

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00503

(22) Data de depozit: 14/09/2023

(41) Data publicării cererii:  
28/06/2024 BOPI nr. 6/2024

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI  
NR. 4, OP RÂURENI, CP 7,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:  
• SPÎNU-ZĂULEȚ ADNANA ALINA,  
STR.IC BRĂȚIANU, NR.10, BL.A66, SC.A,  
AP.15, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• BUGA MIHAELA RAMONA,  
CALEA LUI TRAIAN NR. 56, BL. S33/2,  
SC. A, AP. 5, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• UNGUREANU GIORGIAN COSMIN,  
STR.GIB MIHĂESCU NR.8C, BL.2, SC.A,  
AP.76, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• CHIȚU ALIN-MUGUREL,  
STR.OSTROVENI, NR.1, BL.A23, SC.D,  
AP.18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• VĂIREANU DĂNUȚ IONEL, STR.MĂGURA  
VULTURULUI NR.64, BL.117 A, SC.A,  
AP.19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;  
• VARLAM MIHAI,  
STR.VASILE OLANESCU, 1000, C-10,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) **CELULE ELECTROCHIMICE LI-ION DE TIP PUNGUȚĂ  
CU CATOD PE BAZĂ DE OXIZI STRATIFICAȚI BOGAȚI  
ÎN NICHEL FOLOSIȚI ÎN CONJUNCȚIE CU SISTEME DE  
ELECTROLIȚI CU GRAD RIDICAT DE SIGURANȚĂ TERMICĂ**

### (57) Rezumat:

Invenția se referă la o celulă electrochimică Li-ion de tip punguță, cu catod pe bază de oxizi stratificați, bogați în nichel, folosiți în conjuncție cu sisteme de electroliti cu grad ridicat de siguranță termică, ce poate fi folosită pentru stocarea energiei. Celula electrochimică, conform invenției, are în componența sa anodi realizați conform rețetei: Grafită: C45: CMC: TRD104A=95: 1: 2: 2% în greutate, în apă ultrapură, și catodi realizați conform rețetei: NMC811:C65:PVdF=92: 3: 5% în greutate, în solvent N-Metil-2-Pirolidonă precum și electrolit LP30 (1M LiPF6 în EC:DMC 1: 1 + 1% în greutate aditiv tris(trimetilsilil)borat -TMSB).

Revendicări: 1  
Figuri: 2

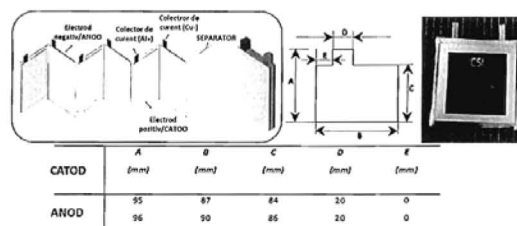


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2023 00503
Date depozit	14.09.2023

**CELULE ELECTROCHIMICE LI-ION DE TIP PUNGUȚĂ CU CATOD PE BAZĂ DE OXIZI  
STRATIFICAȚI BOGAȚI ÎN NICHEL FOLOSIȚI ÎN CONJUNCȚIE CU SISTEME DE  
ELECTROLIȚI CU GRAD RIDICAT DE SIGURANȚĂ TERMICĂ**

