli w zakresie od 0,5 do $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$. Badania nad LiHCAP opisałem na potrzeby zgłoszenia patentowego. Patent na sól LiHCAP został przyznany [H8] a produkcja tej soli w małej skali została wdrożona [W4].

Rezygnacja z obecności fluoru w cząsteczkach soli daje potencjalne korzyści ekologiczne przy produkcji, składaniu, przechowywaniu ogniw oraz ich utylizacji. Powoduje także zwiększenie bezpieczeństwa w przypadku pożaru i/lub rozszczelnienia ogniwa litowo-jonowego. Już stosowanie soli LiTDI pozwala na czterokrotne zmniejszenie ilości fluoru w ogniwie w porównaniu z elektrolitami opartymi na soli LiPF_6 (przy optymalnym składzie elektrolitów). Użycie soli LiPCP lub LiHCAP powoduje zupełne wyeliminowanie niebezpieczeństw związanych z emisją fluorowodoru, fluoru lub fluorowanych produktów rozkładu termicznego.

Inne zastosowania nowych anionów

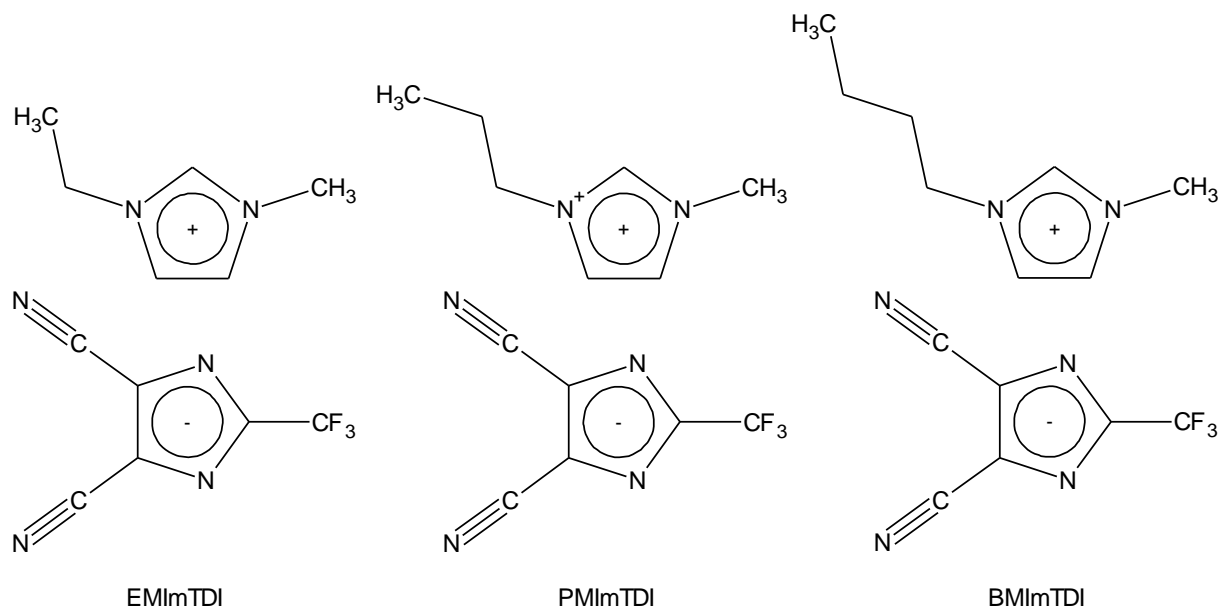
Oprócz użycia nowych anionów na potrzeby soli litowych do elektrolitów w ogniwach litowo-jonowych, aniony typu słabokoordynującego mają jeszcze inne zastosowania. Współcześnie są wykorzystywane najczęściej do produkcji cieczy jonowych. Ciecze jonowe mają liczne zastosowania w syntezie – jako katalizatory selektywne i/lub stereoselektywne lub rozpuszczalniki do reakcji. Wykorzystywane są także w charakterze rozpuszczalników

