POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA NAUKI CHEMICZNE/ DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Marek Broszkiewicz

Badanie kompatybilności elektrolitów opartych na soli LiTDI z komponentami ogniw litowo-jonowych

Promotor Dr hab. inż. Leszek Niedzicki

WARSZAWA 2023

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, dr hab. inż. Leszkowi Niedzickiemu, za bycie moim mentorem naukowym, cierpliwość i motywację do pracy, cenne wskazówki oraz poświęcony czas. Dziękuję również wszystkim, którzy byli ze mną,

wspierając mnie do zakończenia tej rozprawy

Streszczenie

Celem pracy było zbadanie kompatybilności elektrolitów bazujących na 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolanie litu (LiTDI) z pozostałymi komponentami ogniwa litowojonowego. Poczatkowo wykonano optymalizację składu elektrolitów zawierających LiTDI w węglanie propylenu (PC) i jego mieszaninach z węglanami liniowymi pod kątem przewodności jonowej. W tym celu przygotowano mieszaniny węglanu propylenu z węglanem dimetylu (DMC), weglanem etylu-metylu (EMC) lub weglanem dietylu (DEC) w czterech różnych stosunkach molowych. Sporządzono elektrolity z LiTDI w samym węglanie propylenu, oraz w mieszaninach. Dla tych układów wykonano pomiary przewodności jonowej, liczb przenoszenia kationów litu oraz właściwości termicznych. Najwyższą przewodność, która wynosiła 6,3 mS·cm⁻¹ uzyskano dla układu 0,61 mol·kg⁻¹ w mieszaninie 45PC-55DMC. Po uwzględnieniu liczb przenoszenia stwierdzono, że ten sam układ wykazuje najwyższą przewodność kationową. Elektrolity bazujące na PC w większości nie krystalizują lub wykazują krystalizację poniżej -60°C. W dalszej części pracy zbadano kompatybilność elektrolitów z LiTDI w zoptymalizowanej mieszaninie PC-DMC, w EC:2DMC oraz elektrolitów z LiPF₆ w EC:2DMC. Zbadano również takie elektrolity z dodatkiem 10% weglanu fluoroetylenu (FEC) i 2% weglanu winylenu (VC) Elektrolity badano z trzema różnymi anodami (grafitem, kompozytem krzem-węgiel i tytanianem litu) oraz czterema katodami (fosforanem litowo-żelazowym (LFP), tlenkiem litowo-kobaltowym (LCO), tlenkiem litowo-manganowym (LMO) i tlenkiem litowo-niklowo-manganowo-kobaltowym (NMC)). Wykonano badania woltamperometrii cyklicznej i cyklowania galwanostatycznego półogniw. Dla anod grafitowej i kompozytowej Si/C wykonano pomiary impedancyjne półogniw, a także pomiary retencji pojemności przy cyklowaniu ze stałym obciążeniem oraz ze zmiennym obciążeniem w pełnych ogniwach z NMC jako katodą. Anody po cyklowaniu zbadano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie pomiarów można stwierdzić, że elektrolity oparte na LiTDI są kompatybilne z przebadanymi elektrodami, chociaż w pewnych warunkach mogą wykazywać gorsze parametry niż elektrolity na bazie LiPF₆. Opory warstwy pasywnej oraz przeniesienia ładunku są wyższe dla układów z LiTDI, niż dla układów zawierających LiPF₆. Mimo tego ogniwa wykorzystujące elektrolity na bazie LiTDI przy użyciu dodatków FEC i VC mogą wykazywać porównywalną lub lepszą stabilność pojemności od tych opartych na komercyjnej soli LiPF₆.

Słowa kluczowe: ogniwo litowo-jonowe, elektrolit, węglan propylenu, przewodność, cyklowanie

Abstract

The aim of this work was to investigate compatibility of electrolytes based on the lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolate (LiTDI) with other components of the lithium-ion cell. At the beginning of the work electrolytes based on LiTDI were optimised in terms of ionic conductivity. Those electrolytes were prepared with propylene carbonate and its mixtures with linear carbonates, namely dimethyl carbonate (DMC), ethyl-methyl carbonate (EMC) or diethyl carbonate (DEC), in four different molar ratios. Following measurements were carried out for prepared electrolytes: ionic conductivity, lithium cations' transference numbers and thermal properties. The highest conductivity was obtained for electrolyte containing 0.61 mol·kg⁻¹ in the mixture of 45PC-55DMC. Value of this conductivity was 6.3 mS·cm⁻¹. After factoring in the values of the lithium cation transference number this electrolyte also showed the highest cationic conductivity. Most electrolytes based on PC did not crystallise or had crystallization temperature lower than -60°C. In the second part of the work compatibility of LiTDI-based electrolytes using optimised PC-DMC mixture or EC:2DMC mixture have been performed. Electrolyte with LiPF₆ in EC:2DMC was also used for comparison. Additionally, the same electrolytes with 10% of FEC and 2% of VC SEI stabilizing additives where prepared. Those electrolyte compositions were investigated in combination with three anode materials (graphite, Si/C composite and lithium titanate (LTO)) as well as four cathode materials (lithium-iron phosphate (LFP), lithium-cobalt oxide (LCO), lithium-manganese oxide (LMO) and lithiumcobalt-manganese-nickel oxide (NMC)). Cyclic voltammetry and galvanostatic cycling of halfcells were performed. Impedance measurements were carried out for half-cells with graphite and composite electrodes. Full cells using NMC as cathode were also assembled and cycled to investigate capacity retention at constant load and rate capability. Results of this work indicate that LiTDI-based electrolytes are compatible with all tested electrodes. Despite this, at certain conditions they can result in inferior performance to that of LiPF₆. It is related to higher resistances of passivation layers and charge transfer. However, it was shown that electrolytes based on LiTDI which include FEC and VC can provide comparable or even superior capacity retention.

Keywords: lithium-ion cell, electrolyte, propylene carbonate, conductivity, cycling

Spis treści

1. Wstęp teoretyczny	9
1.1. Wstęp	9
1.2. Ogniwa litowo-jonowe	11
1.3. Elektrolity do ogniw litowo-jonowych	16
1.3.1. Typy elektrolitów	17
1.3.1.1 Elektrolity ciekłe	17
1.3.1.2 Elektrolity stałe polimerowe	20
1.3.1.3 Elektrolity żelowe	30
1.3.2. Rozpuszczalniki	32
1.3.2.1 Węglany cykliczne	34
1.3.2.2 Weglany liniowe	34
1.3.2.3 Estry	35
1.3.2.4 Etery	36
1.3.2.5 Acetonitryl	37
1.3.2.6 Sulfolany i DMSO	37
1.3.2.7 Ciecze jonowe	37
1.3.3. Sole	38
1.3.3.1 Sole nieorganiczne	39
1.3.3.2 Sole organiczne	40
1.3.3.3 Sulfoniany	40
1.3.3.4 Karboksylany i alkoholany	41
1.3.3.5 Fosfoniany i fosfiniany	41
1.3.3.6 Imidki i amidki	41
1.3.3.7 Metydy	42
1.3.3.8 Borany	43
1.3.3.9 Fosforany	45
1.3.3.10 Gliniany	46
1.3.3.11 Imidazolany i triazolany	46
1.3.3.12 Nadchloran litu (LiClO ₄)	48
1.3.3.13 Heksafluoroarsenian litu (LiAsF ₆)	50
1.3.3.14 Tetrafluoroboran litu (LiBF ₄)	52
1.3.3.15 Heksafluorofosforan (LiPF ₆)	53
1.3.3.16 Bis(szczawiano)boran litu (LiBOB)	55
1.3.3.17 Bis(trifluorosulfonylo)imidek litu (LiTFSI)	56
1.3.3.18 Bis(fluorosulfonylo)imidek litu (LiFSI)	57
1.3.3.19 4,5-dicyjano-2-trifluorometyloimidazolan litu (LiTDI)	58
1.3.4. Dodatki	59
1.3.4.1 Dodatki poprawiające przewodność kationową elektrolitu	60
1.3.4.2 Dodatki uniepalniające	60
1.3.4.3 Dodatki stabilizujące elektrolit	61
1.3.4.4 Dodatki chroniące przed przeładowaniem	62
1.3.4.5 Dodatki stabilizujące SEI	62
1.3.4.6 Dodatki stabilizujące CEI	63
1.3.5 Separator	64
1.4 Elektrody do ogniw litowo-jonowych	64

1.4.1 Kolektory prądu	66
1.4.2. Anody	67
1.4.2.1 Materiały węglowe	67
1.4.2.2 Stopy litu	69
1.4.2.3 Tlenki metali przejściowych	70
1.4.3. Katody	70
1.4.3.1 Warstwowe tlenki metali przejściowych	70
1.4.3.2 Spinelowe tlenki metali przejściowych	72
1.4.3.3 Fosforany o strukturze oliwinu	
1.5 Kompatybilność komponentów ogniw litowo-jonowych	74
1.5.1 Warstwa mlędzyrazowa	
1.5.1.1 SEL	
1.5.1.2 CEI	/8 70
2. Czość doświadczalna	0 / 80
2. CZĘŚC UOŚWIAUCZalila	
2.1.1 Wykonane badania	80
2 1 2 Przygotowanie roztworów	81
2.1.2 Przewodność jonowa	87
2.1.5 The wood of second with the second sec	
2.1.4 Elezba pizenoszema katonow niu	05 QE
2.1.5 Skallingowa kalolymetria tuzincowa	05 oc
2.1.6 Woltamperollietria cykliczlia	CO
2.1.7 Schoukowa spektroskopia impedancyjna	
2.1.8 Cyklowanie galwanostatyczne	8/
2.1.9 Obrazowanie mikroskopem elektronowym	
2.2 Wyniki	
2.2.1 Przewodnosc	
2.2.2 Liczba przenoszenia kationow litu	
2.2.3 Właściwości termiczne	
2.2.4 Woltamperometria cykliczna	95
2.2.5 Cyklowanie galwanostatyczne półogniw	103
2.2.6 Schodkowa spektroskopia impedancyjna	
2.2.7 Cyklowanie galwanostatyczne ogniw	112
2.2.8 Retencja pojemności w czasie cyklowania pod różnymi obciążeniami pra	įdowymi
	116
2.2.9 Obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym	117
2.3 Dyskusja	126
2.3.1 Optymalizacja układów bazujących na PC	126
2.3.2 Kompatybilność elektrolitów z elektrodami	
2.4 Podsumowanie	135
3 Bibliografia	136
4. Aneks	175

1. Wstęp teoretyczny

1.1. Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie na magazynowanie energii, szczególnie do zastosowań mobilnych, napędza poszukiwania nowych rozwiązań o coraz lepszych parametrach, niższym koszcie czy większym bezpieczeństwie. Podstawowym rozwiązaniem o szybkiej reakcji (poniżej sekundy od wystąpienia zapotrzebowania) jest chemiczne źródło prądu w postaci ogniwa galwanicznego. Pierwsze ogniwo galwaniczne zostało opracowane przez A. Voltę w 1800 r. [1]. Od tego czasu opracowano różne ogniwa takie jak ogniwo Daniella, ogniwo Leclanchégo czy ogniwo kwasowo-ołowiowe. W późniejszych latach opracowano również ogniwo niklowo-kadmowe, a w latach 60-tych ubiegłego wieku ogniwa niklowo-wodorkowe.

Ogniwa możemy podzielić na trzy podstawowe kategorie. Są to ogniwa pierwotne, nazywane jednorazowymi lub nieładowalnymi, ogniwa wtórne, które nazywamy akumulatorami lub ogniwami ładowalnymi oraz ogniwa paliwowe. Różnice wynikają z odwracalności zachodzących w ogniwie reakcji. W przypadku ogniw pierwotnych reakcje zachodzą do momentu wyczerpania reagentów, natomiast w przypadku ogniw paliwowych tak długo, jak będą dostarczane reagenty do zachodzenia reakcji, ale w obu przypadkach proces jest nieodwracalny. Ogniwa wtórne są to natomiast układy, w których poprzez przyłożenie prądu z obwodu zewnętrznego można odwrócić kierunek zachodzących reakcji i doprowadzić je do stanu początkowego. Pozwala to na ich wielokrotne wykorzystanie. Przykładem powszechnie wykorzystywanego ogniwa pierwotnego jest ogniwo manganowo-cynkowe (będące rozwinięciem ogniwa Leclanchégo), a wtórnego akumulator kwasowo-ołowiowy [2].

Zainteresowanie litem, jako potencjalnym materiałem anodowym, dało początek opracowaniu w latach 60-tych pierwszych ogniw litowych. Zainteresowanie to wynika z potencjału utlenienia/redukcji litu, który jest najniższy wśród wszystkich metali. Potencjał ten wynosi -3,04 V względem standardowej elektrody wodorowej. Pozwala to na stworzenie ogniwa o bardzo wysokim napięciu. Drugą zaletą litu jest jego mała masa i niewielki promień jonowy, które sprawiają, że anoda z metalicznego litu wykazuje bardzo wysoką pojemność teoretyczną wynoszącą 3860 mA·g⁻¹ lub 7320 mAh·cm⁻³. Opracowano kilka rodzajów ogniw zawierających anodę z metalicznego litu. Ogniwa te różnią się stosowanymi katodami. W 1969 r. skomercjalizowano ogniwo z rozpuszczalną katodą na bazie tlenku siarki. Reakcja w takim ogniwie może zostać zapisana równaniem reakcji (1).

$$2\mathrm{Li} + 2\mathrm{SO}_2 \to \mathrm{Li}_2\mathrm{S}_2\mathrm{O}_4 \tag{1}$$

Zaletami ogniw Li-SO₂ są wysoki prąd rozładowania oraz bardzo szeroki temperaturowy zakres pracy. Problem stanowi natomiast konieczność użycia obudowy wytrzymującej wysokie ciśnienia, co wynika ze znacznego wzrostu ciśnienia wewnątrz ogniwa wraz z temperaturą. W kolejnych latach wprowadzono ogniwa ze stałą katodą. W poszukiwaniu ogniw zapewniających jak najwyższy potencjał szukano materiałów katodowych opartych o fluor. Udało się je uzyskać przy wykorzystaniu fluorowanego grafitu (zwanego też fluorowanym węglem) o wzorze CF_x. Reakcję zachodzącą w takim ogniwie można zapisać równaniem reakcji (2).

$$nxLi + CF_x \rightarrow nC + nxLiF$$
(2)

Ogniwa te charakteryzują się wysokim napięciem przekraczającym 3 V oraz wysoką energią właściwą wynikającą z niskiej masy molowej składników katody. Innym typem ogniw litowych opracowanym w podobnym czasie były ogniwa z katodami opartymi o tlenki metali. Potencjał takich ogniw zależy od zastosowanego tlenku. Do najpowszechniej stosowanych katod należą tlenek manganu (MnO₂) pozwalający uzyskać napięcie ogniwa ponad 3 V oraz tlenek miedzi (CuO) pozwalający uzyskać napięcie ogniwa 1,5 V. Ogniwa oparte na tlenku miedzi również zapewniają bardzo wysoką energię właściwą. Jeszcze lepsze parametry uzyskano zastępując tlenek siarczkiem miedzi. Reakcje zachodzącą w takim możemy zapisać równaniami reakcji (3) i (4).

$$2CuS + 2Li \rightarrow Cu_2S + Li_2S \tag{3}$$

$$Cu_2S + 2Li \rightarrow 2Cu + Li \tag{4}$$

Innym typem ogniw są ogniwa z katodami z oksosolami metali. Popularnym ogniwem jest bateria zawierająca chromian srebra. Takie ogniwa charakteryzują się bardzo niskim tempem samorozładowania. Reakcje można zapisać równaniem reakcji (5).

$$2\text{Li} + \text{Ag}_2\text{Cr}\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Li}_2\text{Cr}\text{O}_4 \tag{5}$$

Wszystkie z wymienionych powyżej ogniw litowych są ogniwami pierwotnymi, co wynika z nieodwracalnych zmian zachodzących w strukturze katody [2]. Możliwość opracowania wtórnego ogniwa litowego zależy od znalezienia materiału katodowego zdolnego do odwracalnego wiązania litu. Interkalacja jonów litu w strukturze materiałów warstwowych została przeprowadzona już w latach 50-tych XX wieku, ale do wykorzystania w elektrodach została zaproponowana na początku lat 70-tych [3]. Pierwszym materiałem, który został z powodzeniem użyty w ogniwie litowym była katoda z siarczku tytanu [4]. Problemem takich ogniw jest ładowanie ze względu na osadzanie metalicznego litu. W czasie osadzania litu następuje wzrost dendrytów, który stwarza niebezpieczeństwo wewnętrznego zwarcia ogniwa [5]. Dodatkowo wzrost dendrytów i ich odpadanie od powierzchni powoduje utratę części materiału anodowego [6]. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie również po stronie anodowej materiału interkalowanego. Koncepcja ogniwa zawierającego po obu stronach materiały interkalowane powstała już w latach 70-tych [3] i została zademonstrowana kilka lat później [7]. Dobre rezultaty udało się uzyskać stosując jako anodę materiały węglowe [8], co pozwoliło na komercjalizację ogniw litowo-jonowych w 1991 roku [9,10].

1.2. Ogniwa litowo-jonowe

Ogniwa litowo-jonowe składają się z trzech podstawowych komponentów. Są to anoda, katoda oraz elektrolit. W ogniwach litowo-jonowych elektrody stanowią magazyn energii w postaci jonów litu, natomiast elektrolit służy do ich transportu między elektrodami. Elektrody składają się z materiału aktywnego, który musi posiadać zdolność do odwracalnego wiązania jonów litu. Materiał elektrodowy osadzony jest na kolektorach prądu, które zapewniają kontakt z zewnętrznym obwodem elektrycznym. Lit w ogniwie litowo-jonowym w przypadku większości elektrod występuje tylko na pierwszym stopniu utlenienia, ponieważ zmianie



Rysunek 1: Schemat działania ogniwa litowo-jonowego

stopnia utlenienia w reakcji elektrodowej ulegają atomy materiału aktywnego. Potencjał ogniwa wynika z różnicy potencjału wiązania jonów litu w obu elektrodach. Ponieważ elektrody w ogniwach litowo-jonowych przyjmują kationy litu w całej objętości, do zachodzenia odwracalnych reakcji elektrodowych wymagane jest spełnienie dwóch warunków, zarówno przez formę pustą, jak i nalitowaną obu elektrod. Elektrody te muszą charakteryzować się przewodnictwem elektronowym oraz jonowym. Wynika to z konieczności zmagazynowania jonów litu wewnątrz struktury elektrody, przez co niezbędne jest dostarczenie do miejsca przeniesienia ładunku jednocześnie jonów i elektronów. Odróżnia to elektrody interkalowane od np. elektrody z metalicznego litu, dla której reakcja zachodzi na powierzchni, a za transport jonów i elektronów odpowiadają osobne fazy (metal i elektrolit) [3]. Materiały elektrodowe są proszkami, które są naniesione na kolektory prądu w formie pasty scalanej przez dodatek lepiszcza. W celu zapewnienia kontaktu elektronowego wszystkich ziaren materiału aktywnego do pasty dodaje się również dodatki przewodzące elektronowo. Ponieważ zakres potencjałów pracy elektrod, wynoszący ok. 0,1–4,5 V, jest szerszy niż zakres stabilności elektrochemicznej komponentów elektrolitu następuje ich rozkład na powierzchni elektrod. Rozkład ten powinien wystąpić tylko podczas pierwszego cyklu pracy ogniwa i prowadzić do powstania na powierzchni anody warstwy międzyfazowej SEI - ang. solid electrolyte interface [11]. Na powierzchni katody również powstaje taka warstwa nazywana CEI - ang. cathode electrolyte interface [12]. Działanie ogniwa wiąże się z zajściem szeregu procesów, z których każdy wpływa na funkcjonowanie i parametry całego ogniwa. Na przykładzie procesu rozładowania ogniwa są to: transport elektronów do anody, transport elektronów do ziarna materiału aktywnego anody, przeniesienie ładunku, dyfuzja jonu litu w materiale aktywnym anody, dyfuzja jonów litu przez warstwę SEI, solwatacja jonów litu, migracja jonów litu przez elektrolit, desolwatacja jonów litu, dyfuzja jonów litu przez warstwę CEI, dyfuzja jonów litu w materiale aktywnym katody, przeniesienie ładunku, transport elektronów do katodowego kolektora prądu [13]. Schemat budowy i działania ogniwa litowo-jonowego został przedstawiony na rysunku 1.

$$SEM = E_k - E_a \tag{6}$$

gdzie: SEM – siła elektromotoryczna (V), E_k – potencjał katody (V), E_a – potencjał anody (V).

Siła elektromotoryczna ogniwa (SEM) wynika z różnicy między potencjałami katody (E_k) i anody (E_a) zgodnie z równaniem (6). Z chemicznego punktu widzenia dana elektroda jest katodą lub anodą w zależności od tego, czy jest to półcykl ładowania czy rozładowania. W ogniwach litowo-jonowych przyjęto konwencję zgodnie z którą anodą nazywa się elektrodę, na której zachodzi utlenienie w procesie spontanicznym, a więc w czasie rozładowania ogniwa. Katodą nazywamy elektrodę, na której zachodzi redukcja w czasie rozładowania ogniwa. Anoda jest elektrodą o niższym potencjale od katody. Potencjał elektrody zależy od materiału aktywnego (E^o) oraz zawartości litu (x). Wraz ze wzrostem zawartości jonów litu w elektrodzie jej potencjał spada. Dokładana zależność potencjału elektrody od stopnia naładowania zależy od liczby faz powstających przy różnych zawartościach litu. Dla związków tworzących jedną fazę w całej zawartości litu potencjał może być opisany równaniem zmodyfikowanym równaniem Nernsta (7). Potencjał takiej elektrody zmienia się płynnie z zawartością litu.

$$E = E^{o} - \frac{nRT}{F} \cdot \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) + K(x)$$
(7)

gdzie: E – potencjał elektrody (V), E^o – potencjał standardowy reakcji redox na elektrodzie (V), n – liczba elektronów wymieniona w reakcji, R – stała gazowa (J·mol⁻¹·K⁻¹), T – temperatura (K), F – stała Faradaya (C·mol⁻¹), x – ułamek zawartości litu w elektrodzie, K(x) – funkcja opisująca wpływ oddziaływania między kationami (V).

W sytuacji, gdy występuje kilka faz, potencjał elektrody wynika z równowagi pomiędzy poszczególnymi fazami. W takich materiałach występują fazy o określonych zawartościach litu w różnych proporcjach. W wyniku takiej równowagi materiał charakteryzuje się *plateau* potencjału w zakresie zawartości litu przypadającym między składami odpowiadającymi fazom pozostającym w równowadze [3]. Człon K(*x*) opisuje wpływ oddziaływań między kationami i jest wartością otrzymywaną empirycznie o różnym stopniu złożoności [14,15].

Ogniwo litowo-jonowe może się składać z dowolnej pary materiałów elektrodowych, a SEM takiego ogniwa będzie zależeć od dobranych materiałów. Napięcie ogniwa jest oczywiście największe w stanie naładowanym, kiedy jony litu znajdują się w anodzie. Po zamknięciu zewnętrznego obwodu elektrycznego możliwe jest rozładowanie ogniwa, w trakcie którego jony litu i elektrony przemieszczają się do katody odpowiednio przez elektrolit i zewnętrzny obwód elektryczny. Potencjał ogniwa spada aż do osiągnięcia przyjętego ograniczenia potencjałowego lub asymptotycznie w pobliże zera, jeśli nie jest obecny żaden układ zarządzający ładowaniem/rozładowaniem. Siłą napędową reakcji jest różnica potencjałów między elektrodami. W czasie ładowania przyłożone z zewnątrz napięcie wymusza odwrotny przebieg reakcji [16].

$$U = \text{SEM} - \eta \tag{8}$$

gdzie: U – napięcie generowane przez ogniwa (V), SEM – siła elektromotoryczna (V), η – nadpotencjał (V).

Napięcie generowane przez ogniwo (*U*) będzie jednak niższe w wyniku oporów wewnętrznych ogniwa zgodnie z równaniem (8). Ograniczenia kinetyczne procesów zachodzących w ogniwie będą generowały nadpotencjał (η). Nadpotencjały wynikają z kilku czynników. Nadpotencjał aktywacyjny (η_a) związany jest z kinetyką przeniesienia ładunku na elektrodach. Zależność tego nadpotencjału od gęstości prądu płynącego przez elektrodę (*j*) opisuje równanie Butlera-Volmera (9).

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha F \eta_a}{RT}} - e^{\frac{(\alpha - 1)F \eta_a}{RT}} \right)$$
(9)

gdzie: j – gęstość prądu płynącego przez elektrodę (A·m⁻²), j_0 – gęstość prądu wymiany (A·m²), α – współczynnik symetrii reakcji elektrodowej, η_a – nadpotencjał aktywacyjny (V), R – stała gazowa (J·mol⁻¹·K⁻¹), *T* – temperatura (K), F – stała Faradaya (C·mol⁻¹).

W przypadku wyższych prądów zależność nadpotencjału można opisać równaniem Tafela (10).

$$\eta_a = a \log(j) + b \tag{10}$$

gdzie: η_a – nadpotencjał aktywacyjny (V), j – gęstość prądu płynącego przez elektrodę (A·m⁻²), a – nachylenie Tafela (V·m²·A⁻¹), b – stała równania Tafela (V).

Nadpotencjał ohmowy (η_o) jest związany oporami poszczególnych elementów ogniwa oraz oporów kontaktów i jest liniowo zależny od płynącego prądu (I) oraz oporu (R_w) zgodnie z równaniem (11).

$$\eta_o = IR_w \tag{11}$$

gdzie: η_o – nadpotencjał ohmowy (V), I – prąd (A), R_w – opór wewnętrzny ogniwa (Ω).

Nadpotencjał stężeniowy (η_s) jest związany jest z ograniczeniami transportu masy do elektrody zgodnie z równaniem (12).

$$\eta_s = \frac{\mathrm{R}T}{n\mathrm{F}} \ln \frac{c}{c_0} \tag{12}$$

gdzie: η_s – nadpotencjał stężeniowy (V), R – stała gazowa (J·mol⁻¹·K⁻¹), *T* – temperatura (K), *n* – liczba elektronów wymieniona w reakcji, F – stała Faradaya (C·mol⁻¹), *c* – stężenie reagentu przy elektrodzie (mol·dm⁻³), *c*₀ – stężenie równowagowe (mol·dm⁻³).

Nadpotencjał w ogniwie jest sumą nadpotencjałów związanych z wszystkimi procesami zachodzącymi w ogniwie zgodnie z równaniem (13).

$$\eta = \eta_a + \eta_o + \eta_s \tag{13}$$

gdzie: η – nadpotencjał (V), η_a – nadpotencjał aktywacyjny (V), η_o – nadpotencjał ohmowy (V), η_s – nadpotencjał stężeniowy (V).

Nadpotencjał zależy od obciążenia przyłożonego do ogniwa lub prądu ładowania, temperatury, powierzchni elektrod oraz właściwości materiałów elektrodowych, elektrolitu i warstwy SEI [16,17]. Ze względu na fakt, że ogniwa litowo-jonowe nie opierają się na jednym układzie elektrod oraz jednym elektrolicie, zidentyfikowanie procesu limitującego kinetykę ogniwa nie jest proste. W zależności od użytych materiałów elektrodowych, elektrolitu, dodatków wpływających na SEI i CEI oraz temperatury, limitująca może być dyfuzja w materiale aktywnym, dyfuzja przez warstwę SEI lub desolwatacja jonów litu [13].

Pojemność ogniwa litowo-jonowego zależy od użytych materiałów elektrodowych, ich ilości i warunków pracy. O pojemności całego ogniwa decyduje elektroda o niższej pojemności, przy czym zazwyczaj, ze względu na większe straty pojemności anody oraz chęć uniknięcia osadzania metalicznego litu, limitująca jest katoda [18]. Pojemność ogniwa wyrażona jest w amperogodzinach (Ah). By podać wartość niezależną od wymiarów ogniwa podaje się grawimetryczną lub wolumetryczną pojemność właściwą wyrażoną w Ah·g⁻¹ lub Ah·cm⁻³. Pojemność wyrażona w ten sposób uwzględnia budowę całego ogniwa. Wartości pojemności charakteryzujące pojedyncze elektrody podaje się w przeliczeniu na powierzchnię lub masę materiału aktywnego. Po uwzględnieniu napięcia ogniwa możemy podać gęstość energii wyrażoną w Wh·g⁻¹ lub Wh·cm⁻³ [16].

W czasie działania, ogniwa mają dostarczać stały prąd. Z tego powodu o końcu cyklu ładowania lub rozładowania decydują przyjęte granice potencjału ogniwa. W wyniku istnienia opisanych wcześniej nadpotencjałów pojemność ogniwa jest związana z warunkami pracy, takimi jak prąd i temperatura. W sytuacji kiedy w danym półcyklu, ze względu na wspomniane ograniczenia, potencjał końca półcyklu zostanie osiągnięty przed całkowitym naładowaniem lub rozładowaniem ogniwa, można mówić o odwracalnej stracie pojemności. Taką pojemność można odzyskać w kolejnym cyklu ogniwa przy niższej szybkości cyklowania lub w wyższej temperaturze. Jeżeli stracona pojemność nie jest możliwa do odzyskania w kolejnych cyklach to mówi się o nieodwracalnej stracie pojemności. Możliwych jest kilka przyczyn wystąpienia takiej straty pojemności. Pierwszą taką przyczyną jest utrata jonów litu. Ponieważ lit w ogniwie litowo-jonowym pochodzi tylko z materiału katodowego oraz elektrolitu (a katoda ma mniejszą pojemność niż anoda) to jego utrata w pobocznych reakcjach, takich jak tworzenie warstwy SEI i CEI, prowadzi do straty pojemności [19]. Kationy litu mogą być również tracone w wyniku osadzania się metalicznego litu, którego nie da się już odzyskać w zakresie potencjałów pracy ogniwa. Do takiej sytuacji może dochodzić szczególnie podczas przeładowania ogniwa [20]. Drugą przyczyną jest uszkodzenie materiału elektrodowego. W czasie pracy ogniwa ziarna materiału aktywnego mogą stracić kontakt elektryczny z resztą elektrody [21]. Może też dojść do przemiany fazowej w elektrodzie w wyniku zbyt głębokiego rozładowania, przez co materiał staje się nieaktywny [22]. Może również dojść do rozpuszczania materiału elektrodowego w elektrolicie [23,24]. W zależności od użytych komponentów ogniwa oraz warunków pracy różne procesy mogą mieć różny wpływ na nieodwracalną stratę pojemności [18].

Prądy płynące przez ogniwo określa się wielokrotnościami C, gdzie C oznacza prąd potrzebny do naładowania lub rozładowania ogniwa w godzinę. Pozwala to określić parametry pracy ogniwa w sposób niezależny od jego wymiarów [25].

1.3. Elektrolity do ogniw litowo-jonowych

Elektrolity do ogniw litowo-jonowych są jednym z najważniejszych komponentów ogniwa litowo-jonowego, który decyduje o jego właściwościach. Rola elektrolitu sprowadza się do zapewnienia kontaktu elektrycznego między elektrodami poprzez przewodzenie jonowe przy jednoczesnej izolacji elektronowej, która zapobiega wewnętrznemu zwarciu ogniwa. W celu poprawnego funkcjonowania w baterii elektrolit musi spełnić szereg wymogów. Pierwszym, i najbardziej oczywistym, jest wysoka przewodność jonowa, która pozwala uzyskać zadowalające gęstości prądu w ogniwie. Przy braku spełnienia tego warunku ogniwo mogłoby działać jedynie przy bardzo małych natężeniach prądu, a każda próba ich zwiększenia powodowałaby polaryzację przekładającą się na zmniejszenie pojemności ogniwa lub obniżenie jego wydajności wraz ze wzrostem szybkości cyklowania. Elektrolit może mieć znaczący udział w impedancji ogniwa, z czego wynika konieczność optymalizacji składu elektrolitu pod tym kątem [26]. W przypadku komercyjnych elektrolitów arbitralnie określono minimalną wartość przewodności jonowej na 1 mS·cm⁻¹. Kolejną cechą jest brak przewodności elektronowej, dzięki czemu nie dochodzi do zwarcia powodującego uszkodzenie ogniwa lub przynajmniej jego samorozładownie. Ponieważ w przypadku ogniw litowo-jonowych elektrody mają zdolność do odwracalnego wiązania jedynie jonów litu, kolejną istotną cechą jest wysoka liczba przenoszenia kationów litu. Liczba przenoszenia jest zdefiniowana jako stosunek ładunku przeniesionego w danym układzie przez dany jon do całości ładunku przeniesionego w tym układzie. W ogniwach litowo-jonowych jedyny użyteczny prąd wynika z ruchu jonów litu (κ_i). Z tego powodu użyteczny prąd w ogniwie jest iloczynem przewodności właściwej (κ) oraz liczby przenoszenia kationu litu (t_i) zgodnie z równaniami (14) i (15). Wartość liczby przenoszenia zawiera się w przedziale 0–1, a dla komercyjnych elektrolitów przejmuje wartości ok. 0,3.

$$t_i = \frac{\kappa_i}{\kappa} \tag{14}$$

$$\kappa_i = t_i \cdot \kappa \tag{15}$$

gdzie: κ – przewodność właściwa (S·cm⁻¹), κ_i – przewodność i-tego jonu (S·cm⁻¹), t_i – liczba przenoszenia *i*-tego jonu.

Aby elektrolit mógł zostać wykorzystany w ogniwie powinien wykazywać również odpowiednią stabilność. Odpowiednio szerokie okno stabilności elektrochemicznej jest niezbedne, żeby elektrolit nie uległ utlenieniu lub redukcji na elektrodach w warunkach pracy ogniwa. Potencjały pracy anod w ogniwach litowo-jonowych wahają się zakresie 0-2,0 V względem potencjału reakcji Li/Li⁺. Potencjały pracy katod wahają się od 3 V do nawet 4,5 V vs. Li/Li⁺ [27]. Przy tak szerokim zakresie potencjałów nie da się znaleźć materiałów, które byłyby stabilne w całym tym zakresie. Z tego powodu stabilność elektrolitów w ogniwach litowo-jonowych musi być zapewniana przez ograniczenia kinetyczne jego rozkładu. Z tego względu stabilność elektrolitu, szczególnie jeśli chodzi o odporność na redukcję, nie musi być zapewniona w całym tym zakresie. Kolejnym kryterium jest stabilność chemiczna elektrolitu względem pozostałych komponentów ogniwa. Ostatnim rodzajem stabilności, jakim musi się wykazać elektrolit, jest stabilność termiczna. W czasie pracy ogniwa, szczególnie podczas jego ładowania, temperatura może wzrosnąć do ponad 80°C. Składniki elektrolitu nie mogą ulegać rozkładowi termicznemu w takich warunkach. Po drugiej stronie spektrum jest dolna granica, przy której elektrolit utrzymuje swoje właściwości i zapewnia wystarczającą przewodność do funkcjonowania ogniwa przy jednoczesnym braku przemian fazowych. Nie mniej istotnymi parametrami są niski koszt produkcji oraz brak toksyczności [28].

1.3.1. Typy elektrolitów

1.3.1.1 Elektrolity ciekłe

Istnieje kilka typów elektrolitów do ogniw litowo-jonowych. Różnią się one od siebie zastosowanymi materiałami oraz właściwościami. Późniejsze typy elektrolitów zostały opracowane w celu przezwyciężenia ograniczeń wcześniejszych rozwiązań. Najprostszym

rozwiązaniem, czerpiącym z wiedzy o wcześniejszych typach akumulatorów, i historycznie pierwszym zastosowanym w komercyjnych ogniwach litowo-jonowych, są elektrolity ciekłe. Są to roztwory soli litu w rozpuszczalnikach organicznych. Ten rodzaj elektrolitu zapewnia jedynie kontakt jonowy między elektrodami, przez co wymagane jest również zastosowanie separatora, który oddzieli od siebie elektrody.

Parametry elektrolitu są ściśle zależne od użytych komponentów, ich właściwości i proporcji. Są one przede wszystkim zależne od użytej soli oraz rozpuszczalnika. Przewodność zależy od stężenia nośników ładunku (N_i), ich ruchliwości (μ_i) oraz ładunku (z_i), zgodnie z równaniami (16) i (17).

$$\kappa_i = F \cdot N_i \cdot |z_i| \cdot \mu_i \tag{16}$$

$$\kappa = \sum_{i} \kappa_i \tag{17}$$

gdzie: κ – przewodność właściwa (S·cm⁻¹), κ_i – przewodność *i*-tego jonu (S·cm⁻¹), F – stała Faradaya (C·mol⁻¹), N_i – stężenie *i*-tych nośników ładunku (mol·dm⁻³), z_i – ładunek *i*-tego nośnika, μ_i – ruchliwość *i*-tego nośnika (m²·V⁻¹·s⁻¹).

Budowa anionu soli wpływa na siłę oddziaływania między anionem i kationem litu. W połączeniu z polarnością rozpuszczalnika, determinują wzajemną siłę oddziaływania anionkation oraz rozpuszczalnik-kation. Równowaga tych oddziaływań decyduje o rozpuszczalności soli, stałej dysocjacji i stopniu asocjacji. Teorię asocjacji w rozpuszczalnikach o niskiej polarności opisali w 1933 roku Fuoss i Kraus. W przypadku rozpuszczalników organicznych stosowanych w ogniwach, których polarność jest stosunkowo niska lub przy wykorzystaniu soli o silnych oddziaływaniach między kationem i anionem, może dochodzić do asocjacji jonów w roztworze. Przekłada się to na zdolność do tworzenia asocjatów w postaci obojętnych par jonowych lub obdarzonych ładunkiem tripletów. Możliwe jest również powstawanie większych asocjatów. Kation litu ze względu na swój mały promień jonowy jest dość silnym kwasem Lewisa. Innymi słowy siła oddziaływania elektrostatycznego wokół kationu jest wystarczająca do utworzenia stabilnego układu z anionem, dla którego stała asocjacji jest wystarczająca do wywarcia mierzalnego wpływu na przewodność elektrolitu. Wraz ze spadkiem siły oddziaływania kation-anion równowaga asocjacji przesuwa się w stronę zdysocjowanych jonów. Tak samo będzie przy wykorzystaniu rozpuszczalnika o wysokiej względnej przenikalności elektrycznej [29-32]. Wraz ze wzrostem stężenia soli rosnąć będzie udział asocjatów. Obojętne asocjaty nie przewodzą prądu elektrycznego. Rozpuszczalność i asocjacja przekładają się z kolei na stężenie nośników ładunku (N_i).

Wielkość i kształt cząsteczek rozpuszczalnika oraz wielkość i kształt anionu w połączeniu z lepkością układu decydują o ruchliwości nośników ładunku, zgodnie z równaniem (21). Ruchliwość jonu jest współczynnikiem proporcjonalności między szybkością wędrówki jonu (s_i) , a natężeniem pola elektrycznego (E), zgodnie z równaniem (18). Szybkość wędrówki jonu wynika z równowagi sił pola elektrycznego (F_E) i tarcia (F_{tar}) działających na jon. Siła, z jaką pole elektryczne działa na jon, wynika z jego ładunku i natężenia pola zgodnie z równaniem (19). Przy użyciu wzoru Stokesa dla siły tarcia, który pozwala uzyskać dobre przybliżenie układów rzeczywistych, możemy otrzymać wyrażenie na szybkość wędrówki przy wypadkowej sile wynoszącej zero.

$$\mu_i = \frac{s_i}{E} \tag{18}$$

$$F_E = z_i \cdot e \cdot E \tag{19}$$

$$F_{tar} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_i \cdot s_i \tag{20}$$

$$\mu_i = \frac{z_i \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_i} \tag{21}$$

gdzie: μ_i – ruchliwość i-tego nośnika (m²·V⁻¹·s⁻¹), s_i – szybkość wędrówki *i*-tego nośnika (m·s⁻¹), E – natężenie pola elektrycznego (V·m⁻¹), F_E – siła z jaką pole działa na nośnik ładunku (N), z_i – ładunek *i*-tego nośnika, e – ładunek elementarny (C), F_{tar} – siła tarcia (N), η – lepkość dynamiczna elektrolitu (Pa·s), a_i – promień *i*-tego nośnika (m).

Wielkość jonów (*a_i*) w równaniu (20) określa promień hydrodynamiczny jonu, który uwzględnia otoczkę solwatacyjną. Podawana liczba cząsteczek w otoczce solwatacyjnej może być różna w zależności od tego, czy uwzględniana jest tylko pierwsza otoczka solwatacyjna, czy też kolejne. Ogólny trend jest taki, że wraz ze wzrostem promienia jonowego liczba cząsteczek w otoczce solwatacyjnej spada dla jonów o tym samym ładunku. Liczba solwatacyjna różni się w zależności od użytego rozpuszczalnika [33]. Dla stosunkowo stężonych układów soli głównymi nośnikami ładunku będą triplety, co w większości przypadków przekłada się na niską, średnią ruchliwość nośników ładunku.

Lepkość (η) elektrolitu również zależy od użytej soli, rozpuszczalnika, stężenia oraz asocjacji. Rozpuszczalnik powinien mieć wysoką polarność lub ugrupowania zawierające spolaryzowane wiązania, by móc skutecznie solwatować kationy litu. Lepkość rozpuszczalnika zależy od jego masy oraz kształtu cząsteczki, ale również od względnej przenikalności elektrycznej. Dlatego polarne rozpuszczalniki wykazują zazwyczaj wyższą lepkość w porównaniu z podobnymi związkami o niskiej polarności. Lepkość elektrolitu rośnie ze stężeniem i stopniem asocjacji układu. Znalezienie jednego rozpuszczalnika, który pozwoliłby na uzyskanie dobrej dysocjacji soli przy zachowaniu niskiej lepkości układu jest zazwyczaj niemożliwe. Z tego powodu często stosuje się mieszaniny rozpuszczalników, z których jeden może cechować się wyższą polarnością i preferencyjnie koordynować kationy litu [34], a drugi niską lepkością obniżając lepkość całego układu. Drugim równie ważnym czynnikiem motywującym do zastosowania mieszanin rozpuszczalników jest temperatura topnienia. Jeden związek może mieć zbyt wysoką temperaturę topnienia na potrzeby ogniw litowo-jonowych, dlatego można stworzyć mieszaninę kilku rozpuszczalników, która będzie wykazywać niższą temperaturę topnienia niż którykolwiek ze składników, szczególnie jeśli będzie bliska składu eutektycznego. Uzyskanie składu eutektycznego pozwala często obniżyć temperaturę krystalizacji układu poniżej temperatury topnienia któregokolwiek ze składników [35].

Wartość liczby przenoszenia kationu jest również wypadkową masy i kształtu anionu oraz masy i kształtu rozpuszczalnika. Wpływ na nią ma również stopień asocjacji. Wartość ta wynika z obecnych w układzie nośników ładunku oraz stosunku ruchliwości nośników dodatnich i ujemnych [36].

Do głównych zalet elektrolitów ciekłych należy przede wszystkim wysokie przewodnictwo. Wynika ono z prostego mechanizmu przewodzenia, polegającego na migracji jonów w polu elektrycznym. Z drugiej strony największą wadą elektrolitów ciekłych jest ich bezpieczeństwo. Elektrolity ciekłe mogą wyciec z ogniwa, a składają się zazwyczaj z lotnego i palnego rozpuszczalnika organicznego. W celu poprawy parametrów elektrolitów ciekłych można dodać do nich dodatki mające na celu poprawę określonego parametru. Wykorzystanie dodatków wiąże się jednak ze wzrostem ceny elektrolitu a także najczęściej z pogorszeniem innych parametrów [27,37].

1.3.1.2 Elektrolity stałe polimerowe

Kolejnym typem elektrolitu jest stały elektrolit polimerowy. Jest to elektrolit, w którym zamiast ciekłego rozpuszczalnika organicznego stosuje się matrycę polimerową. Rolą matrycy jest rozpuszczenie soli, z tego względu materiał polimerowy jest obłożony dodatkowymi wymaganiami. W elektrolicie stałym polimer pełni również rolę nieporowatego separatora, dzięki czemu osobny separator nie jest potrzebny w ogniwie. Elektrolity stałe mają kilka zalet w porównaniu do elektrolitów ciekłych, szczególnie w zakresie bezpieczeństwa, do czego zostały opracowane. Po pierwsze pozwalają wyeliminować ciekły, lotny rozpuszczalnik. Nieporowata matryca miała powstrzymać wzrost dendrytów w ogniwie wtórnym

wykorzystującym anodę z metalicznego litu. Wykorzystanie stałego materiału o korzystnych właściwościach mechanicznych może wzmocnić strukturę ogniwa uodparniając ją na uszkodzenia i pozwalając na zastosowanie mniej odpornej, ale lżejszej i tańszej obudowy polimerowej [28,38,39]. Istnieje kilka metod przygotowania elektrolitu polimerowego. Pierwsza metoda polega na odparowaniu rozpuszczalnika z mieszaniny polimeru, soli oraz tego rozpuszczalnika. Drugą metodą jest rozpuszczenie soli w stopionym polimerze. Trzecia metoda polega na zanurzeniu membrany polimerowej w roztworze soli w rozpuszczalniku niemieszającym się z membraną [40].

Te same sole, które są wykorzystywane w elektrolitach ciekłych mogą zostać użyte w elektrolitach stałych. Głównym warunkiem jest dobra delokalizacja ładunku ujemnego w anionie, pozwalająca na łatwą dysocjację soli w matrycy o niskiej względnej przenikalności elektrycznej [40]. Istotna jest również kompatybilność między anionem soli i matrycą polimerową. W przypadku niektórych anionów, takich jak np. PF₆⁻ lub AsF₆⁻, które mogą generować kwasy Lewisa, może dochodzić do reakcji powodujących rozkład matrycy polimerowej. Matryca polimerowa musi natomiast posiadać ugrupowania zdolne do solwatacji i dysocjacji soli. Z tego względu konieczna jest obecność w łańcuchu heteroatomów zawierających wolne pary elektronowe, takich jak tlen, azot lub siarka. Rozmieszczenie tych atomów lub grup, które je zawierają, w odpowiednio równych i niewielkich odległościach od siebie wzdłuż łańcucha jest również istotne. Oprócz tego sam polimer musi się cechować odpowiednią stabilnością chemiczną, elektrochemiczną oraz właściwościami mechanicznymi [41].

Pierwsze obserwacje dotyczące tworzenia przez polimery kompleksów z solami nieorganicznymi i przewodności w takich układach zostały poczynione na początku lat 70-tych XX w. Zbadano wówczas halogenki potasu i sodu w poli(tlenku etylenu) (PEO) i zauważono, że przewodność rośnie wraz ze spadkiem krystaliczności układu [42]. Kilka lat później Michel Armand zaproponował użycie kompleksów PEO z solami litowymi jako elektrolitów stałych do ogniw litowych [41]. W kolejnych latach poświęcono wiele badań opracowaniu teoretycznych podstaw przewodnictwa w polimerach. Wykazano, że wbrew wcześniejszym przypuszczeniom jony mogą się przemieszczać jedynie w fazie amorficznej w temperaturze przekraczającej temperaturę zeszklenia (T_g), natomiast w fazie krystalicznej ruch jonów jest możliwy tylko w dużo wyższych temperaturach [43]. Po tym odkryciu skupiono się na próbie stworzenia modelu przewodności w fazie amorficznej. Jasnym było, że po dysocjacji soli kationy muszą być koordynowane przez ugrupowania matrycy, a ich ruch wymaga przemieszczania się do kolejnych centrów koordynacji. Mechanizm tego transportu pozostawał jednak niejasny. Próbowano opisać zachowanie przewodności w zależności od temperatury przy użyciu równania Arrheniusa, jednak nie zawsze ta zależność była spełniona. W celu opisania zmienności przewodności elektrolitów polimerowych opracowano modele oparte na koncepcji "wolnej przestrzeni" oraz entropii konfiguracyjnej. W modelu "wolnej przestrzeni" zakłada się, że powyżej temperatury zeszklenia w wyniku rozszerzalności termicznej pojawia się dostatecznie dużo wolnej przestrzeni, aby umożliwić migrację jonów. W modelu entalpii konfiguracyjnej Gibbsa powyżej temperatury zeszklenia możliwe są zmiany konfiguracyjne fragmentów łańcucha pozwalające na przemieszczenie jonów między fragmentami łańcucha. W przypadku obu modeli zależność przewodności od temperatury przyjmuje postać równania VTF (Vogel-Tammann-Fulcher) [44]. Równanie to pozwala obliczyć prawdopodobieństwo zmian konfiguracyjnych pozwalających na transport masy. Jednak żaden z tych modeli nie pozwala na poprawny opis zachowania elektrolitów lub sprawdza się tylko w niektórych przypadkach. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że oba modele opisują przewodność wynikającą jedynie z ruchu matrycy polimerowej. Byłoby to słuszne założenie, gdyby jony były silnie powiązane z matrycą. O ile można do pewnego stopnia przyjąć takie założenie dla kationów, to jest ono całkowicie błędne, jeśli chodzi o aniony. Przewodność kationowa i anionowa powinna być zatem opisana osobnymi modelami. Nie uwzględnia to również asocjacji między kationem i anionem [45]. Wydaje się, że równanie Arrheniusa dobrze opisuje przewodność limitowaną ruchem niezależnym jonów w matrycy, natomiast równanie VTF opisuje przewodność limitowaną ruchem matrycy polimerowej. To, który z tych modeli lepiej opisuje zachowanie elektrolitu, wynika z właściwości matrycy i soli oraz badanego zakresu temperatur [46]. Jedynym mikroskopowym modelem opisującym zachowanie elektrolitów polimerowych jest model DBP (ang. - dynamic bond percolation theory). Uwzględnia on zarówno możliwość przeskoku jonu z jednego centrum koordynacji do drugiego, jak i zmiany prawdopodobieństwa przeskoku wynikające ze zmian konformacyjnych matrycy polimerowej w temperaturze przekraczającej temperaturę zeszklenia. Przeskok niezależny od ruchu matrycy jest w tym przypadku dużo mniej prawdopodobny, co skutkuje tym, że model przewiduje zależność przewodności od ruchliwości matrycy polimerowej, a co za tym idzie niskich wartości T_g [47,48]. Zależność przewodności od stężenia również nie jest oczywista i podobnie jak w przypadku elektrolitów ciekłych układa się w kształt zbliżony do paraboli, który wynika z równowagi między wpływem asocjacji, ruchliwości nośników ładunku i ruchliwości matrycy. Dodatkową trudnością w przygotowaniu i badaniu elektrolitów polimerowych jest znaczny wpływ sposobu przygotowania elektrolitu na uzyskiwane parametry. Jest to szczególnie istotne w przypadku układów wielofazowych, w których masa molowa polimeru, sposób przygotowania oraz historia termiczna [49] decydują o stopniu krystaliczności matrycy. [39,41].