**STADIUL ACTUAL**

[001] Bateriile Litiu-ion (LIB) sunt considerate cea mai atractivă alegere în ceea ce privește bateriile reîncărcabile datorită următoarelor avantaje: densitate și potențial mare de energie, ciclu de viață lung, volum mic, masă scăzută, rată scăzută de auto-descărcare, sunt prietenoase cu mediul și nu prezintă efect de memorie. În ultimii ani, bateriile Li-ion au fost folosite pe scară largă în dispozitive electronice portabile ce includ telefoane mobile, tablete, laptopuri sau camere video, dar și pe piața auto. Bateriile Li-ion au fost aplicate cu succes în anumite vehicule pentru a înlocui combustibilii fosili cu scopul de a reduce substanțial emisiile de gaze cu efect de seră. În plus, vehiculele electrice (EV) au capacitatea de a crește eficiența energetică, de a diversifica piața transportatorilor de energie și joacă un rol important în reducerea emisiilor de carbon [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, H. Zhang, *Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments, Journal of Power Sources, 479(15), 2020, 228708*]. În prezent, majoritatea catozilor utilizați în LIB-uri sunt de tipul  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) și din grupul NMC -  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $x + y < 0.5$ ), ca de exemplu  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC111) și  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  (NMC523), a căror densitate de energie este mai mare de  $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Întrucât pentru dezvoltarea conceptelor bateriei pentru aplicații auto este alocat un anumit timp, există un număr limitat de materiale active pentru catod care pot fi utilizate în mod realist în industria auto, în deceniul viitor. Astfel, pentru generația următoare de baterii Li-ion, se urmărește dezvoltarea de materiale catodice care să prezinte o capacitate reversibilă crescută și/sau un potențial de operare ridicat. Catozii pe bază de NMC îmbogățit cu nichel ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ,  $x \geq 0.5$ ) au câștigat semnificativ atenția, datorită obținerii capacității reversibile simultan cu creșterea conținutului de Ni, la același potențial. Stabilitatea structurală a materialelor pe bază de NMC depinde în mare măsură de raportul de extracție a ionilor de  $\text{Li}^+$ , care poate fi controlat de capacitatea specifică de încărcare și/sau potențialul maxim. Materialele bogate în nichel au devenit materiale catodice de ultimă generație în bateriile Li-ion comerciale în cazul aplicațiilor auto, demonstrând obținerea unei densități energetice îmbunătățite. De exemplu,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  (NMC811), cu o capacitate de  $\approx 200 \text{ mAh g}^{-1}$  și cantitate redusă de cobalt, este unul dintre cei mai promițători candidați care poate atinge o densitate mare de energie [A. A. Eldesoky, N. Kowalski, and J.R. Dahn, *Highlighting the Advantages of Operating NMC811 Cells to Voltages below 4.20V Compared to NMC Grades with Lower Ni Content, J. Electrochem. Soc., 170, 2023, 080515*]. Cu toate acestea, NMC811 prezintă și anumite

Ștefan  
Anuș  
H65  
C  
D



dezavantaje cum ar fi numărul limitat de cicluri de viață în aplicațiile practice, cauzat de diferiți factori. Aceștia includ o sensibilitate ridicată la umiditate/aer, degajarea de gaze, generarea de fisuri pe suprafața electrodului – delaminare, formarea de compuși secundari de Li (LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), obținerea unui amestec de cationi cu raze apropiate (Ni<sup>2+</sup> (r = 0.069 nm) și Li<sup>+</sup> (r = 0.076 nm)) ce are ca rezultat schimbul acestora în rețea și pierderea capacității sau instabilitatea suprafeței cauzată de prezența oxidantului puternic Ni<sup>4+</sup> în timpul procesului de delitiere (induce dizolvarea metalului de tranziție) rezultând astfel oxidarea/descompunerea electroliților. Compușii reziduali de Li, de exemplu LiOH, ancorați de suprafața catozilor bogați în nichel reacționează cu LiPF<sub>6</sub> obținându-se HF, un produs de reacție nedorit, ce produce daune asupra interfeței catod-electrolit (CEI) după ciclare sau stocare la temperaturi ridicate, conducând la deteriorarea structurii interfeței catodului din cauza dizolvării metalului tranzițional. Cantitatea de LiOH rezidual crește cu creșterea conținutului de Ni; de exemplu, pentru LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (NCM622) se obțin 2593 ppm iar pentru LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NCM811) se obțin 10996 ppm. În consecință, catozii bogați în Ni, cu conținut de Ni mai mare de 60% pot genera mai mult HF din reacția dintre LiOH cu LiPF<sub>6</sub>. Un al doilea produs rezidual de litiu, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, poate produce CO<sub>2</sub> pe suprafața catozilor de Ni prin două tipuri de reacții: electrochimică ( $2\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{Li}^+ + 2\text{CO}_2 + 3\text{e}^- + \text{O}_2^-$ ) și chimică ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow 2\text{LiF} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ). De asemenea, când potențialul la care se operează depășește potențialul maxim al unui electrolit convențional, are loc descompunerea oxidativă a solventului pe bază de carbonați din electrolit, conducând la un proces de generare a gazelor (CO și CO<sub>2</sub>). Un alt factor generator de gaze este reprezentat de temperatura ridicată de operare, ce produce cantități mari de HF în celulele cu electroliți pe bază de LiPF<sub>6</sub>, afectând astfel CEI-ul. Prin urmare, este crucială stabilizarea CEI pentru a obține o performanță electrochimică îmbunătățită atunci când se utilizează NMC811.

