

Polimerowe materiały separacyjne w magazynach energii do e-mobilności

Monika Osińska-Broniarz^{1),*}, Agnieszka Martyła¹⁾, Maciej Kopczyk¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.3.3

Streszczenie: Magazyny energii są zbudowane z pojedynczych ogniw, w których oprócz katody, anody i elektrolitu znajduje się polimerowy materiał separacyjny. To właśnie cechy separatora decydują m.in. o cykliczności pracy i o pojemności ogniwa oraz technologii produkcji akumulatora. Przedstawiono przegląd materiałów separacyjnych stosowanych w magazynach energii wykorzystywanych w e-mobilności. Omówiono separatory używane w akumulatorach kwasowych, niklowo-wodorkowych oraz najpopularniejszych obecnie litowo-jonowych. Opisano również nowe rozwiązania technologiczne w dziedzinie materiałów separacyjnych do chemicznych źródeł prądu.

Słowa kluczowe: elektromobilność, separator, materiały polimerowe, magazyny energii.

Polymeric separation materials in energy storage systems for e-mobility

Abstract: Energy storage systems are built of a number of cells containing cathode, anode, electrolyte, and a separating element made of polymer. The features of the separator determine the cyclic character of the system's work, the cell capacity and the technology of battery production. The paper presents a review of materials used in the production of separators for energy storage systems for e-mobility. The separators currently applied in acidic batteries, nickel-hydrogen batteries and most popular lithium-ionic batteries are described. Moreover, new technological solutions in the area of separators used in chemical sources of current are discussed.

Keywords: e-mobility, separator, polymeric materials, energy storage systems.

Gospodarka światowa znajduje się obecnie w fazie przejściowej od gospodarki opartej na paliwach kopalnianych do gospodarki niskoemisyjnej opartej na alternatywnych źródłach czystej energii przeznaczonych również do systemów jej magazynowania. Systemy takie planuje się wykorzystywać jako źródła zasilania przemysłu, gospodarstw domowych i elektromobilności.

Od chwili wyprodukowania, na początku XIX wieku, pierwszego akumulatora ołowiowo-kwasowego obserwuje się stały, trwający do dziś postęp technologiczny w dziedzinie akumulatorów i ogniw. Przełomem technologicznym w obszarze chemicznych źródeł prądu było pojawienie się, na przełomie XIX/XX wieku, akumulatorów niklowo-kadmowych (Ni-Cd) odpornych na pracę w niskiej temperaturze, a także na początku lat 80. XX wieku akumulatorów niklowo-wodorkowych (Ni-MH) o pojemności wolumetrycznej większej niż wykazują akumulatory Ni-Cd. W 1991 roku firma Sony wprowadziła na rynek akumulatory litowo-jonowe

(Li-ion). Od tego czasu w obszarze chemicznych źródeł prądu są prowadzone intensywne prace badawcze, obejmujące charakterystykę technologii zarówno znanych, jak i nowatorskich rozwiązań systemów chemicznych. Wymiary akumulatorów Li-ion, stosunek ich ciężaru do mocy, duża wydajność amperogodzinowa, jak również trwałość eksploatacyjna większa niż akumulatorów kwasowych lub niklowo-wodorkowych pozwala na opracowywanie coraz to nowszych rozwiązań w dziedzinie magazynowania i konwersji energii. Jednak mimo licznych zalet akumulatory litowo-jonowe są nieprzewidywalne pod względem bezpieczeństwa pracy w zastosowaniu szczególnie jako źródła energii dla napędu w pojeździe. Jedno niesprawne ogniwo w pakiecie może zapoczątkować reakcję egzotermiczną, a w konsekwencji doprowadzić do wybuchu akumulatora. Poszukuje się więc nowych komponentów ogniw, które umożliwią zwiększenie mocy ogniwa, a jednocześnie bezpieczeństwa jego użytkowania.

Materiałami przyszłości w dziedzinie chemicznych źródeł prądu są polimery. Zasadniczą cechą różniącą polimery od metali, ceramiki i materiałów ciekłych jest możliwość kształtowania na etapie syntezy ich masy cząsteczkowej oraz budowy makrocząsteczek, dzięki temu materiały polimerowe charakteryzują się szerokim za-

¹⁾ Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, ul. Forteczna 12, 61-362 Poznań.

^{*}) Autor do korespondencji:

e-mail: monika.osinska@claio.poznan.pl

kresem właściwości mechanicznych, a w zależności od potrzeb niewielką gęstością i dużą trwałością [1].

Przemysł akumulatorowy już od kilku lat intensywnie próbuje, niejednokrotnie z powodzeniem, wprowadzać materiały polimerowe do składowych komponentów chemicznych źródeł prądu. Najlepszym tego przykładem są separatory. Ich skład i struktura są odpowiednio dostosowane do potrzeb urządzenia, jednak to właśnie separatory odgrywają istotną rolę w pracy całego układu elektrochemicznego [2–4].

CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA SEPARATORÓW

Głównym zadaniem separatora jest fizyczny rozdział elektrod za pomocą umieszczonej między nimi przegrody, umożliwiającej jednocześnie izolację elektronową i swobodny przepływ jonów. Dzięki temu w ogniwach elektrochemicznych zachodzi proces gromadzenia i oddawania ładunku [5–9].

Wymagania stawiane separatorom wynikają z oczekiwań wobec docelowych ogniw, w których są wykorzystywane. Separator, mimo że zakwalifikowany jest jako nieaktywny element urządzenia magazynującego energię, odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości użytkowych całego urządzenia. Struktura, skład chemiczny i charakterystyka transportowa separatora w bardzo istotnym stopniu wpływają na wewnętrzną rezystancję układu, stabilność, cykliczność i temperaturę pracy, co w efekcie przekłada się na parametry kinetyczne ogniwa, takie jak szybkość ładowania i rozładowania. Należy dodać, że stawiane separatorom wymagania są często sprzeczne, a więc bardzo trudne do spełnienia. Przykładowo, niekorzystne dla przepływu jonów zwiększenie grubości separatora decyduje zwykle o zwiększeniu jego wytrzymałości mechanicznej.

Dobry separator wykazuje dużą stabilność chemiczną i elektrochemiczną w warunkach panujących podczas pracy ogniwa. Stosowane obecnie w układach elektro-

chemicznych separatory można podzielić na dwie grupy: separatory polimerowe i separatory nieorganiczne. Pierwsze są stosowane w układach elektrochemicznych z elektrolitem opartym na rozpuszczalnikach organicznych, natomiast w ogniwach, w których są używane nieorganiczne rozpuszczalniki (akumulatory kwasowo-ołowiowe, akumulatory niklowo-kadmowe) najczęściej wykorzystuje się separatory ceramiczne, z włókien szklanych, z poli(chlorku winylu) (PVC) lub polipropylenu (PP), a także mikroporowate, nasycone żywicą syntetyczną separatory celulozowe [10].