ekstrakcyjnych lub służą do ekstrakcji selektywnej/specyficznej. Sporo z nich znalazło już zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu – zwłaszcza do oczyszczania, ekstrakcji oraz w charakterze rozpuszczalników reakcyjnych. Jednym z zastosowań cieczy jonowych jest ich rola jako elektrolitów lub rozpuszczalników do elektrolitów. Ciecze jonowe mogą być samodzielnymi elektrolitami na przykład w ogniwach fotowoltaicznych uczulanych barwnikiem. W ogniwach litowo-jonowych potrzebna jest jednak do działania obecność kationów litu. Z tego powodu ciecze jonowe mogą być użyte w charakterze rozpuszczalnika, ale nie samodzielnie. W takim właśnie charakterze przetestowałem ciecze jonowe oparte na anionie TDI⁻. Innym zastosowaniem cieczy jonowych opartych na anionie TDI⁻, pod kątem ekstrakcji, zajmowała się grupa prof. dr hab. inż. Urszuli Domańskiej-Żelaznej z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Wyniki tych prac zostały opisane w publikacji [A10].

Ciecze jonowe posiadają liczne zalety jako baza dla elektrolitów do ogniw litowo-jonowych. Przede wszystkim nie parują (przejawiają pomijalną prężność par) i posiadają wysokie temperatury rozkładu (zwykle powyżej 200°C), dzięki czemu wzrasta bezpieczeństwo ogniwa. Ciecze jonowe są również uważane za niepalne. Brak węglanów organicznych w ogniwie istotnie zwiększa stabilność całego ogniwa. Ciecze jonowe stosowane w elektrochemii posiadają same z siebie wysokie przewodnictwo jonowe (1-10 mS cm⁻¹ w 20°C).

Niestety po dodaniu soli litowej niektóre istotne parametry elektrolitów ulegają pogorszeniu w stosunku do niedomieszkowanych cieczy jonowych. Po pierwsze, po dodaniu soli przewodnictwo jonowe zwykle spada nawet o rząd wielkości. Po drugie liczba przenoszenia kationu litu w takich elektrolitach jest wyjątkowo niska (ok. 0,05). Dodatkowo ciecze jonowe oparte na części kationów i anionów posiadają zbyt wąski zakres stabilności elektrochemicznej oraz zbyt wysoką temperaturę topnienia. Z tego powodu w komercyjnych ogniwach litowo-jonowych dostępnych na rynku wciąż nie używa się na większą skalę cieczy jonowych jako składników elektrolitów.

Badania nad cieczami jonowymi opartymi na TDI⁻ zaczęły się od doboru kationu. Postawiono tu na popularne w branży cieczy jonowych do zastosowań elektrochemicznych kationy imidazoliowe. W tym przypadku były to N-metyloimidazole, czyli kationy: 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (EMIm), 1-metylo-3-propyloimidazoliowy (PMIm) i 1-butylo-3-metyloimidazoliowy (BMIm). Wzory półstrukturalne tych cieczy jonowych przedstawione są na Rysunku 9.



Rys. 9. Uzyskane ciecze jonowe.

Badania rozpocząłem od ustalenia temperatury topnienia nowych cieczy jonowych. Dwie z nich okazały się cieczami jonowymi z temperaturą topnienia poniżej temperatury pokojowej (w skrócie RTIL – z ang. *room temperature ionic liquids*). Związek BMImTDI w ogóle nie ulega krystalizacji w czasie chłodzenia a ulega jedynie przejściu szklistemu w temperaturze -70°C . To czyniłoby z niego idealnego kandydata na rozpuszczalnik. Stabilność elektrolitów LiTDI-ciecze jonowe jest wystarczająca na potrzeby ogniw litowo-jonowych. W przypadku EMImTDI i PMImTDI – te układy są stabilne do 4,6 V względem anody litowej. Natomiast w przypadku BMImTDI stabilność jest nieco za mała, gdyż tylko do 4 V względem anody litowej. Jednakże na potrzeby ogniw z katodami z fosforanu litowo-żelazowego, których maksymalne napięcie jest niższe, stabilność BMImTDI jest wystarczająca. Stabilność termiczna cieczy jonowych opartych na TDI^- jest wystarczająca na potrzeby przemysłu, gdyż przekracza 250°C .