[002] Pe lângă multiplele strategii care implică acoperirea suprafeței catodului sau doparea acestuia, cea mai eficientă și economică modalitate de atenuare a acestor probleme este incorporarea unor cantități mici de aditiv în electrolit sau chiar amestecuri de aditivi. S-au folosit aditivi variați pentru electroliți cu scopul de a controla compoziția și structura CEI, pentru a obține o interfață stabilă și robustă. De exemplu, Li și colab. au folosit ca aditiv pentru electrolit, 1.5% borat de bis(oxalat) de litiu, și s-a observat o suprimare semnificativă a reacțiilor secundare la suprafața electrodului bogat în Ni și o mai mare difuzivitate a ionului de Li<sup>+</sup> [H. Liu, A.J. Naylor, A. Sreekumar Menon, W.R. Brant, K. Edström, and R. Younesi, *Understanding the Roles of Tris(trimethylsilyl) Phosphite (TMSPi) in LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NMC811)/Silicon-Graphite (Si-Gr) Lithium-Ion Batteries, Adv. Mater. Interfaces 7, 2020, 2000277]. Dahn și colab. s-au numărat printre primii cercetători care au studiat diferite combinații de aditivi în celulele Li-ion aflate în configurație de pile de combustie, folosind cel mai frecvent carbonatul de vinilen (VC) ca aditiv de referință. De exemplu, s-a realizat amestecul a doi aditivi: tris(trimetilsilil) fosfit (TTSPi) cu VC pentru următorul sistem Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>1.86</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>4</sub>/grafit, având ca țintă stabilizarea interfeței ambilor*

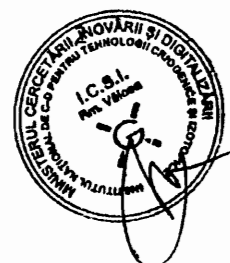
SA

Ampr

HS

gr

DA



electrozi - anod și catod. Această combinație a redus cu succes reacțiile secundare în celulele Li-ion pe bază de NMC/grafit. De asemenea, pentru aceeași configurație a celulei de combustie, s-au folosit ca aditivi metilen metan disulfonat (MMDS) sau o combinație între prop-1-ene-1,3-sultonă (PES), MMDS și TTSPi. Rezultatele în urma testării au condus la obținerea unei impedanțe scăzute, la o generare redusă de gaze și la o stabilitate ciclică ridicată chiar și la temperatura de 55°C și la un potențial maxim situat între 4.4 V și 4.5 V. Pentru aplicații comerciale în LIB, aditivii folosiți în electroliți, trebuie să îndeplinească următoarele cerințe la nivel industrial: 1) costul dorit <164 USD/kg; 2) generare minimă de gaz după ciclare sau în timpul stocării la temperaturi ridicate; 3) în cazul LIB-urilor pentru vehicule electrice, obținerea unei valori de impedanță minimă în special la temperaturi sub 25°C; și 4) să prezinte o stabilitate la stocare la temperatura camerei, fără schimbarea culorii, timp de cel puțin 6 luni [A. Kazzazi, D. Bresser, M. Kuenzel, M. Hekmatfar, J. Schnaidt, Z. Jusys, T. Diemant, R.J. Behm, M. Copley, K. Maranski, J. Cookson, I. de Meazza, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Passerini, *Synergistic electrolyte additives for enhancing the performance of high-voltage lithium-ion cathodes in half-cells and full-cells, Journal of Power Sources* 482, 2021, 228975; K. Kim, H. Ma, S. Park, N.-S. Choi, *Electrolyte Additive-Driven Interfacial Engineering for High-Capacity Electrodes in Lithium-Ion Batteries: Promise and Challenges, ACS Energy Letters* 5, 2020, 1537–1553].

#### PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE

[003] Spre deosebire de stadiul actual, în prezenta invenție sunt descrise o serie de celule electrochimice Li-ion de tip punguță cu catod pe bază de oxizi stratificați bogați în nichel (NMC811), ce pot fi folosite pentru stocarea energiei. Aceste celule electrochimice Li-ion de tip punguță prezintă noutate absolută, având în componență un sistem de electrolit cu grad ridicat de siguranță termică, pe bază de LP30 (1M LiPF<sub>6</sub> în EC:DMC 1:1) și aditiv tris(trimetisilil) borat – TMSB, în concentrație de 0, respectiv 1wt.%. Mai specific, celulele electrochimice Li-ion de tip punguță conțin anozii pe bază de grafit și catodi pe bază de material activ NMC811 (LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>), considerat unul dintre cele mai promițătoare materiale catodice pentru bateriile litiu-ion de generație viitoare, din domeniul auto, datorită densității de energie ridicate, capacității specifice și costului relativ scăzut. Mai mult, sistemul de electrolit cu aditiv pe bază de bor - tris(trimetisilil) borat –TMSB, compatibil cu ansamblul – electrozi – separator, contribuie la îmbunătățirea performanței electrochimice la tensiune ridicată prin modificarea suprafeței electrozilor și inhibarea descompunerii ulterioare a electroliților și a dizolvării metalelor de tranziție. În concluzie, adiția de TMSB reprezintă, pe lângă elementul de noutate, una dintre cele mai economice modalități de reducere a capacității de aprindere și gonflare a celulelor de tip pouch.

S. Adus

Chirpys

KG

ga

D. J. J.



## DESCRIEREA INVENȚIEI

[004] Un prim obiect al prezentei invenții constă în diminuarea problemelor asociate cu stadiul tehnicii. Conform unui prim aspect al prezentei invenții, celula electrochimică Li-ion de tip punguță cu catod pe bază de oxizi stratificați bogați în nichel are în componență următoarele elemente, descrise prin următoarele etape de realizare: 1) prepararea pulberilor, 2) prepararea amestecurilor de electrozi, 3) depunerea electrozilor, 4) presarea și profilarea electrozilor, 5) uscarea electrozilor, 6) asamblarea, 7) umplerea cu electrolit, 8) formatarea, 9) sigilarea finală, 10) și testarea.