Jak już wspomniano pierwszy elektrolit polimerowy był oparty na PEO. Już w pierwszej publikacji dotyczącej elektrolitów polimerowych do ogniw litowych określono optymalny odstęp między grupami koordynującymi potrzebny do efektywnej dysocjacji soli litu. Odstęp ten powinien wynosić dwa ugrupowania -CH2-, dzięki czemu cząsteczka polimeru może przyjąć konformację umożliwiającą koordynację kationu litu przez cztery atomy tlenu. Z tego powodu ani poli(tlenek metylenu), ani poli(tlenek trimetylenu) nie nadawały się do zastosowania jako elektrolity polimerowe. PEO jest polimerem, który w temperaturze pokojowej zawiera domeny krystaliczne oraz obszary amorficzne i wykazuje temperaturę topnienia domen krystalicznych wynoszącą 60-70°C w zależności od masy molowej [39]. Kompleksy PEO z solami charakteryzują się zazwyczaj wysokim stopniem krystaliczności, który jest jednak zmienny w zależności od użytej soli. Kompleksy z solą wykazują również spadek przewodności w czasie, wynikający z postępującej krystalizacji układu [50]. Przy takim stopniu krystaliczności przewodność typowych układów z PEO w temperaturze pokojowej wynosi zaledwie 10^{-4} – 10^{-5} mS·cm⁻¹, co jest zbyt niską wartością. Z drugiej strony powyżej temperatury topnienia fazy krystalicznej polimer traci właściwości mechaniczne i nie jest w stanie wytrzymać ciśnienia w ogniwie, przez co zaczyna płynąć doprowadzając do zwarcia elektrod.

W drugiej kolejności próbowano zastosować poli(tlenek propylenu) (PPO). Obecność bocznej grupy -CH₃ zapobiega krystalizacji tego polimeru, lecz uzyskane wartości przewodności były niższe niż dla analogicznych układów z PEO. Może to być spowodowane przez zawadę steryczną grupy metylowej, która utrudnia solwatację kationów [39,41].

Badania w kolejnych latach skupiły się na kilku możliwościach poprawy parametrów elektrolitów polimerowych. Jedną była synteza nowego materiału polimerowego o lepszych parametrach od PEO pod względem amorficzności, stabilności termicznej, przewodności oraz właściwości mechanicznych. Inną możliwością była poprawa właściwości matrycy opartej na PEO przez usieciowanie polimeru, syntezę kopolimeru opartego na PEO, utworzenie blendy polimerowej lub wprowadzenie dodatku niebędącego polimerem.

Wśród nowych polimerów z grupy poli(okso alkanów) testowana była między innymi poli(epichlorohydryna) [40], która pozwala uzyskać amorficzne kompleksy z solami. Kolejną grupą polimerów są poli(aza alkany), w których za koordynację litu odpowiedzialny jest atom azotu. Przedstawicielami tej grupy są między innymi polietylenoimina (PEI), która wykazuje zanik fazy krystalicznej i powstanie stabilnej fazy amorficznej przy dostatecznie wysokiej zawartości soli. Przewodność kompleksów PEI nie przekracza jednak 10⁻⁵ mS·cm⁻¹ [51,52]. Podjęto również kilka prób utworzenia elektrolitów bazujących na poliestrach. Polimerem, który pozwolił uzyskać parametry bardzo zbliżone do PEO był poli(adypinian etylenu) (PEA). Uzyskane przewodności były porównywalne lub wyższe niż dla PEO, ale podobnie jak w PEO powyżej temperatury topnienia fazy krystalicznej matryca traci właściwości mechaniczne [53]. W podobnym czasie przetestowano również poli(bursztynian etylenu) (PESc), który wykazał obszary amorficzne dla kompleksów z solą litową. Przewodność takich układów nie przekracza 10⁻⁶ mS·cm⁻¹ w temperaturze 40°C [54,55]. Kompleksy kolejnego estru z tej rodziny, poli(sebacynianu etylenu) (PESb), wykazywały nieco wyższe przewodnictwo na poziomie 5·10⁻⁶ mS·cm⁻¹ w temperaturze 30°C [56]. Zbadano również kompleksy oparte na poli(β-propiolaktonie) (PPL) z LiClO₄, które wykazały stosunkowo wysoką przewodność wynoszącą ok. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej [57].

Jedną z metod poprawy ruchliwości łańcucha, a przez to zwiększenia przewodności, była synteza polimerów o strukturze grzebieniowej, w której grupy kompleksujące kationy litu umieszczone są w krótkich, ruchliwych łańcuchach bocznych. Elektrolity na bazie poli(eteru winylowo-metylowego) wykazały niestety bardzo niskie przewodzenie, co, jak się później okazało, wynika ze zbyt krótkiego łańcucha bocznego [58]. Jedne z najwyższych przewodności, zbliżone w temperaturze pokojowej do ok. $10^{-3} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, uzyskano dla poli(metakrylanów) podstawionych poli(glikolami) o różnej długości łańcucha (PMGn, n = 3, 7, 8, 9, 12, 17, 22 w zależności od liczby grup -(CH₂CH₂O)_n- w łańcuchu bocznym) [59-62]. Struktury o jeszcze większej gęstości łańcuchów bocznych uzyskano syntezując poli(estry kwasu itakonowego) z łańcuchami bocznymi na bazie poli(glikoli etylenowych) (PDEO(n)MI, n = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 12) [63] oraz poli(glikoli propylenowych) (PDPPGI) [64], jednak przewodności tych układów nie były wysokie, zbliżając się do $10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ dopiero w ok 80° C. Dużo lepsze wyniki uzyskano dla poli(eterów winylowo-glikolowych) (PVMEO_n) o liczbie grup -(CH₂CH₂O)- w łańcuchu bocznym wynoszącej n = 3, 5 lub 6/7, które przekraczały przewodność $10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 30° C [65,66]. Dalsze badania potwierdziły również, że kluczową rolę dla

wysokiego przewodnictwa pełni niska temperatura zeszklenia. Polimery grzebieniowe wykazywały najwyższe przewodnictwo przy najniższej $T_{\rm g}$ bez liniowej zależności od długości łańcucha bocznego [67], choć pewna minimalna długość łańcucha bocznego jest niezbędna [66]. Z tego powodu uzyskano najlepsze wyniki używając polimerów o bardziej ruchliwym łańcuchu głównym, takich jak poli(bis-metoksyetoksyetanolan) fosfazyny (MEEP) [68] oraz analogiczne struktury, które można otrzymać dzięki łatwej substytucji chloru w łańcuchu W głównym [69]. oparciu 0 taką samą ideę otrzymano poli{[ωmetoksyheksa(oksyetylen)etoksy]metylosiloksan} (PMMS-8) [70]. W kolejnych latach zbadano również kilka analogicznych struktur takich jak poli{[ωmetoksyoligo(oksyetylen)propylo]metylosiloksan} (PAGS-8), (PAGS-12), w których udało się uniknąć połączenia łańcucha bocznego przez atom tlenu, przyczyniając się do lepszej stabilności polimerów [71]. Dla tych polimerów przewodność w temperaturze pokojowej wahała się w granicach 10⁻²-10⁻¹ mS·cm⁻¹, co było najwyższymi wartościami jakie udało się do tego czasu uzyskać. Zsyntezowano również polimery oparte na polistyrenie, w których boczne łańcuchy na bazie krótkich poli(glikoli etylenowych) oddzielone są od łańcucha głównego przez fosfazenową grupę oddzielającą. Pozwoliło to osiągnąć przewodność wynoszącą ok. 10^{-2} mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej [72].

Jedną z możliwości poprawy parametrów elektrolitów polimerowych jest usieciowanie matrycy, które tworząc wiązania między łańcuchami polimeru zapobiega reorganizacji łańcuchów. Przekłada się to na spadek zawartości lub całkowity zanik fazy krystalicznej w matrycy. Usieciowanie matrycy przekłada się na obniżenie mobilności segmentów łańcuchów, czego wynikiem jest podwyższenie temperatury zeszklenia. Ograniczenie ruchliwości łańcuchów oraz wprowadzenie dużych grup sieciujących przekłada się na niższą przewodność pomimo zwiększenia zawartości fazy amorficznej. Początkowo przeprowadzono reakcję izocyjanianów, o liczbie grup funkcyjnych wyższej niż dwie, z grupami -OH kończącymi poli(glikole etylenowe) [73]. Sieciowanie polimerów osiągano również przez ekspozycję kompleksów PEO na działanie promieniowania γ [74]. Inną metodą było wprowadzenie do układu dodatku kopolimeru butadienu i akrylonitrylu wraz z częściowym zastąpieniem PEO przez makromer PEO zakończony grupami styrenowymi [50]. Podjęto również próby stworzenia elektrolitów polimerowych na bazie usieciowanych polimerów innych niż PEO. Były to między innymi PPO, [75] oraz PEI [76], jednak w obu przypadkach przewodność nie przekroczyła 5·10⁻⁴ mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej. Z kolei usieciowany

MEEP pozwolił uzyskać przewodność na poziomie $4 \cdot 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 30°C, przy poprawie stabilności i właściwości mechanicznych [77]. Usieciowane poli(siloksany) również wykazały wysoką przewodność wynoszącą 7,6·10⁻² mS·cm⁻¹ w 25°C dla PAGS-12 [71]. Wykorzystanie do sieciowania między innymi trichlorku fosforylu pozwoliło uniknąć izocyjanianów powodujących znaczną zawadę steryczną w usieciowanym polimerze. Dzięki takiemu podejściu matryce oparte na PEO osiągnęły przewodności na poziomie 4·10⁻¹ mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej [78]. W celu obejścia problemu negatywnego wpływu ugrupowań sieciujących na przewodność elektrolitu zaproponowano syntezę kopolimerów grzebieniowych, w których do zapewniającego właściwości mechaniczne łańcucha głównego doczepiono łańcuchy boczne oparte na poli(glikolu etylenowym). To podejście łączy zalety polimerów grzebieniowych ze stabilnością mechaniczną i termiczną usieciowanych matryc. Przy wykorzystaniu takiego układu udało się uzyskać przewodności na poziomie 4·10⁻² mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej [79].

Tworzenie kopolimerów jest jednym ze znanych sposobów na poprawę właściwości matrycy polimerowej. Kopolimery krystalizują w dużo mniejszym stopniu niż homopolimery. Wynika to z zaburzenia regularnej struktury łańcucha. Przy zastosowaniu łańcucha PEO o odpowiedniej długości można uzyskać amorficzną matrycę polimerową o wysokiej przewodności. Łącząc krótkie łańcuchy PEG o liczbie grup n = 1, 2, 4 i 9 przez polikondensację z dimetylodichlorosilanem uzyskano polimer poli[dimetylosiloksan-co-poli(glikol etylenowy)] P(DMS-nEO). Wykazywał on całkowitą amorficzność i niską temperaturę zeszklenia zawierającą się w przedziale między temperaturami zeszklenia PEO oraz PDMS w zależności od zawartości PEO w kopolimerze. Pozwoliło to uzyskać przewodność dla DMS-4EO wynoszaca 1,5·10⁻¹ mS·cm⁻¹ w temperaturze 25°C [80]. W kolejnych latach próbowano również uzyskać kopolimery segmentowe na bazie PPO i kopolimeru uretanowomocznikowego (PEUU). Taki kopolimer zawiera dwa segmenty o diametralnie odmiennych właściwościach. Segmenty uretanowo-mocznikowe mogą tworzyć domeny krystaliczne, natomiast segmenty z PPO tworzą fazę amorficzną selektywnie dysocjującą sól litu. Przy dostatecznej zawartości fazy amorficznej zostaje przekroczony próg perkolacji i możliwe jest przewodzenie jonowe. Przewodność takiego kopolimeru nie przekracza 10⁻⁵ mS·cm⁻¹ w 30°C [81]. Dużo lepsze wyniki dało połączenie PEG złożonego z ok. 9 segmentów z grupą -OCH₂-. Było to wystarczające do uzyskania amorficznego materiału o przewodności dochodzącej do 3·10⁻² mS·cm⁻¹ w 20°C [82]. Opierając się na podobnej zasadzie Ballard uzyskał serię kopolimerów PEO z komonomerami wprowadzającymi łańcuch boczny. Uzyskanie dobrych właściwości mechanicznych wymagało usieciowania materiału. Najlepsze właściwości mechaniczne uzyskiwały polimery o zawartości komonomeru nie przekraczającej 20%, co przy dodatku soli jest już wystarczającą zawartością do uzyskania amorficznego materiału. Przewodności wahają się między 10^{-3} – 10^{-2} mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej [83]. Podobne wyniki uzyskano dla poli(tlenku etylenu-*co*-tlenku propylenu) o stosunku EO:PO wynoszacym 84:16. Taki kopolimer jest amorficzny i wykazuje niższą temperaturę zeszklenia niż PEO, a w temperaturze pokojowej pozwala uzyskać przewodność dochodzącą do 10⁻¹ mS·cm⁻¹ [84,85]. Stworzono również kopolimery PEO z dłuższymi łańcuchami bocznymi, lecz nie przełożyło się to na dalszą poprawę przewodności [86]. Otrzymano również serię polisulfonów otrzymanych przez kopolimeryzację z winylowymi monomerami oraz polisiarczynów otrzymanych przez kopolimeryzację z tlenkiem etylenu. Otrzymano polimery takie jak poli(alkohol allilowy-alt-sulfon) (PAA-SO₂), poli(octan winylu-alt-sulfon) (PVA-SO₂), poli(oksyetylen winylu-alt-sulfon) (PVEO-SO₂), poli(akrylan metylu-co-sulfon) (PMA-SO₂), poli(akrylamid-co-sulfon) (PAAM-SO₂), poli(tlenek etylenu-alt-siarczyn). Przewodności elektrolitów na podstawie tych polimerów w temperaturze pokojowej wahały się w przedziale od 10^{-6} mS·cm⁻¹ od 10^{-2} mS·cm⁻¹ dla poli(oksyetylenu winylu-*alt*-sulfonu) [87].

Istnieje również możliwość utworzenia blendy polimerowej, w której jeden z polimerów może odpowiadać za właściwości mechaniczne matrycy, a drugi za wysoką przewodność, o ile zawartość tego drugiego pozwoli na przekroczenie progu perkolacji. Przykładem takiego rozwiązania są blendy PS-PEO, w których dodatek polistyrenu nieprzekraczający 40% pozwala poprawić właściwości mechaniczne przy niewielkiej stracie przewodności [88]. Podobne podejście zastosowano przy blendzie PAGS-12-PEO [71] czy PEA-PVA [53]. Możliwe jest też ograniczenie krystalizacji przez zmieszanie dwóch polimerów, z których jeden nie wykazuje krystalizacji, np. PMG22-PMG9 [59]. W przypadkach takich jak PMMS-8-PEO [71], polisulfon-PEO, polisiarczyn-PEO [87], blendzie PEO z epoksydowaną gumą naturalną (PEO-ENR50) [89] lub PEO z poli(węglanem propylenu) (PEO-PPC) [90] dodatek drugiego polimeru pozwolił także na uzyskanie wyższej przewodności. W przypadku takim jak układ poli(kwas metakrylowy)-PEO (PMAA-PEO) widać wyraźnie pozytywny wpływ PEO o niskiej masie molowej na przewodność. PEO o wysokiej masie molowej w takim układzie nie wykazuje natomiast wysokiego przewodnictwa, które jest nawet niższe niż dla samego PEO z solą. Wynika to z tego, że PMAA nie jest dobrym elektrolitem, a PEO o krótkim łańcuchu

plastyfikuje układ i pozwala na skuteczniejszą dysocjację soli, podczas gdy dla PEO o wysokiej masie cząsteczkowej PMAA stanowi jedynie przeszkodę dla przewodzenia jonów [91].

Idąc dalej tym tokiem myślenia dobrym sposobem na uzyskanie wysokiej przewodności jest wprowadzenie do matrycy polimerowej plastyfikatora w postaci drobnocząsteczkowego związku, który wykazuje dobrą mieszalność z fazą amorficzną polimeru, zmniejsza krystaliczność matrycy, zwiększa ruchliwość łańcuchów i obniża $T_{\rm g}$. Przykładowo dodatek eteru dimetylowego poli(glikolu etylenowego) (PEGDME) do PEO pozwolił uzyskać przewodność dochodzącą do 10⁻² mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej. Próbowano zastosować również inne dodatki plastyfikujące takie jak węglan propylenu (PC), ftalan dibutylu (DBP) oraz poli(glikol etylenowy) (PEG), lecz okazały się gorsze niż PEGDME [92]. Wymienić można również PGM22 plastyfikowany PC [62]. Godny odnotowania jest wynik dodatku 50% PC do jednego z usieciowanych kopolimerów grzebieniowych na bazie PEO przez Ballarda. Pozwoliło to uzyskać przewodność na poziomie 1 mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej co jest poprawą o dwa rzędy wielkości względem tego materiału bez plastyfikatora [83]. Plastyfikacja wiąże się jednak z wprowadzeniem do matrycy lotnego związku, który może ograniczać bezpieczeństwo takiego rozwiązania, co stoi w sprzeczności z założeniami dotyczącymi właściwości elektrolitów stałych. Rozwiązaniem tego problemu może być użycie jako plastyfikatora cieczy jonowych [93]. W przypadku plastyfikowanych stałych elektrolitów właściwości materiału, szczególnie jeśli chodzi o stabilność, są wypadkową właściwości matrycy i plastyfikatora. Dzięki temu istnieje szerokie pole manewru przy tworzeniu plastyfikowanych układów.

Jedną z możliwości wpłynięcia na parametry matrycy polimerowej jest wprowadzenie do niej dodatku ceramicznego. W początkowym okresie badań elektrolitów polimerowych takie dodatki miały na celu poprawę właściwości mechanicznych. Na przykład dodatek 10% α-aluminy do elektrolitu opartego na PEO pozwolił poprawić właściwości mechaniczne bez znaczącej straty przewodności. Większa zawartość dodatku powoduje jednak znaczny spadek przewodności [94]. W późniejszych latach próbowano użyć ceramicznych elektrolitów takich jak β-alumina lub NASICON w celu poprawy przewodności elektrolitów sodowych [95,96]. Jednak badania wykazały, że materiał ceramiczny nie bierze udziału w przewodzeniu, a poprawa przewodności wynika ze zwiększenia zawartości fazy amorficznej w polimerze. Wokół ziaren dodatku ceramicznego powstaje obszar amorficzny. Przy przekroczeniu progu perkolacji fazy amorficznej uzyskuje się poprawę przewodności. Kluczowa w tym przypadku jest wielkość ziaren dodatku ceramicznego. Wraz ze spadkiem wielkości ziarna stosunek powierzchni do objętości ziarna rośnie. Z tego powodu mniejsze ziarna powodują większy spadek zawartości fazy krystalicznej przy mniejszym ograniczeniu przekroju, przez który następuje przewodzenie [97]. Takie dodatki ceramiczne zostały również wykorzystane w elektrolitach litowych. Dodatek ceramiczny pozwala na poprawę przewodności o ok. jeden rząd wielkości w stosunku do analogicznego układu bez dodatku [98]. Próbowano również wykorzystać dodatki ceramiczne do poprawy liczby przenoszenia kationów litu. W tym celu zastosowano związki będące kwasami Lewisa, takie jak TiO₂, które poprzez oddziaływanie z anionami ograniczają ich ruchliwość i podnoszą liczbę przenoszenia kationów litu o ok. 0,2–0,3 [99]. Jeszcze większą poprawę liczby przenoszenia uzyskano przez zastosowania dodatków będących superkwasami. Problemem okazała się jednak możliwość degradacji polimeru przy obecności śladowej ilości wody podczas przygotowania matrycy [100].

Jednym ze sposobów na zwiększenie liczby przenoszenia kationu litu jest synteza układu polimerowego, w którym anion jest związany z matrycą, tzw. polielektrolitu. Całkowita eliminacja ruchliwości anionu zapewnia liczbę przenoszenia kationu wynoszącą 1. Podjęto wiele prób syntezy polielektrolitów w oparciu o wymienione wcześniej materiały [101–104], lecz przewodności tych materiałów nie przekraczają 10⁻³ mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej i są niższe niż dla analogicznych struktur z wolnymi anionami, nawet biorąc pod uwagę tylko przewodność kationową. Wynika to z faktu bardzo niskiego stopnia dysocjacji soli w takich elektrolitach i dodatkowej immobilizacji kationów przez unieruchomione aniony.

Stałe elektrolity polimerowe pozwalają na poprawę bezpieczeństwa ogniwa, jednak ich niskie przewodności w temperaturze pokojowej ograniczają możliwość komercjalizacji. Wykazują one w najlepszych przypadkach wartości przewodnictwa o rząd wielkości niższe niż dla standardowych elektrolitów ciekłych. Stałe elektrolity polimerowe znacznie lepiej sprawdzają się w natomiast zastosowaniach wysokotemperaturowych, w których przewodność elektrolitu nie jest aż tak limitująca, a przydatność ciekłych elektrolitów mniejsza, ze względu na obecność lotnych rozpuszczalników. Przewodność nie jest jednak największym problemem związanym z elektrolitami polimerowymi. Problem dotyczy kontaktu na granicy faz elektrolitelektroda, który z racji na stały charakter elektrolitu ograniczony jest do bardzo małej powierzchni. Przekłada się to na bardzo duży opór wewnętrzny ogniwa, który ogranicza jego przydatność. Problem może być ograniczony przez zastosowanie metod produkcji ogniw, w których ziarna materiału aktywnego są zlepione elektrolitem, jednak nie rozwiązuje to

problemu utraty kontaktu w wyniku zmian objętości elektrod w czasie cyklowania [105]. Problem został dostrzeżony już na samym początku pracy nad elektrolitami stałymi, lecz nie został rozwiązany do dziś [41].

1.3.1.3 Elektrolity żelowe

Elektrolity żelowe są rozwiązaniem, które ma łączyć zalety elektrolitów ciekłych i stałych. Jest to rozwinięcie koncepcji plastyfikacji elektrolitów stałych, które chociaż historycznie zostało zaproponowane przed stałymi elektrolitami polimerowymi, badane było głównie w późniejszych latach [106]. W przypadku elektrolitów stałych trzeba było znaleźć kompromis między przewodnością i właściwościami mechanicznymi matrycy. Poprawa jednego z tych parametrów skutkuje pogorszeniem drugiego. W przypadku elektrolitów żelowych odpowiedzialność za te dwa parametry została rozdzielona. Matryca polimerowa nie jest przewodząca i odpowiada jedynie za właściwości mechaniczne. Natomiast za przewodzenie odpowiada elektrolit ciekły, którym ta matryca jest nasączona. Faza ciekła jest związana w porach matrycy i przy poprawnie wykonanym elektrolicie nie powinna wyciekać pod naciskiem. W przypadku pozostawienia żelu bez zamknięcia faza ciekła będzie jednak tracona w wyniku jej parowania [107]. W zależności od struktury matrycy polimerowej jej właściwości mechaniczne też będą się w różnym stopniu zmieniać w zależności od ilości wprowadzonej fazy ciekłej. Generalnie wzrost zawartości fazy ciekłej przekłada się na lepszą przewodność i gorsze właściwości mechaniczne. Z tego powodu w większości układów potrzebne jest sieciowanie. Przewodność elektrolitów żelowych jest natomiast zależna od użytego układu ciekłego. Przewodność w objętości jest niższa niż analogicznych elektrolitów ciekłych ze względu na dłuższą drogę, którą muszą pokonać jony w matrycy. Jednak po uwzględnieniu separatora, obecnego w układach ciekłych, wartości są zbliżone. Pewien stopień interakcji między kationami litu i matrycą polimerową jest również możliwy i zależny od polarności matrycy [108].

Zbadano materiały, które charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, ale które nie tworzą elektrolitów bez dodatku drobnocząsteczkowego rozpuszczalnika. Przebadano materiały takie jak poli(akrylonitryl) (PAN) z LiClO₄ w PC, węglanie etylenu (EC) lub N,N-dimetyloformamidzie (DMF) [109], poli(metakrylan metylu) (PMMA) z LiBF₄ lub LiClO₄ w PC lub γ -butyrolaktonie (γ -BL) [110] a także poli(winylopirolidon) (PVP) z dodatkiem LiSO₂CF₃ w PEGu [111]. Zbadano również polimery oparte na chlorowanych i fluorowanych alkanach takich jak poli(chlorek winylu) (PCV) z LiClO₄ w PC [112] oraz poli(fluorek winylidenu) (PVdF) i jego kopolimery poli(fluorek winylidenu-*co*tetrafluoroetylen (P(2-4F)) i poli(fluorek winylidenu-*co*-trifluoroetylen (P(2-3F)) z dodatkiem LiClO₄ w PC, EC, γ -BL lub DMF [113]. Spośród tych materiałów wszystkie, prócz opartego na PVP, pozwalają osiągnąć przewodność na poziomie 10⁻¹-1 mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej. Jednym z najlepszych rozwiązań dla elektrolitów żelowych okazał się kopolimer poli(fluorek winylidenu-*co*-heksafluoropropylen) (PVdF-HFP) [106]. W tym kopolimerze występują domeny amorficzne pozwalające na związanie znacznej ilości ciekłego elektrolitu i zapewniające matrycę, która nie ogranicza znacząco przewodności. Obecne w PVdF-HFP domeny krystaliczne zapewniają natomiast dobre właściwości mechaniczne i stabilność termiczną. PVdF jest polimerem o wysokim stopniu krystaliczności, a obecność grupy bocznej HFP pozwala na jej zaburzenie i obniżenie krystaliczności zależne od zawartości HFP w kopolimerze.

Kluczowy wpływ na parametry uzyskanego elektrolitu ma sposób jego przygotowania. Typowy sposób przygotowania elektrolitu żelowego nie odbiega znacząco od sposobu przygotowania elektrolitu stałego. Polega on na rozpuszczeniu polimeru w niskowrzącym rozpuszczalniku, takim jak tetrahydrofuran (THF) lub acetonitryl (AN) razem z elektrolitem ciekłym. Z takiej mieszaniny wylewa się folię i po odparowaniu lotnego rozpuszczalnika otrzymuje gotowy elektrolit. Wadą tego rozwiązania jest konieczność przygotowania całego elektrolitu w warunkach niewodnych, kiepskie parametry mechaniczne membrany, która wymaga usieciowania oraz utrata rozpuszczalnika fazy ciekłej podczas odparowywania THF lub AN. Dużo lepszą metodą uzyskania elektrolitu żelowego jest metoda Bellcore. Polega ona na utworzeniu porowatej matrycy z PVdF-HFP w pierwszym etapie i nasączeniu jej ciekłym elektrolitem w drugim. Pozwala to na prowadzenie pierwszego etapu na powietrzu. Porowata membrana z PVdF-HFP jest uzyskiwana przez wylanie folii z PVdF-HFP z dodatkiem nielotnego plastyfikatora takiego jak ftalan dibutylu (DBP) rozpuszczonych w lotnym rozpuszczalniku takim jak aceton. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się folię, z której usuwa się plastyfikator przez ekstrakcję lotnym rozpuszczalnikiem. Ten rozpuszczalnik musi być obojętny w stosunku do PVdF-HFP. Może zostać użyty eter dimetylowy. Po wysuszeniu powstaje porowata membrana, którą można nasączyć ciekłym elektrolitem [114].

Elektrolity żelowe charakteryzują się przewodnością podobną do elektrolitów ciekłych oraz większym od nich bezpieczeństwem, które nie dorównuje jednak elektrolitom stałym. Wykazują niestety podobne problemy z kontaktem z elektrodami, jak elektrolity stałe.

1.3.2. Rozpuszczalniki

Nieodłącznym składnikiem elektrolitu ciekłego jest rozpuszczalnik służący do rozpuszczenia i zdysocjowania soli. Ze względu na wymóg wystarczającej stabilności elektrochemicznej pula związków nadających się do zastosowania w ogniwach jest mocno ograniczona. Na samym początku można odrzucić wodę jako rozpuszczalnik bateryjny ze względu na ograniczenie okna stabilności elektrochemicznej do 2,1 V vs. Li/Li⁺. Jeśli chodzi o rozpuszczalniki organiczne to wykorzystanie związków zawierających w swoich strukturach kwaśne protony jest również niemożliwe ze względu na niewystarczającą stabilność elektrochemiczna. By rozpuszczalnik mógł spełnić swoja podstawowa funkcję, musi posiadać w strukturze ugrupowania zdolne do koordynacji soli litowych. Nie ma ugrupowań o odpowiedniej stabilności, które umożliwiłyby koordynację anionów, więc pozostaje znalezienie odpowiednio stabilnych związków zawierających wolne pary elektronowe zdolne do koordynacji kationów litu [27]. Ogranicza to dostępne związki do tych posiadających grupy eterowe, karbonylowe, nitrylowe i sulfonylowe. Większość stosowanych rozpuszczalników można zaliczyć do grupy eterów, estrów lub węglanów organicznych. Typowe związki zostały przedstawione na rysunku 2 i rysunku 3. Właściwości fizykochemiczne rozpuszczalników zostały zestawione w tabeli 1.

Wśród węglanów i estrów możemy wyróżnić dwie grupy związków. Są to związki cykliczne o stosunkowo wysokim momencie dipolowym i wysokiej względnej przenikalności elektrycznej, natomiast wysokiej lepkości. Drugą grupą są związki liniowe, które charakteryzują się dużo niższymi wartościami momentu dipolowego, względnej przenikalności elektrycznej ale także niższej lepkości. Wynika to z faktu, że związki liniowe mają możliwość przyjmowania konformacji, w której efekty dipoli elektrycznych od wolnych par elektronowych wzajemnie się znoszą [27]. Wśród eterów nie ma takiego rozróżnienia. Zazwyczaj stosuje się mieszaninę co najmniej dwóch rozpuszczalników, z czego jeden charakteryzuje się wysoką polarnością, a drugi niską lepkością.

Nazwa	Lepkość / cP	3	Moment dipolowy / D	$T_{\rm m}$ / °C	<i>T</i> _b / °C
Węglany cykliczne					
węglan etylenu (EC)	1,9 (40°C)	90,4 (40°C)	4,87	36,5	238
węglan propylenu (PC)	2,51	64,9	5,36	-54,5	242
węglan butylenu (1,2-BC)	3,1	58	5,1	-53	241
węglan fluoroetylenu (FEC)	3,5	110		17	210
węglan winylenu (VC)		126	4,47	22	162
Węglany liniowe					
węglan dimetylu (DMC)	0,59	3,11	0,76	3	90
węglan etylu-metylu (EMC)	0,65	2,96	0,89	-53	110
węglan dietylu (DEC)	0,75	2,81	0,96	-74,3	126,8
węglan metylu-propylu (MPC)	0,9	3	1,45	-49	130
Estry cykliczne					
γ-butyrolakton (GBL)	1,73	39,1	4,12	-43,5	204
γ-walerolakton (GVL)	2,0	34	4,29	-31	206
Estry liniowe					
mrówczan metylu (MF)	0,33	8,84	1,77	-99,0	31,8
octan metylu (MA)	0,36	6,68	1,61	-98,1	56,9
propionian metylu (MP)	0,43	6,02	1,69	-87,5	79,8
octan etylu (EA)	0,43	6,08	1,78	-83,6	77,1
Etery cykliczne					
tetrahydrofuran (THF)	0,46	7,43	1,75	-108,5	66,0
2-metylo-tetrahydrofuran (MTHF)	0,47	6,97	1,6	-137,2	79,9
1,3-dioksolan (DOL)	0,59	7,13	1,47	-97,2	75,6
2-metylo-1,3-dioksolan (2MDOL)	0,54	4,39	1,21		81,5
4-metylo-1,3-dioksolan (4MDOL)	0,60	6,8	1,43	-125	85
Etery liniowe					
dimetoksymetan (DMM)	0,33	2,7	2,41	-105	41
dimetoksyetan (DME)	0,41	7,08	1,71	-58	84,5
dietoksyetan (DEE)	0,24	4,23	1,15	-116,3	34,6
diglim (DG)	1,06	7,23	1,97	-64	163
triglim (TG)	1,95	7,5		-45	216
tetraglim (TEG)	3,30	7,78		-30	275
Inne					
acetonitryl (AN)	0,34	36,0	3,44	-43,8	81,6
sulfolan (SL)	1,26 (30°C)	43,3 (30°C)	4,81	28,5	287,3
dimetylosulfotlenek (DMSO)	1,99	46,5	3,9	18,5	189

Tabela 1: Zestawienie właściwości fizykochemicznych rozpuszczalników bateryjnych w 25°C [27,115-128]

1.3.2.1 Węglany cykliczne

Jednym z pierwszych rozpuszczalników organicznych, które zyskały uwagę w kontekście zastosowania w ogniwach litowych był wegaln propylenu. Charakteryzuje się wysoką polarnością pozwalającą na dobrą dysocjację soli oraz bardzo szerokim zakresem stabilności termicznej. Problemem zastosowania tej soli w ogniwach litowo-jonowych jest eksfoliacja anod grafitowych [8]. Eksfoliacja nie jest obserwowana przy wykożystaniu węglanu etylenu. Przyczyną różnic w działaniu tych węglanów nie jest sama redukcja rozpuszczalnika ani charakter warstwy pasywnej, ale kointerkalacja rozpuszczalnika w strukturę grafitu [115]. Eksfoliacja nie jest obserwowana przy zastosowaniu innego materiału węglowego jako elektrody [8]. Najpoważniejszym ograniczeniem w stosowaniu węglanu etylenu jest jego wysoka temperatura topnienia. Dodatek soli do EC lub utworzenie mieszaniny z innym rozpuszczalnikiem pozwala obniżyć temperaturę do akceptowalnego poziomu [129]. Pomimo to, stosowalność elektrolitów opartych na EC w niskich temperaturach jest ograniczona do ok. -20°C. [130]. Użycie innych węglanów cyklicznych jest ograniczone ze względu na znaczny wzrost lepkości z wielkością cząsteczki, co przekłada się na niskie przewodności. Wyjątkiem jest zastosowanie FEC, który co prawda zapewnia gorsze parametry elektrochemiczne od analogicznych elektrolitów opartych na PC, ale pozwala na tworzenie stabilnych warstw pasywnych na elektrodach i kolektorach prądu [131]. Stabilność elektrochemiczna weglanów po stronie katodowej jest bardzo dobra. Utlenienie następuje przy potencjale dochodzącym do 5 V vs. Li/Li⁺ [132,133]. Redukcja następuje przy ok. 1 V vs. Li/Li⁺, przy czym w przypadku FEC, VC i częściowo EC pozwala na utworzenie stabilnej warstwy pasywnej na anodzie grafitowej.

1.3.2.2 Węglany liniowe

Węglany liniowe charakteryzują się niską lepkością. Mają one zbliżoną stabilność elektrochemiczną do węglanów cyklicznych, chociaż zauważono, że elektrolity oparte tylko na węglanie liniowym ulegają utlenieniu na materiale katodowym przy potencjale zaledwie ok 4,2 V vs. Li/Li⁺. Co ciekawe, stabilność mieszanin z węglanami cyklicznymi jest dużo wyższa [134]. Zastosowanie węglanów liniowych jako samodzielnych rozpuszczalników nie pozwala uzyskać wysokich przewodności [135], co sprawia, że są wykorzystywane niemal wyłącznie w połączeniu z węglanami cyklicznymi. Pozwala to na obniżenie dolnego ograniczenia

stabilności termicznej elektrolitów opartych na EC [134], zapewnia dobrą stabilność elektrochemiczną [27] i wysokie przewodności [136].

1.3.2.3 Estry

Wśród estrów obiecujące parametry wykazuje γ-butyrolakton. Przejawia stosunkowo wysoką polarność pozwalając na dobrą dysocjację soli. Pozwala uzyskać elektrolity o wysokiej stabilności elektrochemicznej [137]. GBL został zaproponowany jako zastępstwo dla węglanów liniowych w elektrolitach, co pozwala poprawić bezpieczeństwo i stabilność termiczną, ale kosztem spadku przewodności [138]. Estry liniowe nie znalazły szerokiego zastosowania ze względu na ograniczoną stabilność elektrochemiczną, mimo bardzo niskiej



Rysunek 2: Wzory strukturalne rozpuszczalników bateryjnych. Pełne nazwy związków znajdują się w tabeli 1

lepkości, która przekłada się na bardzo wysokie przewodności. Utlenienie estrów liniowych następuje przy potencjale o 1–1,5 V vs. Li/Li⁺, a więc niższym niż dla węglanów liniowych [135]. Nie zapewniają one również skutecznej pasywacji anody [128].

1.3.2.4 Etery

Zarówno etery cykliczne jak i liniowe charakteryzują się niskimi lepkościami. Wyjątkiem są glimy o długich łańcuchach. Czyni to z nich dobre składniki obniżające lepkość elektrolitów [139]. Stabilność THF na anodzie jest znakomita, co jednak może wiązać się z brakiem tworzenia odpowiedniej warstwy pasywnej chroniącej przed rozkładem soli. Utlenienie zachodzi natomiast przy dość niskim potencjale – ok. 4 V vs. Li/Li⁺ [133]. Etery liniowe, takie



Rysunek 3: Wzory strukturalne rozpuszczalników bateryjnych cd. Pełne nazwy związków znajdują się w tabeli 1
jak triglim, zdają się wykazywać wyższą stabilność przekraczającą 4,5 V [36]. Problemem z zastosowaniem małocząsteczkowych eterów jest lotność ograniczająca stabilność elektrolitów [27]. Problem ten znika dla eterów liniowych dłuższych niż triglim, które są praktycznie nielotne. Zastosowanie eterów liniowych pozwala na uzyskanie elektrolitów niekrystalizujących na bazie EC, co znacząco rozszerza ich temperaturowy zakres stosowalności w porównaniu z elektrolitami zawierającymi węglany liniowe [140].

1.3.2.5 Acetonitryl

Acetonitryl zdaje się być idealnym rozpuszczalnikiem ze względu na wysoką polarność połączoną z bardzo niską lepkością i akceptowalnym zakresem stabilności termicznej. Wykazuje on również dobrą stabilność na utlenienie [141]. Problemem jest natomiast brak stabilności wobec anody. Acetonitryl nie jest stabilny w obecności metalicznego litu oraz nie tworzy na nim warstwy pasywnej [142]. Nie zapewnia również pasywacji anod węglowych. Cyklowanie elektrolitu opartego na AN udało się uzyskać jedynie dla bardzo stężonych elektrolitów (>4 mol·dm⁻³), w których nie było wolnych cząsteczek rozpuszczalnika [143]. Cyklowanie z metalicznym litem udało się wykonać tylko po wcześniejszym przygotowaniu warstwy pasywnej na anodzie [141].

1.3.2.6 Sulfolany i DMSO

DMSO i sulfolany jako rozpuszczalniki do ogniw litowo-jonowych zawdzięczają swoją przydatność wysokiej polarności, wysokim potencjałom utleniania oraz ograniczonej palności. Problem stanowi jednak wysoka lepkość połączona z niezadowalającą zwilżalnością elektrod i separatora. Problem stanowi również tworzenie warstwy SEI na anodzie [128]. W przypadku DMSO stabilność na katodzie dochodzi do 4,5 V vs. Li/Li⁺ [144] i jest niższa niż w przypadku większości sulfolanów [128].

1.3.2.7 Ciecze jonowe

Osobną grupą rozpuszczalników do ogniw litowo-jonowych są ciecze jonowe. Ciecze jonowe są to stopione sole złożone z rozbudowanych jonów o dobrej delokalizacji ładunku, co zapewnia niską temperaturę topnienia. Najbardziej przydatne są ciecze jonowe, które pozostają ciekłe w temperaturze pokojowej. Ze względu na "stężenie" nośników ładunku ciecze jonowe charakteryzują się stosunkowo wysokimi przewodnościami, wynoszącymi nawet 10–15 mS·cm⁻¹ w temperaturze pokojowej. Jednak do zastosowania w ogniwach litowo-jonowych potrzebne są kationy litu jako nośniki ładunku [145]. Poza kilkoma wyjątkami nie

udało się uzyskać niskotemperaturowych cieczy jonowych zawierających kation litu [146,147]. Z tego względu ciecze jonowe mogą być wykorzystane tylko jako nielotne, więc bardzo bezpieczne, rozpuszczalniki do elektrolitów. Ciecze jonowe o niskich temperaturach topnienia składają się zazwyczaj z kationu imidazolowego ([RR'Im]⁺) lub pirolidyniowego ([RR'Py]⁺) oraz anionu soli litowej. Najlepsze okazały się aniony BF4⁻, (CF3SO3)⁻, (CF3CO2)⁻, (CF3SO2)2N⁻, N(CN)₂⁻ oraz TDI⁻ [145,148]. Są jednak dwa podstawowe problemy z zastosowaniem cieczy jonowych. Pierwszym jest stosunkowo wysoki dolny limit temperatury pracy. Drugim jest bardzo ograniczona rozpuszczalność soli litowych w cieczach jonowych i drastyczny spadek przewodności układu po dodaniu soli. Spadek ten jest spowodowany przez bardzo wysoki stopień asocjacji takiego układu. Dodatkowo z powodu bardzo niskiego stężenia kationów litu w stosunku do pozostałych jonów liczby przenoszenia kationów litu są również bardzo niskie i nie przekraczaja 0,1 [148]. Poprawę rozpuszczalności soli można uzyskać przez zastosowanie wspólnego jonu cieczy jonowej i soli litu. Poprawę dysocjacji układu udało się uzyskać przez wprowadzenie soli litu w postaci zdysocjowanej (pre-solwatowanej). Użyto tetraglimu, który jest nielotnym rozpuszczalnikiem zdolnym do tworzenia stabilnych solwatów. Sól została rozpuszczona w tetraglimie przed wprowadzeniem do cieczy jonowej. Dzięki temu uzyskano poprawę przewodności z 0,5 mS·cm⁻¹ dla zawartości soli 0,15LiTDI:0,85BMImTDI do 4.2 mS·cm⁻¹ dla zawartości soli 0,2LiTDI-tetraglim:0,8BMImTDI [149].

1.3.3. Sole

Podstawowym składnikiem elektrolitu do ogniw galwanicznych jest łatwy do zdysocjowania związek o charakterze jonowym – sól, ew. zasada lub kwas. W przypadku ogniw litowo-jonowych wybór takiego związku jest ograniczony do soli zawierających kation litu. W związku z powyższym to dobór anionu decyduje o jej właściwościach. Parametry elektrolitu takie jak stabilność termiczna, elektrochemiczna lub chemiczna zależą od najsłabszego komponentu takiego elektrolitu, a sól może być elementem limitującym stabilność. Sole w układach z rozpuszczalnikami wykazują zazwyczaj podobne parametry stabilności jak czyste związki, ale nie jest to zawsze spełnione i może zależeć od użytego rozpuszczalnika oraz właściwości utleniających/redukujących lub katalitycznych elektrod. Parametry użytkowe, takie jak przewodność czy liczba przenoszenia, są natomiast wypadkową użytej soli, rozpuszczalnika i stężenia. Nie istnieje prosta zależność pozwalająca przewidzieć te wartości. Poniżej opisano sole, które zostały zbadane pod kątem użycia w ogniwach litowo-jonowych.

Nie wyczerpuje to jednak wszystkich struktur, jakie zostały zsyntezowane i niezbadane pod kątem zastosowania w ogniwach litowo-jonowych lub przebadane tylko *in silico*.

1.3.3.1 Sole nieorganiczne

Użycie prostego anionu takiego jak O²⁻ lub F⁻ nie jest możliwe ze względu na zbyt silne oddziaływanie między kationem i anionem, przekładające się na bardzo niską stałą dysocjacji. Użycie anionów o większych promieniach jonowych, które tworzyłyby słabsze wiązania z litem, takich jak S²⁻ lub I⁻ nie jest z kolei możliwe ze względu na ich niewystarczającą stabilność elektrochemiczną. W efekcie konieczne jest użycie bardziej złożonych struktur. Uzyskać je można przez połączenie prostego anionu z silnym kwasem Lewisa, co pozwala uzyskać stabilną strukturę o dobrze zdelokalizowanym ładunku ujemnym [28]. Elektrolity oparte na solach nieorganicznych takich jak nadchloran litu (LiClO₄) w rozpuszczalnikach organicznych były znane i zbadane na długo przed opracowaniem ogniw litowo-jonowych w ramach badań nad ogniwami litowymi [129]. W tym samym czasie zbadano właściwości innych soli nieorganicznych, wśród których najczęściej używane były między innymi: heksafluorofosforan litu (LiPF₆) [150], heksafluoroarsenian litu (LiAsF₆) [151], oraz tetrafluoroboran litu (LiBF₄) [152]. Sole te charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach nieorganicznych oraz stosunkowo wysokimi przewodnościami, jednak żadna z tych soli nie jest idealna do zastosowania w ogniwach litowo-jonowych. Badania nie ograniczały się jednak tylko do tych soli, ponieważ zbadano również liczne sole takie jak: tetrachloroglinian litu (LiAlCl₄), tetrachloroboran litu (LiBCl₄) [153], tetrachlorogalan litu (LiGaCl₄), litu heksachlorooksydigalan litu $(Li_2Ga_2Cl_6O),$ heksachlorocynian $(Li_2SnCl_6),$ heksachlorofosforan litu (LiPCl₆), heksachloroantymonian litu (LiSbCl₆) tetrachlorożelazian litu (LiFeCl₄), tetrachloroindian litu (LiInCl₄) oraz heksachlorotytanian litu (Li₂TiCl₆), jednak były one badane tylko pod kątem zastosowania z rozpuszczalnikami nieorganicznymi. LiInCl₄, LiPCl₆ oraz Li₂TiCl₆ są nierozpuszczalne, Li₂SnCl₆, LiSbCl₆ i LiFeCl₄ są niestabilne wobec litu, Li₂Ga₂Cl₆O może reagować z rozpuszczalnikiem a pozostałe dają porównywalne wyniki do LiAlCl₄ [154]. LiAlCl₄, chociaż był badany w ogniwach litowo-jonowych, stwarza problemy z rozkładem soli i wydzielaniem Cl₂ [155]. Sole takie jak heksafluoroantymonian litu (LiSbF₆), heksafluorokrzemian litu (Li₂SiF₆), heksafluoroglinian litu (Li₃AlF₆) [156], heksafluorogermanian litu (Li₂GeF₆) [157], czy heksafluorotantalan litu (LiTaF₆) [156,158] zostały zbadane w rozpuszczalnikach organicznych. LiTaF6 wykazuje niewystarczającą stabilność elektrochemiczna, Li3AlF6, Li2GeF6 oraz Li2SiF6 są trudno rozpuszczalne natomiast

LiSbF₆ ma silne właściwości korozyjne [156,157]. Zmniejszenie oporu warstwy pasywnej w stosunku do LiBF₄ uzyskano stosując chlorotrifluoroboran litu (LiBF₃Cl) przy zachowaniu pozostałych parametrów [159]. Próbowano również zastosować aniony oparte na halogenowanych *closo*-boranach takich jak dekachloro-*closo*-dekaboran dilitu (Li₂B₁₀Cl₁₀), dodekachloro-*closo*-dodekaboran dilitu (Li₂B₁₂Cl₁₂) [160,161] czy dodekafluoro-*closo*-dodekaboran dilitu (Li₂B₁₂F₁₂) [162]. *Closo*-borany charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością elektrochemiczną i termiczną. Problematyczna jest ich stosunkowo niska rozpuszczalność w niepolarnych rozpuszczalnikach [163,164].

1.3.3.2 Sole organiczne

Oprócz soli nieorganicznych próbowano uzyskać liczne sole organiczne z anionami posiadającymi zdelokalizowany ładunek ujemny przez wprowadzenie do struktury ugrupowań wyciągających elektrony, zastosowanie sprzężonych układów wiązań wielokrotnych, które zapewniają dobrą delokalizacją ładunku lub obie te metody naraz. Wśród soli organicznych możemy wyróżnić kilka kategorii związków w zależności od atomu centralnego podstawionego grupami wyciągającymi elektrony lub pierścienia aromatycznego zawierającego heteroatomy, który jest podstawą struktury. Badane były przede wszystkim sole boranowe, fosforanowe, sulfonianowe, imidowe i imidazolowe [37].

1.3.3.3 Sulfoniany

Jedną z pierwszych stosowanych soli organicznych litu był trifluorometylosulfonian litu (LiTf) [165]. Otrzymano również inne aniony sulfonianowe zaczynając od fluorosulfonianu litu otrzymanego już w 1919 r. [166], ale zbadanego pod kątem ogniw litowo-jonowych dużo później [37]. W kolejnych latach badano aniony perfluoroalkilosulfonianowe o długościach łańcuchów perfluorowanych wynoszących n = 4, 8, 10 [167,168] oraz podstawione grupą [167]. również sulfoniany podstawione metylowa Zbadano grupą fenylową i pentafluorofenylową [167]. Sole bez fluorowych podstawników wykazywały dużo niższe rozpuszczalności i przewodności w rozpuszczalnikach niepolarnych niż fluorowane odpowiedniki. Związki te wykazują również dobrą stabilność elektrochemiczną [167]. Uzyskano również dianiony rozdzielone perfluorowanymi łańcuchami węglowymi o długościach wynoszących n = 1, 2, 3, 4, 8 [157,169], a także rozdzielony mostkiem eterowym O(CF₂CF₂SO₃Li)₂ [169]. Dianiony nie pozwoliły uzyskać poprawy przewodności w układach ciekłych w stosunku do LiTf [157]. W układach ciekłych najwyższe przewodności wykazywały LiSO₃F, LiSO₃CF₃ i LiSO₃C₄F₉, chociaż były to wartości ok. dwukrotnie niższe niż uzyskane dla analogicznych układów z LiPF₆ [167].