Przewodnictwo niedomieszkowanych cieczy jonowych opartych na anionie TDI^- było zbliżone do typowych cieczy jonowych używanych w zastosowaniach elektrochemicznych. W temperaturze 20°C wynosiło $3,2 \text{ mS cm}^{-1}$ dla PMImTDI i $2,4 \text{ mS cm}^{-1}$ w przypadku BMImTDI. Wartość przewodnictwa cieczy jonowych opartych na innych anionach i na tym samym kationie (BMIm) wynosi od 1,4 (dla BMImPF₆) do $3,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ⁵³. Wyraźniej lepiej przewodzi ciecz EMImTDI, w temperaturze 70°C wartość jej przewodnictwa jonowego

⁵³ M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567.

wynosi aż 29 mS cm^{-1} . W tej samej temperaturze przewodnictwa jonowe PMImTDI i BMImTDI wynoszą odpowiednio 17 i 15 mS cm^{-1} . Jednak temperatura topnienia EMImTDI to aż 61°C , przez co ciecz ta może mieć jedynie zastosowanie w elektrochemii wysokotemperaturowej. PMImTDI i BMImTDI mają nieco niższe przewodnictwo w stosunku do najlepszych komercyjnych cieczy jonowych do elektrochemicznych zastosowań. Jednak nadrabiają tą stratę wysoką wartością liczby przenoszenia kationów litu. Wynosi ona w elektrolitach opartych na tych cieczach nawet 0,08 i 0,12. Co ciekawe, wysokie jak na cieczy jonowe liczby przenoszenia kationu litu dotyczą najniższych i najwyższych stężeń. Największą zaletą PMImTDI i BMImTDI jako składników elektrolitów jest bardzo mały spadek wartości przewodnictwa jonowego po dodaniu soli litowej. Zwykle obniżenie wartości przewodnictwa elektrolitu po dodaniu nawet najmniejszej ilości soli wynosi 2 do 3 razy. Często w miarę dalszego dodawania soli przewodność spada jeszcze bardziej. W przypadku nowych cieczy jonowych przewodnictwo jonowe spada o ok. 10-20%. Nawet dla najbardziej stężonych roztworów ich przewodnictwo jest niższe od przewodnictwa czystej cieczy jonowej o jedynie 50%. Elektrolity z cieczami jonowymi opartymi na anionie TDI⁻ zachowują podobieństwo do elektrolitów ciekłych opartych na soli LiTDI. Również posiadają wysoką wartość efektywnego przewodnictwa (czyli przewodnictwa kationów litowych) mimo niższego niż komercyjne cieczy jonowe wyjściowego przewodnictwa jonowego. Badania cieczy jonowych opisałem w ramach pracy [H3].

Wdrożenie nowych soli na potrzeby przemysłu i współpraca międzynarodowa

Przez ostatnich kilka lat intensywnie współpracowałem z przemysłem w celu wdrożenia wszystkich opisanych tutaj nowych soli. Obejmowało to zarówno badania stosowane, jak i prace rozwojowe. W ramach wdrażania nowych anionów i ich soli, w tym także cieczy jonowych, założyłem spółkę FIT Sp. z o.o., *spin-off* Politechniki Warszawskiej. Spółka ta produkuje sole anionów na które uzyskałem licencję od Politechniki Warszawskiej z kationami zarówno metali alkalicznych jak i organicznymi. Dzięki formule spółki możliwe jest przyspieszenie rozmów z firmami, zwłaszcza zagranicznymi, na temat wdrażania soli do zastosowań przemysłowych. Produkcja wybranych soli została opracowana przeze mnie i moich współpracowników na potrzeby produkcji komercyjnej do poziomu dużej skali laboratoryjnej (kilkaset gramów). Sprzedaż komercyjna przedstawionych soli przez spółkę FIT rozpoczęła się w połowie 2017 roku [W1-W4].