- 1) Prepararea pulberilor (NMC811, grafit, aditiv – cărbune (C65/C45), fluorura de poliviniliden (PVdF) și carboximetil celuloză (CMC), se face prin uscare în vid, peste noapte, la temperatură.
- 2) Prepararea amestecurilor de electrozi constă în elaborarea de rețete privind realizarea amestecurilor destinate obținerii de catodi pe bază de NMC811, respectiv anodi pe bază de grafit. Pentru prepararea acestor electrozi s-au dezvoltat noi rețete și s-au utilizat mixere speciale cu vacuum și controlul temperaturii. Rețetă catod: NMC811 : C65 : PVdF = 92 : 3 : 5 wt.%, în solvent NMP - N-Methyl-2-Pyrrolidone. Rețetă anod: grafit : C45 : CMC : TRD104A = 95 : 1 : 2 : 2 wt.%, în apă ultrapură. Conținut solide catod = 63.1 %, conținut solide anod = 42.9 %.
- 3) Depunerea electrozilor – amestecurile rezultate (sub forma unor paste) sunt depuse față-verso, pe substrat de cupru, în cazul anodului (folie de 15 μm grosime), și pe folie de aluminiu în cazul catodului (folie de 20 μm grosime), cu un sistem de depunere de tip rolă-rolă. Electrozii depuși sunt uscați cu aer cald, iar masa de material activ este determinat (11.2 mg/cm<sup>2</sup>).
- 4) Presarea și profilarea electrozilor – electrozii astfel obținuți trec prin procesul de presare, folosind o presă de 3T, în vederea reducerii porozității și grosimii stratului depus. Profilarea electrozilor constă în decuparea acestora pe dimensiuni diferite: l x h catod = 84 x 87 mm, l x h anod = 86 x 90 mm.
- 5) Uscarea electrozilor se face la 110°C, peste noapte, în etuvă specială cu vacuum.
- 6) Asamblarea – realizată semi-automat, constă în suprapunerea consecutivă a unui catod, separator, anod, folosind tehnica "pliere în formă de Z". Acest timp de asamblare constă în suprapunerea uniformă a separatorului (Celgard 2325) sub formă zig-zag, pe lungime, fără a-l tăia și înfășoară anodul și catodul simultan, prevenind astfel contactul dintre electrozi – scurtcircuitul, dar și minimizând stresul din timpul ciclurilor de încărcare-descărcare. Taburile (aluminiu pentru catod și Ni/cupru pentru anod) sunt atașate pe colectoriile de curent prin sudură ultrasonică. Ansamblul rezultat este introdus într-o carcasă de folie de aluminiu laminat și sigilat pe trei laterale.
- 7) Umplerea cu electrolit – este realizată în atmosferă inertă de argon, în Glove Box, și este urmată de procesul de umectare a electrozilor cu electrolit. Electrolitul este preparat în Glove

Shadun

Mufape

Hob

ju

Dos



box, LP30 (1M LiPF<sub>6</sub> în EC:DMC 1:1) și LP30 (1M LiPF<sub>6</sub> în EC:DMC 1:1) + 1wt.% aditiv tris(trimetisilil) borat – TMSB. Celula astfel obținută este sigilată și supusă etapei de formare.

- 8) Formatarea - celulele au fost formate folosind echipamente dedicate de testare baterii Li-ion, într-o incintă climatică la 23°C. Protocol pentru măsurători electrochimice de impedanță: s-au efectuat măsurători de impedanță în funcție de frecvență, de la 100kHz la 10mHz, la o amplitudine a curentului de 1mA. Motivul pentru care aceste măsurători se fac în curent alternativ și nu în potențial alternativ, este că variația curentului de +/- 1mA nu poate schimba semnificativ potențialul de încărcare al celulei, astfel putem spune că starea de încărcare este în echilibru, pe când măsurătorile în potențial alternativ pot duce la schimbări substanțiale a valorii capacității de încărcare datorate rezistenței interne a celulei. Spectrele de impedanță electrochimică se realizează pentru a obține o perspectivă asupra conductivității și difuziei ionice la interfața electrod – electrolit. Protocol de formare: potențial de lucru 3.0 – 4.4 V, 2 cicluri de încărcare-descărcare la C/10, 2 cicluri de încărcare-descărcare la C/5, 1 ciclu de încărcare-descărcare la 1C.
- 9) Sigilarea finală – după etapa de formare, celulele sunt desigilate în Glove Box, sunt extrase gazele produse în timpul reacțiilor de oxido-reducere, și resigilate.
- 10) Testarea – după sigilarea finală celulele sunt supuse unui proces de ciclare, testate galvanostatică – în intervalul 3.0 – 4.4 V, câte 5 cicluri de încărcare-descărcare la C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, C/10 și 500 de cicluri la 1C, în incinta climatică la 23°C.

[005] Avantajele celulelor electrochimice Li-ion de tip punguță cu catod pe bază de oxizi stratificați bogați în nichel (NMC811) în conjuncție cu sisteme de electroliti cu grad ridicat de siguranță termică, pentru stocarea energiei, față de stadiul tehnicii includ:

- Descompunerea electrochimică mult mai rapidă a aditivului tris(trimetisilil) borat – TMSB față de solvenții pe bază de carbonat (ex. EC, DMC din compoziția LP30) conduce la formarea unui strat pasiv de protecție pe suprafața catodului la potențial ridicat, suprimând astfel descompunerea electrolitului și dizolvarea metalelor de tranziție.
- Producerea de celule electrochimice Li-ion de tip punguță cu catod pe bază de oxizi stratificați bogați în nichel (NMC811) cu performanțe electrochimice îmbunătățite, cu densitate de energie ridicată pentru stocarea de energie.