1.3.3.4 Karboksylany i alkoholany

Karboksylany litu ze względu na słabą delokalizację ładunku ujemnego wykazują niską rozpuszczalność i dysocjację i nie znalazły większego zastosowania jako sole do elektrolitów [37]. Próbowano zastosować trifluorooctan litu i szczawian litu [167,170]. Otrzymano też kwadracian dilitu, krokonian dilitu oraz rodizonian dilitu, ale okazały się bardzo trudno rozpuszczalne [157].

1.3.3.5 Fosfoniany i fosfiniany

Spośród pochodnych kwasów fosfonowych i fosfinowych można wymienić pojedyncze związki, które zostały zbadane pod kątem ogniw litowo-jonowych. Są to trifluorofosfonian litu [171] oraz bis(pentafluoroetylo)fosfinian litu. Uzyskiwane przewodności są zbliżone do wartości dla karboksylanów [167].

1.3.3.6 Imidki i amidki

Kolejną grupą soli, które zdobyły znaczną popularność, są imidy kwasów karboksylowych, sulfonowych, fosfonianowych lub tlenofosfin. W tych anionach wykorzystany jest efekt mezomeryczny pozwalający na rozproszenie ładunku ujemnego na grupy połączone z azotem. Kwas bis(trifluorometylosulfonylo)imidowy (HTFSI) został zsyntezowany w 1984 r. [172], a synteza soli litowych o podobnej strukturze została opatentowana kilka lat później [173]. Sól ta charakteryzuje się dobrymi parametrami użytkowymi z wyjątkiem korozji aluminium [174]. W późniejszych latach otrzymano również podobne sole imidowe, które pozwalały rozwiązać część problemów z LiTFSI. Były to sole bis(fluorosulfonylo)imidek litu (LiFSI) [175] i bis(perfluoroetylosulfonylo)imidek litu (LiBETI) [174]. Zbadano też symetryczne sole zawierające łańcuchy perfluorowane o długości n = 3, 4 [176,177], sole asymetryczne (fluorosulfonylo)(perfluorobutylosulfonylo)imidek litu (LiFNFSI) [178], (perfluorobutylosulfonylo)(trifluorometylosulfonylo)imidek litu (LiFNTFSI) [174], (perfluorooktylosulfonylo)(trifluorometylosulfonylo)imidek litu (LiFOTFSI) [177], (perfluorobutylosulfonylo)(perfluoroetylosulfonylo)imidek litu [179] oraz cykliczne takie jak cyklo-1,1-difluorometylodisulfonyloimidek litu (LiDMSI) [180,181], cyklo-1,2tetrafluoroetylodisulfonyloimidek [181] i cyklo-1,3litu (LiTESI) heksafluoropropylodisulfonyloimidek litu (LiHPSI) [179,181]. Przedłużenie łańcuchów nie pozwoliło na poprawę przewodności, natomiast przewodności wyższe niż dla LiTFSI otrzymano stosując LiFSI [182] oraz aniony cykliczne takie jak LiDMSI [179]. Otrzymano również anion na bazie LiBETI z łańcuchami przedłużonymi o eter metylowy glikolu etylenowego. Sól ta miała zapewnić plastyfikację elektrolitów stałych [183]. Oprócz ugrupowań alifatycznych jako podstawniki użyto również grup fenylowych. Przykładami struktur (fenylosulfonylo)(trifluorometylo)imidek takich litu, sa (pmetoksyfenylosulfonylo)(trifluorometylo)imidek litu, (p-tert-[184] butylofenylosulfonylo)(trifluorometylo)imidek litu oraz bis(pentafluorofenylosulfonylo)imid litu [183]. Próbowano wykorzystać też niefluorowane analogi takie jak bis(metylosulfonylo)imidek litu (NLS-011) i bis(sec-butylosulfonylo)imidek litu (NLS-012) [185]. Łatwość w modyfikacji grup bocznych anionów imidowych sprawiła, że na ich podstawie spróbowano uzyskać dianiony, w których grupy imidowe rozdzielone są przez perfluorowane łańcuchy węglowe lub perfluorowane łańcuchy PEG. Celem takich badań było uzyskanie polianionów do zastosowania w elektrolitach stałych. [186,187]. Relatywnie mniejsze dianiony, które zostały przetestowane w elektrolitach ciekłych, uzyskano dzięki podłączeniu grup imidowych do pierścienia aromatycznego [188]. Uzyskano również trianiony imidowo-dikarboksylanowe i imidowo-disulfonianowe, ale ich rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych jest dość ograniczona [189]. Otrzymano również mieszane dianiony imidowo-sulfonianowe oraz imidowo-metydowe. Przewodności elektrolitów opartych na tych solach są stosunkowo niskie, a problem korozji aluminium jedynie częściowo ograniczony [190]. Imidy sulfonowe są zdecydowanie najpowszechniej badane, ale uzyskano również aniony mieszane, w których z jednej strony podstawiona jest pochodna innego kwasu. Przykładami takich soli są (trifluoroaceto)(trifluorometylosulfonylo)imidek litu oraz (dietylofosfonylo)(trifluorometylosulfonylo)imidek litu [177]. Pokrewnymi solami do imidów są również będące amidami (metylosulfonylo)cyjanoamidek litu (NLS-013) [185] oraz (perfluorobutylosulfonylo)metoksyetyloamidek [177].

1.3.3.7 Metydy

Sole metydowe oparte są na tej samej zasadzie co sole imidowe. Są to sole tris(trifluorometylosulfonylo)metydek litu (LiTriTFSM) [191] oraz bis(trifluorometylosulfonylo)metydek litu (LiTFSM) [192]. Wykazują one jednak niższą przewodność niż takie same układy zawierające LiTFSI. Podobnie jak w przypadku soli imidowych zbadano ich niefluorowane odpowiedniki o różnych długościach łańcuchów

węglowych. Były to tris(metylosulfonylo)metydek litu (NLS-021), bis(metylosulfonylo)(etylosulfonylo)metydek litu (NLS-023) oraz bis(etylosulfonylo)(metylosulfonylo)metydek litu (NLS-023). Podobnie jak w poprzednim przypadku rozpuszczalność tych soli jest gorsza niż fluorowanych odpowiedników, chociaż ulega poprawie wraz ze wzrostem długości łańcucha [185].

1.3.3.8 Borany

Jedna z najszerzej badanych grup związków były sole boranowe powstałe przez substytucję fluorów w anionie BF_4 . Jedną grupą podstawników są grupy alkilowe oraz arylowe. Zsyntezowano związki zawierające grupy: metylowe, etylowe i fenylowe w różnych kombinacjach. Użyto również podstawników pirolowych. Zbadano również podstawniki fluorowane takie jak: perfluorofenylowy, para-fluorofenylowy, para-trifluorometylofenylowy, orto-trifluorometylofenylowy, meta-trifluorometylofenylowy. Fluorowane podstawniki zapewniały lepszą stabilność anionów, ale i tak większość z tych związków charakteryzuje się niską stabilnością chemiczną lub elektrochemiczną [193]. Drugą grupą podstawników są perfluorowane łańcuchy węglowe o długości od 1 do 4 atomów węgla. Sole te wykazują lepsze właściwości niż LiBF₄, a przewodność rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha [194]. Jeszcze lepszą delokalizację ładunku ujemnego można uzyskać przez wprowadzenie jako podstawniki grup perfluoroalkilosulfonylowych [194]. Sole z grupami difluorofosfonianowymi również zostały zbadane, ale jedynie w charakterze dodatków [195]. Udało się również zsyntezować aniony boranowe takie jak tetrakis(trifluorooctano)boran litu (LiTFAB), tetrakis(pentafluoropropioksy)boran litu (LiPFPB), tetrakis(chlorodifluorooctano)boran litu (LiCDFAB), tetrakis(trichlorooctano)boran litu (LiTCAB) oraz analogiczne związki z mniejszą zawartością fluoru [196]. Charakteryzują się one dobrą stabilnością i przewodnością. LiTFAB przewodność porównywalną z LiTFSI [197]. Sole Ζ dwoma grupami ma pentafluorofenylowymi lub trifluorooctanowymi i dwoma łańcuchami PEG zostały zbadane pod kątem elektrolitów polimerowych [198]. Przy zastąpieniu trzech fluorów w BF4⁻ przez - $(OCH_2CH_2)_n$ -OCH₃ gdzie n = 1, 2, 3 i 7 i jednego przez grupę butylową można uzyskać ciecze jonowe zawierające kation litu o temperaturze topnienia zależnej od długości łańcucha [147]. Już przy zastąpieniu tylko jednego fluoru przez -(OCH2CH2)n-OCH3 lub -OCH2CH2CN uzyskano ciecze jonowe zawierające kation litu i pozwalające uzyskać dobre przewodności w rozpuszczalnikach ciekłych [146]. Natomiast bardziej rozbudowane sole takie jak tetrakis(pentafluorobenzotiolano)boran litu (LiTPSB) oraz

tetrakis(pentafluorobenzooksylano)boran litu (LiTPOB) są nierozpuszczalne, a przewodzenie w układach stałych zawierających te sole zachodzi jedynie przy powierzchni ziaren [199].

Zsyntezowano jeszcze kilka obiecujących związków, które należały do rodziny boranowych anionów chelatowych, w których centralny atom boru jest otoczony przez dwa ligandy organiczne połączone z nim dwoma wiązaniami każdy. Między innymi w 1995 roku zaproponowano bis[1,2-benzenodiolano(2-)O,O']boran litu (LiBBB) oraz bis[3-fluoro-1,2benzenodiolano(2-)-O,O']boran litu (LiFBBB) [200]. W późniejszych latach ci sami naukowcy przedstawili syntezę kolejnych anionów z rodziny soli boranowych bis[tetrafluoro-1,2benzenodiolano(2-)-O,O']boranu litu (Li4FBBB), bis[2,3-naftalenodiolano(2-)-O,O']boranu litu (LiBNB) [201], bis[salicylo(2-)]boranu litu (LiBSB), bis[2,2'-bifenylodiolano(2-)-O,O']boranu litu (LiBBPB) [202], bis[5-fluoro-2-olato-1-benzenosulfoniano(2-)-O,O']boranu litu (LiFSB) [203] oraz bis[2,3-pirydynodiolano(2-)-O,O']boranu litu (LiBPB) [204]. Większość z tych soli wykazuje przewodność porównywalną z LiBF₄ i znacznie niższą niż LiPF₆ ale fluorowane aniony charakteryzują się bardzo niskim zakresem stabilności elektrochemicznej, który jednak znacząco rośnie wraz z liczbą podstawionych grup fluorowych. W kolejnych latach pojawiło się więcej soli boranowych zaczynając od bis[1,2tetra(trifluorometylo)etylenodiolano(2-)-O,O']boranu litu (LiBPFPB) [205], bis(szczawiano)boranu litu (LiBOB), bis(maloniano)boranu litu (LiBMB) [206], maloniano(szczawiano)boran litu (LiMOB) [207] oraz bis(dimetylomaloniano)boran litu (LiBDMMB) [208]. Aniony z fluorowanymi i difluorowanymi grupami malonianowymi oraz perfluorowanymi grupami bursztynianowymi również zostały zsyntezowane [209]. Uzyskano aniony oparte na grupach salicylanowych podstawionych grupą metylową lub chlorami [210]. Zsyntezowano również bis[2-(heksafluoro-2-hydroksypropan-2-ylo)fenolano(2-)O,O']boran litu oraz analogiczne związki z różną liczbą podstawników fluorowych w pierścieniach aromatycznych wynoszącą od 0 do 3 oraz z grupami metylową i tert-butylową [211]. Wykorzystując aniony krokonianowe otrzymano bis(krokoniano)boran litu (LiBCB) i krokoniano(salicylano)boran litu (LiCSB) [212], a także krokoniano(szczawiano)boran litu (LiOCB) i 1,2-benzenodiolano(2-)-O,O'(krokoniano)boran litu (LiBDCB) [213]. Stworzono też sole o niesymetrycznych anionach zawierających grupy 1,2-benzenodiolowe lub ich fluorowane pochodne oraz grupy szczawianowe. Takimi solami są 1,2-benzenodiolano(2-)-O,O'(szczawiano)boran litu (LiBDOB) [214], 3-fluoro-1,2-benzenodiolano(2-)-O,O'(szczawiano)boran litu (LiFBDOB) [215] oraz tetrafluoro-1,2-benzenodiolano(2-)-

O,O'(szczawiano)boran litu (Li4FBDOB) [216]. Wykorzystano też sole oparte na boranach kwasów glikolowego, mlekowego oraz 2-hydroksymasłowego i 3-hydroksymasłowego [217]. Otrzymano też takie związki zawierające dołączone grupy trifluorometylowe [218]. Sole tego rodzaju charakteryzują się zazwyczaj dobrą stabilnością elektrochemiczną i termiczną. Problem stanowi natomiast przeciętna rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach bateryjnych.

Trzecim rodzajem soli boranowych są związki o jednym ligandzie chelatowym. Podstawowym podejściem jest zastosowanie wymienionych wyżej ligandów chelatowych i dwóch ligandów fluorowych uzyskując sól o właściwościach pośrednich między LiBF4 a solą z anionem chelatowym. Uzyskano w ten sposób difluoro(szczawiano)boran litu (LiDFOB) [219], difluoro(1,2-benzenodiolano(2-)-O,O')boran (LiDFBDB) [220], difluoro(3-fluoro-1,2benzenodiolano(2-)-O,O')boran litu (LiDFFBDB) [221], difluoro(tetrafluoro-1,2benzenodiolano(2-)-O,O')boran litu (LiDF4FBDB) [222], difluoro(maloniano)boran litu (LiMDFB), difluoro(2-dimetylomaloniano)boran litu (LiDMMDFB) [208], difluoro(difluoromaloniano)boran litu, difluoro(perfluorobursztyniano)boran litu i difluoro[bis(trifluorometylo)glikolano]boran litu [218]. Uzyskano również kombinacje ligandów szawianowych lub bis(trifluorometylo)glikolanowych z dwoma ligandami 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropyloksylowymi lub trifluorooctanowymi [218].

1.3.3.9 Fosforany

Kolejna próba była analogiczna do anionów boranowych modyfikacja LiPF₆ przez zastąpienie części grup fluorowych przez perfluoroalkilowe. Pozwoliło to uzyskać związki zawierające od jednej do pięciu grup perfluoroalkilowych o długościach łańcuchów wynoszących n = 1, 2 i 3 w różnych kombinacjach [223–225]. Największą popularność zdobył tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan litu (LiFAP) [225]. Użyto też ligandów trifluorometylosulfonylowych, pentafluoroetylosulfonylowych [224] oraz difluorofosfonianowych [195] w różnych kombinacjach z ligandami fluorowymi oraz perfluoroalkilowymi. Wprowadzenie takich grup pozwoliło poprawić stabilność termiczną i elektrochemiczną soli w stosunku do LiPF6 kosztem jedynie niewielkiego spadku przewodności [223]. Poprawia to również stabilność chemiczną. Przykładowo LiFAP jest odporny na hydrolizę [225].

Druga grupa anionów zawiera ligandy chelatowe. Wykorzystano ligandy 1,2benzodiolanowe uzyskując tris[1,2-benzodiolano(2-)-O,O']fosforan litu (LiTBP) [226], tris[3fluoro-1,2-benzodiolano(2-)-O,O']fosforan litu (Li3-FTBP) [227], tris[4-metylo-1,2-

45

benzodiolano(2-)-O,O']fosforan litu (Li4-MTBP) [228] oraz tris[tetrafluoro-1,2benzodiolano(2-)-O,O']fosforan litu (LiTFTBP) [229]. Aniony te wykazują dobrą stabilność termiczną, ale niskie przewodności w stosunku do LiPF₆. Użyto też jednego, dwóch lub trzech ligandów szczawianowych, glikolanowych [230] także podstawionych grupami trifluorometylowymi [231], oraz perfluoropinakolowych [232], uzyskując sole takie jak tris(szczawiano)fosforan litu (LiTOP) lub tetrafluoro(szczawiano)fosforan litu (LiFOP). Sole te zapewniły jedynie nieznaczną poprawę stabilności termicznej.

1.3.3.10 Gliniany

Zsyntezowano kilka soli glinianowych podstawiając do LiAlH₄ ligandy wyciągające elektrony. Uzyskano między innymi bis[2-(1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-hydroksypropan-2ylo)benzoesano(2-)-O,O']glinian litu [231]. Otrzymano również serie anionów z niechelatowymi ligandami, z których dwa są grupami oligo(glikolo etylenowymi), a dwie trifluorooctowymi, trifluorosulfonianowymi, pozostałe grupy są bis(trifluorosulfonylo)imidowymi lub pentafluorofenolanowymi. Sole te miały plastyfikować elektrolity stałe [233]. Zbadano też kilka soli pod kątem elektrolitów ciekłych. Były to tetrakis(1,1,1,3,3,3-heksafluoropropan-2-olo)glinian tetrakis(2,2,2litu, litu, tetrakis(*tert*-perfluorobutanolo)glinian trifluoroetanolo)glinian litu, tetrakis(tert-1,1,1,3,3,3-heksafluorobutanolo)glinian litu, tris(1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-fenylopropan-2olo)fluoroglinian litu oraz tetrakis(1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-fenylopropan-2-olo)glinian litu. Pierwsza z tych soli pozwala uzyskać w DME przewodności wyższe niż LiPF₆. Wykazują one dobrą stabilność elektrochemiczną, lecz przeciętną stabilność termiczną, która nie przekracza 100°C [209].

1.3.3.11 Imidazolany i triazolany

Ostatnim sukcesem w dziedzinie nowych soli do ogniw litowo-jonowych była synteza związków opartych na tzw. anionach Hückela. Pierwszą próbę wykorzystania tego typu soli podjęto jeszcze w 2003 roku używając 4,5-dicyjano-1,2,3-triazolanu litu (LiDCTA) w elektrolitach stałych [234]. Następnie przebadano przy użyciu obliczeń kwantowomechanicznych liczne struktury oparte na imidazolach i benzoimidazolach pod kątem zastosowania w ogniwach litowo-jonowych. Badanie wykazało potencjał takich struktur [235]. W praktyce zsyntezowano i przetestowano 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolan litu (LiTDI), 4,5-dicyjano-2-(pentafluoroetylo)imidazolan litu (LiPDI) oraz 4,5-dicyjano-2-(*n*- heptafluoropropylo)imidazolan litu (LiHDI) [236,237]. Zbadano również wielowalencyjne sole takie jak 2,2',2"-tris(trifluorometylo)benzotris(imidazolan) trilitu (Li₃BTI) oparte na imidazolu, które miały pozwalać na uzyskanie lepszych wartości liczb przenoszenia dzięki dużemu anionowi [238].

Poszukiwanie nowych soli do ogniw litowo-jonowych wynika z faktu, że LiPF₆, sól która jest od początku wykorzystywana w komercyjnych ogniwach, trafiła tam w wyniku kompromisu między różnymi parametrami, a nie dzięki dominacji w jednej lub kilku kategoriach. Co gorsza rodzi ona spore zastrzeżenia pod kątem stabilności oraz bezpieczeństwa [37]. Kilka z wymienionych wyżej soli znalazło szersze zainteresowanie wśród naukowców i zasługują na dokładniejszy opis. Wzory kilku najpowszechniej badanych anionów zostały przedstawione na rysunku 4.



Rysunek 4: Wzory strukturalne wybranych anionów soli litowych

1.3.3.12 Nadchloran litu (LiClO₄)

Nadchloran litu był obiecującą solą ze względu na niską cenę oraz dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach nieorganicznych [27]. Wykazuje on stosunkowo dobrą stabilność elektrochemiczną przekraczającą 5 V vs. Li/Li⁺ [239,240]. Przewodności elektrolitów opartych na LiClO₄ zostały zestawione w tabeli 2. Wartości przewodności są jednymi z wyższych wśród wszystkich soli. Sól ta nie zapewnia dobrej pasywacji aluminiowego kolektora prądu przy potencjałach przekraczających 4,2 V [239]. Jednak największym problemem związanym z tą solą jest stabilność termiczna. Elektrolity oparte na LiClO₄ są wybuchowe w obecności materiałów węglowych w temperaturze 215-220°C [241,242] lub w przypadku nadmiernego rozładowania ogniwa [243].

Rozpuszczalnik	Stężenie/ ^a mol·kg _{rozp.} ⁻¹ ^b mol·dm ⁻³	Optymaliza- cja stężenia	Przewodnictwo/ mS·cm ⁻¹	Temperatura/ °C	Źródło
THF	2 ^b	Tak	~5,0	25	[139]
MTHF	1,75 ^b	Tak	~1,5	25	[139]
DOL	2 ^b	Tak	~2	25	[139]
DME	1,5 ^b	Nie	5,2	25	[244]
DEE	2 ^b	Tak	~4	25	[139]
GBL	1 ^b	Tak	10,9	25	[139]
GBL:THF 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	12,0	25	[139]
GBL:MTHF 6:4 (v/v)	1 ^b	Nie	11,1	25	[139]
GBL:DME 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	13,8	25	[139]
GBL:DEE 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	9,2	25	[139]
DMSO	1 ^b	Tak	10,3	25	[139]
DMSO:THF 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	15,1	25	[139]

Tabela 2: Zestawienie przewod/ności elektrolitów opartych na LiClO4

DMSO:DME 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	14,3	25	[139]
GVL	~0,7 ^b	Tak	~7,0	25	[139]
SL	1 ^b	Nie	2,6	25	[139]
SL:THF 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	5,4	25	[139]
SL:MTHF 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	3,4	25	[139]
SL:DME 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	6,6	25	[139]
EC	0,72 ª	Tak	7,87	25	[129]
EC:DMC 1:1 (w/w)	1 ^a	Nie	~8,0	25	[239]
EC:DMC:EMC 15:37:48 (w/w)	1 ^a	Nie	~4,2	25	[239]
EC:EMC 3:7 (v/v)	1 ^b	Nie	6,26	25	[245]
EC:DEC 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	6,4	25	[245]
EC:THF 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	14,0	25	[139]
EC:MTHF 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	9,1	25	[139]
EC:DME 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	16,6	25	[139]
EC:DOL 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	14,3	25	[139]
EC:DEE 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	11,4	25	[139]
EC:PC 1:1 (w/w)	1 ^a	Tak	~9,2	25	[247]
PC	1 ^a	Tak	~8,0	25	[247]
PC:DMC 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	6,8	25	[246]
PC:EMC 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	5,7	25	[248]
PC:DEC 1:1 (w/w)	0,8 ª	Tak	~4,8	25	[249]
PC:DME 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	13,9	25	[248]
PC:DME:DOL 1:4:5 (n/n/n)	1 ^b	Nie	10,3	25	[250]

PC:THF 4:6 (v/v)	1 ^b	Nie	9,8	25	[139]
PC:MTHF 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	7,4	25	[139]
PC:DME 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	10,5	25	[139]
PC:DOL 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	8,9	25	[139]

1.3.3.13 Heksafluoroarsenian litu (LiAsF₆)

Heksafluoroarsenian litu był badany pod kątem użycia w ogniwach litowych ze względu na poprawę osadzania metalicznego litu w porównaniu z innymi solami. Zastosowanie elektrolitu opartego na tej soli ogranicza wzrost dendrytów i pozwala uzyskać wyższe wydajności cyklu [251]. Przewodność LiAsF₆ została przedstawiona w tabeli 3 i jest jedną najwyższych wśród wszystkich soli. Sól ta wykazuje lepszą stabilność chemiczną od LiPF₆, ale gorszą stabilność elektrochemiczną, co jest wynikiem większej kwasowości AsF5 spowodowanej większym promieniem jonowym atomu centralnego. Powoduje to, że LiAsF6 w ogniwie ulega redukcji do AsF_3 [252]. Utlenienie zachodzi natomiast przy ok 4,7 V vs. Li/Li^+ [240]. Uzasadnione obawy o toksyczność związków arsenu uniemożliwiły przemysłowe zastosowanie tej soli [253].

Tabela 3: Zestawienie	przewodności elektrolitów	opartych na LiAsF ₆
	1	1 2 2

Rozpuszczalnik	Stężenie/ ^a mol·kg _{rozp.} ⁻¹ ^b mol·dm ⁻³	Optymaliza- cja stężenia	Przewodnictwo/ mS·cm ⁻¹	Temperatura/ °C	Źródło
THF	1,5 ^b	Tak	~17	25	[252]
MTHF	1,5 ^b	Nie	4,3	25	[139]
MTHF:EC:PC 6:1:1 (v/v/v)	1 ^b	Nie	9,9	20	[119]
MA	2 ª	Nie	26	25	[135]
MF	2,1 ª	Nie	47	25	[135]
DMC	1,9 ª	Nie	11	25	[135]
DEC	1,5 ª	Nie	5,0	25	[135]

GBL	1,5 ^b	Nie	11,6	25	[139]
GBL:THF 4:6 (v/v)	1,5 ^b	Nie	15,8	25	[139]
GBL:MTHF 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	12,5	25	[139]
GBL:DME 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	14,9	25	[139]
SL	1,5 ^b	Nie	2,7	25	[139]
SL:THF 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	6,9	25	[139]
SL:MTHF 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	4,7	25	[139]
SL:DME 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	7,3	25	[139]
EC:DMC 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	11,0	25	[254]
EC:THF 2:8 (v/v)	1,5 ^b	Nie	16,6	25	[139]
EC:MTHF 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	9,86	25	[139]
EC:DME 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	18,3	25	[139]
EC:DOL 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	13,6	25	[139]
PC	1 ^b	Tak	5,7	25	[244]
PC:EMC 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	9,2	25	[248]
PC:DEC 1:1 (w/w)	0,9 ª	Tak	~7,6	25	[249]
PC:DME 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	15,6	25	[248]
PC:DME:DOL 1:4:5 (n/n/n)	1 ^b	Nie	11,8	25	[250]
PC:THF 2:8 (v/v)	1,5 ^b	Nie	15,2	25	[139]
PC:MTHF 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	7,42	25	[139]
PC:DOL 1:1 (v/v)	1,5 ^b	Nie	10,6	25	[139]

1.3.3.14 Tetrafluoroboran litu (LiBF4)

Tetrafluoroboran litu zyskał popularność wśród badaczy dzięki wyższych stabilności termicznej i bezpieczeństwie od LiClO₄ oraz niższej toksyczności od LiAsF₆. LiBF₄ charakteryzuje się dobrą stabilnością elektrochemiczną dochodzącą do ok. 5 V [255] i dobrą stabilnością termiczną [256] zapewniającą lepszą retencję pojemności przy cyklowaniu ogniwa w wysokich temperaturach w porównaniu do LiPF₆ [257]. Stabilność warstwy pasywnej wytworzonej z tą solą jest jednak gorsza w wysokich temperaturach niż warstw uzyskanych przy zastosowaniu np. LiTFSI [258]. LiBF₄ pozwala na utworzenie stabilnej warstwy pasywnej na aluminium [259]. Głównym problemem są natomiast przewodności roztworów LiBF₄ przedstawione w tabeli 4, które są stosunkowo niskie w porównaniu z innymi solami, co jest wynikiem wysokiego stopnia asocjacji jonowej [248].

Rozpuszczalnik	Stężenie/ ^a mol·kg _{rozp.} ⁻¹ ^b mol·dm ⁻³	Optymaliza- cja stężenia	Przewodnictwo/ mS·cm ⁻¹	Temperatura/ °C	Źródło
THF	2,736 ª	Tak	3,98	25	[152]
MTHF:EC:PC 6:1:1 (v/v/v)	1 ^b	Nie	1,64	20	[119]
DOL	2 ª	Nie	2,25	30	[260]
DOL:THF 1:1 (v/v)	3 ^a	Nie	6,06	30	[260]
DMSO	1 ^b	Nie	10,1	25	[144]
EC:DMC 1:2 (v/v)	1 ^b	Nie	4,9	20	[119]
EC:EMC 3:7 (v/v)	1 ^b	Nie	3,72	25	[245]
EC:DME 1:2 (v/v)	1 ^b	Nie	12,7	20	[119]
EC:THF 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	9,5	25	[139]
EC:PC 6:4 (n/n)	~0,6 ª	Tak	~5,5	30	[261]
PC	0,75 ^b	Tak	~3,9	25	[244]
PC:EMC 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	3,3	25	[248]

Tabela 4: Zestawienie przewodności elektrolitów opartych na LiBF4

PC:DEC 8:2 (n/n)	~0,6 ª	Tak	~4,0	30	[261]
PC:DME 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	9,7	25	[249]

1.3.3.15 Heksafluorofosforan (LiPF₆)

Heksafluorofosforan litu charakteryzuje się stosunkowo dobrymi parametrami użytkowymi, takimi jak przewodność przedstawiona w tabeli 5, która ustępuje tylko tym uzyskiwanym dla LiAsF₆. Wykazuje również bardzo dobrą stabilność elektrochemiczną, ponieważ nie ulega redukcji w warunkach pracy ogniwa litowo-jonowego [252], a utlenienie zachodzi przy potencjale przekraczającym 5 V względem Li/Li⁺ [240]. Sól ta zapewnia również dobrą pasywację aluminiowego kolektora prądu [259]. Problemem LiPF₆ jest jego niska stabilność termiczna i chemiczna. Sama sól zaczyna się rozkładać w temperaturze ok 170–180°C, co jest najniższą wartością spośród szeroko stosowanych soli litowych [262]. Drugim problemem jest rozkład w obecności wody, który zachodzi zgodnie z równaniem reakcji (22):

$$\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiF} + 2\text{HF} + \text{POF}_3 \tag{22}$$

W roztworach występuje również równowaga pomiędzy PF₆⁻ i PF₅, którą możemy zapisać równaniem reakcji (23):

$$PF_6^- \Leftrightarrow PF_5 + F^- \tag{23}$$

Fluorki mogą w wysokich temperaturach reagować z węglanami, które są jednymi z najpowszechniej stosowanych rozpuszczalników, powodując ich rozkład do alkoholanów z wydzieleniem dwutlenku węgla, zgodnie z równaniami reakcji (24) i (25):

$$R - CO_3 - R + F^- \rightarrow R - CO_3^- + R - F$$
(24)

$$R - CO_3^- \to R - O^- + CO_2$$
 (25)

Obecność alkoholanów może powodować dalszy rozkład soli co przedstawiają równania reakcji (26) i (27):

$$R - 0^{-} + PF_5 \rightarrow R - 0 - PF_4 + F^{-}$$
 (26)

$$R - O^{-} + PF_5 \rightarrow R - F + F^{-} + POF_3$$
(27)

Powstanie trifluorku fosforylu w wyniku obecności śladowych ilości wody, alkoholi lub rozkładu termicznego prowadzi do powstania autokatalitycznego cyklu reakcji prowadzącego do całkowitego rozkładu soli i rozpuszczalnika zgodnie z równaniami reakcji (28–32):

$$POF_3 + R - CO_3 - R \rightarrow POF_2 - O - CO_2 - R + R - F$$
 (28)

$$POF_2 - 0 - CO_2 - R \to POF_2 - 0 - R + CO_2$$
 (29)

$$POF_2 \vee +PF_5 \rightarrow PF_5 - 0 - PF_2 -$$
(30)

$$PF_5 - 0 - PF_2 \rightarrow POF_3 + R - 0 - PF_4$$
(31)

$$R - O - PF_4 \rightarrow POF_3 + R - F \tag{32}$$

W obecności węglanów cyklicznych takich jak EC może zachodzić cykl reakcji prowadzący do powstania oligo(tlenków etylenu) zgodnie z równaniem reakcji (33):

$$POF_3 + n(C_2H_4)CO_3 \rightarrow POF_2 - (OCH_2CH_2)_n - F + nCO_2 \quad (33)$$

Autokatalityczny charakter procesów rozkładu powoduje, że wykorzystanie LiPF₆ wymaga zastosowania składników elektrolitu o bardzo wysokiej czystości, ponieważ raz zapoczątkowany rozkład nie może zostać zatrzymany [263]. Obecność śladowych ilości zanieczyszczeń w elektrolicie, takich ja woda, kwasy czy alkohole, powoduje jego szybki rozkład w temperaturze już ok. 70°C [174]. Dodatkowym problemem jest wysoka toksyczność produktów rozkładu soli.

Rozpuszczalnik	Stężenie/ ^a mol·kg _{rozp.} ⁻¹ ^b mol·dm ⁻³	Optymaliza- cja stężenia	Przewodnictwo/ mS·cm ⁻¹	Temperatura/ °C	Źródło
MTHF:EC:PC 6:1:1 (v/v/v)	1 ^b	Nie	9,24	20	[119]
GBL	1,5 ^b	Nie	~10	25	[264]
SL	1 ^b	Nie	~2,5	25	[265]
EMC	1,5 ^b	Tak	~6,0	25	[266]
EC:DMC 1:1 (w/w)	1 ^b	Tak	10,7	25	[225]
EC:EMC 1:1 (w/w)	~0,9 ª	Tak	~10,5	30	[267]
EC:DEC 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	7,8	25	[246]
EC:PC 6:4 (n/n)	~0,7 ^a	Tak	~8,0	30	[261]
PC	1 ^b	Nie	5,8	25	[248]
PC:DMC 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	10,0	25	[246]

Tabela 5: Zestawienie przewodności elektrolitów opartych na LiPF₆

PC:EMC 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	8,8	25	[248]
PC:DEC 8:2 (n/n)	~0,8 ª	Tak	~8,0	30	[261]
PC:DME 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	15,9	25	[248]
FEC:EMC 1:9 (w/w)	1,5 ^b	Tak	~8,0	25	[266]

1.3.3.16 Bis(szczawiano)boran litu (LiBOB)

Bis(szczawiano)boran litu charakteryzuje się zbliżonymi właściwościami do LiBF₄. Wykazuje bardzo dobrą stabilność termiczną przekraczającą 300°C oraz dobrą stabilność elektrochemiczną przekraczającą 4,5 V vs. Li/Li⁺ [206]. Podobnie jak LiBF₄ wykazuje zdolność do pasywacji aluminiowego kolektora prądu [268]. Stabilność w obecności wody jest jednak gorsza niż w przypadku LiBF₄, chociaż lepsza niż dla LiPF₆ [269]. Wartości przewodności przedstawione w tabeli 6 są stosunkowo niskie i zbliżone do wartości dla LiBF₄. LiBOB wykazuje również niską rozpuszczalność w węglanach organicznych. Zauważono natomiast, że użycie LiBOB pozwala uzyskać stabilizację pojemności ogniw nawet w wysokiej temperaturze. Sól ta umożliwia również cyklowanie ogniw zawierających anodę grafitową z elektrolitami opartymi na węglanie propylenu [270]. W praktyce opór warstwy pasywnej wytworzonej z LiBOB jest na tyle wysoki, że niweluje potencjalne korzyści z użycia tej soli [271]. Z tego powodu proponowane jest wykorzystanie tej soli jedynie w charakterze dodatku stabilizującego SEI [272].

Rozpuszczalnik	Stężenie/ ^a mol·kg _{rozp.} - ¹ ^b mol·dm ⁻³	Optymaliza- cja stężenia	Przewodnictwo/ mS·cm ⁻¹	Temperatura/ °C	Źródło
DME	1 ^b	Nie	14,9	25	[206]
AN	1 ^b	Nie	25,2	25	[206]
GBL	1,5 ^b	Nie	~7,0	25	[264]
GBL:EA 1:1 (w/w)	1,0 ^b	Tak	~12,5	30	[264]
EC:DEC 1:1 (w/w)	0,7 ^b	Nie	~4,0	25	[264]

Tabela 6: Zestawienie przewodności elektrolitów opartych na LiBOB

EC:EMC:DMC 1:1:1 (v/v/v)	0,7 ª	Tak	~6,9	30	[273]
EC:PC 7:3 (w/w)	~0,6 ª	Tak	~4,4	30	[274]
PC	~0,5 ª	Tak	~4,0	30	[274]
PC:DEC 1:1 (w/w)	~0,6 ª	Tak	~5,5	30	[274]
PC:EA 3:7 (w/w)	1 ^a	Tak	~12	30	[275]

1.3.3.17 Bis(trifluorosulfonylo)imidek litu (LiTFSI)

LiTFSI charakteryzuje się bardzo dobrą delokalizacją ładunku ujemnego zapewniającą doskonałą rozpuszczalność soli i wysoki stopień dysocjacji [250]. Stabilność termiczna jest również bardzo wysoka, a sól topi się w ok. 236°C przed rozkładem w 360°C [191]. Stabilność elektrochemiczna jest również wystarczająca do zastosowania w ogniwach litowo-jonowych i wynosi ponad 5 V vs. Li/Li⁺ [255]. Przewodności elektrolitów opartych na LiTFSI są stosunkowo wysokie, szczególnie w rozpuszczalnikach o niskiej polarności. Wartości zostały zestawione w tabeli 7. Sól ta posiada jednak jedną poważną wadę. Powoduje ona korozję aluminiowego kolektora prądu [174]. Korozja następuje wskutek tworzenia rozpuszczalnych związków aluminium takich jak Al[N(SO₂CF₃)₂]₃ [259].

Tahela 7	· •	Zestawienie	nrzewodności	elektrolitów	onartvel	h na	LiTESI
Iuociu /	•	Lesiumienie	przewounosei	ciciciion	opuriyer	i nu	LIII DI

Rozpuszczalnik	Stężenie/ ^a mol·kg _{rozp.} - ¹ ^b mol·dm ⁻³	Optymaliza- cja stężenia	Przewodnictwo/ mS·cm ⁻¹	Temperatura/ °C	Źródło
MTHF:EC:PC 6:1:1 (v/v/v)	1 ^b	Nie	7,06	20	[119]
SL	1 ^b	Nie	~2,5	25	[265]
FEC	1 ^b	Nie	~3,9	25	[131]
FDEC	1 ^b	Nie	~1,1	25	[131]
FEC:FDEC 1:1 (w/w)	1 ^a	Nie	~3,2	25	[131]
EC:DMC 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	9,0	25	[254]

EC:EMC 3:7 (v/v)	1 ^b	Nie	7,57	25	[245]
EC:DEC 1:1 (w/w)	1 ^b	Nie	~6,5	25	[131]
EC:DME 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	5,12	20	[119]
EC:PC 1:1 (v/v)	1 ^b	Nie	9,24	20	[119]
PC	1 ^b	Nie	5,1	25	[248]
PC:EMC 1:1 (n/n)	1 ^b	Nie	7,1	25	[248]
PC:DME 1:1 (n/n)	1 ^b	Tak	12,6	25	[250]
PC:DME:DOL 1:4:5 (n/n/n)	1,2 ^b	Tak	14,0	25	[250]

1.3.3.18 Bis(fluorosulfonylo)imidek litu (LiFSI)

Synteza LiFSI została opracowana niedługo po syntezie LiTFSI, ale z powodu wysokiej ceny zdobyła zainteresowanie dopiero kilkanaście lat później [37]. Sól jest stabilna do 200°C [245] natomiast topi się w 135°C [182,245]. Stabilność elektrochemiczna jest bardzo dobra i przekracza 5,5 V względem Li/Li⁺ [182]. LiFSI był podejrzewany o powodowanie korozji aluminium [182] lecz późniejsze badania sugerowały, że korozja wynikała z zanieczyszczenia chlorkami, a czysta sól ma porównywalną zdolność do pasywacji aluminium co LiBETI [245]. W kolejnych latach wykazano, że FSI⁻ jednak powoduje korozję aluminiowego kolektora prądu, lecz dużo wolniej niż TFSI⁻. Badania te sugerują również, że obecność rozpuszczalników organicznych ma znaczący wpływ na niszczenie warstwy pasywnej na aluminium [276]. Przewodności elektrolitów bazujących na LiFSI, które zostały przedstawione w tabeli 8, są jednymi z najwyższych wśród wszystkich soli.

Rozpuszczalnik	Stężenie/ ^a mol·kg _{rozp.} -1 ^b mol·dm ⁻³	Optymaliza- cja stężenia	Przewodnictwo/ mS·cm ⁻¹	Temperatura/ °C	Źródło
AN	3,05 ª	Tak	~50	25	[277]
SL	1 ^b	Nie	~3	25	[265]

TG	5,6 ª	Nie	1,7	25	[278]
DMC	1,66 ª	Tak	9,89	20	[281]
DME	1 ^b	Nie	16,9	25	[279]
DMC:EMC 3:7 (v/v)	1 ^b	Nie	6,1	25	[280]
EC	1,13 ª	Tak	11,15	40	[281]
EC:DMC 1:1 (v/v)	0,85 ^b	Nie	12,0	25	[182]
EC:EMC 3:7 (v/v)	1 ^b	Nie	9,73	25	[245]
EC:DEC 3:7 (v/v)	1 ^b	Nie	7,5	20	[282]
EC:DMC:EMC 5:2:3 (v/v/v)	1 ^b	Nie	12,3	25	[280]
EC:PC 47:53 (n/n)	0,78 ª	Nie	6,39	20	[283]
EC:PC:DMC 31:38:31 (n/n/n)	0,80 ª	Tak	9,87	20	[283]
PC	0,73 ^a	Tak	5,81	20	[281]
PC:DMC 54:46 (n/n)	0,75 ª	Nie	9,77	20	[283]

1.3.3.19 4,5-dicyjano-2-trifluorometyloimidazolan litu (LiTDI)

LiTDI jest solą charakteryzującą się bardzo dobrą stabilnością chemiczną, termiczną i elektrochemiczną. Rozkład termiczny następuje w temperaturze ok. 250°C [284]. Sól jest stabilna do 4,8 V vs. Li/Li⁺, co jest wystarczającym zakresem dla ogniw litowo-jonowych. LiTDI nie powoduje również korozji aluminium [284]. Redukcja LiTDI następuje przy potencjale ok. 0,8 V vs. Li/Li⁺ tworząc warstwe pasywną zapobiegającą dalszej reakcji. Stabilność takiej warstwy jest jednak ograniczona. Proponowany mechanizm reakcji przewiduje utworzenie stabilnego anionorodnika, który nie może reagować z rozpuszczalnikiem. Z tego powodu reakcje polimeryzacji rozpuszczalnika są ograniczone, co przekłada się na inną strukturę SEI [285]. LiTDI jest stabilne w obecności wody jak i w roztworach wodnych. Może tworzyć stabilne hydraty, co przełożyło się na propozycję użycia tej soli jako dodatku wychwytującego wodę [286]. Roztwory LiTDI charakteryzują się stosunkowo wysokimi przewodnościami, które zostały zestawione w tabeli 9. W połączeniu z wysokimi liczbami przenoszenia uzyskiwanymi dla tej soli pozwala to otrzymać przewodnictwo kationów porównywalne lub wyższe niż dla elektrolitów opartych na LiPF₆ [287].

Rozpuszczalnik	Stężenie/ ^a mol·kg _{rozp.} ⁻¹ ^b mol·dm ⁻³	Optymalizacja stężenia	Przewodnictwo /mS·cm ⁻¹	Temperatura /°C	Źródło
GBL	1 ^b	Nie	7,66	25	[288]
MP	1 ^b	Nie	4,77	25	[288]
DMC	1 ^b	Nie	1,93	25	[288]
TG	1,1 ^b	Tak	4,79	25	[36]
EC	1 ^b	Nie	4,33	25	[288]
EC:DMC 1:1 (w/w)	0,75 ^b	Tak	6,84	25	[289]
EC:DMC 1:2 (w/w)	0,63 ª	Tak	5,7	20	[287]
EC:DEC 1:2 (w/w)	0,7 ª	Tak	3,51	20	[287]
EC:DEC:DME 8:16:1 (w/w/w)	0,5 ª	Tak	4,35	20	[287]
EC:DMC:DME 8:16:1 (w/w/w)	1 ^b	Tak	6,13	20	[287]
EC:DMC:DEC 1:1:1 (w/w/w)	0,7 ^b	Tak	4,96	20	[287]
EC:GBL:MP 1:1:1 (w/w/w)	0,75 ^b	Tak	8,32	25	[288]
PC	0,33 ^b	Tak	2,5	20	[290]

Tabela 9: Zestawienie przewodności elektrolitów opartych na LiTDI

1.3.4. Dodatki

Dodatki są to związki, których celem jest poprawa konkretnego parametru elektrolitów przy użyciu ich niewielkiej zawartości w elektrolicie, zwykle nie przekraczającej stężenia 10% wagowych, oraz przy zachowaniu pozostałych właściwości bazowego układu. Można wyróżnić kilka typów dodatków w zależności od parametru, który mają poprawić. Są to dodatki

poprawiające przewodność elektrolitu, stabilizujące warstwę SEI, zapewniające ochronę przed przeładowaniem, stabilizujące elektrolit oraz uniepalniające [27].

1.3.4.1 Dodatki poprawiające przewodność kationową elektrolitu

Dodatki poprawiające przewodność kationową elektrolitów opierają się na jednym z dwóch rozwiązań. Są to związki preferencyjnie solwatujące kationy litu albo tak zwane receptory anionów. Związkami koordynującymi lit są etery koronowe. Dodatek 12-korona-4 pozwala poprawić przewodność elektrolitów opartych na LiClO₄ w PC [291]. Tworzenie stabilnych solwatów przez takie związki pozwala poprawić dysocjację soli.

Receptory anionów to szersza grupa zawierająca heteroatom połączony z podstawnikami wyciągającymi elektrony. Powoduje to deficyt elektronów na heteroatomie pozwalając na tworzenie kompleksów z anionami. Wśród tych związków możemy wymienić aza-etery podstawione grupami trifluorometylosulfonowymi [292] oraz borany podstawione fluorowanymi grupami alkilowymi lub fenylowymi [293-295]. Problem stanowi zasadność wykorzystania takich dodatków jedynie z solami, które są słabo zdysocjowane jak LiF, LiCl czy LiI. Lepsze wyniki przewodnictwa można uzyskać zamieniając anion soli na taki o dobrze zdelokalizowanym ładunku ujemnym.

1.3.4.2 Dodatki uniepalniające

Uszkodzenie ogniwa może doprowadzić do zwarcia ogniwa. Przy uszkodzeniu obudowy i wycieku elektrolitu może dojść do zapłonu par rozpuszczalników. Nawet przy braku uszkodzenia obudowy, przy nadmiernym wzroście temperatury może dojść do zapłonu przy termicznym rozkładzie komponentów ogniwa. Z tego względu opracowano dodatki uniepalniające, które mają rozwiązać największy problem elektrolitów ciekłych bezpieczeństwo. Pierwszym związkiem, który zyskał popularność był heksametoksycyklofosfazen (HMPN). Dodatek niewielkich ilości HMPN, nie przekraczających 10%, pozwala ograniczyć rozkład termiczny, ale nawet zawartość 40% nie wystarcza do pełnego uniepalnienia [296,297]. Zbadano również jego pochodne [298]. Druga przebadaną grupą związków są fosforany organiczne. Zbadano związki zawierające podstawniki o różnej długości łańcuchów i różnej zawartości grup perfluorowanych [297,299,300] lub podstawniki fenylowe [301]. Do skutecznego uniepalnienia potrzebne jest przynajmniej 20% dodatku, nawet przy zastosowaniu najefektywniejszego związku, takiego jak tris(2,2,2-trifluoroetylo)fosforan (TFP). Z tego powodu często nazywa się te związki ko-rozpuszczalnikami, a nie dodatkami. W związku z wymaganą zawartością takich substancji istotny staje się ich wpływ na inne właściwości elektrolitu. Szczególnym problemem jest stabilność tych związków na anodzie grafitowej. Fluorowane fosforany wykazują lepszą stabilność elektrochemiczną i pozwalają na utworzenie stabilniejszej warstwy SEI od niefluorowanych analogów [300]. Dodatkowym problemem jest fakt, że przy tak dużej zawartości dodatku uniepalnienie jest uzyskiwane kosztem innych parametrów, szczególnie wydajności w niskich temperaturach [27]. Postulowany mechanizm działania dodatków uniepalniających opiera się na wychwytywaniu rodników wodorowych odpowiedzialnych za rozprzestrzenianie się płomienia [299].

1.3.4.3 Dodatki stabilizujące elektrolit

W przypadku stosowania niestabilnych chemicznie soli litu, takich jak LiPF₆, pojawia się potrzeba zastosowania dodatków pozwalających ustabilizować elektrolit. Mechanizm działania takich dodatków polega na powstrzymywaniu rozkładu soli przez wychwytywanie wody lub hamowaniu pasożytniczych reakcji produktów rozkładu przez wiązanie HF oraz PF₅ [302]. Dodatki używane do stabilizacji elektrolitu mogą pełnić podwójną rolę będąc jednocześnie dodatkami stabilizującymi SEI i/lub uniepalniajacymi.