Na potrzeby powiększenia skali produkcji soli LiTDI zawiązana została współpraca z zespołami prof. dr. hab. inż. Janusza Serwatowskiego z Laboratorium Małych Technologii oraz zespołem prof. dr. hab. inż. Ludwika Synoradzkiego z Laboratorium Procesów Technologicznych Politechniki Warszawskiej. Wspólnie opracowany został z moim udziałem projekt technologiczny produkcji LiTDI i LiPDI najpierw w dużej skali laboratoryjnej (do kilkuset gramów) a następnie produkcji LiTDI w skali półtechnicznej (do kilkuset kilogramów). W wyniku tych prac został opracowany i zgłoszony na Politechnice Warszawskiej know-how. Wykonano również pilotażowe szarże na potrzeby partnerów przemysłowych. W 2018 roku francuska firma wdrożyła produkcję LiTDI w swoich zakładach [W5].

Wspólne projekty międzynarodowe wdrażające nowe sole do branży bateryjnej z udziałem Politechniki Warszawskiej to wymienione już wcześniej EuroLiion i SirBatt. Trwa też w tym zakresie współpraca w ramach Europejskiego Instytutu Badawczego Alistore. Warto jednak zaznaczyć, że opisane tutaj sole cieszą się rosnącą popularnością jako przedmiot badań wielu niezależnych grup. Dotyczy to w szczególności soli LiTDI i LiPDI, które istnieją już dłużej w świadomości branży. Sole te były przedmiotem projektów wdrożeniowych GCEP w Szwecji (prof. Thomas) i ILEET w Stanach Zjednoczonych (prof. Henderson, prof. Armand, prof. Xu, prof. Jow, prof. Greenbaum). Z roku na rok przybywa także niezależnych badań nad tymi solami, czego dowodem są liczne publikacje. Na przykład do początku 2018 roku opublikowane było w ramach listy filadelfijskiej 68 niezależnych publikacji na temat LiTDI, w tym 35 tylko w 2017 roku. Warto w tym kontekście wymienić zespoły badające aniony TDI⁻ lub PDI⁻ w kontekście ogniw litowo-jonowych:

- francuskie zespoły: prof. Morcrette z Uniwersytetu Pikardii w Amiens, prof. Lemordanta z Uniwersytetu w Tours i z firmy Arkema oraz prof. Tran-Vana z Uniwersytetu w Tours;

- amerykańskie zespoły: prof. Hendersona z Pacific Northwest National Laboratory, prof. Jowa z Army National Laboratory, prof. Shkroba z Argonne National Laboratory, prof. Persson z Lawrence Berkeley National Laboratory i prof. Greenbauma z Hunter College (Nowy Jork);

- szwedzkie zespoły: prof. Edström z Uniwersytetu w Uppsali oraz prof. Jacobssona i prof. Johanssona z Uniwersytetu Chalmers w Goeteborgu;

- kanadyjski zespół prof. Zaghiba z firmy Hydro-Québec;

- niemieckie zespoły: prof. Wintera z Uniwersytetu w Muenster, prof. Passeriniego z Uniwersytetu w Ulm i prof. Paillarda z Uniwersytetu w Muenster;
- słoweński zespół prof. Dominko z Narodowego Instytutu Chemicznego;
- południowokoreański zespół prof. Kima z Uniwersytetu Sogang w Seulu;
- rosyjski zespół prof. Dobrowolskiego z Instytutu Problemów Chemii Fizycznej RAN w Moskwie.