Spośród separatorów polimerowych stosowanych obecnie w ogniwach litowo-jonowych, stanowiących główne źródło energii dla pojazdów elektrycznych, należy wymienić oparte na poliolefinach, głównie polietylenie (PE), polipropylenie oraz ich laminatach (PP-PE-PP), o mikroporowatości 0,03–0,1 μm i grubości folii 15–40 μm [11]. Separatory takie są wytwarzane zarówno z użyciem rozpuszczalników (technologia mokra), jak bez ich użycia (technologia sucha). Proces na mokro obejmuje wytłaczanie do postaci folii rozpuszczonego polimeru, a następnie ekstrakcję rozpuszczalnika prowadzącą do wytworzenia struktury porowatej [12].

Światowe firmy specjalizujące się w produkcji poliolefinowych separatorów do urządzeń elektrochemicznych to przede wszystkim Celgard i Asahi Kasei Hipore – ogniwa litowo-jonowe, Amersil, Daramic – akumulatory kwasowe. W licznych ośrodkach naukowych na świecie są jednocześnie prowadzone prace nad modyfikowaniem struktury polimerów, np. w wyniku łączenia ich w laminaty, mające na celu zwiększenie stabilności termicznej, mechanicznej, chłonności i minimalizacji grubości w zależności od wymagań stawianych danemu ogniwu [13]. Przykładowe właściwości handlowo dostępnych separatorów olefinowych przedstawiono w tabeli 1.

Jako materiały separacyjne w układach elektrochemicznych stosuje się również różnego typu ceramikę, wytwarzaną na drodze wiązania hydrofilowych nano-

T a b e l a 1. Właściwości wybranych handlowo dostępnych separatorów [14–18]

T a b l e 1. Properties of selected commercial separators [14–18]

| Właściwość | Separator | | | | |
|--|--------------|--------------|----------------|---------------------------|-------------------|
| | Celgard 2730 | Celgard 2400 | Celgard 2320 | Asahi Kasei Hipore NH316C | ENTEK PE Glassmat |
| Skład | PE | PP | PP/PE/PP | PE | PE/mata szklana |
| Grubość, μm | 20 | 25 | 20 | 16 | 60–140 |
| Stopień porowatości, % | 43 | 40 | 42 | 40 | 55 |
| Wymiar porów, μm | – | 0,043 | 0,027 | – | – |
| Wytrzymałość na rozciąganie (TD)*, kg/cm^2 | – | 140 | 165 | – | – |
| Wytrzymałość na rozciąganie (MD)*, kg/cm^2 | – | 1420 | 2050 | – | – |
| Temperatura topnienia, $^{\circ}\text{C}$ | 135,0 | 161,7 | 135,3 159,0 | 138,0 | – |

*) TD – w poprzek, w kierunku poprzecznym do przesuwu taśmy; MD – wzdłuż, w kierunku przesuwu taśmy.

*) TD – transverse to the direction of conveyor movement; MD – along the direction of conveyor movement.

cząstek związków nieorganicznych, takich jak tlenek glinu i tlenek cyrkonu. Skład separatorów ceramicznych jest dobierany w zależności od pożądanych parametrów pracy urządzenia, zwłaszcza stabilności termicznej. Największą trudność w wypadku tego typu materiałów sprawia otrzymanie stosunkowo cienkiej, jednorodnej warstwy separacyjnej, niezbędnej np. do produkcji akumulatorów zwijanych. Zastosowanie łatwiejszych w obróbce polimerów wpływa na zmniejszenie pracochłonności i kosztów wytwarzania ogniw. Materiały ceramiczne są jednak bardziej odpowiednie do pracy w wysokiej temperaturze lub w agresywnym środowisku. Z tego względu coraz częściej stosuje się separatory kompozytowe na polimerowej osnowie napełnianej cząstkami ceramicznymi, często stanowiące matrycę dla elektrolitów polimerowych [19–21].

W wypadku różnego typu akumulatorów kwasowych stosuje się głównie separatory w postaci włókniny na bazie polimerów, bawełny lub szkła. Separatory włókniste charakteryzują się większą porowatością i mniejszą masą niż separatory w postaci folii, główną ich wadą jest większa grubość i znacznie większe wymiary porów, co bezpośrednio wpływa na rozmiary oraz stabilność pracy akumulatora.

Celuloza to jeden z pierwszych materiałów separacyjnych stosowanych w ogniwach. W porównaniu z obecnie znanymi i wykorzystywanymi materiałami charakteryzuje się bardzo słabą odpornością na uszkodzenia mechaniczne, co przyczynia się do występowania mikrozwarć, a w konsekwencji skrócenia czasu życia akumulatora [22].

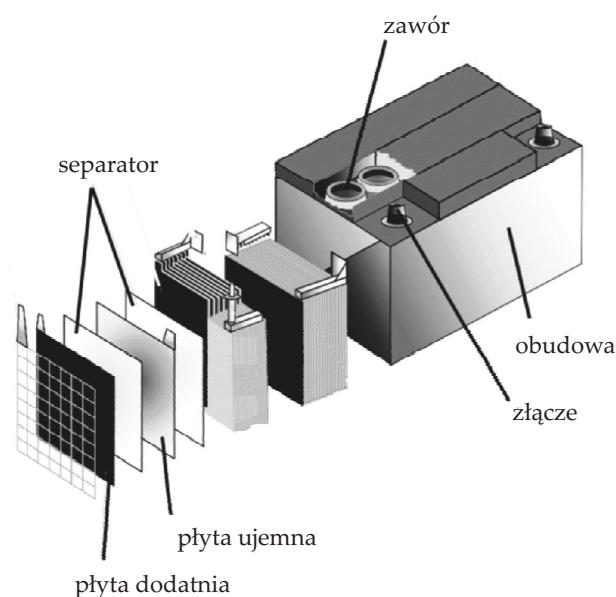
W zależności od budowy chemicznego źródła prądu, specyfiki środowiska pracy i wykorzystywanego elektrolitu każdy typ akumulatora charakteryzuje się innym rodzajem stosowanego w nim materiału separacyjnego.

Separatory w akumulatorach kwasowo-ołowiowych

Akumulatory kwasowo-ołowiowe od ponad wieku są najczęściej używanym źródłem energii na świecie. Ich produkcja i wykorzystanie wciąż rośnie ze względu na coraz szersze zastosowanie baterii m.in. do magazynowania energii, do zasilania awaryjnego oraz w bardzo dynamicznie rozwijającym się przemyśle motoryzacyjnym. Żaden akumulator najnowszej generacji nie wykazuje tak korzystnego stosunku dostarczanej mocy i energii do kosztu produkcji jak akumulator kwasowy [23–25].