Do wychwytywania HF i PF5 potrzebny jest związek z centrum o charakterze elektronodonorowym. Badano związki zawierające centra azotowe takie jak heksa(2,2,2trifluoroetoksy)cyklofosfazen (HFEPN) wyłapujący HF, PF5 i działający jednocześnie uniepalniająco [298], izocyjanian fenylu lub izocyjanian 4-fluorofenylu wychwytujący jednocześnie wodę i stabilizujący SEI [303] czy trietyloamina (TEA) [304]. Wiele z tych dodatków zawiera grupy silanowe pozwalające na wiązanie fluoru w reakcjach z HF. Są to np. bis(trimetylosililo)amina [305], dietyloamino(trimetylo)silan (NTMSDEA) oraz heksametylodisililoimid litu (LiHMDS) [304], dimetoksy(dimetylo)silan (DODSi) [306], difenylo(dimetoksy)silan (DPDMS) [307], heptametylodisilazan [307], 1-(trimetylosililo)imidazol (1-TMSI) [309]. Związki te posiadają jednocześnie zdolność do wychwytywania wody. Zbadano również grupę fosforynów takich jak trietylofosforyn (TEP) [310], trimetylofosforyn (TMP), tris(2,2,2-trifluoroetylo)fosforyn (TFEP), trifenylofosforyn (TPP) oraz tris(trimetylosililo)fosforyl (TMSP) [311], które mogą wychwytywać HF i PF₅. Wiązanie HF przez koordynację i wiązanie wody przez tworzenie stabilnych hydratów umożliwia również, wspomniany już, dodatek LiTDI [285].

61

1.3.4.4 Dodatki chroniące przed przeładowaniem

Ochrona przed przeładowaniem ogniwa może być realizowana na kilka sposobów. Jedną z metod jest użycie dodatku, który będzie ulegał utlenieniu przy potencjale wyższym niż potencjał pracy katody, ale niższym niż potencjał rozkładu komponentów ogniwa. W ten sposób dodatek pozwala przenieść nadmiarowy ładunek bez udziału zwykłych reakcji elektrodowych. Dodatki możemy podzielić jeszcze na dwie podkategorie. Jedną są dodatki wielokrotnego użytku działające na zasadzie pary redoks ulegającej utlenieniu na katodzie i redukcji na anodzie – tzw. wahadła redoks. Drugą są dodatki permanentnie blokujące działanie ogniwa po utlenieniu na katodzie. Dodatki chroniące przed przeładowaniem muszą być dobrane do konkretnego materiału katodowego, tak by ich potencjał utlenienia pasował do potencjału pracy katody [27].

W przypadku dodatków wielokrotnego użytku istotne są również rozpuszczalności oraz współczynniki dyfuzji formy utlenionej i zredukowanej, które decydują wraz ze stężeniem dodatku o maksymalnym prądzie, który może zostać przeniesiony [312]. Wiele z początkowo badanych związków nie posiadało odpowiednio wysokiego potencjału do zastosowania w ogniwach. Zadowalające parametry, czyli potencjał reakcji redoks powyżej 3,5 V względem Li/Li⁺, uzyskano dla 4,4'-dimetoksybifenylu, dimetoksybenzenu oraz jego pochodnych [313-315]. W zaproponowano jeszcze kilka obiecujących związków takich jak pochodne fenotiazyny [316] oraz tlenek 2,2,6,6-tetrametylopiperydyny (TEMPO) [317].

Dodatki blokujące działanie ogniw w przypadku przeładowania działają na zasadzie polimeryzacji blokującej ogniwo i powodującej powstawanie produktów gazowych, których ciśnienie uruchamia mechanizm przerywający obwód elektryczny. Do dodatków tego typu możemy zaliczyć ksylen, cykloheksanobenzen, pirowęglany, bifenyl oraz związki typu fenyl-R-fenyl [318,319].

1.3.4.5 Dodatki stabilizujące SEI

Parametry warstwy międzyfazowej są jednym z czynników decydujących o żywotności ogniwa. Większość stosowanych elektrolitów nie pozwala na wytworzenie warstw międzyfazowych o zadowalających parametrach. Z tego powodu stosuje się dodatki, które mają pozwolić na wytworzenie stabilnej warstwy SEI o niskim oporze. Dodatki takie muszą charakteryzować się wyższym potencjałem redukcji od pozostałych składników elektrolitu,

dzięki czemu warstwa pasywna formuje się głównie z ich udziałem. Pozwala to ograniczyć rozkład pozostałych komponentów elektrolitu [27].

Początkowo jako dodatki stosowano CO₂ [320] i SO₂ [321], jednak ich użycie przynosiło różne efekty w zależności od stosowanego elektrolitu oraz wiązało się ze zwiększeniem ciśnienia wewnątrz ogniwa. Dodatki możemy podzielić na kilka grup, z których pierwszą są związki nienasycone. Obecność wiązań wielokrotnych umożliwia polimeryzację takich cząsteczek. Wśród takich związków można wymienić przede wszystkim węglany organiczne zawierające wiązanie wielokrotne, takie jak: węglan winylenu (VC) [322] [322], węglan allilumetylu (AMC) [323], weglan allilu-etylu (AEC) [324], weglan propargilowo-metylowy (PMC) [325] czy węglan katecholu (CC) [326]. Drugą grupą dodatków są związki zawierające atom siarki. Pierwszym takim dodatkiem był siarczyn etylenu (ES). Mechanizm jego działania miał opierać się na tworzeniu SO₂, jednak to założenie okazało się błędne, a dodatek działał lepiej niż SO₂ [327]. Dalsze poszukiwanie dodatków opartych na siarce doprowadziło do zaproponowania związków takich jak: siarczan etylenu (DTD), siarczan propylenu (MDTD), siarczan 1,2-butylenu (EDTD), siarczan katecholu (PCS) [328], sulton 1,3-propanu (PS) [329], sulton 1,4-butanu (BS) [330] oraz sulton 1,3-prop-1-enu (PES) [331]. Trzecią grupą dodatków, które pozwalają skutecznie ustabilizować SEI są izocyjaniany. Wymienić można wspomniane już izocyjaniany fenylu lub izocyjaniany benzylu z różnymi podstawnikami w pierścieniu aromatycznym. Zbadano również izocyjaniany etylu i bromoetylu oraz izocyjanofosfonian dietylu (DOPI) [303,332]. Mechanizm działania takich dodatków nie jest jasny. Kolejną grupą dodatków, która wykazała dobre właściwości są borany. W szczególności są to wspomniane wcześniej sole boranowe takie jak LiBOB [272] i LiDFOB [333]. Wymienione dotychczas dodatki stosowane były do anod weglowych. W przypadku anod krzemowych z powodzeniem zastosowano niektóre z tych dodatków np. VC lub LiBOB. Zbadano też dodatki z myślą wyłącznie o anodach krzemowych. Były to silany z grupami metylowymi i metoksylowymi [334]. Szczególnym dodatkiem, który jest stosowany do anod węglowych [335], ale wykazuje wyjątkową skuteczność w przypadku anod krzemowych, jest węglan fluoroetylenu (FEC) [336].

1.3.4.6 Dodatki stabilizujące CEI

Dodatki stabilizujące warstwę międzyfazową na powierzchni katod są dużo mniej popularne niż dodatki stabilizujące SEI. Wynika to mniejszych problemów z rozkładem elektrolitu na współcześnie stosowanych katodach. Jednak wprowadzenie materiałów katodowych pracujących przy wyższych potencjałach niż 4,5 V vs. Li/Li⁺ może wymusić ich

użycie. Takie dodatki mogą również ograniczać problemy związane z roztwarzaniem katod w elektrolicie [128].

Wśród związków zbadanych jako dodatki stabilizujące CEI można wymienić związki boranowe, takie jak: LiBOB [337], LiBF4 [338], LiDFOB [339], tris(pentafluorofenylo)boran (TPFPB) [340] czy alkoksyboroksyny [341] oraz związki fosforu, takie jak: fosforan tris(heksafluoroizopropylu) (HFiP) [342] lub TMSP [343]. Odkryto również, że niewielkie ilości (<0,2%) dodatków polimeryzujących, chroniących przed przeładowaniem takich jak bifenyl lub terfenyl, pozwalają wytworzyć warstwę ochronną na powierzchni katody [344].

1.3.5 Separator

Nieodłącznym elementem ogniwa w przypadku zastosowania elektrolitu ciekłego jest separator, którego podstawową funkcją jest oddzielenie od siebie elektrod i zapobieganie zwarciu wewnętrznemu ogniwa. By spełnić swoją rolę separator musi być przede wszystkim dobrym izolatorem elektronowym. Jednocześnie musi zapewniać możliwość dyfuzji jonów przy jak najniższym wzroście oporu elektrolitu (w wyniku wydłużenia drogi dyfuzji przez nieliniowość porów separatora). Musi być również obojętny chemicznie wobec elektrolitu. Wreszcie musi wykazywać odpowiednie właściwości mechaniczne i termiczne, by wytrzymać pracę ogniwa oraz proces jego produkcji [345].

Separatory do ogniw litowo-jonowych są wykonane z polietylenu lub polipropylenu w postaci membrany o grubości kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów, porach o wielkości poniżej 0,1 µm oraz porowatości dochodzącej do 50%. Drugą funkcją spełnianą przez separator jest zatrzymanie pracy ogniwa w przypadku nadmiernego wzrostu temperatury. Polega ono na stopieniu polimeru, co skutkuje zamknięciem porów. Temperatura topnienia dla polietylenu wynosi 135°C, a dla polipropylenu 165°C [346].

1.4 Elektrody do ogniw litowo-jonowych

Parametry elektrod do ogniw litowo-jonowych zależą od kilku czynników, z których najważniejszym jest użyty materiał aktywny. Potencjałowy zakres pracy elektrody decyduje o jej zastosowaniu jako anoda lub katoda. Materiał aktywny musi spełniać kilka wymagań, by mógł być użyty w ogniwie. Oprócz wcześniej wspomnianej przewodności elektronowej i jonowej oraz zdolności do odwracalnego wiązania jonów litu, ważne są: zakres zawartości litu, który może być odwracalnie cyklowany, oraz zmiany struktury w czasie pracy elektrody.

O gęstości energii danej elektrody decyduje stosunek masowy litu do pozostałych pierwiastków w materiale aktywnym. Ten teoretyczny limit gęstości energii jest jednak ograniczony przez ułamek zawartości litu, który może być odwracalnie cyklowany. Drugą kwestią są zmiany objętości elektrod występujące podczas cyklowania. Duże zmiany objętości podczas pracy ogniwa mogą powodować naprężenia powodujące degradację materiału aktywnego oraz stanowiące problem dla trwałości warstw pasywnych [119]. Oprócz samego materiału aktywnego wielkość jego ziaren oraz ich morfologia mają decydujący wpływ na pracę elektrody, szczególnie przy wysokich prądach. Wraz ze spadkiem wielkości ziaren materiału aktywnego rośnie stosunek powierzchni do objętości i spada długość ścieżki dyfuzji wewnątrz ciała stałego. Przekłada się to na poprawę wydajności cyklowania z dużymi szybkościami. Rozbudowa powierzchni przekłada się z drugiej strony na zwiększenie zmienności napięcia w czasie cyklowania oraz konieczność zużycia większej ilości elektrolitu na formowania warstwy międzyfazowej [347,348].

Na parametry elektrody wpływa również skład pasty elektrodowej. Istnieją różne dodatki poprawiające przewodność. Najpowszechniej stosowanym jest czerń acetylenowa lub grafit. Innymi materiałami mogą być również włókna węglowe lub nanorurki węglowe. Wykorzystane mogą być też włókna metalowe lub pył metalowy lecz są one mniej korzystne ze względu na swoja gęstość [349]. Poszczególne dodatki przewodzące różnią się od siebie wymaganą zawartością w paście elektrodowej, która zapewni przekroczenie progu perkolacji. Istotnym parametrem wpływającym na zawartość dodatku jest wielkość i kształt drobin, jak również równomierne wymieszanie materiału aktywnego i dodatków w paście elektrodowej [347].

Kolejnym, nie mniej istotnym składnikiem elektrody, jest lepiszcze. Do poprawnego funkcjonowania materiał lepiszcza musi spełnić kilka warunków. Po pierwsze musi, tak jak wszystkie pozostałe komponenty ogniwa, wykazywać wystarczającą stabilność chemiczną i elektrochemiczną. Stabilność termiczna również musi obejmować warunki pracy ogniwa, ze szczególnym uwzględnieniem niskiej temperatury zeszklenia. Jest ona niezbędna od utrzymania przez lepiszcze właściwości mechanicznych. Właściwości te muszą obejmować wystarczającą wytrzymałość na rozciąganie i elastyczność, które zapobiegną pękaniu elektrody przy cyklicznych obciążeniach związanych ze zmianą objętości w czasie ładowania i rozładowania. Lepiszcze musi również zapewniać odpowiednią adhezję do powierzchni kolektora prądu. Bez tego materiał aktywny będzie odpadał i tracił kontakt elektryczny. Najpowszechniej stosowanym lepiszczem jest PVdF ze względu na doskonałą stabilność elektrochemiczną. Wśród innych stosowanych lepiszczy można wymienić karboksymetylocelulozę (CMC) oraz kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR). Ze względów ekologicznych i ekonomicznych poszukiwane są lepiszcza, które nie zawierają fluoru i mogą być używane w połączeniu z rozpuszczalnikami takimi jak woda [350].

Optymalizacja składu pasty elektrodowej sprowadza się do prób zwiększania zawartości materiału aktywnego w paście elektrodowej, co przekłada się na wyższą gęstość energii.

1.4.1 Kolektory prądu

Kolektor prądu musi się charakteryzować szeregiem cech, wśród których najważniejsze są wysoka przewodność elektronowa, wytrzymałość mechaniczna oraz niski koszt. Minimalizacja zawartości kolektora wymusza użycie bardzo cienkiej folii, zwykle o grubości kilku mikrometrów. Konieczne jest więc zastosowanie materiału umożliwiającego przeniesienie odpowiednich prądów w czasie pracy ogniwa przez tak mały przekrój oraz wystarczająco wytrzymałego w czasie produkcji ogniwa. Z punktu widzenia dobrej przewodności, wytrzymałości oraz niskiej ceny a także niskiej gestości bardzo dobrym materiałem jest aluminium. Istniejąca na jego powierzchni warstwa Al₂O₃ pasywuje kolektor zapobiegając jego utlenieniu przy wysokich potencjałach. Dzięki temu jest to powszechnie stosowany materiał na kolektor po stronie katodowej. Aluminium nie może jednak zostać zastosowane po stronie anodowej ze względu na tworzenie stopów z litem przy potencjałach zbliżonych do zera względem potencjału Li/Li⁺ [351]. Powstawanie stopu wiąże się z dużymi zmianami objętości oraz utratą właściwości mechanicznych. W związku z tym po stronie anodowej używany jest kolektor miedziany. Miedź nie tworzy stopów z litem, dzięki czemu jest stabilna przy potencjale pracy anody. Właściwości mechaniczne oraz przewodność również są bardzo dobre, ale jest ona droższa od aluminium jak i posiada od niego większą gęstość. Nie można jej natomiast stosować po stronie katodowej ze względu na utlenianie, które następuje przy potencjale ok. 3,6 V vs. Li/Li⁺. Problem ten może również wystąpić przy zbyt głębokim rozładowaniu ogniwa [352]. Drugim metalem, który również może zostać użyty po stronie anodowej jest nikiel, nieużywany jednak w tej roli ze względu na wysoką cenę. Badano również inne materiały takie jak żelazo, chrom, tytan czy stal. Ich użycie wiąże się jednak z jeszcze większymi ograniczeniami [353].

1.4.2. Anody

1.4.2.1 Materiały węglowe

Historycznie pierwszymi i zarazem najpowszechniej stosowanymi anodami w komercyjnie dostępnych ogniwach litowo-jonowych są materiały weglowe o strukturze grafitu. Można je podzielić ze wzgledu na stopień uporzadkowania struktury. Podstawowym z tych materiałów jest grafit, który jest zdolny do interkalowania jonów litu między warstwami grafenowymi. W pełni naładowana elektroda grafitowa zapewnia pojemność teoretyczną wynoszaca 372 mAh \cdot g⁻¹, co odpowiada zwiazkowi o stechiometrii LiC₆ [8]. Interkalacja litu następuje etapowo w zakresie potencjałów ok. 0,5–0,05 V vs. Li/Li⁺. Interkalacja zachodzi w płaszczyznach równoległych do warstw grafenowych (pomiędzy nimi), natomiast przez warstwy może zachodzić jedynie w miejscach występowania defektów. Powoduje to anizotropie materiału i ograniczenie w maksymalnej możliwej dyfuzji litu całej elektrody nawet przy w pełni losowym ułożeniu ziaren. W czasie pracy elektrody interkalacja w wyniku ładowania lub rozładowania zachodzi na zasadzie równowagi między fazami o różnej stechiometrii, skutkuje powstaniem szeregu *plateau* potencjału co zwiazanych z poszczególnymi parami faz. Fazy te charakteryzują się stechiometrią LiC₇₂, LiC₃₆, LiC₂₇, LiC₁₈, LiC₁₂ i LiC₆ [354]. Interkalacja jonów między warstwami grafenowymi wymaga zwiekszenia odległości miedzy nimi i przekłada się na ok. 10% wzrost objętości w stosunku do czystego grafitu. Wypełnienie warstw następuje nierównomiernie, co kilka warstw grafenowych w danym pionie, co minimalizuje naprężenia w danym obszarze ziarna grafitu. Mimo tego szczególnie duże naprężenia występują w czasie cyklowania ogniwa przy niskiej zawartości litu w graficie, co przekłada się na degradację struktury anody [355].

Kolejnymi rodzajami materiałów węglowych, które mogą być stosowane jako anody do ogniw litowo-jonowych, są soft carbon i hard carbon. Są to materiały o strukturze zbliżonej do grafitu, jednak charakteryzującej się rosnącym nieuporządkowaniem i zmniejszeniem domen krystalicznych. Są to materiały syntetyczne uzyskiwane z prekursorów organicznych. Dokładne parametry materiału zależą od użytego prekursora i warunków otrzymywania. Soft carbon jest bardziej zbliżony strukturalnie do grafitu. Składa się z domen grafitowych o zbliżonej orientacji przestrzennej, co przekłada się na anizotropię materiału. Otrzymuje się go z materiałów o wysokiej zawartości wodoru przez pirolizę w temperaturze 1000–2000°C. W takim materiale następuje jedynie ograniczone sieciowanie, przez co w temperaturze powyżej 2000°C następuje jego grafityzacja. W konsekwencji taki węgiel nazywa się grafityzującym. Hard carbon jest

materiałem otrzymywanym z prekursorów zawierających dużo tlenu w temperaturze poniżej 1000°C. Obecność tlenu umożliwia sieciowanie na wczesnym etapie pirolizy, co przekłada się na zachowanie nieuporządkowania struktury. Domeny grafitowe są mniejsze niż w soft carbon i ułożone losowo w przestrzeni. Takie materiały są nazywane niegrafityzującymi ponieważ nie ulegają grafityzacji nawet w temperaturach przekraczających 3000°C [356].

Parametry elektrochemiczne takich węgli zmieniają się wraz z oddalaniem się od struktury grafitu. W materiałach węglowych możemy wyróżnić kilka typów miejsc, w których może być wiązany lit. Można wskazać pięć typów miejsc potencjalnej koordynacji litu, które różnią się od siebie potencjałem, przy którym następuje wiązanie litu. W zależności od morfologii materiału, użytego prekursora oraz warunków otrzymywania, pojemność przypadająca na poszczególne typy będzie różna. Tymi typami miejsc są:

- 1. wiązanie na powierzchni klastrów grafitu,
- 2. interkalacja wewnątrz klastra,
- 3. wiązanie w przestrzeniach między krawędziami klastrów,
- 4. wiązanie w porach między heksagonalnymi płaszczyznami klastrów,
- 5. wiązanie w defektach warstw grafenowych.

Pierwsze trzy typy występują w materiałach typu soft carbon. W materiałach typu hard carbon występują również pozostałe dwa typy [357,358]. Wraz z oddalaniem się od struktury grafitu rola, a zarazem pojemność, drugiego typu wiązania litu spada, podczas gdy w graficie pełni on główną rolę. Przekłada się to na podwyższenie potencjału pracy anody oraz zanik charakterystycznych *plateau* potencjału w czasie ładowania i rozładowania [359]. W związku z występowaniem dodatkowych miejsc wiązania litu pojemność materiałów węglowych rośnie wraz z nieuporządkowaniem struktury i dla hard carbon może wynosić nawet ok. 1000 mAh g⁻¹. Z drugiej strony rozwinięcie powierzchni materiału aktywnego przekłada się na znaczący wzrost nieodwracalnej straty pojemności w pierwszym cyklu [358].

Grafit może ulegać eksfoliacji podczas pracy z niektórymi elektrolitami, szczególnie tymi opartymi na PC. Ograniczenie eksfoliacji oraz nieodwracalnej straty pojemności można uzyskać przez użycie grafitu o zwiększonej zawartości fazy trygonalnej [360]. Materiały o bardziej nieregularnej strukturze również wykazują mniejszą podatność na eksfoliację.

Skrajnie nieuporządkowaną formą grafitu jest grafen w postaci losowo ułożonych warstw. Pozwala on na uzyskanie teoretycznej pojemności 744 mAh·g⁻¹, co odpowiada stechiometrii Li₂C₆. Skrajnie rozbudowana powierzchnia takiego materiału sprawia, że problemy związane z nieodwracalną stratą pojemności oraz wytworzeniem warstwy SEI są jeszcze większe niż w przypadku hard carbon [361].

1.4.2.2 Stopy litu

Magazynowanie litu możliwe jest również w postaci jego stopów z innymi pierwiastkami. Metoda elektrochemiczną można uzyskać stopy litu z licznymi metalami oraz półmetalami, w tym z większością pierwiastków od 10 do 15 grupy układu okresowego [351,362]. Z praktycznego punktu widzenia największe zastosowanie ma krzem, który ze względu na swoją niską masę oraz wysoką zawartość litu w stopie pozwala uzyskać pojemność teoretyczną wynoszącą w temperaturze pokojowej 3579 mAh·g⁻¹, co odpowiada stechiometrii Li₁₅Si₄. Zakres potencjałów pracy anody krzemowej jest zbliżony do potencjału pracy anod węglowych i zawiera się w przedziale 1–0,1 V vs. Li/Li⁺ [363]. Anody stopowe mają jednak duży problem, który uniemożliwia pełne wykorzystanie ich wysokich gęstości energii. Bardzo duże pojemności nieuchronnie wiążą się z dużymi zmianami objętości w czasie pracy elektrody, które dochodzą do 300% [364]. Zmiany objętości przekładają się na pękanie elektrody i utratę kontaktu elektrycznego przez ziarna materiału aktywnego w czasie rozładowania anody. To z kolei przekłada się na znaczną nieodwracalną stratę pojemności oraz szybką degradację elektrody [363]. Ograniczenie strat pojemności można uzyskać przez zmniejszenie wielkości ziaren materiału aktywnego do wielkości nanometrycznych. Rozwiązanie to, choć pozwala na uzyskanie większych maksymalnych gęstości pradu (w wyniku wzrostu powierzchni), jest dużo droższe. Rodzi także problemy związane z aglomeracją i spiekaniem się ziaren, a także z dużo większą powierzchnią tworzenia SEI i strat pojemności z tego powodu [365]. Kolejną możliwością jest utworzenie materiału kompozytowego, w którym krzem jest rozproszony w matrycy przewodzącej, która jest w stanie pozwolić na zmiany objętości bez utraty kontaktu. Pozwala to na dużo dłuższe i stabilniejsze działanie elektrody, ale teoretyczny limit gęstości energii jest jednak w przypadku takich kompozytów niższy niż dla czystego krzemu (nawet ponad dwukrotnie). Kompozyt może się składać z krzemu i materiału aktywnego takiego jak grafit [366]. Możliwe jest również uzyskanie kompozytów zawierających związki krzemu z metalem. Takie materiały pozwalają uzyskiwać wyższe odwracalne pojemności od czystego krzemu [367]. Kolejnym sposobem na poprawę stabilności cyklowania anody w ogniwie i ograniczenie zmian objętości jest użycie stopów opartych na SiO [368].

1.4.2.3 Tlenki metali przejściowych

Niektóre z tlenków metali przejściowych posiadają zdolność do wiązania jonów litu przy potencjałach dostatecznie niskich, by mogły zostać zastosowane jako anody. Można wyróżnić dwa główne typy takich anod ze względu na mechanizm wiązania litu. Są to anody konwersyjne oraz anody wiążące lit bez zmiany struktury [362].

Wśród pierwszej grupy możemy wymienić tlenki kobaltu, niklu, miedzi czy żelaza. Mechanizm działania takich elektrod polega na reakcji tlenku metalu z litem w wyniku czego powstaje metal i tlenek litu zgodnie z równaniem reakcji (34). Takie anody charakteryzują się stosunkowo wysokimi pojemnościami dochodzącymi od 1000 mAh·g⁻¹. Pomimo ustalonego teoretycznego równania reakcji mechanizm działania nie jest wyjaśniony [369].

$$M_x O_y + 2y Li^+ + 2ye^- \Leftrightarrow xM + y Li_2 0$$
(34)

Drugim typem są anody o niezmiennej strukturze podczas wiązania litu. Wśród kilku związków, które charakteryzują się odpowiednio niskimi potencjałami pracy, najpopularniejszym jest tytanian litu (LTO) o stechiometrii Li7Ti5O12. Związek ten ma strukturę spinelu i wśród grupy związków o podobnej strukturze charakteryzuje się jednym z najniższych potencjałów pracy – w zakresie ok. 1,5 V vs. Li/Li⁺. Maksymalny zakres zmian zawartości ułamka litu przy zachowaniu stabilności struktury Li_xTi₅O₁₂ to 4<x<7, co przekłada się na pojemność wynoszącą 175 mAh·g⁻¹ [370,371]. Wysoki zakres potencjałów pracy takiego materiału przekłada się na niższą gęstość energii całego ogniwa, jednak ogranicza problemy z rozkładem elektrolitu i powstawaniem SEI. Warstwy pasywne na powierzchni takich elektrod zostały zaobserwowane, jednak powstają wolniej niż na anodach grafitowych, czy krzemowych, i charakteryzują się niską grubością [372]. Struktura spinelowa tytanianu litu charakteryzuje się niewielkimi zmianami objętości w czasie pracy elektrody (poniżej 0,2%). Te dwie cechy zapewniają doskonałe utrzymanie pojemności podczas cyklowania w ogniwie [370]. LTO pozwala również uzyskiwać bardzo dobre wydajności przy dużych szybkościach cyklowania w porównaniu z innymi anodami [372].

1.4.3. Katody

1.4.3.1 Warstwowe tlenki metali przejściowych

Pierwszą opisaną katodą do ogniw litowo-jonowych był siarczek tytanu, jednak już kilka lat później zaproponowano tlenek litowo-kobaltowy (LCO) jako alternatywę pozwalającą uzyskać wyższe gęstości energii ogniwa. Potencjał pracy LCO zawiera się w przedziale 3,8–4,2 V vs. Li/Li⁺ [373]. Cyklowanie można prowadzić w zakresie zawartości litu od ok. 0,5 do 1. Usunięcie większej ilości litu ze struktury powoduje jej przebudowę. Teoretycznie możliwe jest cyklowanie pełnej zawartości litu [374], jednak wiąże się to z szybką degradacją materiału aktywnego. Teoretyczna pojemność wynosi więc 274 mAh·g⁻¹, praktyczna ok. 150 mAh·g⁻¹ LCO był pierwszym materiałem katodowym stosowanym w komercyjnych ogniwach litowo-jonowych [9] i utrzymuje istotny udział w rynku do dziś [375]. Nie jest on jednak pożądanym materiałem ze względu na toksyczność, która stwarza problemy przy utylizacji ogniw, oraz ograniczone zasoby i produkcję kobaltu na świecie [376].

Tlenek litowo-niklowy (LNO) charakteryzuje się analogiczną strukturą do LCO. Posiada również prawie identyczną teoretyczną pojemność oraz taki sam zakres potencjałów. Zakres cyklowania jest nieco większy i wynosi od ok. 0,4 do 1, co przekłada się na wyższą pojemność [377]. W porównaniu z kobaltem, nikiel jest tańszy i mniej toksyczny. Wykorzystanie tlenku niklu jako katody jest jednak niemożliwe ze względu na szybką degradację pojemności takiej elektrody. Wynika ona z powstawania niestechiometrycznego związku zawierającego dodatkowe jony Ni²⁺ w przestrzeniach między warstwami NiO₂⁻. Utlenienie tych jonów powoduje zaburzenie struktury i zablokowanie dyfuzji części jonów litu [378].

Poprawę pojemności względem LCO oraz dużo lepszą stabilność można uzyskać przez zastosowanie mieszanego tlenku niklu z kobaltem, manganem lub glinem. Dzięki zbliżonemu promieniowi jonowemu kobalt może zastępować nikiel w strukturze LNO. Ponieważ w używanym zakresie potencjałów kobalt pozostaje aktywny, wykorzystanie mieszanego tlenku nie przekłada się na znaczny spadek pojemności. Obecność kobaltu przekłada się na powstanie struktury o wysokim stopniu uporządkowania, w której problem dodatkowych jonów niklu jest ograniczony [379]. Dalszą stabilizację struktury można uzyskać przez wprowadzenie jonów manganu lub glinu. Nie ulegają one redukcji/utlenieniu w zakresie potencjałów pracy elektrody, wiec ich użycie wiąże się ze spadkiem teoretycznej pojemności. Otrzymano w ten sposób tlenek litowo-niklowo-kobaltowo-glinowy (NCA) o stechiometrii LiNi0,85Co0,10Al0,05O2. Charakteryzuje się on lepszą pojemnością, którą można odwracalnie cyklować, od LiNiO₂. Wynosi ona ok. 185 mAh·g⁻¹. Wynika to z szerszego zakresu zawartości litu, w którym nie są obserwowane zmiany strukturalne [380]. Drugim materiałem tego typu jest mieszany tlenek litowo-niklowo-manganowo-kobaltowy (NMC). Jest to właściwie grupa związków różniąca się między sobą zawartością poszczególnych metali przejściowych. Ogólny wzór NMC to LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂. Pierwszym uzyskanym materiałem aktywnym był NMC-111 o

stechiometrii LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ [381]. W kolejnych latach opracowano NMC o rosnącej zawartości niklu ze stosunkami poszczególnych metali wynoszącymi: 5:3:2, 6:2:2 i 8:1:1. Wzrost zawartości niklu pozwala ograniczyć zapotrzebowanie na kobalt. Z punktu widzenia funkcjonowania ogniwa użycie NMC o wysokiej zawartości niklu przekłada się na wzrost pojemności od ok. 160 mAh·g⁻¹ dla 1:1:1 do ok. 190 mAh·g⁻¹ dla 8:1:1 w tym samym zakresie potencjałów. Z drugiej strony zbliżanie się do czystego LNO przekłada się na pogorszenie stabilności termicznej materiału oraz jego szybszą degradację [382].

1.4.3.2 Spinelowe tlenki metali przejściowych

Najpowszechniej badanym tlenkiem metalu przejściowego o strukturze spinelu jest tlenek litowo-manganowy (LMO). Wynika to ze stosunkowo niskiego kosztu i dobrej dostępności manganu oraz mniejszej toksyczności w stosunku do niklu i kobaltu [375]. Spinele charakteryzują się możliwością wiązania litu w bardzo szerokim zakresie jego zawartości w strukturze. Stechiometria spinelowego tlenku manganu to LiMn₂O₄, ale możliwe jest wprowadzenie do struktury jeszcze jednego jonu litu uzyskując stechiometrię Li₂Mn₂O₄. Wiąże się to z wysoką teoretyczną pojemnością wynoszącą 285 mAh·g⁻¹. Pomimo, że wiązanie obu jonów litu jest zależne od zmiany stopnia utlenienia manganu między +3 i +4, to wiązanie litu w zakresie struktur Li_xMn₂O₄ przy 0<x<1 przypada przy potencjale ok. 4,1 V vs. Li/Li⁺, natomiast dla 1<x<2 przy potencjale ok. 2,7 V vs. Li/Li⁺. Różnica potencjałów wynika z odmiennych miejsc w strukturze, w których są wiązane jony litu, które charakteryzują się innymi energiami. Cyklowanie w zakresie ok. 2,7 V powoduje jednak bardzo szybki spadek pojemności. Wynika to z przebudowy struktury z układu regularnego do tetragonalnego [383]. Oznacza to ograniczenie praktycznej pojemności do ok. 120 mAh·g⁻¹. Kolejnym problemem związanym z LMO jest stosunkowo szybka utrata pojemności w czasie cyklowania, szczególnie w temperaturach przekraczających 50°C. Może to być związane z rozpuszczaniem jonów manganu w elektrolicie [384], przebudową struktury [385] lub powstającymi naprężeniami [386].

W oparciu o spinele manganowe możliwe jest również uzyskanie katod charakteryzujących się *plateau* potencjału przy ok. 5 V względem litu. Można to osiągnąć poprzez wprowadzenie do struktury drugiego metalu. Cyklowanie w szerokim zakresie zawartości litu udało się uzyskać dla LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (LMNO) [387] oraz LiCoMnO₄ [388]. Ze względu na zawartość kobaltu w LiCoMnO₄ LMNO jest bardziej obiecującym związkiem. *Plateau* potencjału występuje przy potencjale 4,5–4,8 V vs. Li/Li⁺. Jest ono związane z reakcją
Ni^{2+}/Ni^{4+} . Przekłada się to na niską pojemność teoretyczną wynoszącą 152 mAh·g⁻¹ [387]. Taki materiał, podobnie jak LMO, ma możliwość związania drugiego litu na jednostkę struktury przy wykorzystaniu reakcji Mn^{3+}/Mn^{4+} , która skutkuje *plateau* potencjału w zakresie ok 2,5–2,7 V względem litu. Ogniwo z L₂MNO charakteryzuje się więc bardzo niskim napięciem, ale pojemnością teoretyczną wynoszącą 305 mAh·g⁻¹ i lepszą stabilnością od LMO [389].

1.4.3.3 Fosforany o strukturze oliwinu

Jednym z najpowszechniejszych materiałów katodowych jest fosforan litowo-żelazowy (LFP). Jest to materiał zdolny do wiązania jonów litu przy reakcji Fe^{2+}/Fe^{3+} , w czasie której następuje przemiana fazowa. Są to odpowiednio fazy Li_xFePO₄ i FePO₄, które wykazują niewielkie zmiany objętości podczas cyklowania. Przekłada się to na jedno *plateau* potencjału w bardzo wąskim zakresie potencjałów przy ok. 3,45 V vs. Li/Li⁺. Pojemność teoretyczna wynosi 170 mAh·g⁻¹, ale praktycznie można usunąć lit jedynie do poziomu ok. x = 0,3. Ogranicza to praktyczną pojemność do ok. 120 mAh·g⁻¹. Problemem z LFP jest niska przewodność elektronowa materiału, która wymusza, poza stosowaniem typowych dodatków przewodzących, powlekanie ziaren materiału aktywnego węglem [390]. Zachowanie struktury krystalicznej w czasie cyklowania oraz stosunkowo niski potencjał pracy przekładają się na doskonałą stabilność. Dodatkowo LFP nie ulega egzotermicznym reakcjom rozkładu termicznego z wydzieleniem tlenu, przez co jest bezpieczniejsze od tlenków metali przejściowych [391].

Poprawę gęstości energii elektrod fosforanowych można uzyskać przez częściową lub całkowitą substytucję żelaza w LFP. W ten sposób otrzymano fosforan litowo-manganowożelazowy (LFMP), który charakteryzuje się dwoma *plateau* potencjałów przy 3,45 V oraz 4,1 V vs. Li/Li⁺ o pojemnościach zależnych od stosunku zawartości poszczególnych metali [392]. Fosforan litowo-manganowy (LMP) charakteryzuje się wyższym potencjałem pracy, ale wykazuje jeszcze większe problemy z przewodnością elektronową [393]. Fosforan litowokobaltowy (LCP) oraz fosforan litowo-niklowy (LNP) pozwalają natomiast na znaczącą poprawę gęstości energii dzięki potencjałom pracy wynoszącym odpowiednio 4,8 V i 5,1 V vs. Li/Li⁺ [394]. Wykorzystanie potencjału tych elektrod, w szczególności LNP, jest jednak ograniczone przez dostępność elektrolitów o odpowiedniej stabilności elektrochemicznej [395].

1.5 Kompatybilność komponentów ogniw litowo-jonowych

Kompatybilność komponentów ogniwa polega przede wszystkim na stabilności chemicznej poszczególnych elementów wobec elektrolitu. Wynika to z faktu, że to elektrolit jest w kontakcie ze wszystkimi pozostałym składnikami ogniwa. Kompatybilność z separatorem i obudową sprowadza się do braku reakcji chemicznej i zależy od reaktywności komponentów elektrolitu. Kolektory prądu wymagają pasywacji. Szczególną uwagę trzeba natomiast poświęcić materiałom elektrodowym, które z uwagi na potencjały pracy wymagają utworzenia warstwy międzyfazowej, aby zapobiec ciągłemu rozkładowi elektrolitu na ich powierzchni. Wytworzenie tej warstwy oraz jej właściwości nie tylko decydują o możliwości zastosowania konkretnej elektrody z danym elektrolitem, ale również określają takie parametry jak wydajność i żywotność ogniwa [128].

1.5.1 Warstwa międzyfazowa

1.5.1.1 SEI

Powstawanie warstwy pasywnej zostało po raz pierwszy opisane dla anod z metalicznego litu pod koniec lat siedemdziesiątych przez E. Peleda. Zaproponowany model zakładał powstawanie na powierzchni anody warstwy chroniącej przed dalszym rozkładem. Warstwa ta miała powstawać w wyniku redukcji składników elektrolitu w kontakcie z metalicznym litem [11]. Model ten został w późniejszych latach zaadaptowany do anod weglowych. Podstawowa różnica polega na tym, że potencjał takiej anody przed nalitowaniem jest wysoki, więc warstwa SEI powstaje dopiero podczas katodowej polaryzacji elektrody. Wskutek tego jest ona tworzona z kolejnych składników elektrolitu, zaczynając od tych o najwyższym potencjale redukcji [396]. Alternatywną koncepcją do modelu Peleda jest model Besenharda. Różnica polega na tym, że w modelu Besenharda redukcja elektrolitu jest poprzedzona interkalacją solwatowanych jonów litu w strukturę grafitu [397]. Model ten przewiduje dominujący wpływ na formowanie SEI cząsteczek znajdujących się w pierwszej otoczce solwatacyjnej kationów litu, ponieważ te cząsteczki mogą ulegać kointerkalacji [398]. Pozwala to wyjaśnić zjawisko eksfoliacji zachodzące w elektrolitach opartych na PC. Utworzenie elektrolitu, w którym zawartość PC w otoczce solwatacyjnej nie przekracza pewnego progu, umożliwia stabilne cyklowanie anod grafitowych. Usunięcie PC z otoczenia litu jest możliwe albo poprzez zwiększenie stężenia soli do poziomu, w którym brakuje cząsteczek rozpuszczalnika do pełnej solwatacji litu [399] albo

poprzez wprowadzenie rozpuszczalnika preferencyjnie solwatującego kationy litu [400]. Zauważono również, że obniżenie reaktywności krawędzi warstw grafenowych przez wygrzanie w 1300°C w atmosferze gazu obojętnego prowadzi do eksfoliacji takiego grafitu nawet przy cyklowaniu w elektrolicie opartym na EC [401]. Pozwala to przypuszczać, że eksfoliacja następuje wskutek zbyt dużej stabilności elektrochemicznej, która pozwala na głęboką interkalację solwatów przed ich redukcją. Naprężenia wywołane przez ich interkalację powodują zniszczenie struktury grafitu [128].

Wytworzenie warstwy SEI nie gwarantuje jeszcze poprawnego działania ogniwa. W zależności od właściwości utworzonej warstwy obserwowana będzie różna ewolucja parametrów ogniwa. By warstwa SEI mogła skutecznie chronić anodę musi być szczelna i nie przewodzić elektronowo. Jednocześnie musi umożliwiać swobodną dyfuzję jonów litu. Rozpuszczalność składników SEI odgrywa istotną rolę w stabilności warstwy. Kolejną kwestią jest wytrzymałość mechaniczna niezbędna do wytrzymania zmian objętości materiału aktywnego w czasie pracy ogniwa [402]. Korelacja pomiędzy składem warstwy SEI a jej właściwościami nie jest oczywista. W zależności od składu elektrolitu, użytego materiału elektrodowego oraz warunków powstawania warstwy pasywnej jej skład będzie ulegał zmianie. Nie będzie on również stały w czasie pracy ogniwa i może się zmieniać wraz ze stopniem naładowania elektrody, długością życia ogniwa oraz warunkami pracy. Oprócz składu SEI istotną rolę odgrywa również jej morfologia [403]. Ma to szczególne znaczenie dla materiałów anizotropowych, takich jak grafit, w których grubość oraz skład warstwy SEI różnią się między powierzchniami krawędziowymi i grafenowymi [404-407]. Możliwe, że oba modele powstawania SEI są poprawne, a dokładny mechanizm zależy od powierzchni elektrody [402,404].

Zmienność składu warstwy SEI w czasie [408], jak i reaktywność oraz rozpuszczalność składników [409] powodują, że dokładne określenie składu jest bardzo trudne. Składniki SEI można podzielić na związki organiczne i nieorganiczne. Wśród nieorganicznych składników można wymienić przede wszystkim LiF [404], Li₂O [404] oraz Li₂CO₃ [410]. Do organicznych składników należą ROLi [404], ROCO₂Li [410], (CH₂OCO₂Li)₂ [410] oraz polimery powstałe z rozpuszczalników [411]. Oprócz związków wchodzących w skład SEI podczas formowania warstwy pasywnej powstają produkty gazowe takie jak: H₂, etylen [412] lub propylen [351] oraz CO₂ [413]. Zaproponowano wiele ścieżek reakcji, w których mogą powstawać składniki SEI. Są to jedno i dwuelektronowe reakcje redukcji oraz wtórne reakcje z elektrolitem lub

zanieczyszczeniami [402]. Ogólny schemat reakcji na przykładzie EC przedstawiają równania reakcji (35–37). PC ulega analogicznym reakcjom.

$$2EC + 2e^{-} + 2Li^{+} \rightarrow LiO_{2}CO - (CH_{2})_{4} - OCO_{2}Li$$
(35)

$$2EC + 2e^{-} + 2Li^{+} \rightarrow LiO_{2}CO - (CH_{2})_{2} - OCO_{2}Li + C_{2}H_{4}$$
(36)

$$EC + 2e^{-} + 2Li^{+} \rightarrow Li_{2}CO_{3} + C_{2}H_{4}$$

$$(37)$$

W przypadku węglanów liniowych mogą powstawać alkilowęglany litu o różnych długościach łańcuchów alkilowych zgodnie z równaniami reakcji (38 - 39).

$$ROCO_2R + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2CO_3 + R - R$$
(38)

$$2ROCO_2R + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow 2LiOCO_2R + R - R$$
(39)

Organiczne węglany i alkilowęglany litu są uznawane za główny składnik SEI [414]. Związki nieorganiczne mogą natomiast powstawać głównie z reakcjach wtórnych z wodą lub HF. W takich reakcjach może również powstawać CO₂. Schematy reakcji przedstawiają równania reakcji (40–41).

$$ROCO_2Li + HF \rightarrow ROCO_2H + LiF$$
 (40)

$$LiO_2CO - (CH_2)_n - OCO_2Li + H_2O \rightarrow Li_2CO_3 + HO - (CH_2)_n - OH + CO_2$$
 (41)

W wyniku reakcji redukcji powstają rodniki, które mogą inicjować polimeryzację rodnikową [411]. Sugerowane są również przegrupowania, w wyniku których powstają rodniki wyższego rzędu. Umożliwia to powstanie rozgałęzionych polimerów [415,416].

Sól litowa użyta w elektrolicie również wpływa na skład SEI. W przypadku LiPF₆ ulega ona reakcjom chemicznym opisanym we wcześniejszym rozdziale. Ze względu na stabilność elektrochemiczną jej redukcja jest mało prawdopodobna, chociaż może zachodzić zgodnie z równaniem reakcji (42). Powstający w rozkładzie LiPF₆ fluorowodór przekłada się na zwiększoną zawartość LiF w SEI w porównaniu do stabilniejszych soli lub takich, które nie zawierają fluoru [417]. LiPF₆ jest również źródłem związków fosforu o wzorach Li_xPF_y i Li_xPF_yO_z [258].

$$\text{LiPF}_6 + \text{ne}^- + \text{nLi}^+ \rightarrow \text{LiF} + \text{Li}_x \text{PF}_y$$
 (42)

Dla elektrolitów opartych na stabilnej chemicznie soli, takiej jak LiTDI, zachodzenie reakcji wtórnych jest ograniczone. Z drugiej strony LiTDI ulega redukcji przy potencjale ok. 0,7 V vs. Li/Li+, czyli jednocześnie z EC. Sugerowany mechanizm redukcji przewiduje utratę anionu fluorkowego i utworzenie stabilnego rodnika, który może ulec dalszej redukcji z utratą F⁻. Powstały anion może zainicjować polimeryzację anionową. Pozwala to wyjaśnić, czemu

warstwa SEI powstająca z LiTDI bez dodatków jest stosunkowo gruba i zawiera dużo polimerów. Redukcja jednocześnie z EC pozwala na inicjację polimeryzacji. Jednocześnie brak reaktywnych rodników nie pozwala na przegrupowania i powstanie rozgałęzionych i usieciowanych polimerów [284]. W warstwie SEI wytworzonej z LiTDI znajdują się również aromatyczne związki azotu powstałe z pierścienia imidazolowego [418].

Zastosowanie dodatków pozwala utworzyć SEI przy wyższym potencjale i uniknąć lub znacząco ograniczyć rozkład elektrolitu. Najpowszechniej stosowanymi dodatkami są FEC i VC. Proponowane mechanizmy redukcji VC przewidują powstanie poli(VC) złożonego z oligomerów VC lub przez otwarcie pierścienia. W reakcjach powstaje również CO₂ i anionorodniki, które mogą być inicjatorami polimeryzacji [419,420]. W przypadku FEC sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana. Produkty rozkładu są zbliżone do tych uzyskiwanych dla VC, przy czym zdają się zawierać również LiF. Proponowane mechanizmy redukcji obejmują powstawanie fluorowanych polimerów analogicznych do tych uzyskiwanych z VC. Mogą one ulegać dalszej redukcji z utratą anionu fluorkowego i CO₂. Powstające w ten sposób rodniki umożliwiają sieciowanie polimeru [336].

Morfologia warstwy SEI nie jest stała, ale ogólnie można zauważyć większą obecność nieorganicznych produktów redukcji dwuelektronowej lub wtórnych reakcji w pobliżu powierzchni elektrody oraz większą zawartość związków organicznych i polimerów po stronie elektrolitu. Wynika to najprawdopodobniej z występujących potencjałów i dostępności elektronów do redukcji w pobliżu powierzchni elektrody [336,421].

Warstwa SEI wytworzona na anodzie krzemowej różni się od tej powstałej na graficie pod kilkoma względami. Przede wszystkim anody krzemowe są izotropowe. Ziarna krzemu są również pokryte warstwą tlenku, który podczas nalitowania reaguje tworząc Li₂O i Li_xSiO_y. Poza tym skład warstwy SEI nie różni się znacząco od warstw na graficie [422]. Problem podczas pracy anod krzemowych stanowi natomiast użycie LiPF₆. Fluorowodór powstający z jego rozpadu powoduje stopniową degradację powierzchni elektrody tworząc SiO_xF_y lub SiF₄. W reakcji z powszechnie występującym tlenkiem litu tworzy również wodę, która przyspiesza dalszy rozpad LiPF₆ [423]. Badania elektrolitów opartych na LiTDI pokazały, że sól ta nie powoduje degradacji anod krzemowych, mimo iż SEI utworzona bez dodatków nie zapewnia odpowiedniej ochrony [418,424]. Kluczowa rola FEC w wytworzeniu warstwy pasywnej zapewniającej odpowiednią ochronę jest tłumaczona przez znaczny stopień usieciowania

polimerów powstających z tego dodatku. Przekłada się on na elastyczność polimerów, które są w stanie lepiej wytrzymywać duże zmiany objętości elektrody w czasie cyklowania [336].

1.5.1.2 CEI

Ze względu na dużo większą stabilność pojemności materiałów katodowych w porównaniu z materiałami anodowymi, jak i dostępność materiałów o wystarczająco wysokim potencjale utlenienia, dużo większy wysiłek badawczy został włożony w badanie warstwy SEI. Powierzchnia katod jest silnie utleniająca. Jest ona pokryta warstwą Li₂CO₃, która powstaje w procesie produkcyjnym [425]. Taka warstwa może następnie ulegać przebudowie w kontakcie z elektrolitem, szczególnie zawierającym niestabilne sole takie jak LiPF₆. W wyniku reakcji kwasowo-zasadowych oraz red-ox mogą powstawać związki takie jak LiF i PO_xF_v oraz produkty gazowe takie jak metan, etan, etylen, CO, CO₂, O₂ czy H₂O. Reakcje wiążą się również z powierzchniową redukcją materiału aktywnego katody [426]. Ostatnim etapem formowania CEI jest elektrochemiczne utlenienie składników elektrolitu w czasie pracy ogniwa. Znaczenie tego etapu jest dyskutowane ze względu na fakt, że zakres potencjałów obecnie stosowanych elektrod nie przekracza stabilności oksydacyjnej większości związków stosowanych w ogniwach. Zauważono jednak, że grubość warstwy CEI rośnie wraz z długością cyklowania [427]. Problem staje się poważniejszy dla elektrod o potencjałach pracy przekraczających 4,5 V vs. Li/Li⁺. Dla takich układów zaobserwowano polimeryzację EC zainicjowaną w wyniku jego utlenienia. Nie zauważono natomiast wzrostu zawartości produktów rozkładu soli, co sugeruje, że jej rozkład ma charakter chemiczny, a nie elektrochemiczny (przynajmniej w przypadku LiPF₆) [428].