Projekty, w ramach których powstały publikacje będące częścią osiągnięcia naukowego

- Projekt europejski w ramach VII Programu Ramowego nr umowy 265368 - EuroLiion - „High energy density Li-ion cells for traction” (2011-2015): H2, H4, H7
- Projekt europejski w ramach VII Programu Ramowego nr umowy 608502 - SirBatt - „Stable Interfaces for Rechargeable Batteries” (2013-2016): H5, H6, H7, H8

Podsumowanie

Podstawowym efektem mojej pracy badawczej było opracowanie i przygotowanie do wdrożenia nowych soli litowych, które z powodzeniem mogą być użyte w elektrolitach do ogniw litowo-jonowych. Sole są stabilniejsze od istniejących na rynku rozwiązań – nie ulegają hydrolizie, utlenianiu na powietrzu, rozkładowi w niskich temperaturach i nie korodują innych elementów ogniwa. Użytkowe parametry elektrochemiczne elektrolitów zawierających te sole są na zbliżonym poziomie (LiTDI, LiPDI). W wyniku analizy zakończonych niepowodzeniem prób wdrożeń soli przez inne zespoły udało mi się określić potencjalną strategię projektowania nowych anionów. Pokazałem, że w wyniku odpowiedniego zaprojektowania można uzyskać sole pozwalające na uzyskanie wyraźnie lepszych pojedynczych parametrów (LiTDBI, LiTDPI). Jednocześnie po raz pierwszy uzyskałem działające w ogniwie i stabilne przy wysokich potencjałach względem litu sole bezfluorowe (LiPCP, LiHCAP), co wcześniej uznawano za mało możliwe. Zoptymalizowałem także składy elektrolitów na potrzeby technologii ogniw uzyskując elektrolity i ich kompozycje spełniające wymagania przemysłowe.

Wyniki mojej pracy dają szansę na uzyskanie w przyszłości bezpieczniejszych dla środowiska i tańszych ogniw litowo-jonowych, które są podstawą rozwoju odnawialnych źródeł energii jak również pojazdów elektrycznych i hybrydowych. Moim wkładem w rozwój technologii bateryjnej jest wprowadzenie zarówno nowych związków, jak i związanych z nimi rozwiązań minimalizujących użycie soli. W związku z tym za moje największe osiągnięcia technologiczne uważam:

- Wprowadzenie do branży bateryjnej 7 nowych anionów spełniających wymagania przemysłowe, wobec 8 anionów używanych dotąd przez branżę i dominacji zaledwie 1-2 anionów przez ostatnich prawie trzydzieści lat; Stanowi to niemal podwojenie liczby dostępnych dla branży anionów;
- Wdrożenie do produkcji 6 soli litowych [W1-W5], które mogą znaleźć zastosowanie jako komponenty w ogniwach litowo-jonowych; Mogą też służyć jako substraty do produkcji cieczy jonowych i innych soli, np. sodowych;
- Udowodnienie w praktyce, że elektrolity do zastosowań bateryjnych mogą być podobnie wydajne mimo niższego przewodnictwa jonowego, a to dzięki wysokiej liczbie przenoszenia kationu litu; Pokazało to, że optymalizacja elektrolitu nie tylko pod kątem przewodnictwa jonowego, ale także pod kątem liczby przenoszenia kationu, jest warta poświęconego czasu i środków.

