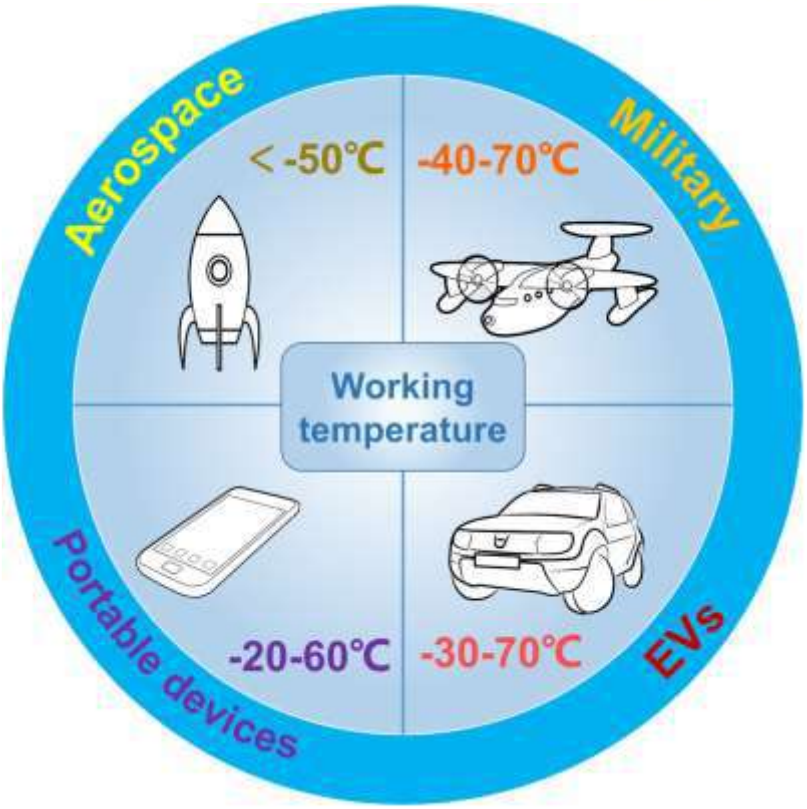
POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران



به سمت الکترولیت‌های با محدوده‌ی دمایی گسترده برای باتری‌های لیتیوم یون

چکیده

با وجود کاهش سریع قیمت باتری‌های لیتیوم یون (LIB) در دهه‌ی گذشته، این تکنولوژی همچنان از مخاطرات ایمنی و دامنه‌ی محدود دمای عملیاتی رنج می‌برد. با توجه به محدودیت مواد مورد استفاده، اصلاح کاتد و آند برای بهبود دامنه‌ی دمای عملیاتی توجیه‌پذیر نیست، از این رو، بهینه‌سازی طراحی سیستم الکترولیت در حال حاضر عملی‌ترین و مقرون‌به‌صرفه‌ترین راه برای گسترش دامنه‌ی دمای عملیاتی LIBها خواهد بود. با در نظر گرفتن تقاضاهای فوری موجود برای LIBهای با دامنه‌ی دمایی گسترده و نتایج خیره‌کننده‌ی سال‌های اخیر

در مورد الکترولیت‌های با محدوده‌ی دمایی گسترده، یک مطالعه‌ی مروری در مورد این موضوع و هدف آن در حال حاضر لازم و مهم خواهد بود. در این مطالعه، ابتدا خواص فیزیکوشیمیایی الکترولیت‌های تجاری فعلی با تأکید بر تغییرات پارامترهای کلیدی همراه با دما بررسی می‌شود. پس از آن، یک مرور کلی بر استراتژی‌های بکار گرفته شده برای بهبود جداگانه‌ی عملکرد الکتروشیمیایی الکترولیت‌ها به سمت کاربرد در دمای پایین، دمای بالا و دامنه‌ی دمایی گسترده ارائه خواهد شد. علاوه بر این، پیشرفت‌های اخیر در حوزه‌ی مایعات یونی و الکترولیت‌های حالت جامد که قادر به کار در محدوده دمایی گسترده هستند نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نویسندگان امیدوارند که این بررسی درک عمیقی از اصول طراحی الکترولیت با محدوده‌ی دمایی گسترده ارائه دهد و الهام‌بخش تلاش‌های بیشتری برای غلبه بر مسئله‌ی کاربردی بودن LIB در محیط‌های کاری سخت باشد.