1.6 Podsumowanie części literaturowej

Elektrolity ciekłe wciąż dominują na rynku ogniw litowo-jonowych. Wynika to z faktu, że elektrolity stałe nie pozwalają uzyskać wystarczająco wysokiej przewodności w niskich temperaturach oraz, podobnie jak elektrolity żelowe, wykazują problemy z kontaktem z elektrodą. Poprawa parametrów uzyskiwanych przez elektrolity ciekłe może zostać dokonana przez dobór odpowiedniego układu soli i rozpuszczalników. Wśród soli LiTDI jest jednym znajbardziej obiecujących związków, które mogą zastąpić LiPF₆. Wykazuje dobre parametry użytkowe przy jednoczesnej stabilności, której brakowało LiPF₆. Jedyną wskazywaną wadą LiTDI jest konieczność stosowania dodatków stabilizujących SEI, co jednak nie jest unikalnym

wymogiem na tle innych soli. Jak dotąd LiTDI była badana, poza kilkoma teoretycznymi pracami, w elektrolitach opartych na EC. Elektrolity oparte na EC, mimo że powszechnie stosowane, mają jednak ograniczenie co do zakresu temperatur, w których mogą być stosowane. Opracowanie elektrolitów opartych na PC z tak stabilną solą umożliwi rozszerzenie temperaturowego zakresu pracy ogniw. Problemem elektrolitów opartych na PC jest ich zdolność do eksfoliacji grafitu, jednak ich użycie jest możliwe po odpowiednim doborze komponentów elektrolitu. Problem ten będzie również malał wraz z wprowadzaniem anod opartych na krzemie, gdzie problem eksfoliacji nie występuje. Stąd przedmiotem niniejszej pracy było opracowanie i optymalizacja składu elektrolitów opartych na soli LiTDI z udziałem węglanu propylenu. Drugim celem było zbadanie ich zachowania pod kątem stabilności elektrolitu wobec najistotniejszych przemysłowo materiałów anodowych (grafit, kompozyt krzem-węgiel, LTO) i katodowych (NMC, LFP, LCO i LMO).

2. Część doświadczalna

2.1 Metody pomiarowe

2.1.1 Wykonane badania

W pierwszej części pracy dokonano optymalizacji składu elektrolitu opartego na LiTDI w PC pod kątem przewodności kationowej. W tym celu wykonano pomiary przewodności oraz liczb przenoszenia kationów litu. Zbadano również właściwości termiczne układów przez pomiary skaningowej kalorymetrii różnicowej. W drugiej części pracy badano zoptymalizowany elektrolit oraz elektrolity z LiTDI i LiPF₆ oparte na mieszaninie EC:2DMC. Przeprowadzono badania kompatybilności elektrolitów z elektrodami. W badaniach wykorzystano trzy typy anod: grafitową, kompozytową krzemowo-węglową i LTO oraz cztery typy katod: LCO, LMO, NMC 5:3:2 i LFP. Parametry użytych elektrod zestawiono w tabeli 10. Wykonano badania woltamperometryczne oraz badania galwanostatycznego ładowania i rozładowania półogniw oraz ogniw. Wykonano też analogiczne badania w połączeniu z pomiarami widm impedancyjnych. Następnie przeprowadzono badania wydajności z różnymi szybkościami cyklowania. Ostatecznie do oceny wpływu składu elektrolitu na pracę ogniwa wykonano obrazowanie elektrod przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego w połączeniu ze spektroskopią dyspersji energii w zakresie promieniowania rentgenowskiego.

Nazwa	Deklarowana pojemność / mAh·g ⁻¹	Deklarowana pojemność / mAh∙cm²	Zakres cyklowania / V	Prąd formowania / µA (0,98 cm ² , C/25)	Producent
grafit	330	2,49	0,01–0,6	94	MTI-XTL
kompozyt Si/C	862	1,96	0,01–1,0	74	CEA
LTO	170	1,25	1,2–2,0	47	NEI
LCO	145	3,44	3,0–4,4	130	MTI-XTL
LMO	110	1,49	3,0–4,4	56	MTI-XTL
NMC	155	1,55	3,0–4,3	59	MTI-XTL
LFP	127	1,26	2,5–4,2	48	MTI-XTL

Tabela 10: Para	ametry używany	ch elektrod
-----------------	----------------	-------------

2.1.2 Przygotowanie roztworów

Przy optymalizacji składu elektrolitów opartych na LiTDI w PC wykorzystano czysty PC oraz jego mieszaniny z DMC, EMC i DEC. Do optymalizacji tych układów przygotowano roztwory zawierające różne stężenia LiTDI w stosunku do masy PC. Mieszaniny PC:DMC, PC:EMC oraz PC:DEC przygotowano w stosunku molowym 89:11, 67:33, 45:55 oraz 23:77. Mieszaniny przygotowano w stosunku molowym, by móc porównywać je miedzy sobą. Dobrane stosunki rozpuszczalników pozwalają objąć możliwie szeroki zakres składów mieszaniny przy możliwie małej liczbie układów. Ze względu na niskie polarności węglanów liniowych wykonywanie badań dla układów zawierających ponad 80% tych rozpuszczalników nie ma sensu, ponieważ nie są one wystarczające do skutecznej dysocjacji soli. Dowodzą tego bardzo niskie przewodności uzyskiwane dla takich elektrolitów [288]. Składy wszystkich przygotowanych elektrolitów przedstawiono w tabeli 11. Maksymalne stężenia roztworów są ograniczone przez rozpuszczalników EC i DMC w stosunku wagowym 1:2. Jest to powszechnie

rozpuszczalniki	zakres stężeń soli / mol _{LiTDI} kg _{PC} ⁻¹	skok stężenia / $mol_{LiTDI} kg_{PC}^{-1}$
PC	0,1–0,8	0,1
89PC:11DMC	0,1–0,9	0,1
89PC:11EMC	0,1–0,8	0,1
89PC:11DEC	0,1–0,8	0,1
67PC:33DMC	0,1–1,2	0,1
67PC:33EMC	0,1–1,2	0,1
67PC:33DEC	0,1–1,2	0,1
45PC:55DMC	0,1–1,8	0,1
45PC:55EMC	0,1–1,8	0,1
45PC:55DEC	0,1–1,8	0,1
23PC:77DMC	0,2–3,4	0,2
23PC:77EMC	0,2–3,2	0,2
23PC:77DEC	0,2–3,4	0,2

Tabela 11: Składy przygotowanych roztworów przy optymalizacji elektrolitów opartych na PC

stosowany układ rozpuszczalników ze względu na skład eutektyczny, co przekłada się na niższą temperaturę topnienia [35]. Przygotowano elektrolity o zoptymalizowanych stężeniach soli wynoszących odpowiednio 0,63 mol·kg_{rozp.}⁻¹ dla LiTDI [287] oraz 1,0 mol·kg_{rozp.}⁻¹ dla LiPF₆ [249].

Po optymalizacji składu elektrolitów opartych na PC do dalszych badań używano elektrolit zawierający 0,61 mol·kg_{rozp.}⁻¹ LiTDI w mieszaninie PC:DMC 1:1 w stosunku wagowym. Wszystkie trzy układy elektrolitów testowano bez dodatków stabilizujących SEI oraz z dodatkiem wagowym 10% FEC i 2% VC, co jest powszechnie wykorzystywaną kombinacją dodatków [375]. Składy elektrolitów do drugiej części pracy zostały podane w tabeli 12.

skład	stężenie soli / mol·kg _{rozp.} -1	zawartość FEC i VC / %
LiPF ₆ EC:2DMC	1	_
LiPF ₆ EC:2DMC	1	10 i 2
LiTDI EC:2DMC	0,63	_
LiTDI EC:2DMC	0,63	10 i 2
LiTDI PC:DMC	0,61	_
LiTDI PC:DMC	0,61	10 i 2

Tabela 12: Składy roztworów przygotowanych przy badaniu kompatybilności elektrolitów

W badaniach użyto sole LiPF₆ (Sigma-Aldrich, battery-grade \geq 99,99%) oraz LiTDI, które zostało zsyntezowane w laboratorium zgodnie z przepisem z publikacji [237]. Wykorzystano rozpuszczalniki EC (Sigma-Aldrich, bezwodny 99%), PC (Sigma-Aldrich, bezwodny 97%), DMC (BASF, battery-grade), EMC (Sigma-Aldrich, 99%) oraz DEC (Sigma-Aldrich, 99%). Użyto również dodatków stabilizujących SEI: FEC (BASF, battery-grade) i VC (BASF, batterygrade). Wszystkie elektrolity i próbki badawcze zostały przygotowane w komorze rękawicowej (LabStar, MBraun lub UniLab Plus Eco, MBraun) z atmosferą argonu (<1 ppm H₂O, <1 ppm O₂).

2.1.3 Przewodność jonowa

Przewodność jonowa jest podstawową cechą elektrolitów, pod kątem której optymalizuje się ich skład. Przewodność próbek (κ) zmierzono używając spektroskopii impedancyjnej.

Próbki elektrolitów umieszczono w naczynkach konduktometrycznych, których stałe (K) wyznaczono na podstawie pomiarów przewodności wodnego roztworu 0,01 mol·dm.⁻³ KCl z dokładnością 0,3%. Pomiary przewodności wykonano w zakresie temperatur od 0°C do 50°C co 10°C. Termostatowanie próbek odbywało się w kriostacie (Haake K75 z kontrolerem temperatury DC50 lub Lauda Ecoline Star edition RE 307). Termostatowanie przy każdej temperaturze trwało aż do ustabilizowania odpowiedzi impedancyjnej. Impedancje próbek mierzono przy pomocy potencjostatu-galwanostatu z opcją analizatora odpowiedzi częstotliwościowej (VMP3, Bio-Logic). Pomiar widma impedancyjnego był prowadzony w zakresie częstotliwości od 500 kHz do 10 Hz z pomiarami rozłożonymi równomiernie w skali logarytmicznej przy 10 punktach na dekadę. Amplituda sygnału wzbudzającego wynosiła 5 mV. Każdy punkt na widmie był wynikiem uśrednionym z pomiarów w czasie sześciu okresów. Przewodność wyliczono na podstawie oporu próbek z równania (43).

$$\kappa = \frac{\kappa}{R} \tag{43}$$

gdzie: κ – przewodność właściwa (S·cm⁻¹), K – stała naczynka konduktometrycznego (cm⁻¹), R – opór (Ω).

Opór (*R*) wyznaczono z widm impedancyjnych. Użyto obwodu zastępczego złożonego z równoległego układu opornika z kondensatorem połączonego szeregowo z elementem stałofazowym. Opór opornika, związany z oporem elektrolitu, wyznaczono przez ekstrapolację na wykresie Nyquista impedancji elementu stałofazowego do przecięcia z osią odciętych. Dobrany zakres częstotliwości pozwala na zarejestrowanie istotnego dla ekstrapolacji fragmentu widma. Amplituda sygnału wzbudzającego jest kompromisem między mały zaburzeniem układu w czasie pomiaru, a względnym błędem pomiarowym.

2.1.4 Liczba przenoszenia kationów litu

Pomiar liczby przenoszenia kationów litu wraz z pomiarem przewodności pozwala określić przewodność kationową, która jest użyteczną przewodnością w ogniwie. Liczbę przenoszenia kationów litu (*t*₊) wyznaczono metodą polaryzacyjną z poprawką Bruce'a i Vincenta [429]. Metoda ta została wykorzystana ze względu na względną prostotę i krótki czas wykonania pomiaru oraz niedużą ilość potrzebnego elektrolitu. Pomiar został przeprowadzony w symetrycznym układzie Li|elektrolit|Li. Pomiar składał się z pomiaru chronoamperometrycznego oraz dwóch pomiarów widm impedancyjnych przed i po. Pomiary wykonano w celce pomiarowej typu Swagelok w temperaturze 25°C. Elektrody zostały

rozdzielone porowatym separatorem polipropylenowym. Do pomiaru wykorzystano elektrody z folii litowej (Honjo Metal), które są blokujące w stosunku do wszystkich jonów poza kationami Pozwala wytworzenie litu. to stanu ustalonego podczas pomiaru chronoamperometrycznego przy stałym napięciu, w którym płynący prąd wynika tylko z ruchu kationów. Pomiar chronoamperometryczny był prowadzony do momentu stabilizacji prądu, co jest określane przez spadek prądu nie większy niż 2% w ciągu 600 sekund. Prąd był mierzony co 2 s z dokładnością 10 nA. Różnica potencjałów (ΔV) przyłożona do próbki wynosiła 20 mV. Liczbę przenoszenia można wyznaczyć na podstawie równania (44).

$$t_{+} = \frac{I_s}{I_0} \tag{44}$$

gdzie: t_+ – liczba przenoszenia kationów, I_s – prąd końcowy (A), I_0 – prąd początkowy (A).

Za prąd początkowy (I_0) została przyjęta pierwsza zmierzona wartość podczas pomiaru chronoamperometrycznego. Prąd w stanie ustalonym (I_s) został wyznaczony przez uśrednienie wartości prądu z ostatnich 120 s pomiaru. Poprawkę Bruce'a i Vincenta, która uwzględnia wpływ zmian oporu elektrod na prąd płynący w układzie, wprowadzono poprzez wykonanie dwóch pomiarów impedancyjnych. Zostały on przeprowadzone w zakresie częstotliwości od 500 kHz do 100 mHz przy 10 punktach na dekadę i amplitudzie sygnału wzbudzającego wynoszącej 5 mV. Każdy punkt na widmie był uśrednieniem pomiaru z sześciu okresów. Do wyznaczenia liczby przenoszenia z poprawką użyto wzoru (45).

$$t_{+} = \frac{I_{s}(\Delta V - R_{0}I_{0})}{I_{0}(\Delta V - R_{s}I_{s})}$$
(45)

gdzie: t_+ – liczba przenoszenia kationów, I_s – prąd końcowy (A), I_0 – prąd początkowy (A), ΔV – różnica potencjałów przyłożona do próbki (V), R_0 – opór początkowy (Ω), R_s – opór końcowy (Ω).

Zmiany oporu elektrod zostały uwzględnione przez wyznaczenie oporów warstwy pasywnej i przeniesienia ładunku przed (R_0) i po (R_s) pomiarze chronoamperometrycznym. Do dopasowania widm impedancyjnych został użyty model składający się z opornika połączonego szeregowo z dwoma równoległymi układami opornika i elementu stałofazowego. Liczbę przenoszenia uzyskano przez obliczenie średniej z co najmniej trzech pomiarów. Na podstawie przewodności danego układu i liczby przenoszenia wyznaczono przewodność kationową. Pomiar liczb przenoszenia został ograniczony do układów wykazujących maksimum przewodności dla danej mieszaniny rozpuszczalników oraz dla kilku sąsiednich stężeń.

2.1.5 Skaningowa kalorymetria różnicowa

Temperatura topnienia, lub w przypadku jej braku temperatura zeszklenia, określa minimalną, teoretyczną temperaturę stosowalności elektrolitu. W celu zbadania właściwości termicznych układów wykonano pomiary przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego (Q200, TA Instruments). Pomiar wykonano w aluminiowych, hermetycznych tyglach. Odnośnikiem był pusty tygiel. Badania były prowadzone podczas grzania od -150°C do 0°C z szybkością 10°C/min. Analiza termogramów została przeprowadzona w programie TA Universal Analysis 2000. Za wartości temperatur topnienia został przyjęty punkt onset, natomiast za wartości temperatur zeszklenia punkt midpoint. Pomiary zostały dokonane dla tych samych układów, co przy liczbach przenoszenia.

2.1.6 Woltamperometria cykliczna

W celu zbadania odwracalności reakcji elektrodowych oraz występujących dla poszczególnych układów nadpotencjałów przeprowadzono badania woltamperometrii cyklicznej. Pomiar został przeprowadzony w temperaturze 25°C w inkubatorze (ILW 53, Pol-Eko). Badania były prowadzone w celce pomiarowej typu Swagelok w układzie dwuelektrodowym, w którym elektrodą referencyjną i przeciwelektrodą była folia litowa, a elektrodą pracującą badany materiał elektrodowy. Elektrody miały powierzchnię 0,98 cm². Zostały one rozdzielone mikroporowatym separatorem polipropylenowym (Celgard 2400). Szybkość zmiany potencjału wynosiła 0,2 mV·s⁻¹. pomiar rozpoczynał się przy potencjale otwartego obwodu. Materiały anodowe były w pierwszym półcyklu ładowane, a materiały katodowe rozładowywane. Zakres potencjałów, w których prowadzono pomiar, wynosił odpowiednio: 0,01–1,5 V dla grafitu i kompozytu Si/C, 0,8–2,3 V dla LTO, 2,5–4,5 dla LFP oraz 2,8 do 4,5 V dla LCO, LMO i NMC. Pomiar wykonano przy użyciu potencjostatugalwanostatu z analizatorem odpowiedzi częstotliwości VMP3. Badania wykonano dla elektrolitów przedstawionych w tabeli 12 w kombinacji ze wszystkimi siedmioma elektrodami.

2.1.7 Schodkowa spektroskopia impedancyjna

W celu zbadania odwracalności reakcji elektrodowych oraz ewolucji warstw pasywnych na powierzchni elektrod przeprowadzono badania spektroskopii impedancyjnej. Przebadano w ten sposób anody grafitowe i kompozytowe Si/C ze wszystkimi elektrolitami z tabeli 12. Pomiar dla układu LiTDI-PC:DMC z grafitem zakończył się niepowodzeniem. W tych badaniach wykorzystano metodę schodkowej spektroskopii impedancyjnej, która pozwala połączyć pomiar widma impedancyjnego próbki z woltamperometrią cykliczną. Umożliwia to ciągłą obserwację parametrów układów. Pomiar został wykonany w celce typu Swagelok w układzie dwuelektrodowym z elektrodą pracującą z badanego materiału aktywnego i przeciwelektrodą spiętą z elektrodą referencyjną z folii litowej. Elektrody miały powierzchnię 0,98 cm². Zostały one rozdzielone mikroporowatym separatorem polipropylenowym (Celgard 2400). Badanie prowadzono w temperaturze 25°C utrzymywanej w inkubatorze (ILW 53, Pol-Eko). Badanie wykonano dla takiej samej serii układów jak przy pomiarach woltamperometrycznych. Pomiar polegał na wykonaniu serii widm impedancyjnych przy zmieniającej się w każdym kolejnym widmie polaryzacji próbki. Każdy skan potencjału w daną stronę został podzielony na szereg kroków potencjałowych, przy czym każdy krok odpowiadał jednemu widmu impedancyjnemu. Liczba kroków zależy od zakresu potencjałów i została dobrana by odpowiadać szybkości skanowania wynoszącej 0,1 mV·s⁻¹. Zakres potencjałów był identyczny jak podczas pomiarów woltamperometrycznych. Prąd był mierzony co 0,1 s. Widma impedancyjne były mierzone w zakresie częstotliwości od 500 kHz do 100 mHz przy 10 punktach na dekadę. Każdy punkt na widmie był średnią z trzech okresów. Amplituda sygnału wzbudzającego wynosiła 25 mV. Przy każdym kroku potencjałowym potencjał był przykładany na 10 s przed rozpoczęciem pomiaru impedancyjnego. Pomiar wykonano przy użyciu potencjostatu-galwanostatu z analizatorem odpowiedzi częstotliwości (VMP3, Bio-Logic). Do analizy widm impedancyjnych zostały zastosowane modele przedstawione na rysunku 5.



Rysunek 5: Schematy układów zastępczych

W modelach połączone są ze sobą szeregowo dwa lub trzy dwójniki RQ, jeden element stałofazowy i jeden opornik. Opornik odpowiada oporowi elektrolitu (R_e), pierwszy dwójnik jest związany z oporem przeniesienia ładunku (R_{ct-a}) i pojemnością warstwy podwójnej (Q_{dl-a}) na licie, drugi z oporem przeniesienia ładunku (R_{ct-k}) i pojemnością warstwy podwójnej (Q_{dl-k}) na katodzie, a trzeci z oporami warstw pasywnych (R_{p-a} + R_{p-k}) i pojemnością związaną z warstwami pasywnymi (Q_{p-a} + Q_{p-k}). Element stałofazowy (Q_{dyf}) jest związany z dyfuzją litu. Pętle impedancyjne związane z przeniesieniem ładunku obu elektrod mogą być w pewnych momentach pomiaru łatwo rozdzielone ze względu na znaczące zmiany oporu przeniesienia ładunku po stronie katodowej. Dzieje się tak w momencie kiedy reakcja elektrodowa na katodzie się zaczyna lub kończy. Pętla związana z przeniesieniem ładunku jest wtedy wyraźnie rozciągnięta, a przypadku niektórych układów widoczne jest nawet całkowite rozdzielenie pętli. W momencie pomiaru, gdy reakcja zachodzi z największą szybkością, stałe czasowe obu pętli są w większości przypadków na tyle zbliżone, że nie jest możliwe ich rozdzielenie. W momentach pomiaru, gdy reakcja na katodzie nie może zachodzić pętla, przeniesienia ładunku zaczyna się przesuwać do niższych częstotliwości przez co zlewa się z elementem dyfuzyjnym do tego stopnia, że próba dopasowania tego elementu dwójnikami RQ staje się bezzasadna. Dla widm, dla których dwie pętle związane z przeniesieniem ładunku były widoczne i możliwe do rozdzielenia, użyto modelu z trzema dwójnikami. W pozostałych przypadkach użyto modelu z dwoma dwójnikami. Dopasowanie modelu do danych zostało wykonane w programie RelaxIS 3 (rhd instruments).

2.1.8 Cyklowanie galwanostatyczne

Cyklowania galwanostatyczne wykonano w celu zbadania utrzymania pojemności w czasie cyklowania oraz retencji pojemności w czasie cyklowania pod różnymi obciążeniami prądowymi.

W celu zbadania kompatybilności elektrolitów z elektrodami i sprawdzenia uzyskiwanych w praktyce pojemności wykonano cyklowania półogniw. Zostały one przeprowadzone dla tych samych układów, co badania woltamperometryczne. Badanie polegało na cyklowaniu galwanostatycznym ze stałym prądem do osiągnięcia zadanego ograniczenia potencjałowego, które zostały przedstawione w Tabeli 10. Pomiar składał się czterech półcykli formatowania dla materiałów anodowych (grafit, C/Si, LTO) lub trzech dla materiałów katodowych (LCO, LMO, NMC, LFP) z szybkością C/25. Następnie zmierzono 10 cykli z szybkością cyklowania C/5. Po każdym półcyklu następowała godzinna przerwa w celu relaksacji próbki. Pomiary przeprowadzono w ogniwach guzikowych (CR2032). Elektrody miały powierzchnię 0,98 cm². Zostały one rozdzielone mikroporowatym separatorem

polipropylenowym (Celgard 2400). Pomiary zostały wykonane z użyciem wielokanałowego potencjostatu-galwanostatu i testera baterii (Sollich 2061 MPG&T, Atlas-Sollich).

Pomiary cyklowań ogniw zostały wykonane dla wszystkich elektrolitów (poza układem LiTDI PC:DMC bez dodatków) w układach elektrod grafit|NMC oraz Si/C|NMC. Takie układy zostały wybrane do dalszych badań ze względu na duże różnice w pracy ogniw przy zastosowaniu tych dwóch anod oraz minimalne różnice w osiąganych pojemnościach pomiędzy katodami przy zastosowaniu różnych elektrolitów. W obu przypadkach katoda była elektrodą limitującą pojemność i na podstawie jej pojemności został ustalony prąd cyklowania. Badania retencji pojemności w czasie cyklowania pod różnymi obciążeniami prądowymi (ang. *rate capability*) zostały przeprowadzone przy użyciu potencjostatu-galwanostatu z analizatorem odpowiedzi częstotliwości (VMP3, Bio-Logic). Pomiary przeprowadzono w ogniwach guzikowych (CR2032). Elektrody miały powierzchnię 0,98 cm². Zostały one rozdzielone mikroporowatym separatorem polipropylenowym (Celgard 2400). Podczas pomiaru temperatura była utrzymywana na poziomie 25°C w inkubatorze (ILW 53, Pol-Eko). Pomiar składał się z cyklu formatowania, po którym następowały po 3 cykle z szybkością C/5, C/2, 1C, 5C i znów C/5. Po każdym półcyklu następowała godzinna przerwa w celu relaksacji próbki.

W celu zbadania zdolności do retencji pojemności w czasie cyklowania przeprowadzono pomiary cyklowań ze stałą szybkością w temperaturze 25°C. Pomiar został przeprowadzony w celkach typu Swagelok, które zostały użyte by umożliwić łatwe rozłożenie ogniwa i użycie elektrod do kolejnych badań. Elektrody miały powierzchnię 0,98 cm². Zostały one rozdzielone mikroporowatym separatorem polipropylenowym (Celgard 2400). Podczas pomiaru temperatura była utrzymywana w suszarce (UF55, Memmert). Wykonano dwa pomiary. Pierwszy składał się tylko z cyklu formatowania. Drugi składał się z cyklu formatowania, po którym nastąpiło 50 cykli z szybkością C/5. Po każdym półcyklu następowała godzinna przerwa. Pomiary zostały wykonane z użyciem wielokanałowego potencjostatu-galwanostatu i testera baterii (Sollich 2061 MPG&T, Atlas-Sollich).

2.1.9 Obrazowanie mikroskopem elektronowym

Wpływ cyklowania ogniw na morfologię powierzchni anod grafitowych i kompozytów krzemowo węglowych został zbadany przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z przyrządem PFIB Helios 5 Dual-Beam (Thermo Scientific) lub Prisma E (Thermo Scientific). Pierwszy z przyrządów pracował przy napięciu 3 kV, prądzie 13 pA oraz dystansie

roboczym 3,9 mm. Drugi przy 15 kV, rozmiarze plamki 3,5 nm oraz dystansie roboczym 7–10 mm. Obrazy zarejestrowano przy powiększeniach od 200 do 100000 razy. Powiększenia 200 razy zostały zarejestrowane, ponieważ pozwalają na ocenę degradacji elektrody (np. pękania) oraz jednorodności obserwowanych zmian na powierzchni, natomiast większe powiększenia umożliwiają ocenę morfologii powstającej warstwy SEI. Skład elektrod został zbadany przy użyciu spektroskopii dyspersji energii w zakresie promieniowania rentgenowskiego (EDX). Pomiary te zostały wykonane przy napięciu 15 kV, prądzie 1,6 nA i dystansie roboczym 3,9 mm na przyrządzie PFIB Helios 5 Dual-Beam oraz przy napięciu 15 kV, rozmiarze plamki 6 nm i dystansie roboczym 7–10 mm na przyrządzie Prisma E. Zbadano próbki elektrod niepoddanych cyklowaniu, elektrody po cyklu formowania oraz elektrody po 50 cyklach ładowania-rozładowania z większą szybkością. Zbadano anody ze względu na dużo większy wpływ elektrolitu na ich retencję pojemności. Elektrody niepoddane cyklowaniu służą za punkt odniesienia. Zbadanie elektrod na samym początku cyklowania oraz po 50 cyklach pozwala ocenić ewolucję warstwy SEI.

2.2 Wyniki

2.2.1 Przewodność

Wyniki pomiarów przewodności zostały przedstawione w Aneksie na rysunkach A1-A13, na których pokazano wartości przewodności w zależności od stężenia soli w temperaturach od 0°C do 50°C. Na każdym wykresie pokazano wyniki dla jednego z układów wymienionych w tabeli 11.

Na rysunku 6 przedstawiono zestawienie przewodności w 20°C dla układów PC-DMC w zależności od stężenia soli wyrażonej w molach LiTDI na kilogram PC. Na rysunku 7 zostały przedstawione analogiczne dane dla układów PC-EMC, na rysunku 8 dla PC-DEC.

Można zaobserwować wzrost przewodności wraz z zawartością soli do stężenia wynoszącego ok. 0,3 mol·kg⁻¹. Powyżej tego stężenia wzrost przewodności przestaje być monotoniczny. Można zaobserwować maksimum przewodności, po którym wartości zaczynają maleć, jednak widoczne są również lokalne maksima. Dla układów PC-DMC przewodność rośnie, aż do 55% zawartości DMC, po czym spada. W przypadku EMC zależność jest podobna, ale wartości dla 33% i 55% EMC są bardzo zbliżone. Dla układów PC-DEC dodatek drugiego rozpuszczalnika przekłada się jedynie na nieznaczny wzrost przewodności do zawartości DEC wynoszącej 33%. Dla 77% DEC przewodność jest wyraźnie niższa niż w czystym PC. Przewodności dla układów PC-DMC są najwyższe z maksimum wynoszącym 6,3 mS⋅cm⁻¹ dla



Rysunek 6: Przewodnośc układów LiTDI-PC-DMC w funkcji stężenia wyrażonego w mol·kg_{PC}-1



Rysunek 7: Przewodność układów LiTDI-PC-DEC w funkcji stężenia wyrażonego w mol·kg_{PC}-1

1,2 mol·kg_{PC}⁻¹ w PC-55DMC. Maksimum przewodności dla układów PC-EMC i PC-DEC wynosi odpowiednio ok. 5,2 mS·cm⁻¹ dla 1,2 mol·kg_{PC}⁻¹ w PC-55EMC oraz 4,8 mS·cm⁻¹ dla 1,1 mol·kg_{PC}⁻¹ w PC-33DEC. Wzrost rozpuszczalności soli wraz z dodatkiem drugiego rozpuszczalnika został bezsprzecznie zaobserwowany jedynie dla układów PC-DMC. W układzie PC-55DMC maksymalne uzyskane stężenie wynosiło ok. 0,91 mol·kg⁻¹, a w układzie PC-77DMC ok. 1.04 mol·kg⁻¹. Maksymalne uzyskane stężenia dla wszystkich pozostałych układów nie przekraczały 0,9 mol·kg⁻¹.



Rysunek 8: Przewodnośc układów LiTDI-PC-EMC w funkcji stężenia wyrażonego w mol·kg_{PC}-1

2.2.2 Liczba przenoszenia kationów litu

Na rysunku 9 przedstawiono zestawienie wyników pomiarów liczb przenoszenia dla układów rozpuszczalników PC i DMC. Wartości dla poszczególnych układów rosną wraz ze stężeniem soli od ok. 0,3 do ok. 0,7. Wyjątkiem jest układ PC-11DMC, dla którego powyżej stężenia ok. 0,3 mol·kg⁻¹ trend nie jest jasny. Wartości są zbliżone do siebie w poszczególnych układach o zbliżonych stężeniach. Na rysunku 10 zestawiono wyniki dla układów PC-EMC. W odróżnieniu od układów PC-DMC widać wyraźną zmianę wartości liczb przenoszenia wraz



Rysunek 9: Liczby przenoszenia kationów litu dla układów LiTDI-PC-DMC



Rysunek 10: Liczby przenoszenia kationów litu dla ukadów LiTDI-PC-EMC

z zawartością drugiego rozpuszczalnika. Do stężenia ok. 0,4 mol·kg⁻¹ wartości liczb przenoszenia zdają się rosnąć dla układów w czystym PC jak i dla układów zawierających 11% EMC. Powyżej tego stężenia obserwowane są niższe wartości dla układów z dodatkami EMC o ok. 0,2–0,3. Wraz ze wzrostem zawartości EMC w mieszaninie rozpuszczalników liczby przenoszenia zdają się rosnąć. Dla układów zawierających 77% EMC są o ok. 0,1-0,3 wyższe niż dla układów w czystym PC. W przypadku układów opartych na PC-DEC, które zostały przedstawione na rysunku 11, można zaobserwować podobny trend jak dla układów PC-EMC. Dla tych układów wpływ zawartości DEC na liczby przenoszenia zdaje się być jednak niższy niż dla EMC.



Rysunek 11: Liczby przenoszenia kationów litu dla układów LiTDI-PC-DEC

2.2.3 Właściwości termiczne

Na rysunku 12 przedstawiono zestawienie wyników pomiarów właściwości termicznych dla układów PC-DMC. Na rysunku 13 pokazane zostały wyniki dla układów PC-EMC, a na rysunku 14 dla układów PC-DEC. Większość układów elektrolitów opartych na LiTDI w PC jest amorficzna. Krystalizację zaobserwowano jedynie dla układów z 55 i 77% DMC i EMC oraz 77% DEC. Należy zauważyć, że ciepła krystalizacji są bardzo małe i nie przekraczają 10 J·g⁻¹. Oznacza to, że układy są w większości amorficzne i tylko niewielka ich część krystalizuje. Wyjątkami są układy 0,4 mol·kg_{PC}⁻¹ LiTDI w PC-77EMC dla którego ciepło krystalizacji było znaczące i wynosiło 31,4 J·g⁻¹ oraz układy LiTDI w PC-77DMC, dla których



ciepła topnienia wynosiły 27–50 J·g⁻¹. Krystalizacja następuje przy ok. -20 – -25°C dla układów PC-77DMC, przy ok. -70 – -65°C dla układów PC-55DMC, przy ok. -70 – -80°C dla układów z EMC i przy ok. -85°C dla układów z DEC. Układy o mniejszej zawartości drugiego rozpuszczalnika charakteryzują się niższą temperaturą krystalizacji. Wzrost stężenia soli przekłada się na wzrost temperatury topnienia lub prawie nie ma na nią wpływu. Temperatura zeszklenia układów rośnie z zawartością soli. W przypadku układów z DMC nie zmienia się wyraźnie, niezależnie od zawartości DMC zawierając się w przedziale od ok. -114°C do ok. -103°C. Dla układów z EMC i DEC zwiększenie zawartości drugiego rozpuszczalnika przekłada się na spadek temperatury zeszklenia o ok 15°C po dodaniu 77% węglanu liniowego.



Rysunek 13: Temperatury tonienia i zeszklenia układów LiTDI-PC-EMC

W przypadku układów z 77% DEC można również zobaczyć że, wartości dążą do temperatur charakterystycznych dla zawartości DEC wynoszącej 55% wraz ze wzrostem zawartości soli.



Rysunek 14: Temperatury tonienia i zeszklenia układów LiTDI-PC-DEC

2.2.4 Woltamperometria cykliczna

Woltamperogramy przedstawiające pierwsze cztery cykle dla wszystkich siedmiu elektrod w kombinacji ze wszystkimi sześcioma układami elektrolitów zostały pokazane w Aneksie na rysunkach A14-A55.

Woltamperogramy uzyskane podczas pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla anod grafitowych z różnymi elektrolitami zostały zestawione na rysunku 15. Przedstawione zostało porównanie trzeciego cyklu dla każdego układu. Porównywany jest trzeci cykl, w którym odpowiedź próbek jest już ustabilizowana. Obserwowane są sygnały redukcji zaczynające się przy ok. 0,90 V vs. Li/Li⁺ i wyraźnie rosnące poniżej ok. 0,12 V. W przypadku układów z LiPF6 można zobaczyć również wyraźny sygnał redukcji przy ok. 0,14 V vs. Li/Li⁺. Bardzo mały sygnał występuje w tym zakresie również dla układu LiTDI-EC:2DMC FEC-VC, natomiast dla pozostałych układów w ogóle nie jest widoczny. Dla układu PC-DMC następuje nieodwracalna redukcja poniżej 1 V vs. Li/Li⁺. Obecność dodatku FEC i VC w tym układzie rozpuszczalników pozwala na uzyskanie odwracalnej reakcji. Sygnały związane z utlenieniem są obserwowane między potencjałami 0,20 i 0,90 V vs. Li/Li⁺. Można zaobserwować, że gęstość prądu osiągana przez poszczególne próbki jest zależna od stosowanego elektrolitu i rośnie w kolejności LiTDI-PC:DMC<LiTDI-EC:2DMC</p>



Rysunek 15: Woltamperogramy układów (-)Li|elektrolit|grafit(+)

FEC i VC przełożył się na wzrost gęstości prądu. W przypadku układów LiTDI i LiPF₆ w EC:2DMC dodatek powoduje również zmniejszenie nadpotencjałów i przesunięcie sygnału reakcji utlenienia do niższych potencjałów, a reakcji redukcji do wyższych. Porównując zmiany w kolejnych cyklach na podstawie rysunków A14–A19 można stwierdzić, że w pierwszym cyklu obserwowane są nieodwracalne reakcje. Dla układu LiPF₆-EC:2DMC bez dodatku widoczne są sygnały przy 1,40 V i 0,55 V. Dla układu LiTDI-EC:2DMC sygnały występują przy ok. 1,40 V, 0,90 V i 0,72 V. Dla układów z dodatkami sygnały występują natomiast tylko przy 1,40 V i 1,15 V vs. Li/Li⁺. Wszystkie te sygnały znikają w drugim cyklu. Dla próbek zawierających LiPF₆ nadpotencjały spadają, gęstości prądu maksimów sygnałów rosną wraz z kolejnymi cyklami. Sygnał przy 0,14 V pojawia się również dopiero w drugim cyklu. Dla próbek z LiTDI w EC:2DMC nadpotencjały nieznacznie rosną, a gęstości prądu pozostają praktycznie niezmienne z kolejnymi cyklami. Dla próbek zawierających LiTDI z dodatkiem FEC i VC zaobserwować można nieznaczny spadek nadpotencjałów oraz zdecydowany wzrost gęstości prądu.

Na rysunku 16 przedstawiono zestawienie trzeciego cyklu dla pomiarów woltamperometrii cyklicznej z kompozytem krzem/węgiel jako elektrodą pracującą. Sygnały od reakcji redukcji zaczynają się przy ok. 1,40 V vs. Li/Li⁺ i przyspieszają poniżej 0,15 V. Sygnały utlenienia są obserwowane w zakresie od 0,20 V do ok. 1,2 V. Pierwszą rzeczą, którą można zauważyć jest fakt, że dla układu LiTDI-PC:DMC bez dodatków zachodzi odwracalna reakcja. Przebieg krzywej dla tej reakcji jest bardzo zbliżony do tego dla układu



Rysunek 16: Woltamperogramy układów (-)Li|elektrolit|Si/C(+)

LiTDI-EC:2DMC. W przypadku obu układów z LiTDI dodatek FEC i VC przełożył się na znaczący spadek nadpotencjałów i wzrost gęstości prądu. Dla układu LiTDI w EC:2DMC można również zobaczyć większy spadek nadpotencjału oraz kolejny sygnał od utlenienia przy potencjale ok. 0,50 V vs. Li/Li⁺. Wpływ dodatków w układach z LiPF₆ jest widoczny przez wzrost gęstości prądu sygnałów utlenienia przy ok. 0,25 V oraz 0,50 V. Analizując zmienność przebiegu woltamperogramów w kolejnych cyklach na podstawie rysunku A20-A25 można zauważyć, że nieodwracalne reakcje w pierwszym cyklu dla układów bez dodatków zachodzą przy potencjale ok. 0,75 V dla LiTDI-EC:2DMC, 0,72 V dla LiTDI-PC:DMC oraz przy 0,75 V i 0,60 V dla LiPF₆-EC:2DMC. Układy z dodatkiem FEC i VC posiadają sygnał przy ok. 1,25 V vs. Li/Li⁺. Dla układów bazujących na LiTDI pojawia się natomiast sygnał ok. 0,55 V. Zmiany w kolejnych cyklach objawiają się zmniejszeniem nadpotencjałów i wzrostem gęstości prądu dla próbek z dodatkami FEC i VC oraz układu LiPF₆-EC:2DMC. Dla układów z LiTDI bez dodatku gęstość prądu utlenienia rośnie w kolejnych cyklach podczas gęstość prądu redukcji spada. Nadpotencjały również rosną.

Na rysunku 17 pokazane zostały woltamperogramy wykonane dla różnych elektrolitów z LTO jako elektrodą pracującą. Sygnały utlenienia pojawiają się w zakresie od 1,6 V do 2,3 V, natomiast sygnały od redukcji są obserwowane przy w zakresie od 0,9 do 1,6 V. Można zaobserwować niższe nadpotencjały dla układów opartych na LiPF₆ niż dla układów z LiTDI. Widać również znaczący spadek nadpotencjałów w wyniku dodania FEC i VC do układów



Rysunek 17: Woltamperogramy układów (-)Li|elektrolit|LTO(+)

bazujących na LiTDI. Dla układów z LiPF₆ dodatki mają jednak odwrotny efekt. W przypadku układów z LiTDI bez dodatków można bardzo wysokie nadpotencjały sprawiające, że różnica potencjałów utlenienia i redukcji wynosi ok. 1 V oraz rozdzielenie sygnałów na dwa, co nie jest wyraźnie widoczne dla pozostałych układów poza lekką asymetrią pików. Gęstość prądu maksimów pików rośnie wraz z malejącym nadpotencjałem. Patrząc na rysunku A26–A31 można zauważyć, że dla układu LiPF₆-EC:2DMC nadpotencjał spada w drugim cyklu. Dla układów z dodatkami FEC i VC nadpotencjały redukcji spadają, natomiast nadpotencjały rosną w drugim cyklu. Z kolei dla próbek z LiTDI bez dodatków nadpotencjały rosną w drugim cyklu. W kolejnych cyklach nadpotencjały rosną dla wszystkich układów. Dla układu LiTDI-EC:2DMC można również zobaczyć zmianę proporcji między parami sygnałów na korzyść tych przy skrajnych potencjałach.

Na rysunku 18 przedstawiono wyniki woltamperometrii cyklicznej z LCO jako elektrodą pracującą. Utlenienie zachodzi powyżej 3,8 V vs. Li/Li+, a redukcja w zakresie od 3,2 V do 4,4 V. W przypadku tych układów różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami są bardzo małe. Porównując nadpotencjały reakcji można stwierdzić, że dodatki przekładają się na ich obniżenie, przy czym dla układów z LiPF₆ poprawa jest dużo większa niż przypadku innych układów. Wiąże się ona również ze wzrostem gęstości prądu. Z kolei, na podstawie rysunków A32–A37 można stwierdzić, że dla układów z LiPF₆ nadpotencjały spadają w drugim cyklu lecz potem zaczynają rosnąć. Dla próbek z LiPF₆ nadpotencjały rosną już od drugiego cyklu.



Rysunek 18: Woltamperogramy układów (-)Li|*elektrolit*|*LMO(+)*



Rysunek 19: Woltamperogramy układów (-)Li|elektrolit|LCO(+)

Wyniki pomiarów z LMO jako elektrodą pracującą zostały pokazane na rysunku 19. Widoczne są na nim dużo niższe nadpotencjały dla układów z LiPF₆ od nadpotencjałów dla układów bazujących na LiTDI. Przekłada się to na wyższe gęstości prądu pików. Dla układów z LiPF₆ dodatek FEC i VC przekłada się wyższy nadpotencjał. Tak samo jest w przypadku układów LiTDI-EC:2DMC. Dla układów LiTDI-PC:DMC dodatki powodują jednak znaczny spadek nadpotencjałów. Rysunki A38-A43 pokazują zmianę woltamperogramów w kolejnych cyklach. Nadpotencjały utlenienia w pierwszym cyklu są zdecydowanie wyższe niż w kolejnych cyklach. Nie są obserwowane dwa sygnały utlenienia, ale jeden przy wyższych potencjałach. Nadpotencjały dla układu LiPF₆-EC:2DMC są zdecydowanie niższe, a gęstości prądu wyższe niż dla innych układów. W kolejnych cyklach nadpotencjały spadają i zaczynają być dwa sygnały utlenienia. Wyjątkiem jest znowu układ z LiPF₆ bez dodatków, w którym po drugim cyklu nadpotencjały ponownie rosną. Widoczne są cztery sygnały od redukcji przy ok. 4,1 V, 3,9 V, 3,7 V i 3,5 V. Sygnały przy 3,5 V i 3,7 V stopniowo zanikają na korzyść sygnałów 3,9 V i 4,1 V wraz z kolejnymi cyklami i spadkiem nadpotencjału utleniania.

Na rysunku 20 pokazano zestawienie trzeciego cyklu woltamperogramów z NMC jako elektrodą pracującą. Można na nim zauważyć niższe nadpotencjały i wyższe gęstości prądu dla układów opartych na LiPF₆ w stosunku do tych opartych na LiTDI. Jednocześnie widać, że dodatek FEC i VC nie przekłada się na poprawę tych parametrów. Dla tej elektrody elektrolity oparte na LiTDI w mieszaninie PC:DMC wykazują niższe nadpotencjały i wyższe gęstości prądu od układów w EC:2DMC. Na podstawie rysunków A44–A49 można stwierdzić, że nadpotencjały reakcji spadają po pierwszym cyklu, po czym zaczynają rosnąć. Wyjątek stanowią układy z LiTDI w PC:DMC, dla których nadpotencjały po pierwszym cyklu prawie się nie zmieniają.



Rysunek 20: Woltamperogramy układów (-)Li|elektrolit|NMC(+)

Rysunek 20 przedstawia zestawienie trzecich cykli woltamperogramów z LFP jako elektrodą pracującą. Nadpotencjały są, podobnie jak dla innych elektrod, najniższe dla układów bazujących na LiPF₆. Dodatek FEC i VC przekłada się na spadek nadpotencjałów i wzrost gęstości prądu, przy czym największa poprawa obserwowana jest dla układów w PC:DMC. Na podstawie rysunków A50-A55 można stwierdzić, że nadpotencjały utleniania są zdecydowanie



Rysunek 21: Woltamperogramy układów (-)Li|elektrolit|LFP(+)

wyższe w pierwszym cyklu niż w kolejnych. Nadpotencjały redukcji nie zmieniają się w takim samym stopniu. Dla próbek z LiPF₆ nadpotencjały prawie nie ulegają zmianie, natomiast dla próbek z LiTDI można zaobserwować ich powolny wzrost w kolejnych cyklach.

W tabeli 13 zostały zestawione wydajności poszczególnych cykli oraz procent wykorzystania teoretycznej pojemności elektrody w danym cyklu. Wartości uzyskane dla czwartego cyklu mogą być zaniżone ze względu na zakończenie pomiaru przy określonym potencjale podczas gdy dla pozostałych cykli utlenienie lub redukcja mogą zachodzić na początku kolejnego półcyklu. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że dla grafitu i kompozytu Si/C wydajność i wykorzystanie teoretycznej pojemności rośnie w kolejnych cyklach. Wykorzystanie pojemności jest jednak na bardzo niskim poziomie, nie przekraczając 20%. W przypadku materiałów opartych na tlenkach metali przejściowych oraz LFP wykorzystanie pojemności jest na dużo wyższym poziomie, przekraczając w większości przypadków 97%. Wydajność i wykorzystanie pojemności w przypadku tych materiałów nie mają jednakowej tendencji. Dla LTO, NMC i LFP wydajność jest wyższa po pierwszym cyklu. Dla LMO jest tak samo w układach opartych na LiTDI, natomiast dla układów opartych na LiPF₆ wydajność spada od pierwszego cyklu. Dla wszystkich układów z LCO poza LiTDI-PC-DMC FEC-VC spadek następuje po pierwszym cyklu.

		wydajność / %	% poj. Teor. / %	wydajność / %	% poj. Teor. / %	wydajność / %	% poj. Teor. / %	wydajność / %	% poj. Teor. / %	wydajność / %	% poj. Teor. / %	wydajność / %	% poj. Teor. / %
elektroda	numer	LiPF6 – E	SC:2DMC	LiPF6 – E FFC	SC:2DMC	LiTDI – E	C:2DMC	LiTDI – E Fec.	C:2DMC -VC	LiTDI – I	PC:DMC	LiTDI -P Fec-	C:DMC VC
	ر المرحم 1	64.50	8.93	68.47	11.93	37.07	6.23	53.76	9.67			52.59	8.32
1.2	2	95,19	12,17	95,89	15,29	86,55	7,91	90,54	11,76			90,98	9,92
gram	ю	97,08	13,65	97,39	16,84	92,09	8,11	94,74	13,28			94,31	10,86
	4	97,51	14,43	97,94	17,54	93,78	8,03	96,10	14, 14			95,53	11,39
	1	52,36	10,41	51,57	11,97	30,44	7,86	42,67	10,31	27,27	7,34	43,22	9,63
J!!S	7	91,02	12,13	91,35	13,74	79,56	9,32	85,39	11,87	70,12	8,80	86,97	10,78
210	б	94,30	12,91	94,65	14,73	86,85	9,63	90,41	12,76	79,00	9,01	91,14	11,25
	4	95,19	13,38	95,47	15,36	89,37	9,63	92,14	13,43	81,13	8,95	92,44	11,45
	1	96,47	104,73	91,25	104,73	91,30	104,57	88,22	104, 49	90,67	98,37	90,03	105,47
1 TO	7	98,84	104,65	98,16	104,73	94,93	103,84	97,41	104, 49	93,69	98,20	97,81	105,55
FIO	б	99,23	104,65	98,84	104,73	95,87	100,33	98,23	104, 33	94,13	96,82	98,78	105, 39
	4	99,46	104,65	99,00	104,57	89,73	89,14	98,46	104,08	80,36	80,16	98,92	104,98
	1	99,29	100,11	99,75	107,62	98,43	63,24	99,11	72,70	99,04	55,02	97,69	58,85
	7	99,13	87,42	99,72	106, 19	98,44	87,83	98,70	88,16	98,54	72,11	99,59	78,55
	б	98,78	79,47	99,65	100,56	97,76	79,08	99,17	81,51	99,88	74,45	99,20	76,98
	4	96,71	74,07	98,59	95,28	96,75	70,54	98,39	75,91	98,32	69,44	98,60	73,33
	1	101,43	135,73	100,70	97,86	93,66	42,87	70,53	32,94	98,05	27,60	97,51	34,93
1 MO	7	100,00	135,87	100,15	135,26	99,89	64,24	99,88	56,09	98,77	27,46	100,69	50,06
OWIT	б	100,00	136,01	99,65	134,91	98,87	125,33	99,88	109,51	90,09	67,46	98,87	119,64
	4	97,28	132,45	97,57	131,83	94,98	127,04	96,18	117,18	97,86	112,66	91,76	111,29
	1	92,45	145,10	92,30	146,74	90,20	130,81	90,01	121,00	90,01	125,21	90,15	128,31
JMN	7	98,85	146,74	99,15	146,54	97,12	142,26	98,21	140,75	98,20	140,42	97,95	141, 41
OTAINT	б	99,02	146,41	99,33	145,75	96,96	140,62	98,20	140,29	97,87	142,00	98,99	141, 87
	4	97,54	143,78	97,69	142,13	94,50	132,39	95,54	133,84	95,90	138,51	96,53	139,04
	1	90,26	116,29	92,20	117,75	88,87	111,84	88,92	113,78	85,17	108,84	88,19	113,70
ΙFD	7	99,59	117,67	100,27	119,05	98,73	113,38	98,69	115,48	98,70	110,38	99,79	115,97
	ю	98,44	117,91	99,73	119,45	97,71	113,95	97,75	115,89	99,43	112,65	98,63	116,86
	4	94,93	113,78	95,55	114,76	92,62	108,68	92,64	110,06	90,69	104,88	93,55	111,60

Tabela 13: Zestawienie wyników pomiarów woltamperometrycznych

2.2.5 Cyklowanie galwanostatyczne półogniw

Na rysunku 22 przedstawiono zestawienie wyników cyklowania półogniw z grafitem jako katodą. Przedstawione są pojemności rozładowania. Nie zostały przedstawione wyniki dla układu rozpuszczalników PC:DMC bez dodatków ponieważ cyklowanie zakończyło się niepowodzeniem. Dla wszystkich układów można zauważyć wyraźny spadek pojemności przy wzroście szybkości cyklowania do C/5. Spadek dochodzi do 47% dla układu LiPF₆-EC:2DMC. Spadek pojemności w kolejnych cyklach jest praktycznie zerowy dla próbek z LiPF₆. Dla próbek z LiTDI spadek jest widoczny, przy czym jest większy dla układu bazującego na PC niż dla analogicznego układu z EC:2DMC. Próbka z LiTDI bez dodatków osiąga najniższe pojemności. Pojemności początkowe wynoszą ok. 370–400 mAh·g⁻¹. Pojemności początkowe są zbliżone do siebie dla większości układów lecz znacząco przekraczają wartości deklarowane przez producenta. Układ LiPF₆-EC:2DMC z FEC-VC pozwolił uzyskać najniższą pojemność początkową, wynoszącą 332 mAh·g⁻¹, która jest jednak zbliżona do wartości podawanej przez producenta.