Za moje największe osiągnięcia z punktu widzenia poznawczego uważam:

- Doświadczalne ustalenie jakościowych zależności pomiędzy strukturą atomową i elektronową anionu w soli litowej a możliwością maksymalizacji parametrów elektrolitów opartych na niej.
- Uzyskanie cieczy jonowych opartych na opracowanych przeze mnie anionach, które posiadają bardzo nietypowe właściwości; Obniżenie wartości przewodnictwa jonowego po dodaniu soli jest minimalne a liczby przenoszenia kationu litu dość wysokie jak na ciecze jonowe, co daje szansę na ich zastosowanie w ogniwach galwanicznych;
- Dopracowanie metodologii pomiarowej liczb przenoszenia kationów litu w szerokim zakresie materiałów elektrolitycznych – od ciekłych, przez żelowe, polimerowe ciekłe, polimerowe stałe i kompozytowe do tych opartych na cieczach jonowych;
- Znalezienie zależności zmian wartości przewodnictwa jonowego i liczb przenoszenia kationu od struktury warstwy solwatacyjnej i zmian w asocjacjach jonowych w elektrolitach niewodnych wraz ze zmianą stężenia soli.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, dydaktycznych i organizacyjnych

W ramach współpracy międzynarodowej wraz z innymi zespołami badawczymi z Politechniki Warszawskiej zajmowałem się rozwijaniem tematyki anionów słabokoordynujących, czego wynikiem były liczne artykuły. W zakresie tematyki ogniw sodowo-jonowych nadzorowałem syntezę i pierwsze badania elektrochemiczne soli sodowych opartych na anionach imidazolowych. Badania te doprowadziły do uzyskania pierwszej stabilnej w rozpuszczalnikach węglanowych soli sodowej działającej w ogniwie sodowo-jonowym [A12]. Dalsze prace z tego zakresu, wprowadzające kolejne sole sodowe do ogniw sodowo-jonowych z elektrolitami stałymi zaowocowały publikacją [A19].

Wśród wielu prac dyplomowych prowadzonych pod moim nadzorem miałem przyjemność być opiekunem pracy dyplomowej (nadzorowałem syntezę i pomiary) mgr. inż. Tomasza Trzeciaka. W ramach jego pracy magisterskiej i według jego pomysłu we współpracy z Politechniką Rzeszowską powstał pierwszy w historii trójwartościowy neoligomeryczny organiczny anion do elektrolitów litowych (Li_3BTI). Opracowanie soli Li_3BTI opisałem w publikacji [A11] a także w formie patentu [P2] obecnie już wdrożonego [W2]. Obecnie jestem promotorem pomocniczym mgr. inż. Trzeciaka, a tematem jego pracy doktorskiej jest opracowywanie nowych metod syntezy soli i cieczy jonowych opartych na nowych anionach.

Badania podstawowe na temat anionów, zwłaszcza TDI, opisują artykuły [A6,A9,A18,B4]. Testy soli LiTDI z różnymi elektrodami nowych generacji zostały wykonane we współpracy z zespołem prof. Edström z Uniwersytetu w Uppsali i zespołem dr. hab. inż. Marka Marcinka z Politechniki Warszawskiej. Dzięki tym badaniom można sprawdzić właściwości tych elektrod, gdyż inne aniony nie są z nimi kompatybilne – rezultaty tych badań zostały opisane w artykułach [A14,A15,A16] a także były przedmiotem prac dyplomowych na Uniwersytecie w Uppsali.

Na przestrzeni lat rozwijam też metodykę pomiarową liczb przenoszenia jonów w zakresie nietypowych elektrolitów. Pomiary liczb przenoszenia kationów litu w elektrolitach kompozytowych w ramach współpracy z zespołem dr. hab. inż. Aldony Zalewskiej z Politechniki Warszawskiej opisane są w artykułach [A1,A3,A7,B1]. Pomiary liczb przenoszenia jonów w elektrolitach opartych na cieczach jonowych w ramach współpracy z zespołem prof. Johanssona z Uniwersytetu Chalmers w Szwecji opisane są w publikacji [A8].