Typowy, zbudowany w podstawowej technologii akumulator kwasowo-ołowiowy (rys. 1) stanowi ogniwo składające się z jednej lub wielu par elektrod oddzielonych separatorami, zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego(VI).

Materiałem obu elektrod jest ołów, który w czasie procesu elektrochemicznego zmienia swój stopień utlenienia. Na przełomie lat technologię produkcji akumulatorów kwasowych wielokrotnie modyfikowano, począwszy od konwencjonalnego typu akumulatorów z płytami oł-



Rys. 1. Schemat budowy akumulatora kwasowo-ołowiowego [26]

Fig. 1. Schematic structure of lead-acid battery [26]

wiowymi o niewielkiej zawartości antymonu, poprzez hybrydową budowę płyty, aż do akumulatorów z płytami z dodatkiem wapnia. Ewolucja objęła również separatory wykorzystywane w każdej ze wspomnianych technologii, od najbardziej prostego celulozowego do specjalistycznych kompozytowych materiałów wielcząściłkowych. Podstawowe komponenty, w szczególności elektrolit, i zasady pracy tego typu ogniwa pozostały jednak technologicznie niezmiennie.

Pierwsze separatory w akumulatorach kwasowych Plantego były wykonane z płótna lnianego oddzielającego spiralnie zwijane elektrody. Wraz z ewolucją konstrukcji elektrody zmieniał się również materiał, z którego wykonywano separatory. W literaturze można znaleźć informacje na temat stosowania w akumulatorach kwasowych mikroporowatych separatorów gumowych, separatorów celulozowych na bazie bawełny lub drewna, syntetycznych separatorów w postaci pulpy rozproszanej w strukturze maty szklanej i używanych obecnie separatorów opartych na poliolefinach, poli(chloroku winylu) oraz laminatach polimerowo-szklanych.

Separator z tworzywa polimerowego stosowany w akumulatorach kwasowych musi się cechować odpowiednią strukturą porowatą, zapobiegającą migracji drobnych cząstek materiału aktywnego płyt oraz umożliwiającą dyfuzję jonów przy minimalnym przemieszczaniu się elektrolitu. Od separatora stosowanego w akumulatorach kwasowych jest wymagana duża stabilność chemiczna, odporność na działanie stężonego kwasu siarkowego stanowiącego elektrolit oraz odporność na utlenianie w szerokim zakresie temperatury. Separator polietylenowy skutecznie zapobiega przemieszczaniu się cząstek mas aktywnych elektrod w trakcie pracy akumulatora kwasowego, dzięki temu, że 60 % jego objętości stanowią pory o wymiarach < 1 mm [27, 28].

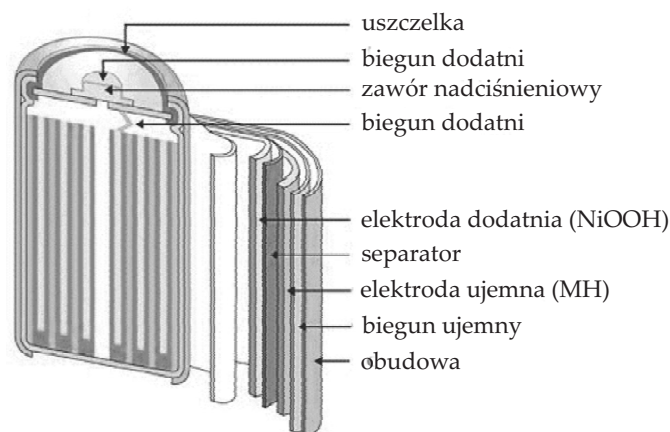
W większości akumulatorów kwasowych znajduje się od 3 do 30 pojedynczych cel, w zależności od technologicznych założeń układu dotyczących napięcia i pojemności akumulatora.

Materiałami separacyjnymi wykorzystywanymi najczęściej w akumulatorach kwasowo-ołowiowych są folie polietylenowe składane na ogół w postać tzw. liścia. Separator PE typu koperta, otaczający płytę dodatnią lub ujemną lub obie na raz, stosuje się w wypadku małych, szczelnie zamkniętych systemów, np. w bateriach typu rozruchowego. Ułatwia to ich wytwarzanie i pozwala znacznie dokładniej kontrolować stopień zanieczyszczenia ołowiu w procesie produkcji ogniwa [29]. Znane są również technologie pokrywania włóknem szklanym polietylenowego separatora w postaci stałej lub, tak jak w technologiach bezobsługowych akumulatorów kwasowych (np. akumulatory AGM, z ang. *absorbed glass mat*), wykorzystanie mat szklanych eliminujących rozwarstwienie elektrolitu. W wypadku bezobsługowych, szczelnych akumulatorów kwasowych, stanowiących akumulatory żelowe (z ang. *gel batteries*), redukcję fazy ciekłej w układzie uzyskuje się w wyniku immobilizowania elektrolitu na drodze wymieszania kwasu siarkowego z krzemionką i utworzenia żelu.

Akumulatory żelowe i AGM wchodzi w skład rodziny baterii kwasowo-ołowiowych z regulowanym zaworem (VRLA, z ang. *valve-regulated lead acid*), dzięki temu nie wymagają takiej konserwacji jak typowe akumulatory kwasowo-ołowiowe [30].

Separatorzy w akumulatorach nikielowo-wodorkowych

W akumulatorach nikielowo-wodorkowych Ni-MH (rys. 2) materiałem czynnym elektrody dodatniej jest wodorotlenek nikiel(II) z kilkuprocentowym dodatkiem kobaltu, tlenku lub wodorotlenku kobaltu. Nośnikiem mas czynnych elektrod dodatnich są: pianka nikielowa, spiek nikielowy lub włóknina nikielowa. Akumulatory Ni-MH charakteryzują się większą gęstością prądu niż elek-



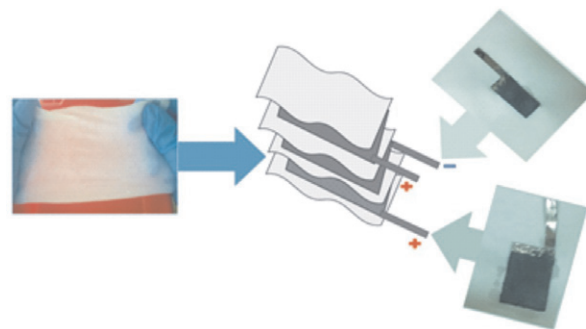
Rys. 2. Schemat cylindrycznego akumulatora nikielowo-wodorkowego [32]

Fig. 2. Scheme of cylindrical nickel-metal hydride battery [32]

trochemiczny pierwowzór – akumulator nikielowo-kadmowy. Akumulatory Ni-MH są jednak mniej odporne na przeładowanie. Zjawisko samowyładowania ogniwi Ni-MH dotyczyło wypadków stosowania do ich produkcji separatorów nylonowych [31].