Rysunek 22: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)Li|elektrolit|grafit(+)

Rysunek 23 przedstawia wyniki cyklowania półogniw z kompozytem Si/C. Widoczny jest znaczący, dochodzący do 50% spadek pojemności po wzroście szybkości cyklowania, który jest porównywalny dla wszystkich próbek. W przypadku tych układów dalszy spadek pojemności jest również zbliżony dla wszystkich układów. Układem, który wyłamuje się z tego schematu jest LiTDI-EC:2DMC. Początkowy spadek pojemności dla tego układu jest dużo większy niż w pozostałych przypadkach, dochodząc do 80%, lecz po 5 cyklach pojemność



Rysunek 23: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)Li|elektrolit|Si/C(+)

zaczyna rosnąć by na koniec osiągnąć pojemność zbliżoną do układu LiTDI-EC:2DMC z FEC-VC. Układ zawierający LiPF₆ z dodatkami na początku charakteryzuje się niższą pojemnością od pozostałych układów, co utrzymuje się w czasie całego pomiaru. Pojemności początkowe pozostałych układów wynoszą ok. 1100 mAh·g⁻¹, natomiast dla tego wynosi ona jedynie 936 mAh·g⁻¹.

Na rysunku 24 przedstawiono zestawienie wyników cyklowania półogniw z LTO. Ewolucja pojemności jest bardzo zbliżona dla wszystkich układów. Z wyłączeniem jednego punktu wyniki nie różnią się o więcej niż 9%. Układy oparte na LiPF₆, mające praktycznie taki sam przebieg, charakteryzują się nieco większą pojemnością od układów z LiTDI. Dla tych



Rysunek 24: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)Li|elektrolit|LTO(+)

drugich układy z dodatkami wykazują większą zmienność pojemności od tych bez FEC i VC. Pojemności przy cyklowaniu z szybkością C/5 zawierają się w przedziale 150–170 mAh·g⁻¹.

Rysunek 25 przedstawia wyniki dla układów cyklowanych z LCO. Pojemność dla tych próbek również wykazuje małą zmienność. Układy z LiPF₆ oraz LiTDI w PC:DMC z FEC-VC wykazują najwyższe pojemności, które są zbliżone do teoretycznej wartości, podczas gdy pojemność pozostałych układów jest również zbliżona i o ok. 8% niższa. Pojemności zawierają się w przedziale 130–155 mAh·g⁻¹.



Rysunek 25: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)Li|elektrolit|LCO(+)

Na rysunku 26 pokazane są wyniki cyklowania półogniw z LMO. Rozrzut wyników jest trochę większy niż dla innych materiałów katodowych, lecz wyniki mieszczą się w zakresie ok. 15%, poza pierwszymi dwoma cyklami dla układów bazujących na PC:DMC. Te układy



Rysunek 26: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)Li|elektrolit|LMO(+)

wykazują większą zmienność w trakcie cyklowania. Pojemności układów zawierających LiTDI z dodatkami po 12 cyklach pozwalają uzyskać niższe pojemności niż pozostałe układy. Pojemności zawierają się w przedziale 120–145 mAh·g⁻¹.

Wyniki cyklowań z NMC zostały pokazane na rysunku 27. Układ z LiPF₆ w EC:2DMC z dodatkami wykazuje ok. 12% niższą pojemność od pozostałych. Układ LiTDI-PC:DMC wykazuje natomiast większą od pozostałych zmienność. Pojemności zawierają się w przedziale $160-195 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.



Rysunek 27: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)Li|elektrolit|NMC(+)

Wyniki cyklowania badanych układów z LFP są widoczne na rysunku 28. Wyniki ponownie charakteryzują się niewielkim rozrzutem, który zawiera się w 10%. Pojemności zawierają się w przedziale 135–155 mAh·g⁻¹, przy czym układy w mieszaninie EC:2DMC z dodatkami pozwalają utrzymać nieco wyższe pojemności od pozostałych układów.

Na rysunku 29 pokazane zostały krzywe ładowania-rozładowania półogniw zawierających elektrodę grafitową. Porównany został pierwszy i ostatni cykl pracy ogniwa. Pomiędzy poszczególnymi krzywymi nie widać znaczących różnic. Krzywe dla układu LiPF₆ EC:2DMC bez dodatków wykazują jednak niższe nadpotencjały od wszystkich pozostałych układów. Dla pozostałych układów można zaobserwować praktycznie całkowity zanik *plateau* przy poniżej 0,05 V w półcyklu rozładowania oraz ok. 0,1 V w cyklu ładowania.



Rysunek 28: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)Li|elektrolit|LFP(+)

Rysunek 30 przedstawia analogiczne zestawienie dla układów zawierających elektrodę Si/C. W przypadku tej elektrody widoczny jest wyższy nadpotencjał dla układów wykazujących niższą pojemność, przy czym w półcyklu rozładowania różnice są niewielkie, a stają się większe w półcyklu ładowania. Porównując pierwszy i ostatni cykl można zauważyć, że nadpotencjał dla ostatnich cykli jest niższy, lecz wiąże się to również z bardzo niską pojemnością przy potencjałach poniżej 0,1 V podczas rozładowania.



Rysunek 29: Krzywe ładowania-rozładowania dla pierwszego i 12-ego cyklu pracy ogniw (-)Li|elektrolit|grafit(+)



Rysunek 30: Krzywe ładowania-rozładowania dla pierwszego i 12-ego cyklu pracy ogniw (-)Li|elektrolit|Si/C(+)

2.2.6 Schodkowa spektroskopia impedancyjna

Na rysunku 31 zostało pokazane zestawienie oporów elektrolitów z analizy widm uzyskanych podczas pomiarów schodkowej spektroskopii impedancyjnej. Na tym wykresie zostały pokazane wyniki dla układu Li-grafit. Opory zostały przedstawione w zależności od czasu pomiaru, przy czym czasy zostały arbitralnie zmodyfikowane tak by jednocześnie uzyskać zbieżność napięć dla poszczególnych punków. Zmiany napięcia zachodzące w czasie



Rysunek 31: Opór elektrolitów w czasie pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla układów (-)Li|elektrolit|grafit(+)
pomiaru zostały pokazane na górze wykresu. Takie przesuniecie w czasie jest możliwe ponieważ wszystkie pomiary były wykonywane ze stałą szybkością i różniły się od siebie jedynie długością pierwszego półcyklu. Analogiczne dane dotyczące oporu warstwy pasywnej oraz oporu przeniesienia ładunku zostały pokazane na rysunku 32 i rysunku 33.

Opory badanych elektrolitów nie ulegają znaczącym zmianom w czasie pomiaru. Można zauważyć powtarzające się wahnięcia oporu w granicach 1–2 Ω . Elektrolity bazujące na LiPF₆ oraz układ LiTDI EC:2DMC z FEC i VC wykazują niższe opory oscylujące wokół 5 Ω . Elektrolity LiTDI-EC:2DMC oraz LiTDI-PC:DMC z FEC-VC wykazują natomiast większą zmienność oporów oraz wyższe wartości, które wahają się w okolicach 10 Ω . Szczególnie układ bazujący na PC wykazuje prawie dwukrotny wzrost oporu w pierwszym półcyklu, z 7 Ω do 13 Ω . W drugim półcyklu opór spada do 10 Ω , a następnie wykazuje już dużo niższą zmienność. Opór elektrolitu z LiTDI bez dodatków zmienia się cyklicznie aż o 4 Ω przez cały pomiar.



Rysunek 32: Opór warstwy pasywnej w czasie pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla układów (-)Li|elektrolit|grafit(+)

Opór warstwy pasywnej wykazuje bardzo duże różnie w zależności od użytego elektrolitu. Różnice są nawet kilkusetkrotne. Dla układów z LiPF₆ opór rośnie kilkukrotnie w pierwszym półcyklu, przy czym oporu są wyższe dla układu bez dodatków. Podobnie przebiegają zmiany oporu układu z LiTDI bez dodatków, ale wartości są jeszcze wyższe. Układy z LiTDI i dodatkami wykazują natomiast niskie opory, wynoszące kilka-kilkanaście Ohmów, i dodatkowo spadek wartości w pierwszym półcyklu. W dalszej części pomiaru można zobaczyć trzy odmienne zachowania. Opór warstwy pasywnej dla układu z LiTDI bez



Rysunek 33: Opór przeniesienia ładunku w czasie pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla układów (-)Li|elektrolit|grafit(+)

dodatków stopniowo rośnie z względnie niewielkimi wahnięciami, aż do ok. 200 Ω . Układy z LiPF₆ wykazują bardzo niskie opory na poziomi ok. 2 Ω , natomiast przy bardzo niskich potencjałach następuje wzrost do nawet 60 Ω . Układy bazujące na LiTDI z dodatkami wykazują odmienny przebieg. Przy wysokich potencjałach opory utrzymują się na poziomie kilkudziesięciu Ohmów, ale przy niskich spadają o kilkanaście do kilkudziesięciu Ohmów.

Zmiany oporów przeniesienia ładunku są bardziej skomplikowane, ponieważ w znacznym stopniu zależą od potencjału. Dla katody opór ten zmienia się w zakresie od pojedynczych Ohmów, gdy reakcja zachodzi do teoretycznie nieskończoności przy potencjałach, dla których reakcja elektrodowa nie przebiega. Opór przeniesienia ładunku nie wykazuje jednak takiej zmienności. Całkowity opór przeniesienia ładunku zależy więc od tego czy jest możliwość uwzględnienia w tej wartości oporu na katodzie. Jest to nieuniknione przy niskich potencjałach, możliwe w zakresie potencjałów poniżej 0,8 V i często niemożliwe przy wyższych jego wartościach. Skutkuje to sytuacją, przy której najwyższy opór w zakresie potencjałów ok. 1,5 V vs. Li/Li⁺ nie może być dokładnie zmierzony, i pozostaje jedynie wartość dla anody. Opory przy niskich potencjałach są zbliżone do siebie dla wszystkich układów na koniec półcyklu, ale poza samą końcówką są niższe dla LiPF₆. Można natomiast stwierdzić, że w kolejnych cyklach opory przeniesienia ładunku spadają dla układów bazujących na LiTDI.

Na rysunku 34 przedstawiono zestawienie oporów elektrolitów na podstawie pomiaru układów Li-Si/C. Na rysunku 35 przedstawiono opory warstw pasywnych, natomiast na rysunku 36 opory przeniesienia ładunku.



Rysunek 34: Opór elektrolitów w czasie pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla układów (-)Li|elektrolit|Si/C(+)

Najniższe opory wykazują elektrolity oparte na LiPF₆, nieco wyższe opory, o ok. 2–4 Ω , wykazują elektrolity z LiTDI i dodatkami. Elektrolit z LiTDI w EC:2DMC bez dodatków charakteryzuje się natomiast bardzo dużą zmiennością oporów. Elektrolit LiTDI-PC:DMC, który udało się zbadać z tą elektrodą, wykazuje natomiast skokowy wzrost oporu po każdym cyklu ładowania.

Przebieg oporów warstw pasywnych jest zbliżony do tego obserwowanego dla grafitu. Różnicą między tymi układami, a zawierającymi grafit, jest mniejsza zmienność oporów



Rysunek 35: Opór warstwy pasywnej w czasie pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla układów (-)Li|elektrolit|Si/C(+)

układów zawierających LiTDI z dodatkami. Opory warstwy pasywnej układu bazującego na PC bez dodatków są podobne do tych dla układu LiTDI-EC:2DMC.

Opory przeniesienia ładunku prezentują bardzo zbliżony przebieg do układów z grafitem. Ponownie są widoczne podobne opory dla układów z LiTDI bez dodatków. Układ LiTDI-EC:2DMC FEC-VC wykazał w tym wypadku niższy opór od układu LiTDI-PC:DMC FEC-VC. Opory układów bazujących na LiPF₆ ponownie były najniższe.



Rysunek 36: Opór przeniesienia ładunku w czasie pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla układów (-)Li|elektrolit|Si/C(+)

2.2.7 Cyklowanie galwanostatyczne ogniw

W tabeli 14 przedstawiono wyniki formatowania ogniw na potrzeby badania powierzchni elektrod. Pojemności rozładowania poszczególnych układów zawierają się przedziale 5%, poza układem LiTDI w EC:2DMC bez dodatków, dla którego pojemność jest o ok. 10% niższa niż dla układu o najwyższej pojemności.

Na rysunku 37 przedstawiono wyniki cyklowań ogniw układów grafit-NMC. Pojemność uzyskana dla wszystkich układów podczas formatowania jest zbliżona i zawiera się w 5%. Po zwiększeniu szybkości cyklowania do C/5 pojemność spadła dla wszystkich układów, lecz w przypadku układu LiTDI-EC:2DMC FEC-VC spadek był większy. Podczas dalszego cyklowania spadek pojemności był większy dla układów z LiPF₆ niż dla układów z LiTDI. Układ z LiTDI w EC:2DMC bez dodatków wykazał najniższy spadek przewodności. Układ bazujący na PC wykazał nieco większy spadek, natomiast układ LiTDI w EC:2DMC

z dodatkami pomimo początkowego znacznego spadku pojemności wykazał większą stabilność w dalszym cyklowaniu. Przerwy w seriach danych są spowodowane błędem aparaturowym, przez który część wyników nie została zapisana w pamięci komputera.

.

		pojemność						
	pojemność ładowania	rozładowania /						
Badany elektrolit	$/ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	mAh·g⁻¹	wydajność / %					
C-NMC								
LiPF ₆ EC:2DMC	231,61	196,43	84,81					
LiPF ₆ EC:2DMC FEC/VC	230,57	192,62	83,54					
LITDI EC:2DMC	260,04	177,41	68,22					
LITDI EC:2DMC FEC/VC	218,28	179,15	82,10					
LiTDI PC:DMC FEC/VC	231,09	188,38	81,52					
Si/C-NMC								
LiPF ₆ EC:2DMC	230,14	176,54	76,71					
LiPF ₆ EC:2DMC FEC/VC	227,35	167,52	73,69					
LiTDI EC:2DMC	346,20	150,17	43,38					
LiTDI EC:2DMC FEC/VC	238,35	155,16	65,10					
LiTDI PC:DMC FEC/VC	234,84	180,19	76,73					
	1	1						

Tabela 14: Zestawienie wyników formowania ogniw do badań SEM .



Rysunek 37: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)grafit|elektrolit|NMC(+)



Rysunek 38: Cyklowanie galwanostatyczne ogniw (-)Si/C|elektrolit|NMC(+)

Na rysunku 38 zostały pokazane analogiczne dane dla cyklowań w układzie elektrod Si/C-NMC. Można zaobserwować wyraźny spadek pojemności dla wszystkich układów, lecz jest on zdecydowanie większy dla układów nie zawierających dodatku FEC i VC. Układ zawierający LiTDI w PC:DMC z dodatkami wykazał stosunkowo duży spadek pojemności po pierwszym cyklu, jednak spadek pojemności w kolejnych cyklach był mniejszy, przez co po 50 cyklach wykazuje prawie identyczną pojemność jak układ LiPF₆ EC:2DMC FEC-VC.

Na rysunku 39 pokazane zostały krzywe ładowania-rozładowania dla tych samych ogniw, których wyniki są widoczne na rysunku 37. Na podstawie krzywych pierwszego ładowania



Rysunek 39: Krzywe ładowania-rozładowania pierwszego i 51-ego cyklu pracy ogniw (-)grafit|elektrolit|NMC(+)

można stwierdzić, że wszystkie układy wykazują prawie identyczną pojemność poza układem LiTDI EC:2DMC bez dodatków, dla którego pojemność jest wyższa o ok. 0,5 mAh. W ostatnim cyklu różnice nadpotencjałów są widoczne w półcyklu rozładowania, przy czym we wszystkich przypadkach widoczny jest spadek potencjału na koniec cyklu. W półcyklach ładowania można zaobserwować małą różnicę nadpotencjałów, wynoszącą poniżej 0,1 V. Krzywe potencjału mają jednak większe nachylenie dla układów o niższych pojemnościach.



Rysunek 40: Krzywe ładowania-rozładowania pierwszego i 51-ego cyklu pracy ogniw (-)Si/C|elektrolit|NMC(+)

Na rysunku 40 przedstawiono krzywe ładowania-rozładowania dla pierwszego i 51 cyklu ogniw Si/C|NMC, których wyniki cyklowania są widoczne na rysunku 38. Porównując krzywe ładowania dla pierwszego cyklu można stwierdzić, że wszystkie układy wykazują prawie identyczny przebieg i pojemność, oprócz układu LiTDI-EC:2DMC bez dodatków, dla którego znacząca nieodwracalna reakcja na początku przekłada się na dużo większą całkowitą pojemność ładowania. W przypadku półcykli rozładowania nie widać znaczących różnic pomiędzy próbkami. Po 51 cyklach widoczny jest znaczący wzrost nadpotencjałów w ogniwach bez dodatku FEC i VC w porównaniu z pozostałymi ogniwami.

2.2.8 Retencja pojemności w czasie cyklowania pod różnymi obciążeniami prądowymi

Rysunek 41 przedstawia wyniki badania retencji pojemności w czasie cyklowania z różnymi szybkościami ogniw C|NMC. Na wykresie można zaobserwować najlepsza retencję pojemności dla układów LiTDI-PC:DMC FEC-VC oraz LiPF₆-EC:2DMC FEC-VC. Spadki pojemności dla tych układów po przejściu do szybkości cyklowania wynoszącej C/5, C/2 oraz 1C kształtują się odpowiednio na poziomie ok. 15%, 28% i 45% dla układu bazującego na LiPF₆ oraz 2%, 14% i 36% dla układu opartego na LiTDI. Po powrocie do szybkości C/5 układy te odzyskały odpowiednio ponad 96% i 98% pojemności z poprzedniego cyklowania z taką szybkością. Układy z LiTDI w EC:2DMC wykazują podobne parametry przy cyklowaniu z szybkością do C/2 lecz przy szybkości 1C wykazały znaczący spadek pojemności do, odpowiednio 40% i 18% dla układów bez dodatków i z dodatkami. Układ bez dodatków odzyskał ponad 100% wcześniejszej pojemności, a układ z dodatkami 81%. Najgorsze wyniki otrzymano dla układu bazującego na LiPF₆ bez dodatków. Przy szybkości cyklowania C/5 wykazywał on nieznacznie niższą pojemność od pozostałych układów, lecz przy większych obciążeniach pojemność spadła do zera. Po powrocie do szybkości C/5 układ odzyskał całą pojemność. Pojemność wszystkich układów spadła praktycznie do zera przy próbie cyklowania z szybkością 5C.



Rysunek 41: Porównanie pojemności przy cyklowaniu z różnymi obciążeniami ogniw (-)grafit|elektrolit|NMC(+)

Na rysunku 42 pokazane zostały wyniki badania wpływu obciążeń na retencję pojemności ogniw Si/C|NMC. Można zobaczyć porównywalne spadki pojemności do tych obserwowanych dla układów z grafitem, przy czym układ zawierający LiPF₆ bez dodatków nie wykazuje prawie całkowitej straty pojemności przy szybkości przekraczającej C/5. Układ zawierający LiPF₆ z dodatkami wykazał natomiast niezerową pojemność przy cyklowaniu z szybkością 5C.



Rysunek 42: Porównanie pojemności przy cyklowaniu z różnymi obciążeniami ogniw (-)Si/C|elektrolit|NMC(+)

2.2.9 Obrazowanie skaningowym mikroskopem elektronowym

Na rysunku 43 i rysunku 44 przedstawione zostały zdjęcia z mikroskopu elektronowego dla anody grafitowej oraz kompozytu krzem-węgiel. Są to układy odniesienia, do których będą



Rysunek 43: Zdjęcie SEM anody grafitowej – niecyklowanej



Rysunek 44: Zdjecie SEM anody kompozytowej – niecyklowaniej

porównywane pozostałe próbki. Zaprezentowane zostały powiększenia 10000 razy dla anod grafitowych oraz 50000 razy dla kompozytu krzem-węgiel. Wybrane powiększenia pozwalają na najlepszą ocenę zmian na powierzchni.

Na rysunku 43 widać ziarno grafitu z ostrymi krawędziami warstw grafenowych. Z kolei na rysunku 44 nie widać wyraźnych ziaren materiału węglowego, natomiast krzem jest rozproszony w postaci nanocząstek o wymiarach ok. 40 nm. Przez to cała elektroda ma bardzo nierówną powierzchnię.

Na rysunku 45 widoczna jest anoda grafitowa cyklowana z elektrolitem LiPF₆-EC:2DMC bez dodatków po pierwszym cyklu, natomiast na rysunku 46 taki sam układ po 51 cyklach. Po jednym cyklu na powierzchni ziaren grafitu widoczne są struktury o wymiarach ok. 0,5 μm. Nie pokrywają one jednak powierzchni równomiernie i widoczne są obszary z odsłoniętym grafitem. Po 51 cyklach podobne struktury tworzą warstwę pokrywającą całą powierzchnię elektrod.



Rysunek 45: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 1 cykl z LiPF₆ EC:2DMC



Rysunek 46: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 51 cykli z LiPF₆ EC:2DMC

Porównując skład powierzchni na podstawie pomiarów EDX, przedstawionych w tabeli AT1 (załączone w aneksie), można stwierdzić, że krystality na powierzchni zawierają zdecydowanie więcej fluoru, tlenu i fosforu (może przekraczać 3%) w porównaniu z pozostałymi obszarami (nie przekracza 1%). W przypadku elektrody po 51 cyklach analogiczne zestawienie jest przedstawione w tabeli AT2 (załączone w aneksie) widać dużą zmienność (dochodzącą do 10%) zawartości poszczególnych pierwiastków, przy czym zawartość węgla jest tylko na poziomie 40–50%.

Na rysunku 47 i rysunku 48 zostały przedstawione zdjęcia dla układu LiPF₆-EC:2DMC z FEC i VC odpowiednio po jednym i 51 cyklach. Dla próbki po jednym cyklu widać struktury na powierzchni o rozmiarach ok. 0,1 µm. Powierzchnia nie wygląda również tak jednorodnie

jak dla niecyklowanej elektrody. W przypadku próbki po 51 cyklach widać pokrycie całej powierzchni elektrody stosunkowo równą warstwą.



Rysunek 47: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 1 cykl z LiPF₆ EC:2DMC FEC-VC



Rysunek 48: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 51 cykli z LiPF₆ EC:2DMC FEC-VC

Porównanie poszczególnych obszarów na elektrodzie po jednym cyklu nie pozwala zobaczyć znaczących różnic pomiędzy obszarami, przy czym we wszystkich obszarach węgiel stanowi ok. 99% składu. Po 51 cyklach sytuacja jest zbliżona do tej dla układu bez dodatku. W zależności od punktu obserwowana jest duża zmienność składu, a węgiel stanowi tylko ok. 40–60% próbkowanej warstwy. Zestawienie danych zostało przedstawione w aneksie w tabeli AT3.

Na rysunku 49 i rysunku 50 przedstawiono porównanie zdjąć anod grafitowych cyklowanych z elektrolitem LiTDI-EC:2DMC bez dodatków odpowiednio po jednym i 51 cyklach. Dla układu po jednym cyklu widoczne są nieliczne struktury podobne do tych widocznych dla układów z LiPF₆, przy czym ze względu na nierówność powierzchni ziaren zdają się być całkowicie pokryte cienką warstwą pasywną. Po dłuższym cyklowaniu warstwa pokrywa całkowicie ziarna materiału aktywnego (oceniając po lewym dolnym rogu zdjęcia)



Rysunek 49: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 1 cykl z LiTDI EC:2DMC



Rysunek 50: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 51 cykli z LiTDI EC:2DMC

lecz widoczna jest również inna struktura warstwy, która zdaje się być spękana w kilku miejscach lub mieć strukturę warstwową.

Porównując wyniki pomiaru EDX zestawione w tabeli AT4 można stwierdzić, że warstwy w obu przypadkach mają zbliżony skład na całej powierzchni. Oprócz węgla obserwowana jest zawartość tlenu, fluoru i azotu. Dla próbki po jednym cyklowaniu zawartość węgla wynosi ok. 97%, ale po 51 cyklach pozostaje wysoka i wynosi ok. 83%.

Na rysunku 51 i rysunku 52 przedstawiono porównanie zdjęć elektrod grafitowych po jednym cyklu i 51 cyklach pracy z elektrolitem LiTDI-EC:2DMC z FEC i VC. Wyniki przypominają te uzyskane dla układu z LiPF₆-EC:2DMC z FEC i VC. Po jednym cyklu widać, że powierzchnia elektrody jest nieregularna oraz są na niej struktury o wymiarach ok. 0,1 μm. Natomiast po 51 cyklach powierzchni jest całkowicie pokryta warstwą pasywną.



₩FW mode det HV WD spot mag # 15.5 µm SE EFD 15.00 kV 7.3 mm 3.3 10000 x PRISMA E

Rysunek 51: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 1 cykl z LiTDI EC:2DMC FEC-VC

Rysunek 52: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 51 cykli z LiTDI EC:2DMC FEC-VC

Na podstawie pomiarów EDX, przedstawionych w tabeli AT5 można stwierdzić, że skład próbek jest równomierny na całej badanej powierzchni. Po jednym cyklu obserwowana jest zawartość fluoru i tlenu na powierzchni, natomiast po 51 cyklach widoczny jest również azot. Początkowo zawartość tych pierwiastków wynosi łącznie ok. 3–4%, natomiast końcowo łącznie ok. 50%.

Rysunek 53 i rysunek 54 pokazują porównanie zdjęć anod grafitowych cyklowanych z elektrolitem LiTDI-PC:DMC z FEC i VC po jednym i po 51 cyklach. Ten układ również wykazuje znaczące podobieństwo do pozostałych układów zawierających FEC i VC. Po jednym cyklu widoczne nieregularne pokrycie powierzchni zawierające struktury o wymiarach ok. 0,1 µm. Natomiast po 51 cyklach warstwa pokrywa całą powierzchnię, lecz zdaje się być cieńsza niż w przypadku innych układów z dodatkami. Można tak przypuszczać, ponieważ



Rysunek 53: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 1 cykl z LiTDI PC:DMC FEC-VC



Rysunek 54: Zdjęcie SEM anody grafitowej – 51 cykli z LiTDI PC:DMC FEC-VC

szczegóły morfologii ziaren grafitu są lepiej widoczne niż dla pozostałych układów. Widać dla tej próbki również podobną morfologię jak dla próbki po 51 cyklach w układzie LiTDI-EC:2DMC bez dodatków.

Na rysunku 55 i rysunku 56 zostały pokazane zdjęcia anod kompozytowych Si/C cyklowanych z elektrolitem LiPF₆-EC:2DMC bez dodatków odpowiednio po 1 i 51 cyklach. W przypadku elektrody po jednym cyklu nie widać praktycznie żadnej różnicy między nią, a elektrodą nie poddaną cyklowaniu. Po 51 cyklach próbka zdaje się być pokryta warstwą pasywną.



Rysunek 55: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 1 cykl z LiPF₆ EC:2DMC



Rysunek 56: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 51 cykli z LiPF₆ EC:2DMC

Wyniki pomiarów EDX w przypadku tych próbek zależą w dużym stopniu od tego czy przy pomiarze w danym punkcie trafi się bezpośrednio w ziarno krzemu znajdujące się bezpośrednio na powierzchni lub bardzo płytko. Z tego powodu pomiary zawartości krzemu i węgla są niemiarodajne. Ze względu na nanometryczne wielkości ziaren i duże rozwinięcie powierzchni zmierzone składy w poszczególnych punktach wykazują znaczące różnice między sobą.

Na rysunku 57 i rysunku 58 przedstawiono porównanie zdjęć anod Si/C cyklowanych z elektrolitem LiPF₆-EC:2DMC z FEC i VC po jednym cyklu i 51 cyklach. W przypadku próbki po jednym cyklu znów nie widać znaczących różnic w stosunku do niecyklowanej elektrody. Natomiast ocena stanu elektrody po 51 cyklach jest utrudniona ze względu na problemy z ładowaniem się próbki.



Rysunek 57: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 1 cykl z LiPF₆ EC:2DMC FEC-VC



Rysunek 58: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 51 cykli z LiPF6 EC:2DMC FEC-VC

Na rysunku 59 i rysunku 60 pokazane zostały zdjęcia anod kompozytowych odpowiednio po jednym i 51 cyklach z elektrolitem LiTDI-EC:2DMC bez dodatków. W obu przypadkach widać, że powierzchnia jest całkowicie pokryta warstwą pasywną. Warstwa ta jest na tyle gruba, że widać jak łączy kilka lub kilkanaście sąsiednich ziaren.



Rysunek 59: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 1 cykl z LiTDI EC:2DMC



Rysunek 60: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 51 cykli z LiTDI EC:2DMC

Rysunek 61 i rysunek 62 przedstawia zdjęcia anod Si/C cyklowanych z elektrolitem LiTDI-EC:2DMC z FEC-VC. Zarówno w przypadku próbki po jednym cyklu jak i po 51 cyklach nie widać znaczących zmian w zmian w stosunku do elektrody, która nie była cyklowana.



Rysunek 61: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 1 cykl z LiTDI EC:2DMC FEC-VC



Rysunek 62: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 51 cykli z LiTDI EC:2DMC FEC-VC

Na rysunku 63 i rysunku 64 przedstawiono zdjęcia po jednym i 51 cyklach anod kompozytowych cyklowanych z układem LiTDI-PC:DMC z FEC i VC. W przypadku tych układów również nie zaobserwowano znaczących różnic w stosunku do niecyklowanej elektrody.



Rysunek 63: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 1 cykl z LiTDI PC:DMC FEC-VC



Rysunek 64: Zdjęcie SEM anody kompozytowej Si/C – 51 cykli z LiTDI PC:DMC FEC-VC

W tabeli 15 przedstawiono zestawienie wyników pomiarów EDX dla poszczególnych układów z anodami grafitowymi. Widać, że wraz z długością cyklowania zawartość węgla w mierzonej warstwie spada, a wszystkich pozostałych pierwiastków rośnie. Ocena wpływu elektrolitu na skład warstwy SEI nie jest możliwa ze względu na duże różnice w ramach jednej elektrody oraz porównywalną wielkość ziaren grafitu z głębokością próbkowania metody, przez co wynik jest znacząco zmieniony w zależności od wielkości, kształtu i ułożenia ziarna. Można natomiast stwierdzić, że dla próbek zawierających LiPF₆ zawartość fluoru rośnie bardziej

			1 cykl		
	LiPF ₆ EC:2DMC	LiPF ₆ EC:2DMC FEC-VC	LiTDI EC:2DMC	LiTDI EC:2DMC FEC-VC	LiTDI PC:DMC FEC-VC
С	96,24	99,11	97,48	96,57	99,76
Ο	1,45	0,33	0,82	1,06	0,18
F	2,2	0,5	0,91	2,36	0,06
Р	0,11	0,07			
Ν			0,79		
			51 cykli		
С	75	52,4	83,4	70,27	51,18
Ο	6,7	8,4	9,7	20,1	17,55
F	16,3	37,1	6,9	2,1	13,3
Р	2	2,2			
Ν				8,27	17,98

Tabela 15: Zestawienie wyników EDX dla anod grafitowych

w czasie cyklowania niż zawartość tlenu, natomiast dla próbek zawierających LiTDI to zawartość tlenu rośnie w większym stopniu.

W tabeli 16 zestawione zostały wyniki pomiarów EDX dla kompozytowych anod Si/C cyklowanych z różnymi elektrodami. Ze względu na nanometryczne wymiary ziaren materiału aktywnego oraz postać węgla uśrednione z pewnego obszaru pomiary EDX dla tych anod są bardziej miarodajne niż pomiary dla grafitu. Dla wszystkich próbek po dłuższym cyklowaniu obserwowany jest wzrost zawartości tlenu, fluoru oraz fosforu lub azotu. Podobnie jest w przypadku anod grafitowych wzrost zawartości fluoru jest większy niż tlenu dla próbek z LiPF₆, natomiast dla próbek z LiTDI tendencja jest odwrotna. W tych układach wykrywany jest również sód. Pochodzi on z lepiszcza, którym jest CMC. Dla układu z LiPF₆ w EC:2DMC bez dodatków po długim cyklowaniu widoczne są również sygnały od manganu oraz niklu.

			1 cykl		
	LiPF ₆	LiPF ₆	LiTDI	LiTDI	LiTDI
	EC:2DMC	EC:2DMC	EC:2DMC	EC:2DMC	PC:DMC
		FEC-VC		FEC-VC	FEC-VC
С	73,46	69,60	70,47	76,37	78,89
0	11,43	10,39	17,50	15,71	14,61
F	2,44	11,76	3,11	2,26	2,76
Na	0,18	0,19	0,21	0,31	0,32
Si	12,17	7,26	5,75	4,35	3,15
Р	0,31	0,80			
Ν			2,96	1,00	0,26
			51 cykli		
С	61,78	73,24	62,51	56,49	59,75
0	18,93	12,25	21,75	25,84	25,10
F	13,46	12,23	4,91	6,78	6,67
Na	0,05	0,10	0,10	0,20	0,26
Si	4,23	1,81	2,92	3,53	3,15
Р	1,46	0,36			
Ν			7,81	7,17	5,07
Mn	0,04				
Ni	0,05				

Tabela 16: Zestawienie wyników pomiarów EDX dla anod kompozytowych Si/C

2.3 Dyskusja

2.3.1 Optymalizacja układów bazujących na PC

Na rysunkach 65–67 przedstawiono przewodności układów w funkcji stężenia wyrażonego w mol kg_{rozp} .⁻¹ odpowiednio dla układów PC-DMC, PC-EMC i PC-DEC. Pomiary przewodności układów bazujących na PC pokazują, że takie układy pozwalają uzyskać przewodności na poziomie 6,3 mS \cdot cm⁻¹, co jest wartością wyższą, niż maksimum uzyskane dla



Rysunek 65: Przewodnośc układów LiTDI-PC-DMC w funkcji stężenia wyrażonego w mol·kg⁻¹



Rysunek 66: Przewodnośc układów LiTDI-PC-EMC w funkcji stężenia wyrażonego w mol·kg⁻¹



Rysunek 67: Przewodnośc układów LiTDI-PC-DEC w funkcji stężenia wyrażonego w mol·kg⁻¹

układu z 0,63 mol·kg_{rozp.}⁻¹ LiTDI w EC:2DMC (5,7 mS·cm⁻¹) [287] oraz wartością niższą, niż dla układu 1 mol·kg_{rozp.}⁻¹ LiPF₆ w EC:2DMC (10,5 mS·cm⁻¹) [240]. Jest to wartość przewodności wystarczająca dla potrzeb bateryjnych i jednocześnie najwyższa wartość przewodności uzyskana dla układów bazujących na LiTDI w węglanach organicznych w 20°C. Na rysunkach 68–70 przedstawiono wartości przewodności kationowych dla układów PC-DMC, PC-EMC, PC-DEC. Na podstawie tych wykresów można stwierdzić, że przewodność kationowa pozostaje najwyższa dla układów PC-DMC, z maksimum przypadającym przy ok.



Rysunek 68: Przewodności kationowe dla układów LiTDI-PC-DMC



0,61 mol·kg⁻¹ dla układu PC-55DMC i wynoszącym ok. 4,0 mS·cm⁻¹. Wartości dla układu PC-33DMC są jedynie nieznacznie niższe. W przypadku układów PC-EMC maksimum przewodności przypada przy 3,2 mS·cm⁻¹ dla układu PC-55EMC i stężenia 0,56 mol·kg⁻¹, jednak poza najmniejszym dodatkiem EMC wszystkie układy skutkują prawie identycznymi wartościami przewodności kationowej. Natomiast dla układów PC-DEC wartości sa porównywalne lub niższe niż dla czystego PC i nie przekraczają $3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Maksimum przewodności przypada dla układu z DMC. Jest to również jedyny rozpuszczalnik, którego dodatek przekłada się, w badanym zakresie, niezmiennie na poprawę



przewodności. Wynika to z faktu, że spośród DMC, EMC i DEC, to DMC charakteryzuje się najniższą lepkością. Przekłada się to na wzrost przewodności aż do 55% procent zawartości DMC w mieszaninie rozpuszczalników. Dla EMC dodatek 55% nie przekłada się już na znaczny wzrost przewodności, a dla DEC praktycznie żaden dodatek nie zapewnia znacznego wzrostu przewodności. Dodatek drugiego rozpuszczalnika o znacząco niższej polarności powinien mieć wpływ na przewodność głównie przez zmianę lepkości oraz zmianę równowagi asocjacji. Niższa lepkość oczywiście podwyższa przewodność, natomiast łatwiejsza asocjacja przy "rozcieńczeniu" polarnego rozpuszczalnika może mieć różny wpływ na przewodność u tego, które asocjaty mają decydujący wpływ na przewodność. Dodatki EMC i DEC mają mniej korzystny wpływ na lepkość całego układu niż DMC. Przy wyższej polarności mogą również łatwiej wchodzić w skład otoczki solwatacyjnej niż DMC dodatkowo przyczyniając się do łatwiejszej asocjacji. Sugeruje to, że w przypadku DMC efekt spadku lepkości jest decydujący. W pozostałych układach jedynie przy dodatku 77% DEC widoczne jest wyraźne pogorszenie parametrów względem układu z samym PC. Sugeruje to, że dal tego układu efekt wzrostu asocjacji dominuje nad efektem spadku lepkości.

Nie jest również widoczne znaczące przesunięcie pozycji maksimum przewodności do innego stężenia. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że w badanym zakresie zawartości drugiego rozpuszczalnika, poza największymi stężeniami z jego 77% zawartością, ilość cząsteczek PC jest wystarczająca do wypełnienia pierwszej otoczki solwatacyjnej Efekt zmiany lepkości jest niezależny od stężenia soli więc nie będzie miał wpływu na przesunięcie maksimum przewodności.

Dodatek drugiego rozpuszczalnika nie przekłada się w znaczący sposób na poprawę rozpuszczalności, co nie jest zaskakujące, biorąc pod uwagę niską polarność węglanów liniowych.

Niższa przewodność nie wyklucza jednak użycia EMC i DEC. By stwierdzić, czy układ zawierający DMC jest rzeczywiście najlepszy trzeba porównać przewodności kationowe oraz wpływ na właściwości termiczne układu. Na podstawie wyników pomiarów liczb przenoszenia można stwierdzić, że dodatek DMC nie przekłada się na poprawę liczby przenoszenia kationów litu, lecz również jej nie pogarsza. Natomiast EMC i DEC pozwalają na zwiększenie liczby przenoszenia. Efekt jest jednak znaczący tylko dla wysokich zawartości tych rozpuszczalników w mieszaninie. Wyższa liczba przenoszenia występuje jednak dla układów o niższej przewodności. Ostatecznie to układy zawierające DMC osiągają najwyższe przewodności

kationowe. Znacznie większy wpływ EMC i DEC na liczby przenoszenia w porównaniu z DMC sugeruje większy udział tych rozpuszczalników w otoczce solwatacyjnej kationu litu. Wpływ drugiego rozpuszczalnika na liczbę przenoszenia może wynikać ze zmian w asocjacji układu. Jako że są to rozpuszczalniki mniej polarne od głównego nie jest zaskoczeniem, że ich wpływ staje się zauważalny przy wysokich stężeniach, kiedy asocjacja odgrywa najistotniejszą rolę. Tłumaczy to również, czemu do zaobserwowania efektu użycia tych związków potrzebne jest ich wysokie stężenie. Przy wysokim stężeniu soli i wysokim stężeniu drugiego rozpuszczalnika znacząco rośnie szansa na jego udział w otoczce solwatacyjnej.

Węglan propylenu jest rozpuszczalnikiem o dobrych właściwościach termicznych ze względu na niską temperaturę topnienia. Sytuację dodatkowo poprawia fakt, że po dodaniu soli litu układ przestaje krystalizować. Dodatek drugiego rozpuszczalnika nie powoduje od razu pojawienia się krystalizacji. Dopiero 55% dodatku powoduje pojawienie się pierwszych układów krystalizujących w niskich temperaturach. Jednak skrajnie niskie ciepła topnienia dla tych układów sugerują, że składy te są nadal bardzo bliskie składom nie krystalizującym. Podczas chłodzenia następuje krystalizacja wiążąca się ze zmianą składu fazy ciekłej i przesunięciem jej składu w obszar bez krystalizacji. Jednak nawet kiedy krystalizacja zachodzi, jej temperatura jest na tyle niska, że nie stanowi problemu z punktu widzenia praktycznego zastosowania takiego elektrolitu w większości aplikacji bateryjnych. Dopiero dodatek 77% DMC doprowadził do krystalizacji w relatywnie wysokiej temperaturze, a układ ten i tak nie jest optymalny z punku widzenia elektrochemicznego.

Warto przy okazji zauważyć, że EMC i DEC mają również większy wpływ na wyniki pomiarów termicznych. Temperatura zeszklenia dla układów z DMC zaczyna się zmieniać dopiero po pojawieniu się krystalizacji, więc po znaczącej zmianie składu fazy ciekłej. Dla EMC i DEC wpływ jest widoczny nawet przy niskich zawartościach.

Wynika z tego, że najlepszym z przebadanych elektrolitów opartych na PC jest układ PC-55DMC, co prawie idealnie odpowiada stosunkowi wagowemu PC do DMC 1:1. Najwyższą przewodność kationową uzyskano dla układu o stężeniu 0,61 mol·kg⁻¹, co jest bardzo zbliżonym stężeniem do optymalnego dla elektrolitów z LiTDI na bazie EC:2DMC. Sugeruje to, że różnic pomiędzy EC i PC są dostatecznie małe, by przebieg zmian przewodności był zbliżony. Właściwości termiczne układów bazujących na PC są dużo korzystniejsze niż dla EC:2DMC.

2.3.2 Kompatybilność elektrolitów z elektrodami

Na podstawie woltamperogramów można stwierdzić, że elektrolity bazujące na LiTDI są kompatybilne ze wszystkimi przebadanymi elektrodami. Wyjątkiem jest układ LiTDI-PC-DMC z anodą grafitową, dla którego zaobserwowano eksfoliację, widoczną jako nieodwracalną redukcję poniżej 1 V i postępującą w kolejnych cyklach. Dla wszystkich układów można zaobserwować wyższe nadpotencjały dla elektrolitów bazujących na LiTDI w stosunku do układów z LiPF₆.

Można również stwierdzić, że dodatek FEC i VC spełnia swoją rolę i pozwala zmniejszyć obserwowane nadpotencjały poprzez ograniczenie oporu warstwy pasywnej. Szczególnie duża poprawa jest obserwowana dla anod i układów zawierających LiTDI. W tym przypadku dodatki pozwalają na powstrzymanie eksfoliacji grafitu w układach bazujących na PC. Dodatek 10% wagowych FEC i 2% wagowych VC przekłada się na prawie dwie cząsteczki dodatku na jedną cząsteczkę soli. Dodatki te charakteryzują się znacznie wyższymi stałymi dielektrycznymi od używanych rozpuszczalników i mogą się preferencyjnie lokować w otoczce solwatacyjnej kationu litu. Przy założeniu formowania warstwy SEI głównie przez cząsteczki w otoczce solwatacyjnej, jest to mechanizm wyjaśniający możliwość utworzenia stabilnej warstwy pasywnej, która chroni przed eksfoliacją. Na podstawie pomiarów woltamperometrycznych można stwierdzić, że warstwa pasywna na graficie, w obecności dodatków, powstaje w przedziale potencjałów 1,5–1 V vs. Li/Li⁺, w którym są widoczne dwa sygnały od redukcji. Jest to zakres potencjałów wyższy niż potencjał początku eksfoliacji. Przy braku dodatków formowanie SEI następuje przy potencjałach ok. 0,7–0,5 V w zależności od użytej soli.

W przypadku elektrod kompozytowych formowanie SEI w przedziale 1,5–1 V przy użyciu dodatków również jest obserwowane, ale niezależnie od tego następuje również znacząca redukcja przy niższych potencjałach. Może to być związane ze znacząco rozwiniętą powierzchnią materiału węglowego, z którego wykonany jest kompozyt, przez co dodatek nie jest wystarczający do wytworzenia warstwy SEI. W przypadku tych anod możliwe było wykonanie pomiaru woltamperometrycznego dla układu bazującego na PC bez dodatków. Materiał węglowy nie ma tu struktury grafitu, co pozwala uniknąć eksfoliacji.

Niskie wykorzystanie pojemności dla tych dwóch anod jest wynikiem ich charakterystyki i jest zbliżone dla wszystkich układów. Pozostałe elektrody charakteryzują się zdolnością do pracy przy wyższych prądach, więc i wykorzystanie pojemności jest dużo wyższe. Wyniki

przekraczające 100% wynikają z zaniżenia pojemności teoretycznej przez producenta lub badania w innym zakresie potencjałów.

Znaczące różnice pomiędzy woltamperogramami dla LTO są zaskakujące ze względu na fakt, że elektroda pracuje powyżej potencjałów formowania się, więc różnice w warstwie pasywnej nie powinny występować. Obserwowane różnice ciężko więc wytłumaczyć nadpotencjałami ohmowymi, ponieważ od strony elektrolitu są one takie same dla wszystkich układów elektrod. Możliwe, że ze względu na możliwość szybkiego cyklowania LTO przy szybkości skanowania ograniczeniem jest nadpotencjał stężeniowy. Podobny efekt obserwowany jest dla LMO, które również jest elektrodą spinelową.

W przypadku materiałów katodowych obserwowany jest wyższy nadpotencjał w pierwszym cyklu. Nadpotencjały w kolejnych cyklach zmieniają się prawdopodobnie w wyniku zmian oporu litu. Ogólnie wyniki dla materiałów katodowych są do siebie dużo bardziej zbliżone, niż w przypadku materiałów anodowych.

Wyniki te pokazują, że elektrolity oparte na LiTDI mogą wykazywać gorsze wyniki przy bardzo dużych szybkościach cyklowania ze względu na wyższe nadpotencjały. Dotyczy to układów, w których elektrody pozwalają na szybkie cyklowanie, jak np. LTO.

Na podstawie tych pomiarów można również stwierdzić, że stabilność elektrochemiczna elektrolitów bazujących na PC jest porównywalna z elektrolitami bazującymi na EC:2DMC i dochodzi co najmniej do 4,5 V vs. Li/Li⁺. Jest to wartość wystarczająca do współdziałania ze wszystkimi powszechnie stosowanymi materiałami katodowymi.

Trzeba też pamiętać o tym, że pomiary prowadzone w półogniwach nie są całkowicie reprezentatywne dla pełnych ogniw ze względu na różnice w powstawaniu warstwy pasywnej na licie i jej oporze.

Na podstawie cyklowania galwanostatycznego półogniw nie można stwierdzić żadnych problemów z cyklowaniem katod oraz LTO. Wyniki dla wszystkich układów są zbliżone i przy szybkości cyklowania C/5 nie wykazują różnic analogicznych do wyników woltamperometrycznych.

W przypadku anody grafitowej i kompozytowej Si/C widoczny jest znaczący spadek pojemności przy wzroście szybkości cyklowania dla wszystkich układów opartych na LiTDI. Można to wyjaśnić wzrostem nadpotencjałów, który jest widoczny na krzywych ładowaniarozładowania. Ze względu na potencjał pracy bliski 0 V elektrody te, a w szczególności grafit, są bardzo wrażliwe na wzrost nadpotencjału. Nie można się przed tym uchronić rozszerzeniem zakresu pracy ze względu na osadzanie metalicznego litu przy niższych potencjałach. Widoczny jest również szybszy spadek pojemności w kolejnych cyklach, przy czym znów jest on związany ze wzrostem nadpotencjałów.