Badania dotyczące nowego typu cieczy jonowych opartych na opracowanych przeze mnie anionach słabokoordynujących były prowadzone przez doktorantkę (mgr inż. Ewelina Karpierz), której jestem promotorem pomocniczym. Opis tych prac (które nadzorowałem i przy których pomagałem) jest zawarty w publikacjach [A17,B5] i zgłoszeniu patentowym [Z3]. Współpracowałem też z dr inż. Martą Kasprzyk z Politechniki Warszawskiej przy badaniach elektrolitów do zastosowań w skrajnie niskich temperaturach [A20,B6][Z1]. Jestem także współautorem artykułów przeglądowych na temat elektrolitów do ogniw litowo-jonowych [A13,B2].

W czasie swojej dotychczasowej kariery brałem udział w licznych projektach badawczych, jako wykonawca w 4 projektach, jako główny wykonawca w 1, a obecnie kieruję również 1 projektem europejskim ze strony Politechniki Warszawskiej. Jestem także członkiem specjalizującego się w przechowywaniu energii Europejskiego Instytutu Badawczego Alistore (który wyewoluował z sieci badawczej Alistore). W ostatnim czasie jestem także zaangażowany w powstające Polskie Konsorcjum Electrochemicznego Magazynowania Energii PolStorEn.

Swoją wiedzę z zakresu nowych technologii elektrochemicznych mogłem wykorzystać wykonując ekspertyzy i opracowania dla dwóch firm z branży nowych technologii w zakresie elektrochemii – Ekozon sp. z o.o. oraz XTPL S.A.

W ramach swojej działalności naukowej recenzowałem także 25 artykułów w czasopiśmie z listy JCR z zakresu materiałów do ogniw litowo-jonowych, w tym 3 w prestiżowym Energy and Environmental Science ($IF_{2017} = 30,067$), 4 w Journal of Power Sources ($IF_{2017} = 6,945$) oraz 7 w Electrochimica Acta ($IF_{2017} = 5,116$).

Za swoją pracę w zakresie rozwoju elektrolitów do ogniw litowo-jonowych otrzymałem w roku 2011 Nagrodę Prezesa Rady Ministrów, Nagrodę Promocyjną Siemensu i Nagrodę Rektora Politechniki Warszawskiej. Byłem także stypendystą Centrum Studiów Zaawansowanych Politechniki Warszawskiej w latach 2012-2013 dla młodych doktorów wyróżniających się na polu naukowo-badawczym.

Moje prace były szeroko promowane na licznych konferencjach i sympozjach, zwłaszcza zagranicznych, w formie 29 referatów i 27 posterów, a także krajowych (w formie 7 referatów i 2 posterów). 12 razy miałem okazję osobiście wygłaszać referaty, w tym dwa razy na zaproszenie. Wszystkie te wystąpienia dotyczyły materiałów do ogniw galwanicznych, zwłaszcza elektrolitów do ogniw litowo-jonowych.

Miałem także przyjemność być współorganizatorem trzech konferencji, w tym głównym organizatorem konferencji „Samochody Elektryczne – Pojazdy Przyszłości” w 2011 roku z udziałem najwyższych władz państwowych, profesorów z uczelni zagranicznych i polskich, licznych dziennikarzy popularnonaukowych i towarzyszącej tej konferencji wystawy pojazdów elektrycznych – pierwszego tego typu wydarzenia ściśle naukowego w Polsce.

W ramach mojej działalności organizacyjnej poza miejscem pracy jestem także członkiem sekcji bateryjnej The Electrochemical Society oraz członkiem International Society of Electrochemistry.

Moja działalność organizacyjna w miejscu pracy skupia się na byciu odpowiedzialnym za prowadzenie strony internetowej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, czym zajmuję się z roczną przerwą od 10 lat. Oprócz głównej strony odpowiedzialny też jestem za stronę internetową mojej Katedry i grupy badawczej PIRG, której jestem członkiem. W ciągu ostatnich 6 lat, od kiedy nieprzerwanie zajmuję się stroną Wydziału zredagowałem i umieściłem ponad 2500 ogłoszeń, materiałów promocyjnych i innych materiałów.