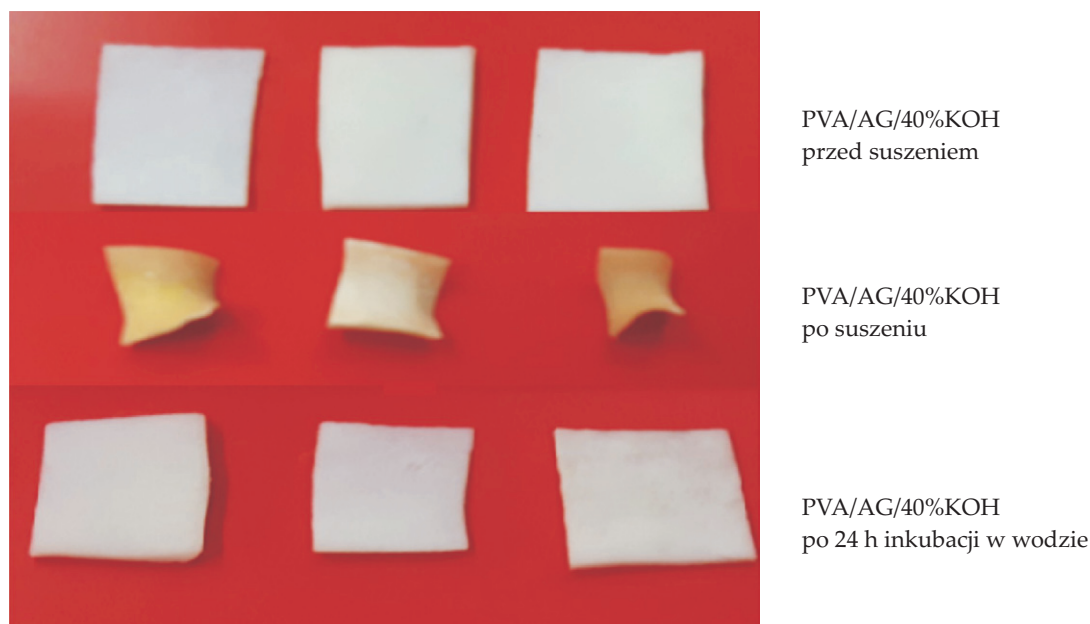
Obecność tlenu i innych gazów powoduje rozkład poliamidowej osnowy separatora, a powstające produkty korozyjne „zatruwają” wodorotlenek nikiel i sprzyjają przedwczesnemu wydzielaniu tlenu, tworzą także związki zdolne do przemieszczania się między elektrodami, co dodatkowo zwiększa szybkość samowyładowania [33]. Ikoma i współpr. przeprowadzili badania mechanizmu samowyładowania oraz wpływu na to zjawisko materiału separatora [34]. Przedmiotem badań były separatory wykonane z konwencjonalnego poliamidu (PA, Sanyo, Matsushita), polipropylenu (PP, Toshiba) oraz sulfonowanego PP. Autorzy zaobserwowali, że separator wytworzony z sulfonowanego PP skutecznie spowalnia samowyładowanie akumulatora Ni-MH [35]. Firma Scimat Ltd. natomiast wykazała, że separatory z poliolefin szczepionych kwasem akrylowym mają zdolność pochłaniania zanieczyszczeń chemicznych, na przykład amoniaku, ze środowisk alkalicznych, co korzystnie wpływa na pracę układu dzięki ograniczeniu samowyładowania [36].

Ciekawy obszar badawczy w technologii akumulatorów z alkalicznymi elektrolitami wodnymi obejmuje prace nad zastąpieniem ciekłego elektrolitu i separatora membraną jonoprzewodzącą. Głównym składnikiem tego typu membrany, określanej mianem jonoprzewodzącej membrany hydrożelowej, jest woda. Hydrożele są zbudowane z łańcuchów polimerowych bardzo różnie ze sobą połączonych, tworzących przestrzenną, trójwymiarową, usieciowaną strukturę [37–39]. W Polsce, w Poznańskim Oddziale Instytutu Metali Nieżelaznych CLAiO również prowadzono badania nad optymalnym składem i metodą wytwarzania z biodegradowalnego oligomeru hydrożelowych elektrolitów polimerowych w postaci membran do zastosowania w ogniwach Ni-MH. W badaniach wykorzystano poli(alkohol winylowy) (PVA), wodorotlenek potasu oraz różnego typu biodegradowalne dodatki poprawiające stabilność hydrożelowej membrany: gumę guar (E-412, GG), agar-



Rys. 3. Schemat ogniwa badawczego typu pouch z hydrożelowym elektrolitem alkalicznym

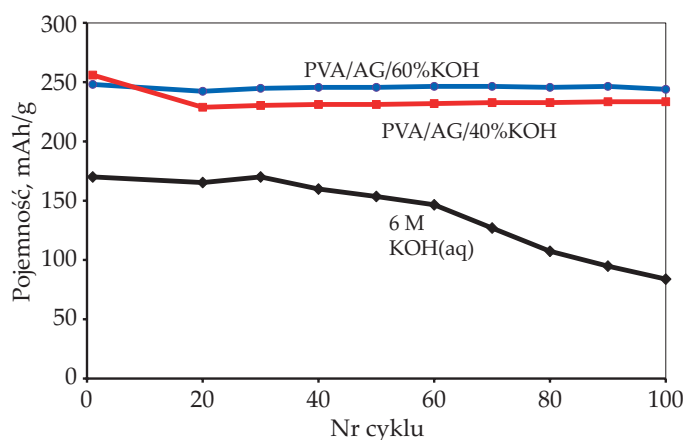
Fig. 3. Scheme of pouch type research cell with alkaline hydrogel polymer electrolyte



Rys. 4. Dehydratacja i regeneracja alkalicznego hydrożelowego elektrolitu polimerowego pełniącego funkcje separacyjną i jonoprzewodzącą w ogniwie z wykorzystaniem układu: PVA/AG/40%KOH

Fig. 4. Process of dehydration and regeneration of alkaline hydrogel polymer electrolyte with separating and ion-conducting functions in the cell using PVA/AG/40%KOH membrane

-agar (E-406, AG), gumę karobową (E-410, GK). Oceniano możliwość zastosowania wytworzonych w procesie sieciowania fizycznego membran: PVA/GG/KOH, PVA/AG/KOH, PVA/GK/KOH w postaci hydrożelowych elektrolitów alkalicznych jako elektrolitów do akumulatorów Ni-MH w badawczych modelowych ogniwach niklowo-wodorkowych typu pouch (rys. 3). Obecnie są prowadzone również badania nad zależnością między budową i właściwościami fizykochemicznymi czynnika żelującego, znajdującego się w alkalicznym elektrolicie polimerowym, a charakterystyką elektrochemiczną wykorzystujących go ogniw Ni-MH, szczególnie zaś nad wpływem na cykliczność pracy układu.