خلاصه و چشم اندازها

سازگاری LIBها با دامنه‌ی عملکرد دمایی گسترده برای چندین دهه یک مشکل غیر قابل حل بوده است. در این راستا، تلاش‌های مختلف و قابل توجهی به مطالعه‌ی الکترولیت‌ها با محدوده‌ی دمایی گسترده اختصاص یافته است. با توجه به نیازهای موجود در زمینه‌های کاربردی مختلف و چالش دشوار موجود برای توسعه‌ی الکترولیت چند منظوره که می‌تواند در دمای بالا و دمای پایین مورد استفاده قرار گیرد، اکثر کارهای قبلی بر روی الکترولیت با دمای بالا یا الکترولیت با دمای پایین تمرکز داشته‌اند. بر همین اساس، این دو نوع الکترولیت با دامنه‌ی محدود عملکرد دمایی به صورت مجزا و با تاکید بر طراحی منطقی و استراتژی اصلاح برای بهبود عملکرد باتری در محیط کاری سخت مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

با توجه به طراحی الکترولیت دما پایین، استفاده از سیستم مخلوط حلال چند جزئی و افزودنی‌های تشکیل‌دهنده‌ی فیلم در دمای پایین، در حال حاضر امیدوارکننده‌ترین رویکردها از نظر عملکرد الکتروشیمیایی بهتر، هزینه‌ی کمتر و سهولت تولید صنعتی هستند. علاوه بر این، استفاده از مخلوط نمک‌های لیتیوم می‌تواند عملکرد الکترولیت در دمای پایین را بهبود بخشد، اما مشکلاتی مانند کاهش رسانایی و افزایش هزینه را به همراه دارد. در بین انواع مختلف الکترولیت که از رسانایی کم در دمای پایین رنج می‌برند، تنها چند نوع محدود الکترولیت ژل پلیمری با طراحی خاص می‌توانند در دمای 30- درجه‌ی سانتی‌گراد کار کنند که این عملکرد هم بسیار ضعیف‌تر از الکترولیت‌های مبتنی بر استر است.

در حوزه‌ی الکترولیت‌های دمای بالا، استفاده از نمک‌های آلی لیتیوم با پایداری حرارتی بهتر همراه افزودنی‌های دما بالا در حال حاضر بهترین استراتژی برای رفع این مشکل هستند. برخلاف باتری‌های دما پایین، الکترولیت‌های حالت جامد به دلیل رسانایی قابل قبول و عملکرد ایمنی بهتر نسبت به الکترولیت‌های مبتنی بر استر، کارایی بهتری در باتری‌های دما بالا نشان می‌دهند، اما به منظور توسعه‌ی تجاری، هزینه‌های تولید این نوع الکترولیت‌ها باید به شدت کاهش یابد.

تا کنون، سیستم‌های الکترولیت با دامنه‌ی عملکرد دمایی گسترده‌ی موجود، همچنان تحت سلطه‌ی الکترولیت‌های مایع هستند. الکترولیت مبتنی بر کربنات متشکل از حلال‌های کمکی مناسب می‌تواند در محدوده‌ی دمایی 60- تا 60 درجه‌ی سانتی‌گراد کار کند. با این حال، استرهای خطی در دماهای بالاتر (بیش از 60 درجه سانتیگراد) تجزیه شده و منجر به بادکردن باتری‌های با بسته‌بندی نرم می‌شوتد که ممکن است به خطرات ایمنی جدی منجر شود. الکترولیت‌های مبتنی بر فلوئور نه تنها محدوده‌ی دمای کاری فوق‌العاده گسترده‌ای از 125- تا 70 درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهند، بلکه به دلیل استفاده از حلال‌های فلوئوردار، خواص ضد اشتعال‌پذیری

عالی دارند، بنابراین ایمنی آن‌ها بسیار بالاتر از کربنات‌های معمولی است. با این حال، تنها با کاهش بیشتر هزینه می‌توان این الکترولیت‌های فلوئوردار را از مرحله‌ی تحقیقات آزمایشگاهی به کاربردهای صنعتی منتقل نمود.

الکترولیت مبتنی بر استر هنوز پرکاربردترین الکترولیت در LIB است. هم برای کاربردهای با دمای بالا، و هم دمای پایین یا کاربردهای محدوده‌ی دمایی گسترده باشد، اصلاح الکترولیت همچنان در سه جنبه زیر متمرکز است: سیستم حلال چند جزئی، افزودنی‌های کاربردی و نمک‌های لیتیومی مناسب.

حلال نقش مهمی در الکترولیت‌ها دارد. انتخاب حلال‌ها و فعل و انفعالات آن‌ها به طور مستقیم خواص فیزیکی و شیمیایی الکترولیت‌ها را تعیین می‌کند، از این رو تنظیم حلال، موثرترین رویکرد برای طراحی الکترولیت‌های کاربردی است. با این حال، به دلیل شیمی پیچیده‌ی حلال، حتی یک تغییر جزئی در ترکیب، نتایج غیر قابل پیش‌بینی را به همراه خواهد داشت، بنابراین طراحی منطقی اغلب نیاز به اعتبارسنجی تجربی گسترده‌ای دارد.