Bardzo ważną częścią mojej działalności jest dydaktyka - w ramach swojej pracy dydaktycznej w ciągu 7 lat byłem promotorem 8 obronionych prac magisterskich a dodatkowo w dwóch pełniłem funkcję opiekuna pracy. W czasie tych samych 7 lat byłem również promotorem 11 obronionych prac inżynierskich w których pełniłem funkcję promotora i w jednej byłem opiekunem pracy. Oprócz tego jestem promotorem pomocniczym dwóch otwartych przewodów doktorskich.

Jednym z większych moich przedsięwzięć dydaktycznych było opracowanie całego materiału i prowadzenie autorskiego cyklu trzech 30-godzinnych wykładów z zakresu chemii, elektrochemii i technologii akumulatorów po polsku i po angielsku. Wykłady od 4 lat prowadzę w obu językach na Wydziale Samochodów i Maszyn Roboczych Politechniki Warszawskiej dla nowopowstałej specjalności Inżynieria Pojazdów Elektrycznych i Hybrydowych (i jej angielskiego odpowiednika dla studentów zagranicznych). Prowadzę także od 7 lat wykłady i autorskie ćwiczenia laboratoria dla prestiżowego międzynarodowego kierunku podyplomowego „Master in Energy Storage and Conversion”, którego studenci studiują po jednym semestrze w każdej z członkowskich uczelni, w tym na Politechnice Warszawskiej. Prestiżowość kierunku wynika z faktu, że od lat wszystkie miejsca na kierunku

są sponsorowane przez korporacje międzynarodowe, które potrzebują specjalistów z tej dziedziny i najczęściej bezpośrednio po studiach absolwenci trafiają do tych korporacji.

Oprócz tego prowadzę lub prowadziłem przez ostatnich 12 lat liczne laboratoria z innych przedmiotów, w tym nieprzerwanie od 12 lat laboratorium z programowania w Visual Basicu w ramach laboratorium „Informatyka” dla Wydziału Chemicznego PW. Prowadziłem też laboratoria specjalnościowe z zakresu elektrochemii i ogniw litowo-jonowych: „Spektroskopia Impedancyjna”, „Pomiary EIS, analiza VTF, Fuoss-Kraus”, „Elektrolity litowe najnowszej generacji”, „Synteza i charakterystyka elektrochemiczna organicznych soli litu”, „Synteza i badanie wpływu dodatków do elektrolitów polimerowych na liczby przenoszenia jonów”. Prowadziłem także wielokrotnie ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej i chemii ogólnej dla pierwszego roku studiów dla Wydziałów Chemicznego, Fizyki, Inżynierii Materiałowej oraz Inżynierii Chemicznej i Procesowej.

W ramach promocji nauki prowadziłem liczne zajęcia popularnonaukowe i edukacyjne dla dzieci – w tym przez dwa lata dla Uniwersytetu Dzieci a przez następne dwa lata dla Kuratorium Oświaty w Warszawie w ramach zajęć „Szukając Einsteina – Akademia Umysłów Scisłych”. W ramach tego drugiego projektu brałem też udział w nagraniu materiałów dydaktycznych dla nauczycieli chemii w liceach. Miałem także przyjemność prowadzić dwa wykłady na zaproszenia organizacji studenckich.

Na Politechnice Warszawskiej istnieje także baza pracowników naukowych gotowych do konsultacji dla dziennikarzy zajmujących się nauką - „Platforma Ekspertów”, której jestem aktywnym członkiem od momentu jej powstania w 2013 roku. Promowałem polską naukę jako ekspert w zakresie chemii, elektrochemii i akumulatorów także w licznych wystąpieniach telewizyjnych - wielokrotnie w edukacyjnych i informacyjnych programach TVP, Polsatu i TVN, w audycjach radiowych, oraz publikacjach prasowych, w tym internetowych.