Rys. 5. Pojemność wyładowania elastycznych ogniw Ni-MH z zastosowaniem hydrożelowych elektrolitów alkalicznych i ciekłego elektrolitu w postaci 6 M KOH w funkcji liczby cykli
Fig. 5. Discharging capacity of elastic Ni-MH cells with alkaline hydrogel electrolytes and liquid electrolyte (6 M KOH) as a function of the number of cycles

Materiały tego typu łączą w sobie cechy zarówno separatora, jak i elektrolitu. Związane w strukturze hydrożelu jony w trakcie pracy ogniw przemieszczają się pomiędzy elektrodami i generują prąd elektryczny praktycznie przy całkowitym wyeliminowaniu fazy ciekłej z układu. Taki układ wpływa korzystnie zarówno na bezpieczeństwo użytkowania tego typu ogniw, jak i na zwiększenie ich pojemności grawimetrycznej. Na podstawie wyników badań hydrożelowych alkalicznych elektrolitów polimerowych zawierających PVA, dodatek GG, AG lub GK oraz wodorotlenku potasu w ilości 0–60 % mas. stwierdzono, że właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne ocenianych elektrolitów umożliwiają ich wykorzystanie do budowy elastycznych, pryzmatycznych ogniw Ni-MH. Wartości przewodnictwa właściwego badanych hydrożeli w temp. 25 °C mieszczą się w przedziale 0,1–0,25 S/cm, w zależności od zawartości KOH.

Alkaliczne elektrolity hydrożelowe wykazują ponadto bardzo interesującą właściwość, tzn. poddane procesowi dehydratacji i ponownego zanurzenia w wodzie, po ok. 3 h wracają do swojej pierwotnej postaci (rys. 4) i właściwości zarówno fizykochemicznych, jak i elektrochemicznych. Zdolności do ponownej hydratacji są bardzo przydatną cechą w wypadku zastosowań specjalnych tego typu akumulatorów, szczególnie w obszarze wojskowości [40–44]. Przykładowy wykres cyklicznej pracy elastycznego akumulatora w technologii niklowo-wodorkowej z wykorzystaniem alkalicznych hydrożelowych elektrolitów polimerowych zdolnych do transportu jonów (rys. 5) potwierdza, że zastosowanie odpowiedniego funkcjonalnego separatora w postaci alkalicznych hydrożelowych elektrolitów pozwala na zbudowanie lekkiego, pozbawionego fazy ciekłej, o dużej pojemności i żywotności akumulatora Ni-MH.

Separatory w akumulatorach litowo-jonowych

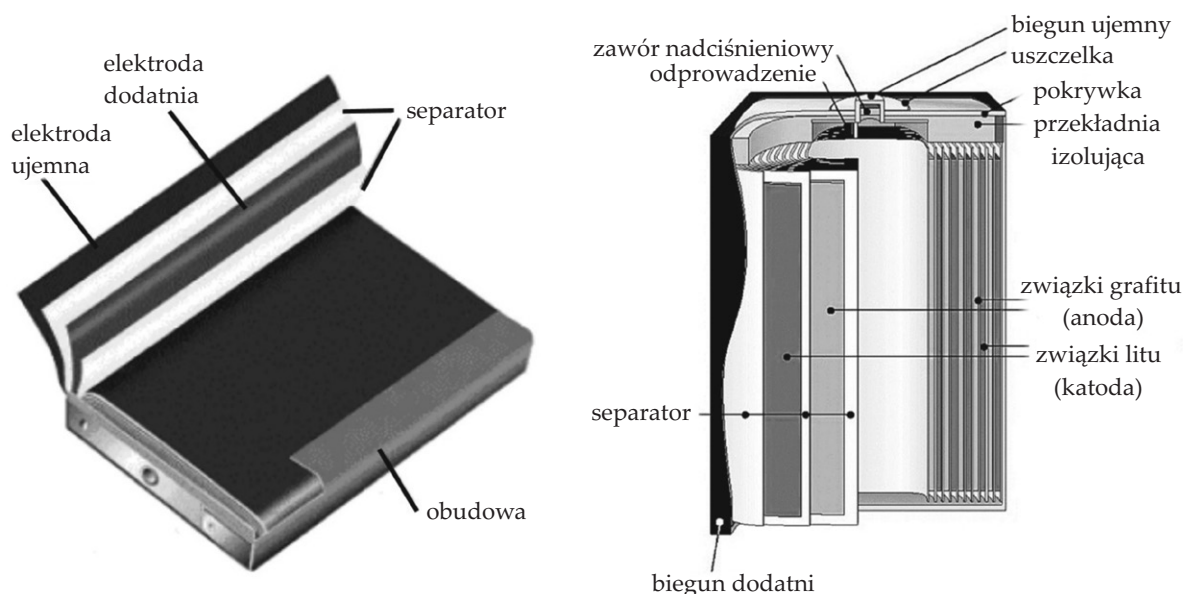
Wtórne ogniwa litowo-jonowe (rys. 6), ze względu na dużą gęstość energetyczną, wydajność oraz brak efektu pamięciowego występującego w akumulatorach niklo-wodorkowych, w szybkim tempie zdominowały rynek akumulatorowy na świecie. Początkowo akumulatory Li-ion były używane głównie jako źródła zasilania w przenośnych urządzeniach elektronicznych, takich jak: kamery, cyfrowe aparaty fotograficzne, telefony komórkowe oraz laptopy.

W ostatnich latach zakres ich zastosowań mocno się poszerzył, przede wszystkim w obszarze pojazdów elektrycznych. Główne komponenty akumulatorów litowo-jonowych to katoda, anoda, elektrolit i separator. Materiałem katodowym najczęściej wykorzystywanym w ogniwach Li-ion jest tlenek litowo-kobaltowy o strukturze spinelu, jednak wraz z postępem technologicznym coraz częściej spotyka się ogniwa z tzw. katodą mieszaną, wytwarzaną z zastosowaniem tlenków innych metali, takich jak: mangan, nikiel i glin, lub też materiału katodowego w postaci fosfooliwinów. Materiałem anodowym w tego typu akumulatorach jest zazwyczaj grafit z interkalowanym litem. Akumulator Li-ion działa na stosunkowo prostej zasadzie odwracalnej interkalacji jonów litu na katodzie i anodzie. Separatory w komercyjnych akumulatorach Li-ion to cienkie mikroporowate membrany wytworzone na ogół z poliolefin. Wyróżnia się trzy główne kategorie separatorów wykorzystywanych w ogniwach litowo-jonowych, o różnej morfologii i parametrach zależnych od technologii produkcji akumulatora. W suchym procesie jednoskładnikowym separator otrzymuje się na drodze wytłaczania stopionego polimeru (najczęściej polipropylenu) w postaci cienkiej folii poddawanej rozciąganiu w celu wytworzenia porowatej struktury umożliwiającej migrację jonów podczas