Stăduș  
 Anup  
 K  
 M  
 D



**EXEMPLE DE REALIZARE**

[006] Două exemple de realizare și două figuri sunt prezentate pentru susținerea invenției, constând în electrolit cu grad ridicat de siguranță termică și celule electrochimice Li-ion de tip punguță cu catod pe bază de oxizi stratificați bogați în nichel (NMC811). Figura 1 prezintă reprezentarea schematică a ansamblului separator - anod - separator - catod - separator - anod, "pliere în formă de Z" (stânga), dimensiunea și design-ul electrozilor (centru) și celula electrochimică de tip punguță (dreapta). Figura 2, prezintă performanțele electrochimice după formare (stânga) și stabilitatea ciclică după 480 de cicluri de încărcare-descărcare la 1C (dreapta).

[007] **Exemplul 1:** Sisteme de electroliti cu grad ridicat de siguranță termică ce conțin LP30 (1M LiPF<sub>6</sub> în EC:DMC 1:1) (denumit No additive) și LP30 (1M LiPF<sub>6</sub> în EC:DMC 1:1 + 1wt.% aditiv tris(trimetisilil) borat – TMSB, denumit 1wt.% TMSB). 1wt.% TMSB se obține prin dizolvarea a 1wt.% aditiv tris(trimetisilil) borat – TMSB în electrolit LP30, în atmosferă controlată de argon.

[008] **Exemplul 2:** Celule electrochimice Li-ion de tip punguță cu catod pe bază de oxizi stratificați bogați în nichel (NMC811). Masă de material activ per celulă = 6.5 g NMC811, 92wt.% NMC811, 4 catozi – depunere față-verso, dimensiune catod 84 x 87 mm. Raportul N/P = 1.12, anod de grafit, dimensiune anod 86 x 90 mm, 5 electrozi – 2 depunere față, 3 depunere față-verso. Separator Celgard 2325, volum de electrolit 8 mL.

Stănescu  
 Anușor  
 US  
 dn  
 Dăscălescu



## BIBLIOGRAFIE

- [1] 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, H. Zhang, Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments, *Journal of Power Sources*, 479(15), 2020, 228708.
- [2] A. A. Eldesoky, N. Kowalski, and J.R. Dahn, Highlighting the Advantages of Operating NMC811 Cells to Voltages below 4.20V Compared to NMC Grades with Lower Ni Content, *J. Electrochem. Soc.*, 170, 2023, 080515.
- [3] H. Liu, A.J. Naylor, A. Sreekumar Menon, W.R. Brant, K. Edström, and R. Younesi, Understanding the Roles of Tris(trimethylsilyl) Phosphite (TMSPi) in LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NMC811)/Silicon–Graphite (Si–Gr) Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater. Interfaces* 7, 2020, 2000277.
- [4] A. Kazzazi, D. Bresser, M. Kuenzel, M. Hekmatfar, J. Schnaidt, Z. Jusys, T. Diemant, R.J. Behm, M. Copley, K. Maranski, J. Cookson, I. de Meatza, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Passerini, Synergistic electrolyte additives for enhancing the performance of high-voltage lithium-ion cathodes in half-cells and full-cells, *Journal of Power Sources* 482, 2021, 228975.
- [5] K. Kim, H. Ma, S. Park, N.-S. Choi, Electrolyte Additive-Driven Interfacial Engineering for High-Capacity Electrodes in Lithium-Ion Batteries: Promise and Challenges, *ACS Energy Letters* 5, 2020, 1537–1553