Analizując opory układów można zauważyć trzy kategorie: układy z LiPF₆, układy z LiTDI i dodatkami oraz układy LiTDI bez dodatków. Trend tej jest widoczny zarówno dla anod grafitowych, jak i dla anod kompozytowych Si/C. Układy z LiTDI bez dodatków wykazują najwyższe opory elektrolitów, warstw pasywnych oraz przeniesienia ładunku. Przy użyciu dodatków opory warstwy pasywnej znacząco spadają, co potwierdza wcześniejsze obserwacje. Opór przeniesienia ładunku jest niższy dla elektrolitów z LiTDI i dodatkami, ale różnica nie jest tak duża, jak między oporami warstwy pasywnej. Opory te są nadal wyższe od tych uzyskiwanych dla układów z LiPF₆. Na podstawie tych wyników możemy wysnuć następujące wnioski:

- warstwa pasywna powstająca z elektrolitów z LiTDI ma wyższy opór niż warstwa powstająca z LiPF₆, nawet przy zastosowaniu tych samych rozpuszczalników i dodatków,
- opór przeniesienia ładunku jest w dużej mierze zależny od użytej soli, co pozwala przypuszczać, że bardziej zasocjowany układ o niższym stężeniu nośników ładunku będzie wykazywał gorsze parametry.

Warto przy tym zauważyć że opory przeniesienia ładunku na graficie (porównanie przy 0,01 V vs. Li/Li⁺) są do siebie dużo bardziej zbliżone niż opory na licie.

Na podstawie tych badań można również zaobserwować wzrost oporu elektrolitu podczas formowania warstwy SEI. Wzrost ten jest większy dla układów z LiTDI.

Na podstawie cyklowań ogniw można stwierdzić, że elektrolity z LiTDI wykazują porównywalną lub lepszą stabilność pojemności od elektrolitów z LiPF₆. Odmienność tych wyników do cyklowań półogniw można wyjaśnić innym ograniczeniem pojemności dla tych pomiarów. W przypadku pomiarów wykonanych na półogniwach pojemność jest limitowana przez katodę, natomiast lit pochodzi z anody i jest w nadmiarze. W przypadku pełnych ogniw prawie cały lit pochodzi z katody i jego strata przekłada się na nieodwracalną stratę pojemności. Na podstawie krzywych ładowania-rozładowania można stwierdzić, że przy szybkościach cyklowania dla tych układów wynoszących C/5 nadpotencjały nie przekładają się na znaczącą, odwracalną stratę pojemności. Można to stwierdzić na podstawie gwałtownego spadku potencjału na końcu półcyklu rozładowania, który świadczy o pełnym wykorzystaniu

pojemności. W przypadku cyklu ładowania taki skok nie jest obserwowany ze względu na kształt krzywej NMC, który limituje pojemność. Kształt ten, który nie posiada wyraźnego *plateau*, powoduje w szerokim zakresie prawie liniowy spadek pojemności (teoretycznie odwracalny) wraz ze wzrostem nadpotencjału.

Elektrolity oparte na LiTDI tworzą grubszą warstwę SEI, która charakteryzuje się większym oporem. Widać to zarówno w badaniach oporu, jak i na zdjęciach SEM elektrod poddanych cyklowaniu. Można zatem przypuszczać, że jednym z głównych czynników wpływających na nieodwracalną stratę pojemności dla tych układów będzie wiązanie litu w warstwie pasywnej. Warstwa utworzona przez elektrolity z LiPF₆ jest natomiast wyraźnie cieńsza, co można stwierdzić na podstawie wyraźniej widocznego kształtu ziaren grafitu. W tym przypadku przyczyn spadku pojemności można szukać w degradacji elektrolitu lub degradacji materiału katodowego. Dla układu zawierającego elektrolit z LiPF₆ bez dodatków widoczne są na anodzie krzemowej ślady manganu i niklu, które mogą pochodzić z roztwarzania materiału katodowego i osadzania tych pierwiastków na anodzie. Wpływ różnic w nadpotencjałach na obserwowane pojemności prawdopodobnie nie jest znaczący. Można tak stwierdzić, ponieważ próbki zawierające różne elektrolity charakteryzują się praktycznie identycznym przebiegiem krzywych ładowania-rozładowania w sytuacji, kiedy mają takie same pojemności. W przeciwnym przypadku krzywe ładowania-rozładowania powinny mieć inny kształt, np. inne nachylenie przy uzyskaniu takiej samej pojemności, a ewentualna zbieżność pojemności byłaby przypadkowa. Sugeruje to również, że na wyniki badań przeprowadzonych na półogniwach znaczący wpływ ma zmienność oporu anody litowej.

Na podstawie pomiarów EDX można próbować oszacować zmiany w warstwie SEI. Podstawową obserwacją, którą można przeprowadzić jest to, że warstwy z elektrolitów na bazie LiTDI zawierają dużo więcej tlenu niż fluoru, co świadczy o znaczącej zawartości związków organicznych takich jak węglany. Natomiast dla próbek z LiPF₆ znaczący jest udział fluoru co świadczy o znaczącej zawartości fluorku litu lub produktów rozkładu soli. Te drugie nie wydają się jednak być powszechne ze względu na niską zawartość fosforu. Zawartość azotu, pochodzącego z soli, w próbkach bazujących na LiTDI jest dużo większa.

Wyniki badań cyklowań pod różnymi obciążeniami prądowymi pokazują, że układy bazujące na LiTDI mogą wykazywać podobne parametry do tych z LiPF₆. Ograniczeniem w tym przypadku nie jest elektrolit, ale niska zdolność do szybkiego cyklowania badanych anod.

2.4 Podsumowanie

W trakcie prowadzonych badań udało się zoptymalizować skład elektrolitów opartych na soli LiTDI w mieszaninach binarnych węglanu propylenu z węglanami liniowymi. Najwyższą przewodność, wynoszącą 6,3 mS·cm⁻¹, uzyskano dla układu 1,2 mol·kg_{PC}⁻¹ w PC-55DMC.

Elektrolity bazujące na LiTDI są kompatybilne z przebadanymi elektrodami (grafit, Si/C, LTO, LCO, LMO, NMC 5:2:3, LFP), przy czym układy bazujące na PC wymagają zastosowania dodatków stabilizujących SEI (FEC i VC). Przy ich wykorzystaniu możliwe jest działanie ogniw zawierających takie elektrolity z anodami grafitowymi lub kompozytami Si/C.

Elektrolity oparte o LiTDI wykazują wyższe nadpotencjały, co jest związane z wyższymi oporami elektrolitów, warstw pasywnych oraz przeniesienia ładunku. Może się to przekładać na gorsze parametry przy cyklowaniu z dużą szybkością układów, dla których to elektrolit limituje przebieg reakcji. Różnice pomiędzy elektrolitami zdają się mieć mniejsze przełożenie na parametry pełnych ogniw.

Retencja pojemności dla ogniw zawierających LiTDI jest porównywalna lub lepsza niż dla ogniw zawierających LiPF₆.

3 Bibliografia

- [1] A. Volta, I. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds, Philos. Mag. 7 (1800) 289-311.
- [2] A. Czerwiński, *Współczesne źródła energii* (2001) Uniwersytet Warszawski.
- [3] M. B. Armand in Murphy, D. W. and Broadhead, J. and Steele, B. C. H., *Intercalation Electrodes* (1980) Springer US, 145-161.
- [4] M. S. Whittingham, *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*, Science 192 (1976) 1126-1127.
- [5] J. O. Besenhard and G. Eichinger, *High energy density lithium cells: Part I. Electrolytes and anodes*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 68 (1976) 1-18.
- K. N. Wood, E. Kazyak, A. F. Chadwick, K.-H. Chen, J.-G. Zhang, K. Thornton and N. P. Dasgupta, *Dendrites and Pits: Untangling the Complex Behavior of Lithium Metal Anodes through Operando Video Microscopy*, ACS Cent. Sci. 2 (2016) 790-801.
- [7] M. Lazzari and B. Scrosati, A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 773.
- [8] R. Fong, U. yon Sacken and J. R. Dahn, *Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells*, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 2009-2013.
- [9] Y. Nishi, H. Azuma and A. Omaru, US4959281A, Non aqueous electrolyte cell.
- [10] M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paolella and K. Zaghib, Brief History of Early Lithium-Battery Development, Materials 13 (2020) 1884.
- [11] E. Peled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 2047.
- M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, AC Impedance Analysis of Polycrystalline Insertion Electrodes: Application to Li1 – x CoO2, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1521.
- [13] T. R. Jow, S. A. Delp, J. L. Allen, J.-P. Jones and M. C. Smart, *Factors Limiting Li+Charge Transfer Kinetics in Li-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) A361.

- [14] D. K. Karthikeyan, G. Sikha and R. E. White, *Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes*, J. Power Sources 185 (2008) 1398-1407.
- [15] M. W. Verbrugge and B. J. Koch, *Modeling Lithium Intercalation of Single-Fiber Carbon Microelectrodes*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 600.
- [16] M. Winter and R. J. Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?*, Chem. Rev. 104 (2004) 4245-4270.
- [17] A. Kisza, *Elektrochemia: Elektrodyka* (2001) Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [18] V. Agubra and J. Fergus, *Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms*, Materials 6 (2013) 1310-1325.
- [19] L. J. Hardwick, M. Marcinek, L. Beer, J. B. Kerr and R. Kostecki, *An Investigation of the Effect of Graphite Degradation on Irreversible Capacity in Lithium-ion Cells*, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A442.
- [20] R. V. Bugga and M. C. Smart, *Lithium Plating Behavior in Lithium-Ion Cells*, ECS Trans. 25 (2010) 241.
- [21] R. Kostecki, J. Lei, F. McLarnon, J. Shim and K. Striebel, *Diagnostic Evaluation of Detrimental Phenomena in High-Power Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A669.
- Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, X. Q. Yang, X. Sun, Z. F. Ma, J. McBreen and M. Yoshio, *Correlating Capacity Fading and Structural Changes in Li1 + y Mn2 y O 4* δ Spinel Cathode Materials: A Systematic Study on the Effects of Li/Mn Ratio and Oxygen Deficiency, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A723.
- [23] K. Amine, J. Liu and I. Belharouak, *High-temperature storage and cycling of C-LiFePO4/graphite Li-ion cells*, Electrochem. Commun. 7 (2005) 669-673.
- [24] L. Yang, M. Takahashi and B. Wang, A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling, Electrochim. Acta 51 (2006) 3228-3234.
- [25] M. S. Whittingham, *Lithium Batteries and Cathode Materials*, Chem. Rev. 104 (2004) 4271-4302.
- [26] C.-K. Park, Z. Zhang, Z. Xu, A. Kakirde, K. Kang, C. Chai, G. Au and L. Cristo, Variables study for the fast charging lithium ion batteries, J. Power Sources 165 (2007) 892-896.

- [27] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, Chem. Rev. 104 (2004) 4303-4418.
- M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, A.
 Plewa-Marczewska, A. Bitner, P. Wieczorek, T. Trzeciak, M. Kasprzyk, P.Łężak, Z.
 Zukowska, A. Zalewska and W. Wieczorek, *Electrolytes for Li-ion transport Re-view*, Solid State Ionics 276 (2015) 107-126.
- [29] R. M. Fuoss and C. A. Kraus, Properties of Electrolytic Solutions. II. The Evaluations of L0 and of K for Incompletely Dissociated Electrolytes, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 476-488.
- [30] R. M. Fuoss and C. A. Kraus, Properties of Electrolytic Solutions. III. The Dissociation Constant, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 1019-1028.
- [31] R. M. Fuoss and C. A. Kraus, Properties of Electrolytic Solutions. IV. The Conductance Minimum and the Formation of Triple Ions Due to the Action of Coulomb Forces, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 2387-2399.
- [32] C. A. Kraus and R. M. Fuoss, Properties of Electrolytic Solutions. I. Conductance as Influenced by the Dielectric Constant of the Solvent Medium, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 21-36.
- [33] J. F. Hinton and E. S. Amis, *Solvation numbers of ions*, Chem. Rev. 71 (1971).
- [34] G. Scatchard, *The Sorting of Mixed Solvents by Ions*, J. Chem. Phys. 9 (1941) 34.
- [35] M. S. Ding, K. Xu and T. R. Jow, *Liquid-Solid Phase Diagrams of Binary Carbonates for Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1688-1694.
- [36] M. Broszkiewicz, A. Zalewska and L. Niedzicki, Comparison of LiTDI and LiPDI salts and influence of their perfluoroalkyl side-chain on association and electrochemical properties in triglyme, Ionics 25 (2019) 3651-3660.
- [37] W. A. Henderson in Jow, T. Richard and Xu, Kang and Borodin, Oleg and Ue, Makoto, *Nonaqueous Electrolytes: Advances in Lithium Salts* (2014) Springer, 1-92.
- [38] W. H. Meyer, *Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries*, Adv. Mater. 10 (1998) 439-448.
- [39] C. A. Vincent, *Polymer electrolytes*, Prog. Solid State Chem. 17 (1987) 145-261.
- [40] D. F. Shriver, B. L. Papke, M. A. Ratner, R. Dupon, T. Wong and M. Brodwin, *Structure and ion transport in polymer-salt complexes*, Solid State Ionics 5 (1981) 83-88.

- [41] M. Armand, *The history of polymer electrolytes*, Solid State Ionics 69 (1994) 309-319.
- [42] D. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)*, Polymer 14 (1973) 589.
- [43] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno and P. Rigaud, *Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts*, Solid State Ionics 11 (1983) 91-95.
- [44] B. L. Papke, M. A. Ratner and D. F. Shriver, Conformation and Ion-Transport Models for the Structure and Ionic Conductivity in Complexes of Polyethers with Alkali Metal Salts, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1694.
- [45] C. A. Vincent, *Ion transport in polymer electrolytes*, Electrochim. Acta 40 (1995) 2035-2040.
- [46] S. B. Aziz, T. J. Woo, M. F. Z. Kadir and H. M. Ahmed, A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models, J. Sci. Adv. Mater. Devices 3 (2018) 1-17.
- [47] S. D. Druger, A. Nitzan and M. A. Ratner, Dynamic bond percolation theory: A microscopic model for diffusion in dynamically disordered systems. I. Definition and one-dimensional case, J. Chem. Phys. 79 (1983) 3133-3142.
- [48] S. D. Druger, M. A. Ratner and A. Nitzan, Generalized hopping model for frequency-dependent transport in a dynamically disordered medium, with applications to polymer solid electrolytes, Phys. Rev. B 31 (1985) 3939-3947.
- [49] R. Neat, M. Glasse, R. Linford and A. Hooper, *Thermal history and polymer electro-lyte structure: Implications for solid-state battery design*, Solid State Ionics 18-19 (1986) 1088-1092.
- [50] A. Le Mehaute, G. Crepy, G. Marcellin, T. Hamaide and A. Guyot, Polymer electrolytes: The route towards solid polymer electrolytes with stable electrochemical performances upon long term storage, Polym. Bull. 14 (1985) 233-237.
- [51] C. K. Chiang, G. T. Davis, C. A. Harding and T. Takahashi, *Polymeric electrolyte based on poly(ethylene imine) and lithium salts*, Solid State Ionics 18-19 (1986) 300-305.

- [52] C. S. Harris, D. F. Shriver and M. A. Ratner, *Complex formation of polyethylenimine with sodium triflate and conductivity behavior of the complexes*, Macromolecules 19 (1986) 987-989.
- [53] R. D. Armstrong and M. D. Clarke, *Lithium ion conducting polymeric electrolytes based on poly(ethylene adipate)*, Electrochim. Acta 29 (1984) 1443-1446.
- [54] R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner and D. F. Shriver, *Ion Transport in the Polymer Electrolytes Formed Between Poly(ethylene succinate) and Lithium Tetrafluoroborate*, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 586-589.
- [55] M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, H. Kato, T. Kobayashi and Z.
 Ohtaki, *Ionic conductivity of polymer complexes formed by poly(ethylene succinate)* and lithium perchlorate, Macromolecules 17 (1984) 2902-2908.
- [56] M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, *Effects of polymer structure* and incorporated salt species on ionic conductivity of polymer complexes formed by aliphatic polyester and alkali metal thiocyanate, Macromolecules 19 (1986) 188-192.
- [57] M. Watanabe, M. Togo, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Ionic conductivity of polymer complexes formed by poly*(β-propiolactone) and lithium perchlo*rate*, Macromolecules 17 (1984) 2908-2912.
- [58] J. M. G. Cowie and A. C. S. Martin, *Ionic conductivities and glass transition temperatures in poly(vinyl methyl ether)-salt mixtures*, Polym. Bull. 17 (1987) 113-117.
- [59] D. J. Bannister, G. R. Davies, I. M. Ward and J. E. McIntyre, *Ionic conductivities of poly(methoxy polyethylene glycol monomethacrylate) complexes with LiSO3CH3*, Polymer 25 (1984) 1600-1602.
- [60] N. Kobayashi, M. Uchiyama, K. Shigehara and E. Tsuchida, *Ionically high conduc*tive solid electrolytes composed of graft copolymer-lithium salt hybrids, J. Phys. Chem. 89 (1985) 987-991.
- [61] D. W. Xia and J. Smid, Solid polymer electrolyte complexes of polymethacrylates carrying pendant oligo-oxyethylene(glyme) chains, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 22 (1984) 617-621.
- [62] D. W. Xia, D. Soltz and J. Smid, Conductivities of solid polymer electrolyte complexes of alkali salts with polymers of methoxypolyethyleneglycol methacrylates, Solid State Ionics 14 (1984) 221-224.

- [63] J. M. G. Cowie and R. Ferguson, Glass and subglass transitions in a series of poly(itaconate ester)s with methyl-terminated poly(ethylene oxide) side chains, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23 (1985) 2181-2191.
- [64] J. M. G. Cowie and A. C. S. Martin, *Ionic conductivity in poly(di-poly(propylene gly-col) itaconate)-salt mixtures*, Polymer 28 (1987) 627-632.
- [65] J. M. G. Cowie, A. C. S. Martin and A.-M. Firth, *Ionic conductivity in mixtures of salts with comb-shaped polymers based on ethylene oxide macromers*, Brit. Polym. J. 20 (1988) 247-252.
- [66] J. M. G. Cowie and K. Sadaghianizadeh, *Effect of crosslinking on the a.c. conductiv*ity of poly(3,6,9,12-tetraoxatridec-1-ene)/lithium perchlorate mixtures, Polymer 30 (1989) 509-513.
- [67] J. M. G. Cowie and A. C. S. Martin, *Ionic conductivity in oligo(ethylene oxide) esters* of poly(itaconic acid)-salt mixtures: effect of side-chain length, Polymer 32 (1991) 2411-2417.
- [68] P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin and H. R. Allcock, *Polyphosphazene solid electrolytes*, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 6854-6855.
- [69] H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan, J. T. Sisko, P. M. Blonsky and D. F. Shriver, *Polyphosphazenes with etheric side groups: prospective biomedical and solid electrolyte polymers*, Macromolecules 19 (1986) 1508-1512.
- [70] D. Fish, I. M. Khan and J. Smid, Conductivity of solid complexes of lithium perchlorate with poly[ω-methoxyhexa(oxyethylene)ethoxy]methylsiloxane, Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications 7 (1986) 115-120.
- [71] D. Fish, I. M. Khan, E. Wu and J. Smid, *Polymer electrolyte complexes of LiCIO4* and comb polymers of siloxane with oligo-oxyethylene side chains, Brit. Polym. J. 20 (1988) 281-288.
- [72] K. Inoue, Y. Nishikawa and T. Tanigaki, *Ionic conductivity of polymer complexes formed by polystyrene derivatives with a pendant oligo(oxyethylene)cyclotriphos-phazene and lithium perchlorate*, Macromolecules 24 (1991) 3464-3465.
- [73] A. Killis, J.-F. Le Nest and H. Cheradame, Mise en évidence expérimentale de l'importance de la température de transition vitreuse sur la conductivité ionique des réseaux macromoléculaires, Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications 1 (1980) 595-598.

- [74] J. R. Maccallum, M. J. Smith and C. A. Vincent, *The effects of radiation-induced crosslinking on the conductance of LiClO4*·*PEO electrolytes*, Solid State Ionics 11 (1984) 307-312.
- [75] M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, F. Inoue, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, Temperature Dependence of Ionic Conductivity of Crosslinked Poly(propylene oxide) Films Dissolving Lithium Salts and Their Interfacial Charge Transfer Resistance in Contact with Lithium Electrodes, Polym. J. 16 (1984) 711-716.
- [76] T. Takahashi, G. T. Davis, C. K. Chiang and C. A. Harding, *Chemical modification of poly(ethylene imine) for polymeric electrolyte*, Solid State Ionics 18-19 (1986) 321-325.
- [77] J. S. Tonge and D. F. Shriver, *Increased Dimensional Stability in Ionically Conducting Polyphosphazenes Systems*, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 269-270.
- [78] J. R. M. Giles, *Electrolytic conduction in amorphous salt complexed polyethers*, Solid State Ionics 24 (1987) 155-167.
- [79] F. M. Gray, J. R. MacCallum, C. A. Vincent and J. R. M. Giles, *Novel polymer electrolytes based on ABA block copolymers*, Macromolecules 21 (1988) 392-397.
- [80] K. Nagaoka, H. Naruse, I. Shinohara and M. Watanabe, *High ionic conductivity in poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide) dissolving lithium perchlorate*, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 22 (1984) 659-663.
- [81] M. Watanabe, S. Oohashi, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, Morphology and ionic conductivity of polymer complexes formed by segmented polyether poly(urethane urea) and lithium perchlorate, Macromolecules 18 (1985) 1945-1950.
- [82] C. V. Nicholas, D. J. Wilson, C. Booth and J. R. M. Giles, *Improved synthesis of ox-ymethylene-linked poly(oxyethylene)*, Brit. Polym. J. 20 (1988) 289-292.
- [83] D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann and J. E. Przeworski, *Ionic conductivity in organic solids derived from amorphous macromolecules*, Macromolecules 23 (1990) 1256-1264.
- [84] Z. Florjańczyk, W. Krawiec, W. Wieczorek and M. Siekierski, *Highly conducting solid electrolytes based on poly (ethylene oxide-co-propylene oxide)*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 33 (1995) 629-635.
- [85] J. Przyłuski and W. Wieczorek, *Copolymer electrolytes*, Solid State Ionics 53-56 (1992) 1071-1076.

- [86] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers*, Electrochim. Acta 43 (1998) 1177-1184.
- [87] Z. Florjanczyk, E. Zygadlo-Monikowska, D. Raducha, K. Such and W. Wieczorek, *Polymeric electrolytes based on sulfur dioxide copolymers*, Electrochim. Acta 37 (1992) 1555-1558.
- [88] F. M. Gray, J. R. MacCallum and C. A. Vincent, *Poly(ethylene oxide) LiCF3SO3 polystyrene electrolyte systems*, Solid State Ionics 18-19 (1986) 282-286.
- [89] S. a. M. Noor, A. Ahmad, M. Y. A. Rahman and I. A. Talib, *Preparation and characterization of a solid polymer electrolyte PEO-ENR50 (80/20)-LiCF3SO3*, J. Appl. Polym. Sci. 113 (2009) 855-859.
- [90] X.-Y. Yu, M. Xiao, S.-J. Wang, Q.-Q. Zhao and Y.-Z. Meng, Fabrication and characterization of PEO/PPC polymer electrolyte for lithium-ion battery, J. Appl. Polym. Sci. 115 (2010) 2718-2722.
- [91] E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi and N. Kobayashi, *Lithium ionic conduction in poly (methacrylic acid)-poly (ethylene oxide) complex containing lithium perchlo-rate*, Solid State Ionics 11 (1983) 227-233.
- [92] I. E. Kelly, J. R. Owen and B. C. H. Steele, *Poly(ethylene oxide) electrolytes for operation at near room temperature*, J. Power Sources 14 (1985) 13-21.
- [93] J.-H. Shin, W. A. Henderson and S. Passerini, *Ionic liquids to the rescue? Overcom*ing the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes, Electrochem. Commun. 5 (2003) 1016-1020.
- [94] J. E. Weston and B. C. H. Steele, *Effects of inert fillers on the mechanical and elec*trochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes, Solid State Ionics 7 (1982) 75-79.
- [95] J. Płocharski and W. Weiczorek, *PEO based composite solid electrolyte containing nasicon*, Solid State Ionics 28-30 (1988) 979-982.
- [96] J. Płocharski, W. Wieczorek, J. Przyłuski and K. Such, *Mixed solid electrolytes* based on poly(ethylene oxide), Appl. Phys. A 49 (1989) 55-60.
- [97] W. Wieczorek, *Temperature dependence of conductivity of mixed-phase composite polymer solid electrolytes*, Mater. Sci. Eng. B 15 (1992) 108-114.

- [98] F. Croce, F. Capuano, A. Selvaggi, B. Scrosati and G. Scibona, *The lithium polymer* electrolyte battery IV. Use of composite electrolytes, J. Power Sources 32 (1990) 381-388.
- [99] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, *Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries*, Nature 394 (1998) 456-458.
- [100] J. Syzdek, M. Armand, M. Marcinek, A. Zalewska, G. Żukowska and W. Wieczorek, Detailed studies on the fillers modification and their influence on composite, poly(oxyethylene)-based polymeric electrolytes, Electrochim. Acta 55 (2010) 1314-1322.
- [101] H. R. Allcock, D. T. Welna and A. E. Maher, *Single ion conductors—polyphos-phazenes with sulfonimide functional groups*, Solid State Ionics 177 (2006) 741-747.
- [102] H. Liu, Y. Okamoto, T. Skotheim, Y. S. Pak, S. G. Greenbaum and K. J. Adamic, *Polymer Electrolytes with Exclusively Cationic Conductivity*, MRS Proc. 135 (1988) 337.
- [103] M. Marzantowicz, K. Pożyczka, M. Brzozowski, J. R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk and G. Lapienis, From polymer to polyelectrolyte: Studies of star-branched poly(ethylene oxide) with lithium functional groups, Electrochim. Acta 115 (2014) 612-620.
- [104] E. Tsuchida, H. Ohno and N. Kobayashi, Single-ion conduction in poly[(oligo(oxy-ethylene)methacrylate)-co-(alkali-metal methacrylates)], Macromolecules 21 (1988) 96-100.
- K. Nie, Y. Hong, J. Qiu, Q. Li, X. Yu, H. Li and L. Chen, *Interfaces Between Cathole and Electrolyte in Solid State Lithium Batteries: Challenges and Perspectives*, Front. Chem. 6 (2018).
- [106] G. Feuillade and P. Perche, *Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells*, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 63-69.
- [107] F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi and B. Scrosati, Synthesis and characterization of highly conducting gel electrolytes, Electrochim. Acta 39 (1994) 2187-2194.
- [108] F. Croce, S. D. Brown, S. G. Greenbaum, S. M. Slane and M. Salomon, *Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on polyacrylonitrile*, Chem. Mater. 5 (1993) 1268-1272.
- [109] M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka and I. Shinohara, *Ionic conductivity of hybrid films based on polyacrylonitrile and their battery application*, J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 4191-4198.
- [110] T. Iijima, Y. Toyoguchi and N. Eda, Quasi-Soild organic Electrolytes Gelatinized with polymethylmetacrylate and Their Applications for Lithium Batteries, J. Electochem. Soc. Jpn. 53 (1985) 619-623.
- [111] R. Spindler and D. F. Shriver, *Physical and spectroscopic properties of ternary polymer electrolytes composed of poly(vinylpyrrolidinone), polyethylene glycol, and lithium trifluoromethanesulfonate*, Macromolecules 19 (1986) 347-350.
- [112] M. Alamgir and K. M. Abraham, *Li Ion Conductive Electrolytes Based on Poly(vinyl chloride)*, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) L96.
- [113] E. Tsuchida, H. Ohno and K. Tsunemi, *Conduction of lithium ions in polyvinylidene fluoride and its derivatives—I*, Electrochim. Acta 28 (1983) 591-595.
- [114] J. M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi and P. C. Warren, *Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries*, Solid State Ionics 86-88 (1996) 49-54.
- [115] G.-C. Chung, H.-J. Kim, S.-I. Yu, S.-H. Jun, J.-w. Choi and M.-H. Kim, Origin of Graphite Exfoliation An Investigation of the Important Role of Solvent Cointercalation, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4391.
- [116] M. Kobayashi, T. Inoguchi, T. Iida, T. Tanioka, H. Kumase and Y. Fukai, *Development of direct fluorination technology for application to materials for lithium battery*, J. Fluorine Chem. 120 (2003) 105-110.
- [117] D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics (2003) CRC Press.
- [118] R. L. McGee, W. J. Wallace and R. D. Rataiczak, Densities, viscosities, refractive indexes, and molar refractions of the binary system tetraethylene glycol dimethyl ether-water at 25.degree. C, J. Chem. Eng. Data 28 (1983) 305-307.
- [119] G.-A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries* (2003) Springer New York, NY.
- [120] R. D. J. Nelson, C. A. Billings and M. W. MacIntyre, *The electric dipole moments of higher members of the nitroalkane and methyl alkanoate series*, J. Phys. Chem. 71 (1967) 2742-2744.
- [121] M. S. Newman and R. W. Addor, *Vinylene carbonate*, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1263–1264.

- [122] M. Ohtake, K. Takimoto, N. Nanbu, M. Takehara, M. Ue and Y. Sasaki, *Physical Properties of Fluorinated Cyclic Carbonates for Secondary Lithium Batteries*, 214th ECS Meeting, Abstract (2008).
- [123] M. M. Otto, *The Electric Moments of Some Dioxanes and Dioxolanes*, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1590-1592.
- [124] A. Pal and G. Dass, Excess molar volumes and viscosities of binary mixtures of triethylene glycol dimethyl ether (triglyme) with chloroalkanes at 298.15 K, Can. J. Chem. 78 (2000) 444-448.
- [125] C. F. Riadigos, R. Iglesias, M. A. Rivas and T. P. Iglesias, *Permittivity and density of the systems (monoglyme, diglyme, triglyme, or tetraglyme+n-heptane) at several temperatures*, J. Chem. Thermodyn. 43 (2011) 275-283.
- [126] Y. Sasaki, H. Satake, N. Tsukimori, N. Nanbu, M. Takehara and M. Ue, *Physical and Electrolytic Properties of Partially Fluorinated Methyl Propyl Carbonate and Its Application to Lithium Batteries*, Electrochemistry 78 (2010) 467-470.
- [127] R. Väli, A. Jänes and E. Lust, Vinylene Carbonate as Co-Solvent for Low-Temperature Mixed Electrolyte Based Supercapacitors, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A851.
- [128] K. Xu, *Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond*, Chem. Rev. 114 (2014) 11503-11618.
- [129] G. Pistoia, Nonaqueous Batteries with LiClO4-Ethylene Carbonate as Electrolyte, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 153-158.
- [130] R. S. McMillan and M. W. Juzkow, A Report on the Development of a Rechargeable Lithium Cell for Application in Autofocus Cameras, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1566.
- [131] J. Kalhoff, D. Bresser, M. Bolloli, F. Alloin, J.-Y. Sanchez and S. Passerini, Enabling LiTFSI-based Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries by Using Linear Fluorinated Carbonates as (Co)Solvent, ChemSusChem 7 (2014) 2939-2946.
- [132] O. Borodin, W. Behl and T. R. Jow, Oxidative Stability and Initial Decomposition Reactions of Carbonate, Sulfone, and Alkyl Phosphate-Based Electrolytes, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 8661-8682.

- S. A. Campbell, C. Bowes and R. S. McMillan, *The electrochemical behaviour of tetrahydrofuran and propylene carbonate without added electrolyte*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 284 (1990) 195-204.
- [134] K. Xu, S. P. Ding and T. R. Jow, *Toward Reliable Values of Electrochemical Stability Limits for Electrolytes*, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4172.
- [135] E. Plichta, S. Slane, M. Uchiyama, M. Salomon, D. Chua, W. B. Ebner and H. W. Lin, *An Improved Li / Li x CoO2 Rechargeable Cell*, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 1865.
- [136] D. Guyomard and J. M. Tarascon, Rechargeable Li1 + x Mn2 O 4 / Carbon Cells with a New Electrolyte Composition: Potentiostatic Studies and Application to Practical Cells, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3071.
- [137] C. God, C. S. Bayer, B. Fuchsbichler, S. Koller, H. Kren, S. F. Lux, M. Schmuck, C. Stangl, M. Sternad and M. Winter, *γ-butyrolacton as Alternative Electrolyte Component for High Voltage Lithium-Ion Batteries*, ECS Meeting Abstracts MA2008-02 (2008) 1203-1203.
- [138] D. Belov and D.-T. Shieh, *GBL-based electrolyte for Li-ion battery: thermal and electrochemical performance*, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 603-615.
- [139] S.-i. Tobishima and T. Okada, *Lithium cycling efficiency and conductivity for high dielectric solvent/low viscosity solvent mixed systems*, Electrochim. Acta 30 (1985) 1715-1722.
- [140] M. Kasprzyk, A. Zalewska, L. Niedzicki, A. Bitner, M. Marcinek and W. Wieczorek, *Non-crystallizing solvent mixtures and lithium electrolytes for low temperatures*, Solid State Ionics 308 (2017) 22-26.
- [141] N. D. Trinh, D. Lepage, D. Aymé-Perrot, A. Badia, M. Dollé and D. Rochefort, An Artificial Lithium Protective Layer that Enables the Use of Acetonitrile-Based Electrolytes in Lithium Metal Batteries, Angew. Chem. Int. Ed. 57 (2018) 5072-5075.
- [142] M. W. Rupich, L. Pitts and K. M. Abraham, *Characterization of Reactions and Products of the Discharge and Forced Overdischarge of Li / SO 2 Cells*, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1857.
- [143] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama and A. Yamada, Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 5039-5046.

- [144] V. I. Sirenko, A. V. Potapenko and V. D. Prisiazshnyi, *Cost-effective and ecologically safe electrolyte for lithium batteries*, J. Power Sources 175 (2008) 581-585.
- [145] M. Galiński, A. Lewandowski and I. Stępniak, *Ionic liquids as electrolytes*, Electrochim. Acta 51 (2006) 5567-5580.
- [146] E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, J. Ostrowska, P. Bołtromiuk, J. Frydrych,
 W. Sadurski and N. Langwald, *Synthesis and characterization of new trifluoroalkoxyborates lithium salts of ionic liquid properties*, Electrochim. Acta 57 (2011) 66-73.
- [147] E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, K. Służewska, J. Ostrowska, N. Langwald and A. Tomaszewska, *Lithium conducting ionic liquids based on lithium borate salts*, J. Power Sources 195 (2010) 6055-6061.
- [148] L. Niedzicki, E. Karpierz, M. Zawadzki, M. Dranka, M. Kasprzyk, A. Zalewska, M. Marcinek, J. Zachara, U. Domańska and W. Wieczorek, *Lithium cation conducting TDI anion-based ionic liquids*, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 11417-11425.
- [149] E. Karpierz, L. Niedzicki, T. Trzeciak, M. Zawadzki, M. Dranka, J. Zachara, G. Z. Żukowska, A. Bitner-Michalska and W. Wieczorek, *Ternary mixtures of ionic liquids for better salt solubility, conductivity and cation transference number improvement*, Sci. Rep. 6 (2016) 1-8.
- [150] G. J. Methlie and A. Pa, US3415687, *Electric Current Producing Cell*.
- [151] E. W. Lawless, C. J. W. Wiegand, Y. Mizumoto and C. Weis, *Lithium hex-afluoroarsenate and hexafuoroarsenic acid*, Inorg. Chem. 10 (1971) 1084-1086.
- [152] S. D. James, *Conductance of lithium tetrafluoroborate solutions in tetrahydrofuran*, J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 313-314.
- [153] W. K. Behl, J. A. Christopulos, M. Ramirez and S. Gilman, *Lithium Inorganic Elec*trolyte Cells Utilizing Solvent Reduction, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1619.
- [154] W. L. Bowden, J. S. Miller, D. Cubbison and A. N. Dey, *New Electrolyte Salts for Li* / SOCl2 Cells, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 1768-1772.
- [155] C. Wan Park and S. M. Oh, Performances of Li/LixCoO2 cells in LiAlCl4 · 3SO2 electrolyte, J. Power Sources 68 (1997) 338-343.
- [156] S.-I. Tobishima, K. Hayashi, K.-I. Saito and J.-I. Yamaki, *Ethylene carbonate-based ternary mixed solvent electrolytes for rechargeable lithium batteries*, Electrochim. Acta 40 (1995) 537-544.

- [157] V. R. Koch, L. A. Dominey, J. L. Goldman and M. E. Langmuir, New anions as supporting electrolytes for rechargeable lithium batteries, J. Power Sources 20 (1987) 287-291.
- [158] V. Gutmann and H. J. Emeléus, *The preparation of hexafluoroniobates, hexafluorotantalates, and hexafluorobismuthates by means of bromine trifluoride*, J. Chem. Soc. (1950) 1046-1050.
- [159] S. S. Zhang, *LiBF3Cl as an alternative salt for the electrolyte of Li-ion batteries*, J. Power Sources 180 (2008) 586-590.
- [160] W. H. Knoth, H. C. Miller, D. C. England, G. W. Parshall and E. L. Muetterties, *Derivative Chemistry of B10H10- and B12H12-*, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 1056– 1057.
- [161] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze and S. Sjöberg, *Chemistry of closo-Dodecaborate Anion* [B12H12]2- A Review, Collect. Czech. Chem. Commun. 67 (2002) 679-727.
- S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev and S. H. Strauss, Synthesis and Stability of Reactive Salts of Dodecafluoro-closo-dodecaborate(2-), J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 4694-4695.
- [163] J. W. Johnson and A. H. Thompson, *Lithium closoboranes II. Stable nonaqueous* electrolytes for elevated temperature lithium cells, J. Electrochem. Soc 128 (1981) 932.
- [164] J. W. Johnson and M. S. Whittingham, *Lithium closoboranes as electrolytes in solid cathode lithium cells*, J. Electrochem. Soc 127 (1980) 1653.
- [165] D. N. Bennion and W. H. Tiedemann, *Density, viscosity, and conductivity of lithium trifloromethanesulfonate solutions in dimethylsulfite*, J. Chem. Eng. Data 16 (1971) 368-370.
- [166] W. Traube, J. Hoerenz and F. Wunderlich, Über Fluor sulfonsäure, Fluor-sulfonate und Sulfurylfluorid, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) 52 (1919) 1272-1284.
- [167] F. Kita, H. Sakata, S. Sinomoto, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, J. Nie, N. V. Pavlenko and Y. L. Yagupolskii, *Characteristics of the electrolyte with fluoro organic lithium salts*, J. Power Sources 90 (2000) 27-32.

- [168] G. Nagasubramanian, D. H. Shen, S. Surampudi, Q. Wang and G. K. S. Prakash, Lithium superacid salts for secondary lithium batteries, Electrochim. Acta 40 (1995) 2277-2280.
- [169] S. A. Ullrich, G. L. Gard, R. L. Nafshun and M. M. Lerner, *Lithium salts of bis(per-fluoroalkyl)sulfonic acids: synthesis, characterization and conductivity studies*, J. Fluorine Chem. 79 (1996) 33-38.
- [170] M. Heishi, K. Shinmei, D. A. R. Sanjiwa, T. Uno, M. Kubo and T. Itoh, *Polymer electrolyte based on lithium oxalate*, Ionics 21 (2015) 89-94.
- [171] S. Furukawa, S. Yoshimura and M. Takahashi, JP2730983B2, *Battery with non-aqueous electrolytic solution*.
- [172] J. Foropoulos and D. D. DesMarteau, *Synthesis, properties, and reactions of bis((tri-fluoromethyl)sulfonyl) imide, (CF3SO2)2NH*, Inorg. Chem. 23 (1984) 3720-3723.
- [173] M. Armand, WO9011999A1, Process for Synthesis of Sulfonylimidides.
- [174] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch and R. Atanasoski, *Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells*, J. Power Sources 68 (1997) 320-325.
- [175] C. Michot, M. Armand, J.-Y. Sanchez, Y. Choquette and M. Gauthier, WO9526056A1, *Ionic Conducting Material Having Good Anticorrosive Properties*.
- [176] W. Gorecki, C. Roux, M. Clémancey, M. Armand and E. Belorizky, NMR and Conductivity Study of Polymer Electrolytes in the Imide Family: P(EO)/Li[N(SO2CnF2n+1)(SO2CmF2m+1)], ChemPhysChem 3 (2002) 620-625.
- [177] H. V. Venkatasetty, *Novel superacid-based lithium electrolytes for lithium ion and lithium polymer rechargeable batteries*, J. Power Sources 97-98 (2001) 671-673.
- [178] 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 and Z.-B. Zhou, *Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batter-ies: Physicochemical and electrochemical properties*, J. Power Sources 196 (2011) 3623-3632.
- [179] L. Conte, G. Gambaretto, G. Caporiccio, F. Alessandrini and S. Passerini, *Perfluoro-alkanesulfonylimides and their lithium salts: synthesis and characterisation of inter-mediates and target compounds*, J. Fluorine Chem. 125 (2004) 243-252.

- [180] P. Murmann, P. Niehoff, R. Schmitz, S. Nowak, H. Gores, N. Ignatiev, P. Sartori, M. Winter and R. Schmitz, *Investigations on the electrochemical performance and thermal stability of two new lithium electrolyte salts in comparison to LiPF6*, Electrochim. Acta 114 (2013) 658-666.
- [181] L. Pohl, V. Hilarius, P. Sartori and R. Judeshke, EP0891342B1, *Process for the preparation of cyclic perfluoroalkanebis(sulfonyl)imides*.
- [182] A. Abouimrane, J. Ding and I. J. Davidson, Liquid electrolyte based on lithium bisfluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations, J. Power Sources 189 (2009) 693-696.
- [183] B. K. Mandal and R. Filler, New fluorine-containing plasticized low lattice energy lithium salt for plastic batteries, J. Fluorine Chem. 126 (2005) 845-848.
- [184] A. Chakrabarti, R. Filler and B. K. Mandal, Synthesis and Characterization of a New Class of Monolithium Salts for PEO-Based Solid Polymer Electrolyte Systems, ECS Trans. 6 (2007) 77.
- [185] B. Mandal, T. Sooksimuang, B. Griffin, A. Padhi and R. Filler, *New lithium salts for rechargeable battery electrolytes*, Solid State Ionics 175 (2004) 267-272.
- [186] O. E. Geiculescu, Y. Xie, R. Rajagopal, S. E. Creager and D. D. DesMarteau, Dilithium bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]diimide salts as electrolytes for rechargeable lithium batteries, J. Fluorine Chem. 125 (2004) 1179-1185.
- [187] O. E. Geiculescu, J. Yang, H. Blau, R. Bailey-Walsh, S. E. Creager, W. T. Pennington and D. D. DesMarteau, Solid polymer electrolytes from dilithium salts based on new bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]diimide dianions. Preparation and electrical characterization, Solid State Ionics 148 (2002) 173-183.
- [188] A. Chakrabarti, R. Filler and B. K. Mandal, Synthesis and properties of a new class of fluorine-containing dilithium salts for lithium-ion batteries, Solid State Ionics 180 (2010) 1640-1645.
- [189] K. Luo, R. Filler and B. K. Mandal, Synthesis and characterization of novel nonfluorinated tri-lithium imide salts for use in lithium-ion battery electrolytes, Solid State Ionics 177 (2006) 857-861.
- [190] P. Murmann, R. Schmitz, S. Nowak, H. Gores, N. Ignatiev, P. Sartori, S. Passerini,M. Winter and R. W. Schmitz, *Electrochemical and Thermal Investigations and Al*

Current Collector Dissolution Studies of Three Di-Lithium Salts in Comparison to LiPF6 Containing Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A535.

- [191] L. A. Dominey, V. R. Koch and T. J. Blakley, *Thermally stable lithium salts for pol-ymer electrolytes*, Electrochim. Acta 37 (1992) 1551-1554.
- [192] N. R. Holcomb, P. G. Nixon, G. L. Gard, R. L. Nafshun and M. M. Lerner, Synthesis of LiCH(SO2CF3)2 and Ionic Conductivity of Polyether-Salt Complexes, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1297.
- [193] H. H. Horowitz, J. I. Haberman, L. P. Klemann, G. H. Newman, E. L. Stogryn and T. A. Whitney, *The anodic oxidation stability of lithium electrolytes*, Proc. Electrochem. Soc. 81-4 (1981) 131-143.
- [194] K. Sonoda, A. Ueda and K. Iwamoto, EP1174941A2, *Non-aqueous electrolyte and electrochemical device comprising the same.*
- [195] S. Tsujioka, T. Mitsui, Y. Kondo and A. Fujiwara, EP2408051B1, Electrolyte for Electrochemical Device, Electrolyte Solution Using Same, and Nonaqueus Electrolyte Battry.
- [196] K. Kanto, J. Arai, H. Katayama, M. Kobayashi, H. Yamaguchi, H. Takahashi and M. Kato, US7022878B2, Organic borate compounds and the nonaqueous electrolytes and lithium secondary batteries using the compounds.
- [197] H. Yamaguchi, H. Takahashi, M. Kato and J. Arai, *Lithium Tetrakis(haloacyloxy)bo-rate: An Easily Soluble and Electrochemically Stable Electrolyte for Lithium Batter-ies*, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A312.
- [198] R. Tao and T. Fujinami, Application of mix-salts composed of lithium borate and lithium aluminate in PEO-based polymer electrolytes, J. Power Sources 146 (2005) 407-411.
- [199] T. Aoki and T. Fujinami, Lithium Ion Conductivity of Polymer Electrolytes Based on Insoluble Lithium Tetrakis(pentafluorobenzenethiolato)borate and Poly(ethylene oxide), J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2352.
- [200] J. Barthel, M. Wühr, R. Buestrich and H. J. Gores, A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes I. Synthesis and Properties of Lithium bis[1,2-benzenediolato(2-)-O,O']borate, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2527-2531.

- [201] J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl and H. J. Gores, A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes: II. Conductivity of Lithium Organoborates in Dimethoxyethane and Propylene Carbonate, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3565-3571.
- [202] J. Barthel, R. Buestrich, H. J. Gores, M. Schmidt and M. Wühr, A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes: IV. Investigations of the Electrochemical Oxidation of Lithium Organoborates, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3866-3870.
- [203] J. Barthel, M. Schmidt and H. J. Gores, Lithium Bis[5-fluoro-2-olato-1-benzenesulfonato (2-)-O,O']borate(1-), a New Anodically and Cathodically Stable Salt for Electrolytes of Lithium-Ion Cells, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) L17.
- [204] J. Barthel, A. Schmid and H. J. Gores, A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes. V. Synthesis and Properties of Lithium Bis[2,3-pyridinediolato(2–)-O,O']borate, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 21.
- [205] W. Xu and C. A. Angell, *A Fusible Orthoborate Lithium Salt with High Conductivity in Solutions*, Electrochem. Solid-State Lett. 3 (2000) 366.
- [206] W. Xu and C. A. Angell, *Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions*, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) E1-E4.
- [207] W. Xu, A. J. Shusterman, R. Marzke and C. A. Angell, *LiMOB*, an Unsymmetrical Nonaromatic Orthoborate Salt for Nonaqueous Solution Electrochemical Applications, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A632.
- [208] L. Yang, H. Zhang, P. F. Driscoll, B. Lucht and J. B. Kerr, Six-Membered-Ring Malonatoborate-Based Lithium Salts as Electrolytes for Lithium Ion Batteries, ECS Trans. 33 (2011) 57.
- [209] S. Tsujioka, B. G. Nolan, H. Takase, B. P. Fauber and S. H. Strauss, Conductivities and Electrochemical Stabilities of Lithium Salts of Polyfluoroalkoxyaluminate Superweak Anions, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1418.
- [210] Y. Sasaki, M. Handa, K. Kurashima, T. Tonuma and K. Usami, *Application of Lith-ium Organoborate with Salicylic Ligand to Lithium Battery Electrolyte*, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A999.

- [211] B. G. Nolan and S. H. Strauss, *Nonaqueous Lithium Battery Electrolytes Based on Bis(polyfluorodiolato)borates*, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1726.
- [212] Z.-M. Xue, K.-N. Wu, B. Liu and C.-H. Chen, New lithium salts with croconatocomplexes of boron for lithium battery electrolytes, J. Power Sources 171 (2007) 944-947.
- [213] Y.-N. Tang, Z.-M. Xue, J. Ding and C.-H. Chen, Two unsymmetrical lithium organoborates with mixed-ligand of croconato and oxalicdiolato or benzenediolato for lithium battery electrolytes, J. Power Sources 218 (2012) 134-139.
- [214] Z.-M. Xue, J.-F. Zhao, J. Ding and C.-H. Chen, LBDOB, a new lithium salt with benzenediolato and oxalato complexes of boron for lithium battery electrolytes, J. Power Sources 195 (2010) 853-856.
- [215] Z.-M. Xue, W. Zhou, J. Ding and C.-H. Chen, *Electronic structures and molecular properties of FLBDOB and its derivatives: A combined experimental and theoretical study*, Electrochim. Acta 55 (2010) 5342-5348.
- [216] X.-Y. Li, Z.-M. Xue, J.-F. Zhao and C.-H. Chen, A new lithium salt with tetrafluoro-1,2-benzenediolato and oxalato complexes of boron for lithium battery electrolytes, J. Power Sources 235 (2013) 274-279.
- [217] O. Hiruta, M. Mizutani, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, S. Kaneko, S. Iida and K. Torii, JP2009266644A, Nonaqueous electrolytic solution and lithium-ion battry having the same.
- [218] S. Tsujioka, H. Takase, M. Takahashi and Y. Isono, EP1308449B1, *Process for synthesizing ionic metal complex*.
- [219] S. Shui Zhang, An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1423-1428.
- [220] Z.-M. Xue, B.-B. Sun, W. Zhou and C.-H. Chen, A new lithium salt with dihydroxybenzene and lithium tetrafluoroborate for lithium battery electrolytes, J. Power Sources 196 (2011) 8710-8713.
- [221] Z.-M. Xue, B.-H. Zhao and C.-H. Chen, A new lithium salt with 3-fluoro-1,2-benzenediolato and lithium tetrafluoroborate for lithium battery electrolytes, J. Power Sources 196 (2011) 6478-6482.