pracy ogniwa. Dzięki wyeliminowaniu rozpuszczalników i wykorzystywaniu w procesie tylko jednego głównego składnika wyprodukowanie separatora jest relatywnie tanie, jednak nie pozwala na pełną kontrolę nad wymiarami i strukturą porów. W dwuskładnikowym procesie mokrym plastyfikator (np. olej parafinowy, mineralny) miesza się z polimerem (PP, PE lub mieszaniną poliolefin) przed wytłaczaniem, aż do uzyskania układu jednorodnego [47]. W wyniku separacji faz między plastyfikatorem a polimerem struktura wytłaczanej folii jest niejednorodna, co skutkuje powstawaniem porów po odmyciu plastyfikatora. Możliwość pełnej kontroli nad wymiarami i kształtem tworzących się porów przyczyniła się do modyfikacji tego procesu, obejmującej m.in. wprowadzenie dodatkowego, trzeciego składnika w postaci napełniacza nieorganicznego. Jego cząstki są wymywane w toku procesu razem z plastyfikatorem. Otrzymywane tą metodą materiały charakteryzują się dużo większymi porami niż materiały wytwarzane w dwóch pozostałych procesach, co sprzyja mobilności jonów w układach elektrochemicznych je wykorzystujących [48].

Wiele separatorów projektuje się tak, aby zwiększyć bezpieczeństwo pracy akumulatora. Takie separatory wykazują tzw. efekt wyłączenia ogniwa, polegający na tym, że w wypadku znacznego wzrostu temperatury pracy układu polimer się topi i zamyka mikropory – uniemożliwia to przepływ jonów, a w konsekwencji ustaje praca ogniwa.

Głównymi składnikami separatorów stosowanych w komercyjnych ogniwach Li-ion są poliolefiny: PP, PE oraz ich kopolimery, wykazujące jednak ograniczoną wytrzymałość cieplną. Dlatego prowadzi się liczne badania nad separatorami charakteryzującymi się większą odpornością termiczną. Wymagania odnoszące się do separatorów dotyczą nie tylko ich stabilności termicznej, ale również sprawnego transportu jonów. Jedną



Rys. 6. Konstrukcja pryzmatycznego akumulatora w technologii litowo-jonowej [32, 45, 46]

Fig. 6. Construction of prismatic battery in lithium-ion technology [32, 45, 46]

z wad separatorów poliolefinowych jest podatność na pęknięcia w warunkach wysokiej temperatury baterii. Sposobem rozwiązania tego problemu jest m.in. pokrywanie membran nieorganicznymi powłokami odpornymi na ciepło. Oprócz materiałów nieorganicznych, takich jak: krzemionka, ditlenek tytanu i magnezu, na takie powłoki można też wykorzystać materiały szkliste, cząstki ceramicznych antyoksydantów, gliny mineralne i sole metali. Spoiwem stosowanym do utrzymania powłoki na powierzchni separatora są aromatyczne żywice poliamidowe, żywice poliimidowe, ciekłe kryształy poliestrowe i aromatyczne polietera. Wprowadzenie do osnowy polimerowej membrany materiałów nieorganicznych wpływa też na zwiększenie przepuszczalności jonów [49–51].

Alternatywnymi materiałami separacyjnymi są separatory włókniste. Charakteryzują się one dużą jonoprzepuszczalnością, a koszt ich produkcji jest niewielki, jednak jak dotychczas nie udało się otrzymać z nich dostatecznie cienkich folii o pożądanym wymiarach porów. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie dodatku porowatej warstwy nieorganicznej, częściowo zamykającej większe pory, formowanie włókien w świetle ultrafioletowym lub wykorzystanie specjalnych technologii przedzenia [52].

Niekwestionowanym liderem na rynku separatorów do ogniw litowo-jonowych jest membrana poliolefinowa o handlowej nazwie Celgard. W zależności od zastosowanej technologii produkcji separatory Celgard różnią się składem i właściwościami strukturalnymi [16, 32, 48].

Zastosowanie w urządzeniach elektrochemicznych stałego lub żelowego elektrolitu polimerowego w dużym stopniu zwiększa rolę separatora w ogniwie.

Elektrolity polimerowe pełnią jednocześnie funkcję przegrody separacyjnej i elektrolitu. Od wielu lat trwają badania nad metodami wytwarzania i modyfikacji elektrolitów stałych przeznaczonych do ogniw Li-ion. Korzyści wynikające z zastosowania elektrolitów polimerowych w tego typu akumulatorach to: zmniejszenie wymiarów (zwłaszcza grubości) i ciężaru akumulatora, a jednocześnie zwiększenie gęstości energetycznej ogniwa oraz zwiększenie bezpieczeństwa użytkownika. Jest to niezmiernie ważne, szczególnie w wypadku użytkownika takich źródeł energii w sprzęcie elektronicznym lub w samochodach z napędem elektrycznym. Od 2000 roku wielu producentów (m.in. Panasonic, Sony, Hitachi-Maxell, Dow Kokam i NEC) uruchomiło linie produkcyjne akumulatorów litowo-polimerowych, dzięki opracowaniu nowej klasy elektrolitów polimerowych, zwanych elektrolitami żelowymi. Tego typu elektrolity powstają w wyniku „uwięzienia” klasycznego ciekłego elektrolitu organicznego w porach jednoskładnikowej lub kompozytowej osnowy polimerowej, zawierającej cząstki nieorganicznych napełniaczy. Elektrolit żelowy wykazuje cechy stabilnego żelu. Pożądanymi właściwościami wykorzystywanej osnowy polimerowej, stanowiącej istotny element elektrolitu polimerowego, są:

duża wartość stałej dielektrycznej, zdolność do tworzenia wiązań koordynacyjnych z litem, zawartość giętkich łańcuchów polimerowych o niskiej temperaturze zeszklenia i odpowiedniej długości, zapewniającej stabilność mechaniczną materiału. W żelowych elektrolitach najczęściej stosowane są osnowy polimerowe z poliamidu (PA), poli(metakrylanu metylu) (PMMA), poli(tlenku etylenu) (PEO), poli(difluorku winylidenu) (PVdF) oraz kopolimeru poli(difluorek winylidenu)/heksafluoropropylen (PVdF/HFP) [21, 53–59].