افزودنی‌های کاربردی برای الکترولیت‌ها ضروری هستند. به طور کلی، نسبت کم مواد افزودنی مناسب می‌تواند عملکرد الکترولیت‌ها را تا حد زیادی بهبود بخشد. به جز افزودنی‌های تشکیل دهنده‌ی فیلم، نسبت معینی از افزودنی‌های پرکننده و مقاوم در برابر اشتعال می‌تواند ایمنی باتری را به شدت افزایش دهد. با توجه به نمک‌های لیتیومی، اگرچه $LiPF_6$ نسبت به آب حساس بوده و در دماهای بالا ناپایدار است، اما به دلیل عملکرد الکتروشیمیایی عالی و هزینه‌ی نسبتا پایین، همچنان بهترین انتخاب برای نمک‌های لیتیومی است. نمک‌های آلی لیتیومی ممکن است در آینده جایگزین $LiPF_6$ شوند، اما به شرطی که بتوان آن‌ها را ارزان تولید نمود. بنابراین، ترکیب انتخاب صحیح مخلوط حلال و افزودنی‌های کاربردی مناسب ممکن است بهترین استراتژی موجود در طراحی الکترولیت‌ها باشد.

توسعه الکترولیت با ایمنی بالا و دامنه‌ی دمای عملیاتی گسترده، هدف اصلی تحقیقات آینده در حوزه‌ی LIB است. برای ترویج کاربرد عملی الکترولیت با محدوده‌ی دمایی گسترده، می‌توان چندین جهت تحقیقاتی توجیه‌پذیر را با دقت در نظر داشت.

(1) اگرچه $LiPF_6$ عملکرد الکتروشیمیایی عالی را هم در دمای اتاق و هم در دمای پایین از خود نشان می‌دهد، اما پایداری حرارتی ضعیفی دارد و به رطوبت حساس است، بنابراین باعث عملکرد ضعیف در دمای بالا می‌شود. در مقابل، برخی از نمک‌های آلی لیتیومی دقیقاً خاصیت مخالف این را نشان می‌دهند. بنابراین، استفاده از نمک‌های ترکیبی آلی و معدنی لیتیوم می‌تواند عملکرد الکترولیت در دمای بالا و دمای پایین را متعادل کند.

(2) EC[1] حلال کلیدی برای تشکیل فیلم روی سطح آند است، در حالی که نقطه‌ی ذوب بالای آن برای عملکرد الکترولیت در دمای پایین مضر است. به عنوان موردی مشابه، PC[2] دارای خواص الکتروشیمیایی مشابه با نقطه انجماد پایین 49- درجه‌ی سانتیگراد است که زمانی به عنوان یک حلال ایده‌آل برای الکترولیت با محدوده‌ی دمایی گسترده در نظر گرفته می‌شد. با این حال، قرار دادن همزمان PC با Li^+ در آند گرافیتی، منجر به عملکرد ضعیف چرخه‌ای می‌شود. معضل الکترولیت‌های مبتنی بر EC باعث شده است تا محققان متوجه شوند که طراحی الکترولیت‌های مبتنی بر PC سازگار با آندهای گرافیتی باید یک موضوع تحقیقاتی مهم در آینده باشد.

(3) از لحاظ نظری، هر چه نسبت جایگزینی فلوئور در مولکول‌های حلال بیشتر باشد، مقاومت در برابر اکسیداسیون و تاخیر در اشتعال حلال قوی‌تر است. استر کربوکسیلیک حلال کمکی اصلی در سیستم الکترولیت با محدوده‌ی دمایی گسترده است. بنابراین، جایگزینی کربنات خطی فلوئوردار گران‌قیمت با استر کربوکسیلیک

[1] Ethylene carbonate
[2] Propylene carbonate

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

که نسبت جایگزینی فلوئور بالایی دارد، می‌تواند به طور موثر هزینه‌ها را کاهش داده و عملکرد در محدوده‌ی دمایی گسترده و ایمنی الکترولیت را به طور قابل توجهی بهبود بخشد.

(4) حلال‌های استر فسفات دارای ویژگی‌هایی از قبیل ویسکوزیته‌ی پایین، هزینه‌ی کم و خاصیت غیر قابل اشتعال هستند. با این حال، استر فسفات با گرافیت ناسازگار است. در حال حاضر، تمرکز تحقیقات الکترولیت استر فسفات هنوز هم برای بهبود سازگاری آن با آند است و هنوز به کاربرد محدوده‌ی دمایی گسترده گسترش نیافته است. توسعه‌ی الکترولیت کم غلظت، محدوده‌ی دمایی عملیاتی گسترده و الکترولیت استر فسفات با ایمنی بالا یک جهت تحقیقاتی مهم در آینده خواهد بود.

کلید واژه ها:

مواد افزودنی؛ باتری لیتیوم یونی؛ چند جزئی؛ کاربردی بودن؛ الکترولیت با محدوده دمایی گسترده.

Ref: Chen, L.; Wu, H.; Ai, X.; Cao, Y.; Chen, Z. Toward wide-temperature electrolyte for lithium–ion batteries. Battery Energy. 2022, 1, 20210006.

DOI: 10.1002/bte2.20210006