Stănescu  
Cămpăreanu  
H  
du  
D



*[Handwritten signature]*



## REVEDICĂRI

1. Celule electrochimice Li-ion de tip punguță cu catod pe bază de oxizi stratificați bogați în nichel (NMC811) caracterizate prin aceea că au în componența lor 6.5 g NMC811, 92wt.% NMC811, 4 catozi – depunere față-verso, dimensiune catod 84 x 87 mm. Raportul N/P = 1.12, anod de grafit, dimensiune anod 86 x 90 mm, 5 electrozi – 2 depunere față, 3 depunere față-verso. Separator Celgard 2325, electrolit LP30 (1M LiPF6 în EC:DMC 1:1 + 1wt.% aditiv tris(trimetisilil) borat – TMSB, denumit 1wt.% TMSB), volum de electrolit 8 mL. Rețetă catod: NMC811 : C65 : PVdF = 92 : 3 : 5 wt.%, în solvent NMP - N-Methyl-2-Pyrrolidone. Rețetă anod: grafit : C45 : CMC : TRD104A = 95 : 1 : 2 : 2 wt.%, în apă ultrapură. Conținut solide catod = 63.1 %, conținut solide anod = 42.9 %.

Staller  
Cristina

SM

DM



DM

FIGURI

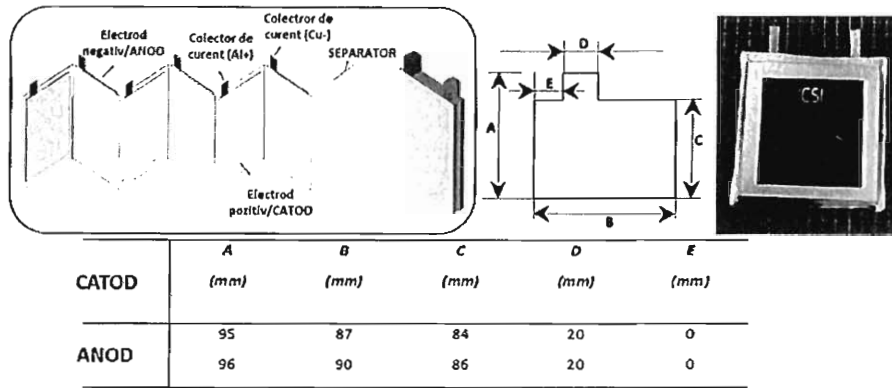


Figura 1. Reprezentarea schematică a ansamblului separator – anod - separator - catod – separator – anod, “pliere în formă de Z” (stânga), dimensiunea și design-ul electrozilor (centru) și celula electrochimică de tip punguță (dreapta).

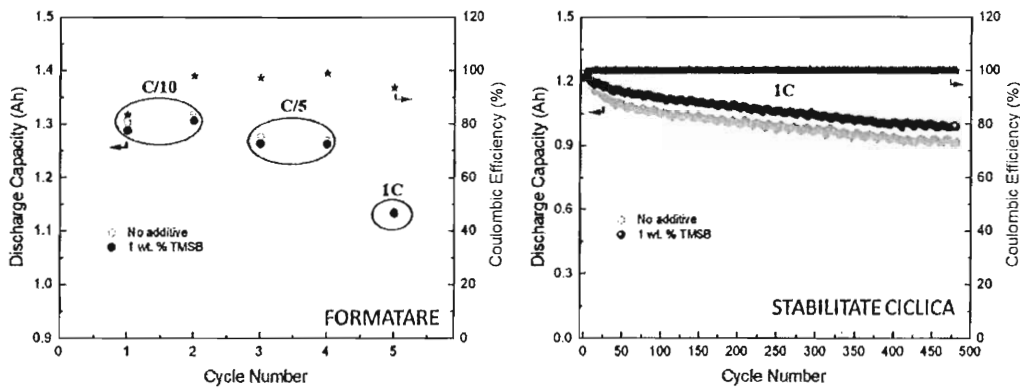


Figura 2. Performanțele electrochimice după formare (stânga) și stabilitatea ciclică după 480 de cicluri de încărcare-descărcare la 1C (dreapta), 3.0 – 4.4 V.

Stăler Anușșu H&S