Wiele uczelni oraz ośrodków naukowych w Polsce i na świecie pracuje nad udoskonaleniem i poprawą parametrów elektrolitów do ogniw litowo-jonowych. Poszukuje się związków umożliwiających ograniczenie palności ogniw, pozwalających na pracę ogniwa w niskiej temperaturze, a także zwiększających energię grawimetryczną ogniwa w wyniku redukcji jego masy, dzięki zastąpieniu elektrolitu ciekłego polimerowym. Zespół prof. Władysława Wieczorka z Politechniki Warszawskiej od lat prowadzi prace nad nowego typu elektrolitami stałymi do ogniw litowo-jonowych. Zakres badań obejmuje zarówno kompozytowe elektrolity polimerowe z dodatkiem funkcjonalizowanych ceramiek, jak i nowatorskie elektrolity ciekłe, o podwyższonym stopniu bezpieczeństwa [60–62]. Znane są również osiągnięcia zespołu prof. Andrzeja Czerwińskiego w postaci nowego typu baterii ładowalnych o podwyższonym stopniu bezpieczeństwa, zawierających nowatorski elektrolit polimerowy [63].

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu stosowanych separatorów w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii jednoznacznie stwierdzono, że wytworzenie chemicznego źródła prądu bez użycia separatora w postaci cienkiej folii, hydrożelu lub elektrolitu polimerowego jest niemożliwe, przy czym dotyczy to zarówno elektrochemicznych źródeł energii najstarszej generacji, jak i tych najnowszych.

Separator, mimo że stanowi nieaktywny komponent urządzeń do magazynowania i konwersji energii, odgrywa kluczową rolę w trakcie zachodzących reakcji elektrochemicznych. Separator determinuje wydajność i poziom bezpieczeństwa pracy ogniwa. Struktura fizyczna separatora, jego skład chemiczny oraz właściwości transportowe w istotnym stopniu wpływają na wewnętrzną rezystancję ogniwa, jego stabilność, liczbę cykli życia, temperaturę pracy, parametry kinetyczne, takie jak szybkość ładowania i rozładowania, oraz ilość zmagazynowanej w nim energii.

Bezobsługowe akumulatory kwasowe, zawierające materiał separacyjny w postaci mat szklanych, folii polimerowych lub elektrolitu o konsystencji żelu, są najbardziej zaawansowanymi technologicznie urządzeniami tego typu. Wydaje się, że technologia ich wytwarzania jest zoptymalizowana i w przyszłości może podlegać jedynie niewielkim modyfikacjom.

Pojawienie się litowych następców akumulatorów Ni-MH spowodowało ich zapomnienie, jednak nadal jest szansa na renesans, zwłaszcza w urządzeniach specjalnych o podwyższonym poziomie bezpieczeństwa pracy, ale niewymagających dużej cykliczności.

Separator znajdujący się w akumulatorach Li-ion o dużej gęstości energii i mocy musi się charakteryzować odpowiednią grubością i porowatością – cechami niekorzystnie wpływającymi na bezpieczeństwo i żywotność baterii, ze względu na zmniejszenie jej wytrzymałości mechanicznej. Priorytetowe w odniesieniu do akumulatorów litowo-jonowych, zwłaszcza stosowanych w elektronarzędziach oraz hybrydowych i elektrycznych pojazdach, jest bezpieczeństwo pracy. Separatory oparte wyłącznie na PE są wytrzymałe w zakresie temperatury 90–130 °C. Żaden z separatorów poliolefinowych nie wykazuje odpowiedniej wytrzymałości termicznej powyżej temperatury topnienia PP (ok. 165 °C). Topnienie separatora poliolefinowego, prowadzące do bezpośredniego kontaktu elektrod, a w konsekwencji do bardzo niebezpiecznych reakcji chemicznych silnie utleniających materiałów katodowych z silnie redukującymi materiałami anodowymi, powoduje wewnętrzne zwarcie.

Kompozytowe separatory polimerowe, łączące cechy elastycznych polimerów i hydrofilowych materiałów ceramicznych, wykazują wyjątkową stabilność termiczną i doskonałą zwilżalność. Ze względu na wysoki poziom bezpieczeństwa pracy separatory kompozytowe potencjalnie mogą być stosowane w akumulatorach litowo-jonowych o dużej energii i mocy, jednak muszą być konkurencyjne pod względem właściwości i kosztów produkcji w stosunku do obecnie używanych separatorów poliolefinowych.

Polimerowe materiały separacyjne, szczególnie sfunkcjonalizowane i zdolne do selektywnego przewodzenia jonów, znajdują zapewne zastosowanie również w nowatorskich rozwiązaniach technologicznych w dziedzinie chemicznych źródeł prądu, m.in. opartych na odwracalnych elektrodach powietrznych, ogniach paliwowych lub ogniach typu metal-jon wykorzystujących metale inne niż lit. Separatory, zwłaszcza w postaci elektrolitów polimerowych, mogą w przyszłości całkowicie zrewolucjonizować magazyny energii służące do zasilania pojazdów elektrycznych oraz umożliwić pokonywanie przez nie coraz większych dystansów bez potrzeby częstego ładowania akumulatorów.

Praca powstała w ramach działań badawczych w latach 2015–2018 finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

- [1] Ślusarski L.: „Materiały polimerowe oraz ich wpływ na rozwój inżynierii materiałowej w Polsce”. <http://fundacjarozwojunauki.pl/> (data dostępu 19.04.2018).
- [2] Linden D., Reddy T.B.: “Handbook of Batteries”, 3rd Edition, McGraw-Hill, 2002.
- [3] Osińska-Broniarz M., Rydzyska B., Kopczyk M.: *Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne* **2014**, 1, 101.
- [4] „Batteries for Electric Cars, Challenges, Opportunities, and the Outlook to 2020”, The Boston Consulting Group, Inc. 2010.
- [5] Choi B.G., Hong J., Park Y.Ch.: *ACS Nano* **2011**, 5 (6), 5167. <http://dx.doi.org/10.1021/nn2013113>
- [6] Staiti P., Lufrano F.: *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 7436. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.021>
- [7] Ferg E., Rossouw C., Loyson P.: *Journal of Power Sources* **2013**, 226, 299. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.087>
- [8] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M.: *Science* **2011**, 334, 928. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1212741>
- [9] Selva Kumar M., Krishna Bhat D.: *Physica B: Condensed Matter* **2009**, 404 (8–11), 1143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2008.11.072>
- [10] INVESTIRE Thematic Network, WP Report, Thematic network contract № ENK5-CT-2000-20336, Storage Technology Report: WP-ST6 Flywheel.
- [11] Schneuwly A., Gally R.: *Proceeding PCIM 2000*, “Properties and applications of supercapacitors. From the state-of-the-art to future trends”.
- [12] *Pat. US 6 084 767* (2000).
- [13] Elliott J., Paddison S.J.: *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 2602. <http://dx.doi.org/10.1039/B701234A>
- [14] http://www.jobike.it/Public/data/Daniele%20Consolini/2012517114032_Celgard_Product_Comparison_10002.pdf (data dostępu 20.04.2018).
- [15] <http://www.asahi-kasei.co.jp> (data dostępu 20.04.2018).
- [16] Arora P., Zhang Z.J.: *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4419. <http://dx.doi.org/10.1021/cr020738u>
- [17] Love C.T.: *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 2905. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.083>
- [18] <http://static.entek.com/Glassmat-US.pdf> (data dostępu 23.04.2018).
- [19] Yang M., Hou J.: *Membranes* **2012**, 2, 367. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes2030367>
- [20] Osińska-Broniarz M., Martyła A., Sierczyńska A. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2017**, 96, 1000. <http://dx.doi.org/10.15199/62.2017.6.11>
- [21] Osińska M., Walkowiak M., Zalewska A. i in.: *Journal of Membrane Science* **2009**, 326, 582. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.036>
- [22] Bhandavat R., Singh G.: *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4 (10), 5092. <http://dx.doi.org/10.1021/am3015795>
- [23] Kopczyk M., Osińska-Broniarz M.: *Wiadomości Elektrotechniczne* **2013**, 816, 7.
- [24] Dmowski A.: „Energoelektroniczne układy zasilania prądem stałym w telekomunikacji i energetyce”, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1998.