- [222] Z.-M. Xue, X.-F. Zhang, W. Zhou and C.-H. Chen, *A new lithium salt with tetrafluoro-1,2-benzenediolato and lithium tetrafluoroborate for lithium battery electrolytes*, J. Power Sources 202 (2012) 336-340.
- [223] F. Kita, H. Sakata, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, N. V. Pavlenko and Y. L. Yagupolskii, *Electronic structures and electrochemical properties of LiPF6–n(CF3)n*, J. Power Sources 97-98 (2001) 581-583.
- [224] A. Omaru and T. Nirasawa, US7220518B2, *Secondary battery and electrolyte used therefor*.
- [225] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev and P. Sartori, *Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries*, J. Power Sources 97-98 (2001) 557-560.
- [226] M. Handa, M. Suzuki, J. Suzuki, H. Kanematsu and Y. Sasaki, A New Lithium Salt with a Chelate Complex of Phosphorus for Lithium Battery Electrolytes, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1998) 60.
- [227] N. Nanbu, K. Tsuchiya, T. Shibazaki and Y. Sasaki, Lithium Tris[3-fluoro-1,2-benzenediolato(2-)-O,O']phosphate as a Novel Lithium Salt for Lithium Battery Electrolytes, Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) A202.
- [228] N. Nanbu, T. Shibazaki and Y. Sasaki, A Novel Lithium Salt with a Chelate Compound of Phosphorus for Lithium Battery Electrolytes, Chem. Lett. 30 (2001) 862-863.
- [229] M. Eberwein, A. Schmid, M. Schmidt, M. Zabel, T. Burgemeister, J. Barthel, W. Kunz and H. J. Gores, *Synthesis and Electrochemical Properties of Some Lithium Chelatophosphates*, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A994.
- [230] S. Zhang, C. Xu and T. R. Jow, US2010267984A1, *Oxyfluorophosphate Synthesis Process and Compound Therefrom.*
- [231] S. Tsujioka, H. Takase and M. Takahashi, US6407232B1, *Ionic metal complex and process for synthesizing same*.
- [232] U. Heider, M. Schmidt, A. Kuehner and D. Petigk, US2002001755A1, *Lithium salt, method for producing the same, non-aqueous electrolyte and electrochemical cell.*
- [233] T. Fujinami and Y. Buzoujima, *Novel lithium salts exhibiting high lithium ion transference numbers in polymer electrolytes*, J. Power Sources 119-121 (2003) 438-441.

- [234] M. Egashira, B. Scrosati, M. Armand, S. Béranger and C. Michot, *Lithium Dicya-notriazolate as a Lithium Salt for Poly(ethylene oxide) Based Polymer Electrolytes*, Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) A71.
- [235] J. Scheers, P. Johansson, P. Szczeciński, W. Wieczorek, M. Armand and P. Jacobsson, *Benzimidazole and imidazole lithium salts for battery electrolytes*, J. Power Sources 195 (2010) 6081-6087.
- [236] L. Niedzicki, M. Kasprzyk, K. Kuziak, G. Z. Żukowska, M. Armand, M. Bukowska, M. Marcinek, P. Szczeciński and W. Wieczorek, *Modern generation of polymer electrolytes based on lithium conductive imidazole salts*, J. Power Sources 192 (2009) 612-617.
- [237] L. Niedzicki, G. Z. Żukowska, M. Bukowska, P. Szczeciński, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, S. Panero, B. Scrosati, M. Marcinek and W. Wieczorek, *New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries*, Electrochim. Acta 55 (2010) 1450-1454.
- [238] T. Trzeciak, L. Niedzicki, G. Groszek, P. Wieczorek, M. Marcinek and W.
 Wieczorek, *New trivalent imidazole-derived salt for lithium-ion cell electrolyte*, J.
 Power Sources 252 (2014) 229-234.
- [239] R. Marom, O. Haik, D. Aurbach and I. C. Halalay, *Revisiting LiClO4 as an Electro-lyte for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A972-A983.
- [240] J. M. Tarascon and D. Guyomard, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li1+xMn2O4/carbon Li-ion cells, Solid State Ionics 69 (1994) 293-305.
- [241] J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H. E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach and M. Schmidt, *The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions*, J. Power Sources 119-121 (2003) 794-798.
- [242] R. Jasinski and S. Carroll, *Thermal Stability of a Propylene Carbonate Electrolyte*, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 218.
- [243] G. H. Newman, R. W. Francis, L. H. Gaines and B. M. L. Rao, *Hazard Investiga*tions of LiClO4 / Dioxolane Electrolyte, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2025.

- [244] S.-i. Tobishima and A. Yamaji, *Electrolytic characteristics of mixed solvent electrolytes for lithium secondary batteries*, Electrochim. Acta 28 (1983) 1067-1072.
- [245] H. Han, J. Guo, D. Zhang, S. Feng, W. Feng, J. Nie and Z. Zhou, Lithium (fluorosulfonyl)(nonafluorobutanesulfonyl)imide (LiFNFSI) as conducting salt to improve the high-temperature resilience of lithium-ion cells, Electrochem. Commun. 13 (2011) 265-268.
- [246] M. Morita, O. Yamada and M. Ishikawa, *Charge and discharge performances of lithiated metal oxide cathodes in organic electrolyte solutions with different compositions*, J. Power Sources 81-82 (1999) 425-429.
- [247] M. Deepa, N. Sharma, S. A. Agnihotry, S. Singh, T. Lal and R. Chandra, Conductivity and viscosity of liquid and gel electrolytes based on LiClO4, LiN(CF3SO2)2 and PMMA, Solid State Ionics 152-153 (2002) 253-258.
- [248] M. Ue and S. Mori, Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2577.
- [249] G. Moumouzias, G. Ritzoulis, D. Siapkas and D. Terzidis, Comparative study of LiBF4, LiAsF6, LiPF6, and LiClO4 as electrolytes in propylene carbonate–diethyl carbonate solutions for Li/LiMn2O4 cells, J. Power Sources 122 (2003) 57-66.
- [250] A. Webber, Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF3SO3, Li(CF3SO2)2N, and Their Mixtures, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2586-2590.
- [251] R. D. Rauh, T. F. Reise and S. B. Brummer, *Efficiencies of Cycling Lithium on a Lithium Substrate in Propylene Carbonate*, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 186-190.
- [252] C. Nanjundiah, J. L. Goldman, L. A. Dominey and V. R. Koch, *Electrochemical Stability of LiMF6 (M = P , As , Sb) in Tetrahydrofuran and Sulfolane*, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2914-2917.
- [253] E. A. Crecelius, *Chemical Changes in Arsenic After Ingestion by Man*, Proceedings of the Fifteenth Annual Hanford LifeSciences Symposium (1975) 63-68.
- [254] C. W. Walker, J. D. Cox and M. Salomon, Conductivity and Electrochemical Stability of Electrolytes Containing Organic Solvent Mixtures with Lithium tris(Trifluoromethanesulfonyl)methide, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L80.

- [255] M. Ue, M. Takeda, M. Takehara and S. Mori, *Electrochemical Properties of Quater*nary Ammonium Salts for Electrochemical Capacitors, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2684.
- [256] E.-S. Hong, S. Okada, T. Sonoda, S. Gopukumar and J.-i. Yamaki, *Thermal Stability of Electrolytes with Mixtures of LiPF6 and LiBF4 Used in Lithium-Ion Cells*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1836.
- [257] S. S. Zhang, K. Xu and T. R. Jow, Study of LiBF4 as an Electrolyte Salt for a Li-Ion Battery, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A586.
- [258] A. M. Andersson, M. Herstedt, A. G. Bishop and K. Edström, *The influence of lith-ium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite an-odes*, Electrochim. Acta 47 (2002) 1885-1898.
- [259] H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine and J. W. Evans, Aluminum Corrosion in Lithium Batteries An Investigation Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4399.
- [260] K.-i. Takata, M. Morita, Y. Matsuda and K. Matsui, Cycling Characteristics of Secondary Li Electrode in LiBF4 / Mixed Ether Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 126-128.
- [261] M. S. Ding and T. R. Jow, *How Conductivities and Viscosities of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBF4*, *LiPF6*, *LiBOB*, *Et4 NBF 4*, *and Et4 NPF 6 Differ and Why*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A2007.
- [262] J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, M. D. Levi, D. Aurbach and M. Schmidt, A comparison among LiPF6, LiPF3(CF2CF3)3 (LiFAP), and LiN(SO2CF2CF3)2 (LiBETI) solutions: electrochemical and thermal studies, J. Power Sources 119-121 (2003) 799-804.
- [263] C. L. Campion, W. Li and B. L. Lucht, *Thermal Decomposition of LiPF6-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2327-A2334.
- [264] J.-y. Huang, X.-j. Liu, X.-l. Kang, Z.-x. Yu, T.-t. Xu and W.-h. Qiu, *Study on γ-butyrolactone for LiBOB-based electrolytes*, J. Power Sources 189 (2009) 458-461.
- [265] K. Hirata, Y. Morita, T. Kawase and Y. Sumida, *Electrochemical performance of an ethylene carbonate-free electrolyte based on lithium bis(fluorosulfonyl)imide and sulfolane*, J. Power Sources 395 (2018) 163-170.

- [266] D. J. Xiong, M. Bauer, L. D. Ellis, T. Hynes, S. Hyatt, D. S. Hall and J. R. Dahn, Some Physical Properties of Ethylene Carbonate-Free Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) A126.
- [267] M. S. Ding, K. Xu, S. S. Zhang, K. Amine, G. L. Henriksen and T. R. Jow, *Change of Conductivity with Salt Content, Solvent Composition, and Temperature for Electrolytes of LiPF6 in Ethylene Carbonate-Ethyl Methyl Carbonate*, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A1196.
- [268] K. Xu, S. Zhang, T. R. Jow, W. Xu and C. A. Angell, LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation, Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) A26.
- [269] M. Amereller, M. Multerer, C. Schreiner, J. Lodermeyer, A. Schmid, J. Barthel and H. J. Gores, *Investigation of the Hydrolysis of Lithium Bis*[1,2-oxalato(2-)-O,O']Borate (LiBOB) in Water and Acetonitrile by Conductivity and NMR Measurements in Comparison to Some Other Borates, J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 468-471.
- [270] K. Xu, U. Lee, S. Zhang, M. Wood and T. R. Jow, *Chemical Analysis of Graph-ite/Electrolyte Interface Formed in LiBOB-Based Electrolytes*, Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) A144.
- [271] K. Xu, S. Zhang and T. R. Jow, *Electrochemical impedance study of graphite/electrolyte interface formed in LiBOB/PC electrolyte*, J. Power Sources 143 (2005) 197-202.
- [272] K. Xu, S. Zhang and T. R. Jow, *LiBOB as Additive in LiPF6-Based Lithium Ion Electrolytes*, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A365-A368.
- [273] S. Y. Li, P. H. Ma, S. T. Song, Q. D. Ren and F. Q. Li, Conductivity of LiBOB in various ternary solvent blends and the electrochemical performance of LiBOB-PC/EMC/DMC used in Li/MCMB and LiFePO4/Li cells, Russ. J. Electrochem. 44 (2008) 1144-1148.
- [274] M. S. Ding, K. Xu and T. R. Jow, Conductivity and Viscosity of PC-DEC and PC-EC Solutions of LiBOB, J. Electrochem. Soc. 152 (2004) A132.
- [275] M. S. Ding and T. R. Jow, Properties of PC-EA Solvent and Its Solution of LiBOB Comparison of Linear Esters to Linear Carbonates for Use in Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1199.

- [276] T. Evans, J. Olson, V. Bhat and S.-H. Lee, Effect of organic solvent addition to PYR13FSI + LiFSI electrolytes on aluminum oxidation and rate performance of Li(Ni1/3Mn1/3Co1/3)O2 cathodes, Journal of Power Sources 265 (2014) 132-139.
- [277] S.-D. Han, O. Borodin, D. M. Seo, Z.-B. Zhou and W. A. Henderson, *Electrolyte Solvation and Ionic Association: V. Acetonitrile-Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) Mixtures*, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) A2042.
- [278] S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro and M. Watanabe, *Physicochemical and Electrochemical Properties of Glyme-LiN(SO2F)2 Complex for Safe Lithium-ion Secondary Battery Electrolyte*, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A769.
- [279] J. Qian, W. A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin and J.-G. Zhang, *High rate and stable cycling of lithium metal anode*, Nat. Commun. 6 (2015) 6362.
- [280] L. Li, S. Zhou, H. Han, H. Li, J. Nie, M. Armand, Z. Zhou and X. Huang, Transport and Electrochemical Properties and Spectral Features of Non-Aqueous Electrolytes Containing LiFSI in Linear Carbonate Solvents, J. Electrochem. Soc. 158 (2010) A74.
- [281] J. Neuhaus, E. von Harbou and H. Hasse, Physico-chemical properties of solutions of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) in dimethyl carbonate, ethylene carbonate, and propylene carbonate, J. Power Sources 394 (2018) 148-159.
- [282] T. Takekawa, K. Kamiguchi, H. Imai and M. Hatano, *Physicochemical and Electro-chemical Properties of the Organic Solvent Electrolyte with Lithium Bis(fluorosul-fonyl)Imide (LiFSI) As Lithium-Ion Conducting Salt for Lithium-Ion Batteries*, ECS Trans. 64 (2015) 11.
- [283] J. Neuhaus, E. Forte, E. von Harbou and H. Hasse, Electrical conductivity of solutions of lithium bis(fluorosulfonyl)imide in mixed organic solvents and multi-objective solvent optimization for lithium-ion batteries, J. Power Sources 398 (2018) 215-223.
- [284] J. Scheers, L. Niedzicki, G. Z. Żukowska, P. Johansson, W. Wieczorek and P. Jacobsson, *Ion-ion and ion- solvent interactions in lithium imidazolide electrolytes studied by Raman spectroscopy and DFT models*, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 11136-11147.

- [285] I. A. Shkrob, K. Z. Pupek, J. A. Gilbert, S. E. Trask and D. P. Abraham, *Chemical Stability of Lithium 2-Trifluoromethyl-4,5-dicyanoimidazolide, an Electrolyte Salt for Li-Ion Cells*, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 28463-28471.
- [286] C. Xu, S. Renault, M. Ebadi, Z. Wang, E. Björklund, D. Guyomard, D. Brandell, K. Edström and T. Gustafsson, *LiTDI: A Highly Efficient Additive for Electrolyte Stabilization in Lithium-Ion Batteries*, Chem. Mater. 29 (2017) 2254-2263.
- [287] L. Niedzicki, E. Karpierz, A. Bitner, M. Kasprzyk, G. Z. Żukowska, M. Marcinek and W. Wieczorek, *Optimization of the lithium-ion cell electrolyte composition through the use of the LiTDI salt*, Electrochim. Acta 117 (2014) 224-229.
- [288] C. L. Berhaut, D. Lemordant, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt and M. Anouti, Ionic association analysis of LiTDI, LiFSI and LiPF6 in EC/DMC for better Li-ion battery performances, RSC Adv. 9 (2019) 4599-4608.
- [289] C. L. Berhaut, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt, D. Lemordant and M. Anouti, LiTDI as electrolyte salt for Li-ion batteries: transport properties in EC/DMC, Electrochim. Acta 180 (2015) 778-787.
- [290] L. Niedzicki, M. Kasprzyk, K. Kuziak, G. Z. Żukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek and M. Armand, *Liquid electrolytes based on new lithium conductive im-idazole salts*, J. Power Sources 196 (2011) 1386-1391.
- [291] M. Morita, H. Hayashida and Y. Matsuda, *Effects of Crown Ether Addition to Or*ganic Electrolytes on the Cycling Behavior of the TiS2 Electrode, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2107.
- [292] H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, L. S. Choi and Y. Okamoto, *The Synthesis of a New Family of Anion Receptors and the Studies of Their Effect on Ion Pair Dissociation and Conductivity of Lithium Salts in Nonaqueous Solutions*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3825.
- [293] H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang and J. McBreen, Synthesis and Study of New Cyclic Boronate Additives for Lithium Battery Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A1460.
- [294] H. S. Lee, X. Q. Yang, C. L. Xiang, J. McBreen and L. S. Choi, *The Synthesis of a New Family of Boron-Based Anion Receptors and the Study of Their Effect on Ion Pair Dissociation and Conductivity of Lithium Salts in Nonaqueous Solutions*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2813.

- [295] X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang and J. McBreen, A New Additive for Lithium Battery Electrolytes Based on an Alkyl Borate Compound, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A355.
- [296] C. W. Lee, R. Venkatachalapathy and J. Prakash, *A Novel Flame-Retardant Additive for Lithium Batteries*, Electrochem. Solid-State Lett. 3 (1999) 63.
- [297] K. Xu, M. S. Ding, S. Zhang, J. L. Allen and T. R. Jow, An Attempt to Formulate Nonflammable Lithium Ion Electrolytes with Alkyl Phosphates and Phosphazenes, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A622.
- [298] C.-K. Kim, D.-S. Shin, K.-E. Kim, K. Shin, J.-J. Woo, S. Kim, S. Y. Hong and N.-S. Choi, Fluorinated Hyperbranched Cyclotriphosphazene Simultaneously Enhances the Safety and Electrochemical Performance of High-Voltage Lithium-Ion Batteries, ChemElectroChem 3 (2016) 913-921.
- [299] X. Wang, E. Yasukawa and S. Kasuya, Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries I. Fundamental Properties, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A1058-A1065.
- [300] K. Xu, M. S. Ding, S. Zhang, J. L. Allen and T. R. Jow, Evaluation of Fluorinated Alkyl Phosphates as Flame Retardants in Electrolytes for Li-Ion Batteries: I. Physical and Electrochemical Properties, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A161.
- [301] Y. E. Hyung, D. R. Vissers and K. Amine, *Flame-retardant additives for lithium-ion batteries*, J. Power Sources 119-121 (2003) 383-387.
- [302] J.-G. Han, K. Kum, Y. Lee and N.-S. Choi, Scavenging Materials to Stabilize LiPF6-Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries, Adv. Mater. 31 (2019) 1804822.
- [303] S. S. Zhang, Aromatic isocyanate as a new type of electrolyte additive for the improved performance of Li-ion batteries, J. Power Sources 163 (2006) 567-572.
- [304] T. Yim, K. S. Kang, J.-S. Yu, K. J. Kim, M.-S. Park, S.-G. Woo, G. Jeong, Y. N. Jo, K. Y. Im, J.-H. Kim and Y.-J. Kim, *Effect of acid scavengers on electrochemical performance of lithium–sulfur batteries: Functional additives for utilization of LiPF6*, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 08NK01.
- [305] H. Yamane, T. Inoue, M. Fujita and M. Sano, A causal study of the capacity fading of Li1.01Mn1.99O4 cathode at 80°C, and the suppressing substances of its fading, J. Power Sources 99 (2001) 60-65.

- [306] S. H. Jang and T. Yim, Effect of Silyl Ether-functinoalized Dimethoxydimethylsilane on Electrochemical Performance of a Ni-rich NCM Cathode, ChemPhysChem 18 (2017) 3402-3406.
- [307] B. Deng, H. Wang, W. Ge, X. Li, X. Yan, T. Chen, M. Qu and G. Peng, *Investigat*ing the influence of high temperatures on the cycling stability of a LiNi0.6Co0.2Mn0.2O2 cathode using an innovative electrolyte additive, Electrochim. Acta 236 (2017) 61-71.
- [308] Y. Li, R. Zhang, J. Liu and C. Yang, Effect of heptamethyldisilazane as an additive on the stability performance of LiMn2O4 cathode for lithium-ion battery, J. Power Sources 189 (2009) 685-688.
- [309] A. S. Wotango, W.-N. Su, E. G. Leggesse, A. M. Haregewoin, M.-H. Lin, T. A. Zegeye, J.-H. Cheng and B.-J. Hwang, *Improved Interfacial Properties of MCMB Electrode by 1-(Trimethylsilyl)imidazole as New Electrolyte Additive To Suppress LiPF6 Decomposition*, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 2410-2420.
- [310] C. Peebles, R. Sahore, J. A. Gilbert, J. C. Garcia, A. Tornheim, J. Bareño, H. Iddir,
 C. Liao and D. P. Abraham, *Tris(trimethylsilyl) Phosphite (TMSPi) and Triethyl Phosphite (TEPi) as Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries: Mechanistic Insights into Differences during LiNi0.5Mn0.3Co0.202-Graphite Full Cell Cycling*, J.
 Electrochem. Soc. 164 (2017) A1579.
- [311] Y.-M. Song, C.-K. Kim, K.-E. Kim, S. Y. Hong and N.-S. Choi, *Exploiting chemi*cally and electrochemically reactive phosphite derivatives for high-voltage spinel LiNi0.5Mn1.5O4 cathodes, J. Power Sources 302 (2016) 22-30.
- [312] S. R. Narayanan, S. Surampudi, A. I. Attia and C. P. Bankston, Analysis of Redox Additive-Based Overcharge Protection for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2224.
- [313] M. Adachi, K. Tanaka and K. Sekai, Aromatic Compounds as Redox Shuttle Additives for 4 V Class Secondary Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1256.
- [314] C. Buhrmester, J. Chen, L. Moshurchak, J. Jiang, R. L. Wang and J. R. Dahn, *Studies of Aromatic Redox Shuttle Additives for LiFePO4-Based Li-Ion Cells*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2390-A2399.

- [315] L. M. Moshurchak, W. M. Lamanna, M. Bulinski, R. L. Wang, R. R. Garsuch, J. Jiang, D. Magnuson, M. Triemert and J. R. Dahn, *High-Potential Redox Shuttle for Use in Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) A309.
- [316] C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang and J. R. Dahn, *Phenothiazine Mole-cules Possible Redox Shuttle Additives for Chemical Overcharge and Overdischarge Protection for Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A288-A294.
- [317] C. Buhrmester, L. M. Moshurchak, R. L. Wang and J. R. Dahn, *The Use of 2,2,6,6-Tetramethylpiperinyl-Oxides and Derivatives for Redox Shuttle Additives in Li-Ion Cells*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1800.
- [318] G. E. Blomgren, *Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries*, J. Power Sources 119-121 (2003) 326-329.
- [319] K. Zaghib, J. Dubé, A. Dallaire, K. Galoustov, A. Guerfi, M. Ramanathan, A. Benmayza, J. Prakash, A. Mauger and C. M. Julien in Pistoia, Gianfranco, *Lithium-Ion Cell Components and Their Effect on High-Power Battery Safety* (2014) Elsevier, 437-460.
- [320] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid (Youngman), Y. Carmeli, M. Babai and H. Yamin, *The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable 'Rocking-Chair' Type Batteries*, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 603.
- [321] Y. Ein-Eli, S. R. Thomas and V. R. Koch, *New Electrolyte System for Li-Ion Battery*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L195.
- [322] B. Simon and J.-P. Boeuve, 0573266A1, *Rechargable lithium electrochemical cell*.
- [323] K. Abe, H. Yoshitake, T. Kitakura, T. Hattori, H. Wang and M. Yoshio, *Additivescontaining functional electrolytes for suppressing electrolyte decomposition in lithium-ion batteries*, Electrochim. Acta 49 (2004) 4613-4622.
- [324] J.-T. Lee, Y.-W. Lin and Y.-S. Jan, *Allyl ethyl carbonate as an additive for lithiumion battery electrolytes*, J. Power Sources 132 (2004) 244-248.
- [325] K. Abe, T. Hattori, K. Kawabe, Y. Ushigoe and H. Yoshitake, *Functional Electro-lytes: Triple-Bonded Compound as an Additive for Negative Electrode*, J. Electro-chem. Soc. 154 (2007) A810.

- [326] C. Wang, H. Nakamura, H. Komatsu, M. Yoshio and H. Yoshitake, *Electrochemical behaviour of a graphite electrode in propylene carbonate and 1,3-benzodioxol-2-one based electrolyte system*, J. Power Sources 74 (1998) 142-145.
- [327] G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard and M. Winter, *Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes*, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 470-472.
- [328] A. Sano and S. Maruyama, *Decreasing the initial irreversible capacity loss by addition of cyclic sulfate as electrolyte additives*, J. Power Sources 192 (2009) 714-718.
- [329] X. Zuo, M. Xu, W. Li, D. Su and J. Liu, *Electrochemical Reduction of 1,3-Propane* Sultone on Graphite Electrodes and Its Application in Li-Ion Batteries, Electrochem. Solid-State Lett. 9 (2006) A196.
- [330] M. Q. Xu, W. S. Li, X. X. Zuo, J. S. Liu and X. Xu, Performance improvement of lithium ion battery using PC as a solvent component and BS as an SEI forming additive, J. Power Sources 174 (2007) 705-710.
- [331] B. Li, M. Xu, B. Li, Y. Liu, L. Yang, W. Li and S. Hu, Properties of solid electrolyte interphase formed by prop-1-ene-1,3-sultone on graphite anode of Li-ion batteries, Electrochim. Acta 105 (2013) 1-6.
- [332] C. Korepp, W. Kern, E. A. Lanzer, P. R. Raimann, J. O. Besenhard, M. H. Yang, K.
 C. Möller, D. T. Shieh and M. Winter, *Isocyanate compounds as electrolyte additives* for lithium-ion batteries, J. Power Sources 174 (2007) 387-393.
- [333] D. P. Abraham, T. Spila, M. M. Furczon and E. Sammann, *Evidence of Transition-Metal Accumulation on Aged Graphite Anodes by SIMS*, Electrochem. Solid-State Lett. 11 (2008) A226.
- [334] Y.-G. Ryu, S. Lee, S. Mah, D. J. Lee, K. Kwon, S. Hwang and S. Doo, *Electrochemi*cal Behaviors of Silicon Electrode in Lithium Salt Solution Containing Alkoxy Silane Additives, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A583.
- [335] R. McMillan, H. Slegr, Z. X. Shu and W. Wang, *Fluoroethylene carbonate electro-lyte and its use in lithium ion batteries with graphite anodes*, J. Power Sources 81-82 (1999) 20-26.
- [336] I. A. Shkrob, J. F. Wishart and D. P. Abraham, What Makes Fluoroethylene Carbonate Different?, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 14954-14964.

- [337] S. Dalavi, M. Xu, B. Knight and B. L. Lucht, *Effect of Added LiBOB on High Volt-age (LiNi0.5Mn1.504) Spinel Cathodes*, Electrochem. Solid-State Lett. 15 (2011) A28.
- [338] X. Zuo, C. Fan, J. Liu, X. Xiao, J. Wu and J. Nan, Lithium Tetrafluoroborate as an Electrolyte Additive to Improve the High Voltage Performance of Lithium-Ion Battery, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A1199.
- [339] M. H. Fu, K. L. Huang, S. Q. Liu, J. S. Liu and Y. K. Li, Lithium difluoro(oxalato)borate/ethylene carbonate+propylene carbonate+ethyl(methyl) carbonate electrolyte for LiMn2O4 cathode, J. Power Sources 195 (2010) 862-866.
- [340] J. Zheng, J. Xiao, M. Gu, P. Zuo, C. Wang and J.-G. Zhang, *Interface modifications by anion receptors for high energy lithium ion batteries*, J. Power Sources 250 (2014) 313-318.
- [341] T. Horino, H. Tamada, A. Kishimoto, J. Kaneko, Y. Iriyama, Y. Tanaka and T. Fujinami, *High Voltage Stability of Interfacial Reaction at the LiMn2O4 Thin-Film Electrodes/Liquid Electrolytes with Boroxine Compounds*, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A677.
- [342] A. v. Cresce and K. Xu, *Electrolyte Additive in Support of 5 V Li Ion Chemistry*, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A337.
- [343] T. Yim, S.-G. Woo, S. Hoo Lim, W. Cho, J. Ho Song, Y.-K. Han and Y.-J. Kim, 5Vclass high-voltage batteries with over-lithiated oxide and a multi-functional additive, J. Mater. Chem.A 3 (2015) 6157-6167.
- [344] K. Abe, T. Takaya, H. Yoshitake, Y. Ushigoe, M. Yoshio and H. Wang, *Functional Electrolyte: Additives for Improving the Cyclability of Cathode Materials*, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A462.
- [345] P. Arora and Z. (J. Zhang, *Battery Separators*, Chem. Rev. 104 (2004) 4419-4462.
- [346] J. Li, Y. Zhang, R. Shang, C. Cheng, Y. Cheng, J. Xing, Z. Wei and Y. Zhao, Recent advances in lithium-ion battery separators with reversible/irreversible thermal shutdown capability, Energy Storage Mater. 43 (2021) 143-157.
- [347] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, Conveying Advanced Li-ion Battery Materials into Practice The Impact of Electrode Slurry Preparation Skills, Adv. Energy Mater. 6 (2016) 1600655.

- [348] N. N. Sinha and N. Munichandraiah, *The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries*, J. Indian Inst. Sci. 89 (2009) 381-392.
- [349] Q. Zhang, Z. Yu, P. Du and C. Su, *Carbon Nanomaterials Used as Conductive Additives in Lithium Ion Batteries*, Recent Pat. Nanotechnol. 4 (2010) 100-110.
- [350] P. S. Salini, S. V. Gopinadh, A. Kalpakasseri, B. John and M. Thelakkattu Devassy, Toward Greener and Sustainable Li-Ion Cells: An Overview of Aqueous-Based Binder Systems, ACS Sustainable Chem. Eng. 8 (2020) 4003-4025.
- [351] A. N. Dey, *Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes*, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1547-1549.
- [352] C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada and M. Abe, Electrochemical characterization of various metal foils as a current collector of positive electrode for rechargeable lithium batteries, J. Power Sources 68 (1997) 301-303.
- [353] S.-T. Myung, Y. Hitoshi and Y.-K. Sun, *Electrochemical behavior and passivation* of current collectors in lithium-ion batteries, J. Mater. Chem. 21 (2011) 9891-9911.
- [354] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi and K. Sawai, Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2490-2498.
- [355] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan and R. Kostecki, Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation, J. Power Sources 195 (2010) 3655-3660.
- [356] R. E. Franklin, *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*, Proc. R. Soc. Lond. A 209 (1951) 196-218.
- [357] I. Mochida, C.-H. Ku and Y. Korai, *Anodic performance and insertion mechanism of hard carbons prepared from synthetic isotropic pitches*, Carbon 39 (2001) 399-410.
- [358] I. Mochida, C.-H. Ku, S.-H. Yoon and Y. Korai, Anodic performance and mechanism of mesophase-pitch-derived carbons in lithium ion batteries, J. Power Sources 75 (1998) 214-222.
- [359] J. R. Dahn, R. Fong and M. J. Spoon, *Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host*, Phys. Rev. B 42 (1990) 6424-6432.

- [360] S. Flandrois and B. Simon, *Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries*, Carbon 37 (1999) 165-180.
- [361] G. Wang, X. Shen, J. Yao and J. Park, *Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries*, Carbon 47 (2009) 2049-2053.
- [362] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim and H.-J. Sohn, *Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries*, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 3115-3141.
- [363] M. N. Obrovac and L. Christensen, Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A93.
- [364] M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le and J. R. Dahn, Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A849-A855.
- [365] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu and Y. Liang, A High Capacity Nano Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999) 547.
- [366] C. S. Wang, G. T. Wu, X. B. Zhang, Z. F. Qi and W. Z. Li, *Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2751.
- [367] A. Anani and R. A. Huggins, Multinary alloy electrodes for solid state batteries I. A phase diagram approach for the selection and storage properties determination of candidate electrode materials, J. Power Sources 38 (1992) 351-362.
- [368] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J. Y. Xie and O. Yamamoto, *SiOx-based anodes for secondary lithium batteries*, Solid State Ionics 152-153 (2002) 125-129.
- [369] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.-M. Tarascon, Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, Nature 407 (2000) 496-499.
- [370] K. M. Colbow, J. R. Dahn and R. R. Haering, *Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi2O4 and Li4/3Ti5/3O4*, J. Power Sources 26 (1989) 397-402.
- [371] E. Ferg, R. J. Gummow, A. d. Kock and M. M. Thackeray, *Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) L147.
- [372] Y.-B. He, M. Liu, Z.-D. Huang, B. Zhang, Y. Yu, B. Li, F. Kang and J.-K. Kim, Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of Li4Ti5O12 anodes for Li ion batteries, J. Power Sources 239 (2013) 269-276.

- [373] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman and J. Goodenough, *LixCoO2 (Otextlessxtext-less-1): A new cathode material for batteries of high energy density*, Mater. Res.
 Bull. 15 (1980) 783-789.
- [374] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, CoO2, The End Member of the Lix CoO2 Solid Solution, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1114.
- [375] M. Armand, P. Axmann, D. Bresser, M. Copley, K. Edström, C. Ekberg, D. Guyomard, B. Lestriez, P. Novák, M. Petranikova, W. Porcher, S. Trabesinger, M. Wohlfahrt-Mehrens and H. Zhang, *Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments*, J. Power Sources 479 (2020) 228708.
- [376] E. A. Olivetti, G. Ceder, G. G. Gaustad and X. Fu, *Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals*, Joule 1 (2017) 229-243.
- [377] J. R. Dahn, U. von Sacken and C. A. Michal, Structure and electrochemistry of Li1±yNiO2 and a new Li2NiO2 phase with the Ni (OH)2 structure, Solid State Ionics 44 (1990) 87-97.
- [378] J. P. Peres, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan and P. Willmann, *The relationship between the composition of lithium nickel oxide and the loss of reversibility during the first cycle*, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 1057-1060.
- [379] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmasa, *Effect of cobalt substitution on cationic distribution in LiNi1 y CoyO2 electrode materials*, Solid State Ionics 90 (1996) 83-90.
- [380] K. K. Lee, W. S. Yoon, K. B. Kim, K. Y. Lee and S. T. Hong, *Characterization of LiNi0.85Co0.10M0.0502 (M = Al, Fe) as a cathode material for lithium secondary batteries*, J. Power Sources 97-98 (2001) 308-312.
- [381] T. Ohzuku and Y. Makimura, Layered Lithium Insertion Material of LiCo1/3Ni1/3Mn1/3O2 for Lithium-Ion Batteries, Chem. Lett. 30 (2001) 642-643.
- [382] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon and Y.-K. Sun, Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[NixCoyMnz]O2 (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, J. Power Sources 233 (2013) 121-130.

- [383] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Electrochemical extraction of lithium from LiMn2O4*, Mater. Res. Bull. 19 (1984) 179-187.
- [384] D. H. Jang, Y. J. Shin and S. M. Oh, Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V Li/LixMn2O4 Cells, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204.
- [385] Y. Xia and M. Yoshio, *An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 825.
- [386] Y. Shin and A. Manthiram, *Microstrain and Capacity Fade in Spinel Manganese Oxides*, Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) A55.
- [387] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda and Y. Fujita, *Preparation and electrochemical investigation of LiMn2 – xMexO4 (Me: Ni, Fe, and x = 0.5, 1) cathode materials for secondary lithium batteries*, J. Power Sources 68 (1997) 604-608.
- [388] H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto and A. R. West, 5 V lithium cathodes based on spinel solid solutions Li2Co1+XMn3−XO8: -1≤X≤1, Electrochim. Acta 45 (1999) 315-327.
- [389] M. Mancini, P. Axmann, G. Gabrielli, M. Kinyanjui, U. Kaiser and M. Wohlfahrt-Mehrens, A High-Voltage and High-Capacity Li1+xNi0.5Mn1.5O4 Cathode Material: From Synthesis to Full Lithium-Ion Cells, ChemSusChem 9 (2016) 1843-1849.
- [390] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *Phospho-olivines as Pos-itive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188-1194.
- [391] M. Takahashi, H. Ohtsuka, K. Akuto and Y. Sakurai, *Confirmation of Long-Term Cyclability and High Thermal Stability of LiFePO4 in Prismatic Lithium-Ion Cells*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A899.
- [392] E. B. Fredj, S. Rousselot, L. Danis, T. Bibienne, M. Gauthier, G. Liang and M. Dollé, *Synthesis and characterization of LiFe1-xMnxPO4 (x = 0.25, 0.50, 0.75) lith-ium ion battery cathode synthesized via a melting process*, J. Energy Storage 27 (2020) 101116.
- [393] H. Guo, C. Wu, L. Liao, J. Xie, S. Zhang, P. Zhu, G. Cao and X. Zhao, Performance Improvement of Lithium Manganese Phosphate by Controllable Morphology Tailoring with Acid-Engaged Nano Engineering, Inorg. Chem. 54 (2015) 667-674.

- [394] A. Örnek, E. Bulut and M. Can, *Influence of gradual cobalt substitution on lithium nickel phosphate nano-scale composites for high voltage applications*, Mater. Charact. 106 (2015) 152-162.
- [395] S. Tan, Y. J. Ji, Z. R. Zhang and Y. Yang, Recent Progress in Research on High-Voltage Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, ChemPhysChem 15 (2014) 1956-1969.
- [396] E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem and D. Bar-Tow, An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3482.
- [397] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang and W. Biberacher, *Filming mechanism of lith-ium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes*, J. Power Sources 54 (1995) 228-231.
- [398] K. Xu, Y. Lam, S. S. Zhang, T. R. Jow and T. B. Curtis, Solvation Sheath of Li+ in Nonaqueous Electrolytes and Its Implication of Graphite/Electrolyte Interface Chemistry, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 7411-7421.
- [399] Y. Yamada, Y. Koyama, T. Abe and Z. Ogumi, Correlation between Charge–Discharge Behavior of Graphite and Solvation Structure of the Lithium Ion in Propylene Carbonate-Containing Electrolytes, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 8948-8953.
- [400] Z. X. Shu, R. S. McMillan and J. J. Murray, *Effect of 12 Crown 4 on the Electro*chemical Intercalation of Lithium into Graphite, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) L101.
- [401] M. E. Spahr, T. Palladino, H. Wilhelm, A. Würsig, D. Goers, H. Buqa, M. Holzapfel and P. Novák, *Exfoliation of Graphite during Electrochemical Lithium Insertion in Ethylene Carbonate-Containing Electrolytes*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1383.
- [402] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure and D. L. Wood, *The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling*, Carbon 105 (2016) 52-76.
- [403] P. Lu, C. Li, E. W. Schneider and S. J. Harris, *Chemistry, Impedance, and Morphology Evolution in Solid Electrolyte Interphase Films during Formation in Lithium Ion Batteries*, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 896-903.

- [404] D. Bar-Tow, E. Peled and L. Burstein, A Study of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a Model for the Graphite Anode in Li-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 824.
- [405] A. C. Chu, J. Y. Josefowicz and G. C. Farrington, *Electrochemistry of Highly Or*dered Pyrolytic Graphite Surface Film Formation Observed by Atomic Force Microscopy, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 4161.
- [406] S.-K. Jeong, M. Inaba, T. Abe and Z. Ogumi, Surface Film Formation on Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: AFM Study in an Ethylene Carbonate-Based Solution, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A989.
- [407] S. Tsubouchi, Y. Domi, T. Doi, M. Ochida, H. Nakagawa, T. Yamanaka, T. Abe and Z. Ogumi, Spectroscopic Characterization of Surface Films Formed on Edge Plane Graphite in Ethylene Carbonate-Based Electrolytes Containing Film-Forming Additives, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A1786.
- [408] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson and K. Edström, *How dynamic is the* SEI?, J. Power Sources 174 (2007) 970-975.
- [409] J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, P.-Y. Sizaret and D. Lemordant, *Solubilization of SEI lithium salts in alkylcarbonate solvents*, Fluid Phase Equilib. 305 (2011) 121-126.
- [410] O. (Youngman) Chusid, E. Ein Ely, D. Aurbach, M. Babai and Y. Carmeli, *Electro-chemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electro-lyte systems*, J. Power Sources 43 (1993) 47-64.
- [411] H. Tavassol, J. W. Buthker, G. A. Ferguson, L. A. Curtiss and A. A. Gewirth, Solvent Oligomerization during SEI Formation on Model Systems for Li-Ion Battery Anodes, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) A730.
- [412] R. Imhof and P. Novák, In Situ Investigation of the Electrochemical Reduction of Carbonate Electrolyte Solutions at Graphite Electrodes, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1081-1087.
- [413] F. L. Mantia and P. Novák, Online Detection of Reductive CO2 Development at Graphite Electrodes in the 1 M LiPF6, EC:DMC Battery Electrolyte, Electrochem. Solid-State Lett. 11 (2008) A84.

- [414] M. Nie, D. Chalasani, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose and B. L. Lucht, *Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 1257-1267.
- [415] I. A. Shkrob, Y. Zhu, T. W. Marin and D. Abraham, Reduction of Carbonate Electrolytes and the Formation of Solid-Electrolyte Interface (SEI) in Lithium-Ion Batteries. 1. Spectroscopic Observations of Radical Intermediates Generated in One-Electron Reduction of Carbonates, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 19255-19269.
- [416] I. A. Shkrob, Y. Zhu, T. W. Marin and D. Abraham, *Reduction of Carbonate Electrolytes and the Formation of Solid-Electrolyte Interface (SEI) in Lithium-Ion Batteries. 2. Radiolytically Induced Polymerization of Ethylene Carbonate*, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 19270-19279.
- [417] M. Nie and B. L. Lucht, *Role of Lithium Salt on Solid Electrolyte Interface (SEI)* Formation and Structure in Lithium Ion Batteries, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) A1001.
- [418] F. Lindgren, C. Xu, L. Niedzicki, M. Marcinek, T. Gustafsson, F. Björefors, K.
 Edström and R. Younesi, SEI Formation and Interfacial Stability of a Si Electrode in a LiTDI-Salt Based Electrolyte with FEC and VC Additives for Li-Ion Batteries, ACS
 Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 15758-15766.
- [419] A. L. Michan, B. S. Parimalam, M. Leskes, R. N. Kerber, T. Yoon, C. P. Grey and B.
 L. Lucht, *Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Under*standing Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation, Chem. Mater. 28 (2016) 8149-8159.
- [420] H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue and S. Yamaguchi, *Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layerson Graphite Anode*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1659-A1669.
- [421] J. Zheng, H. Zheng, R. Wang, L. Ben, W. Lu, L. Chen, L. Chen and H. Li, 3D visualization of inhomogeneous multi-layered structure and Young's modulus of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon anodes for lithium ion batteries, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 13229-13238.
- [422] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau and K. Edström, *Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Chem. Mater. 24 (2012) 1107-1115.

- [423] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau and K. Edström, *Role of the LiPF6 Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study*, Chem. Mater. 25 (2013) 394-404.
- [424] F. Lindgren, C. Xu, J. Maibach, A. M. Andersson, M. Marcinek, L. Niedzicki, T. Gustafsson, F. Björefors and K. Edström, A hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the solid electrolyte interphase of a lithium 4,5-dicyano-2-(trifluorome-thyl)imidazolide based electrolyte for Si-electrodes, J. Power Sources 301 (2016) 105-112.
- [425] A. N. Mansour, *Characterization of LiNiO2 by XPS*, Surf. Sci. Spectra 3 (1994) 279-286.
- [426] Z. Wang, X. Huang and L. Chen, *Characterization of Spontaneous Reactions of LiCoO2 with Electrolyte Solvent for Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1641.
- [427] J. Lei, L. Li, R. Kostecki, R. Muller and F. McLarnon, *Characterization of SEI Lay*ers on LiMn2O4 Cathodes with In Situ Spectroscopic Ellipsometry, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A774.
- [428] L. Yang, B. Ravdel and B. L. Lucht, *Electrolyte Reactions with the Surface of High Voltage LiNi0.5Mn1.504 Cathodes for Lithium-Ion Batteries*, Electrochem. Solid-State Lett. 13 (2010) A95.
- [429] P. G. Bruce and C. A. Vincent, *Steady state current flow in solid binary electrolyte cells*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 225 (1987) 1-17.





Rysunek A3: Przewodność układu LiTDI-PC-11EMC



Rysunek A4: Przewodność układu LiTDI-PC-11DEC



Rysunek A5: Przewodność układu LiTDI-PC-33DMC









Rysunek A8: Przewodność układu LiTDI-PC-55DMC



Rysunek A9: Przewodność układu LiTDI-PC-55EMC



Rysunek A10: Przewodność układu LiTDI-PC-55DEC



Rysunek A11: Przewodność układu LiTDI-PC-77DMC



Rysunek A12: Przewodność układu LiTDI-PC-77EMC


Rysunek A13: Przewodność układu LiTDI-PC-77DEC



Rysunek A14: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF₆-EC:2DMC|grafit(+)



Rysunek A15: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF₆-EC2:DMC FEC-VC|grafit(+)



Rysunek A16: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC|grafit(+)



Rysunek A17: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC FEC-VC|grafit(+)



Rysunek A18: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC|grafit(+)



Rysunek A19: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC FEC-VC|grafit(+)



Rysunek A19: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF₆-EC:2DMC|Si/C(+)



Rysunek A20: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF₆-EC:2DMC FEC-VC|Si/C(+)



Rysunek A21: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC|Si/C(+)



Rysunek A22: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC FEC-VC|Si/C(+)



Rysunek A23: Woltamperogram układu (-)Li|*LiTDI-PC:DMC*|*Si*/*C*(+)



Rysunek A24: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC FEC-VC|Si/C(+)



Rysunek A25: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF6-EC:2DMC|LTO(+)



Rysunek A26: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF6-EC:2DMC FEC-VC|LTO(+)



Rysunek A27: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC|LTO(+)



Rysunek A28: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC FEC-VC|LTO(+)



Rysunek A29: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC|LTO(+)



Rysunek A30: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC FEC-VC|LTO(+)



Rysunek A31: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF6-EC:2DMC|LCO(+)



Rysunek A32: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF6-EC:2DMC FEC-VC|LCO(+)



Rysunek A33: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC|LCO(+)



Rysunek A34: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC FEC-VC|LCO(+)



Rysunek A35: Woltamperogram układu (-)Li|*LiTDI-PC:DMC*|*LCO*(+)



Rysunek A36: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC FEC-VC|LCO(+)



Rysunek A37: Woltamperogram układu (-)Li|*Li*PF₆-EC:2DMC|LMO(+)



Rysunek A38: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF₆-EC:2DMC FEC-VC|LMO(+)



Rysunek A39: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC|LMO(+)



Rysunek A40: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC FEC-VC|LMO(+)



Rysunek A40: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC|LMO(+)



Rysunek A41: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC FEC-VC|LMO(+)



Rysunek A42: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF₆-EC:2DMC|NMC(+)



Rysunek A43: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF₆-EC:2DMC FEC-VC|NMC(+)



Rysunek A44: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC|NMC(+)



Rysunek A45: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC FEC-VC|NMC(+)



Rysunek A46: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC|NMC(+)



Rysunek A47: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC FEC-VC|NMC(+)



Rysunek A47: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF6-EC:2DMC|LFP(+)



Rysunek A48: Woltamperogram układu (-)Li|LiPF₆-EC:2DMC FEC-VC|LFP(+)



Rysunek A49: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC|LFP(+)



Rysunek A50: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-EC:2DMC FEC-VC|LFP(+)



Rysunek A51: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC|LFP(+)



Rysunek A52: Woltamperogram układu (-)Li|LiTDI-PC:DMC FEC-VC|LFP(+)

*Tabela AT1: Zawartość poszczególnych pierwiastków w % atomowych na podastawie pomiarów EDX w różnych punktach dla układów z elektrolitem LiPF*₆*EC:2DMC*

			1 c	ykl			51 cykli			
	punkt 1	punkt 2	punkt 3	punkt 4	punkt 5	punkt 6	punkt 1	punkt 2	punkt 3	
С	98.98	98.63	97.48	93.62	95.33	99.33	57.1	41.5	57.5	
0	0.48	0.52	1.32	2.71	2.27	0.34	19.8	17.0	22.2	
F	0.50	0.76	0.95	3.28	2.16	0.30	21.7	35.4	19.3	
Р		0.05	0.17	0.19	0.14		0.9	5.2	0.9	

Tabela AT2: Zawartość poszczególnych pierwiastków w % atomowych na podastawie pomiarów EDX w różnych punktach dla układów z elektrolitem LiPF₆ EC:2DMC FEC-VC

		1 c	ykl	51 cykli			
	punkt 1 punkt 2 j		punkt 3	punkt 4	punkt 1	punkt 2	punkt 3
С	98.97	99.19	99.19	99.08	56.7	38.2	62.1
0	0.35	0.29	0.29	0.38	9.3	10.7	10.3
F	0.60	0.45	0.45	0.48	31.8	47.4	25.9
Р	0.08	0.06	0.06	0.06	2.1	3.7	1.7

Tabela AT3: Zawartość poszczególnych pierwiastków w % atomowych na podastawie pomiarów EDX w różnych punktach dla układów z elektrolitem LiTDI EC:2DMC

	1 cykl							51 cykli			
	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	
С	96.65	97.45	97.86	96.84	97.89	97.29	82.9	84.8	76.7	87.1	
Ν	0.66	0.48	0.24	1.23	0.30	0.95					
0	1.77	1.24	1.00	0.94	0.84	0.80	10.0	9.8	15.5	5.9	
F	0.93	0.83	0.90	0.99	0.97	0.96	7.1	5.4	7.8	7.1	

1 cykl 51 cykli punkt 1 punkt 3 punkt 2 punkt 1 punkt 2 99.44 54.3 99.10 97.29 С 53.6 Ν 18.3 16.6 0 0.33 0.75 0.94 18.2 20.5 F 0.24 0.14 1.77 9.3 9.3

Tabela AT4: Zawartość poszczególnych pierwiastków w % atomowych na podastawie pomiarów EDX w różnych punktach dla układów z elektrolitem LiTDI EC:2DMC FEC-VC

Tabela AT5: Zawartość poszczególnych pierwiastków w % atomowych na podastawie pomiarów EDX w różnych punktach dla układów z elektrolitem LiTDI PC:DMC FEC-VC

	1 cykl							51 cykli			
	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punkt	punk 4	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3		
С	99.97	98.96	98.67	99.61	98.77	98.58	51.8	52.2	50.7	50.0	
N							18.4	19.8	15.9	17.8	
0	0.00	0.75	0.85	0.33	0.76	0.94	17.4	16.2	20.5	16.1	
F	0.03	0.28	0.48	0.06	0.47	0.48	12.3	11.8	13.0	16.1	