- [25] Jastrzębska G.: „Odnawialne źródła energii i pojazdy proekologiczne”, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2007.
- [26] <http://hobbyrobotyka.pl/jaki-akumulator-do-roboty-wybrac/ogniwopb-budowa/> (data dostępu 27.03.2018).
- [27] Endoh H.: *Journal of Power Sources* **1996**, 59, 51. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02300-3](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(95)02300-3)
- [28] Wada T., Hirashima T.: *Journal of Power Sources* **2002**, 107, 201. [http://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01006-0](http://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01006-0)
- [29] <http://www.bater.pl> (data dostępu 17.08.2017).
- [30] <http://www.exide.com> (data dostępu 17.08.2017).
- [31] Ovshinsky S.R., Fetcenko M.A., Ross J.: *Science* **1993**, 260 (5105), 176. <http://dx.doi.org/10.1126/science.260.5105.176>
- [32] Krivik P., Baca P.: “Electrochemical Energy Storage” w “Energy Storage – Technologies and Applications”, Chapter 3 (red. Zobia A.F.), ISBN 978-953-51-0951-8. <http://dx.doi.org/10.5772/52222>
- [33] Wada M.: *Polymers for Advanced Technologies* **1994**, 5, 645. <http://doi.org/10.1002/pat.1994.220051003>
- [34] Ikoma M., Hoshina Y., Matsumoto L., Iwakura C.: *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, 143, 1904. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1836922>
- [35] Furukawa N.: *Journal of Power Sources* **1994**, 51, 45. [http://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)01928-2](http://doi.org/10.1016/0378-7753(94)01928-2)
- [36] Cook R.L., MacDuff R.C., Sammells A.F.: *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, 137, 607. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2086515>
- [37] Chiarelli P., Lanata A., Carbone M.: *Materials Science and Engineering: C* **2009**, 29, 899. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2008.07.036>
- [38] Yang C.-C.: *Journal of Power Sources* **2002**, 109, 22. [http://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00038-1](http://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00038-1)
- [39] Zhang H., Zhang F., Wu J.: *Reactive & Functional Polymers* **2013**, 73, 923. <http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.12.014>
- [40] Osińska-Broniarz M., Mańczak R., Sierczyńska A. i in.: *Chemik* **2015**, 69 (12), 852.
- [41] Mohamad A.A., Arof A.K.: *Ionics* **2008**, 14, 415. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-007-0186-8>
- [42] Osińska-Broniarz M., Mańczak R., Martyła A. i in.: „Hydrożelowe elektrolity alkaliczne PVA/E-412. Innowacje w Polskiej Nauce – przegląd aktualnej tematyki badawczej branży chemicznej”, Wrocław 2015, ISBN 978-83-65357-28-1.
- [43] Yuan A., Zhao J.: *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 2454. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.027>
- [44] Li B., Lu X., Yuan J.: *Ionics* **2015**, 21, 141. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-014-1145-9>
- [45] <https://www.pcworld.pl/porada/Prad-z-powietrza-najnowsze-rozwiazania-w-zakresie-akumulatorow,394558.html> (data dostępu 26.03.2018).
- [46] Chagnes A., Światowska J.: “Lithium Process Chemistry. Resources, Extraction, Batteries, and Recycling”, Elsevier Inc., Amsterdam 2015, str. 125–185.
- [47] Peng H., Sun X., Weng W., Fang X.: “Polymer Materials for Energy and Electronic Applications”, Chapter 6, Elsevier Inc., 2017, p. 225.
- [48] Zhang S.S.: *Journal of Power Sources* **2007**, 164, 351. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>
- [49] Kalnaus S., Wang Y., Turner J.A.: *Journal of Power Sources* **2017**, 348, 255. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.003>
- [50] Shi C., Dai J., Shen X. i in.: *Journal of Membrane Science* **2016**, 517, 91. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.035>
- [51] Shi C., Zhang P., Chen L. i in.: *Journal of Power Sources* **2014**, 270, 547. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.142>
- [52] Pistoia G.: “Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications” 1st Ed., Elsevier, Amsterdam 2014, 1, pp. 16–18.
- [53] Liu F., Hashim N.A., Liu Y. i in.: *Journal of Membrane Science* **2011**, 375, 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>
- [54] Stephan A.M., Nahm K.S., Kulandainathan M.A. i in.: *European Polymer Journal* **2006**, 42, 1728. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.02.006>
- [55] Perzyna K., Borkowska R., Syzdek J. i in.: *Electrochimica Acta* **2011**, 57, 58. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.014>
- [56] Szwarz-Rzepka K., Walkowiak M., Osińska-Broniarz M. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 748.
- [57] Stępnik I., Lewandowski A.: *Przemysł Chemiczny* **2001**, 80, 395.
- [58] Osińska-Broniarz M., Martyła A., Rydzyńska B. i in.: *Chemik* **2014**, 68, 459.
- [59] Muldoon J., Bucur C.B., Boaretto N. i in.: *Polymer Reviews* **2015**, 55, 208. <http://doi.org/10.1080/15583724.2015.1011966>
- [60] Syzdek J., Armand M., Marcinek M. i in.: *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 1314. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.025>
- [61] Blazejczyk A., Szczupak M., Wieczorek W. i in.: *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 1535. <http://dx.doi.org/10.1021/cm048679j>
- [62] Niedzicki L., Kim J.-K., Scheers J.S. i in.: *Journal of Power Sources* **2013**, 224, 93. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.029>
- [63] <http://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news%2C412321%2Cpolacy-opracowali-nowy-typ-ladowalnych-baterii.html> (data dostępu 31.08.2018).