

Litio-ioizko baterien funtzionamendua eta «pouch cell» motako prototipoen fabrikazioa

(Lithium-ion battery operation and «pouch cell» prototype fabrication)

*Laida Otaegui**, *Amaia Iturrondobeitia*, *Aitor Villaverde*

CIC Energigune,
Albert Einstein 48, Arabako Parke Elkartegia, 01510 Miñao, Araba

* lotaegui@cicenergigune.com

DOI: 10.1387/ekaia.17039

Jasoa: 2016-05-31

Onartua: 2016-08-05

Laburpena: Litio-ioizko baterien hedapena etengabea izan da azken urteetan gizartearen energia beharrianak asetzeko. Modu orokor batean litio-ioizko deitzen zaien baterien artean hainbat sistema ezberdin daitezke, osatzen duten material aktiboen eta ondorioz, gertatzen diren erreakzio elektrokimikoen arabera. Konposizio kimikoa ez da ordea baterien funtzionamendua definitzen duen aldagai bakarra. Bateriaren fabrikazio prozesuan finkatzen diren beste hainbat parametrok ere, hala nola, elektrodoen porositateak, anodo eta katodoaren arteko masa erlazioak, elektrolito bolumenak..., eragin zuzena dute baterien propietateetan. Artikulu honetan «pouch cell» motako baterien fabrikazio prozesua deskribatuko da, parametro hauen garrantzia azalduz.

Hitz gakoak: Litio-ioizko bateriak, «pouch cell», bateria fabrikazioa.

Abstract: Lithium-ion battery utilization was widely spread in order to fulfil current societies' energy demands. Several systems which are called lithium-ion batteries in a general way exist depending on the active material which is used in the electrochemical reaction. However, chemical composition is not the only parameter which determines the cell performance. Other cell parameters which are defined during the battery fabrication process such as electrode porosity, anode to cathode mass ratio, electrolyte volume... significantly affect battery properties. In this article «pouch cell» battery fabrication will be described emphasizing the importance of these parameters.

Keywords: Lithium-ion batteries, «pouch cell», battery fabrication.

1. SARRERA

Klima aldaketan duten eragin zuzena dela eta, erregai fosiletan oinarritutako energia iturriak iturri berriztagarriekin ordezkatzeko beharrezkoa bilakatzen ari da azken urteetan [1]. Zoritxarrez, energia iturri berriztagarriak aldizkakoak dira eta oraindik ez dira gai gaur egungo gizartearen premiak gutiz asetzeko. Erregai fosiletatik berriztagarrietarako jauzia ematerako orduan, baterien erabilera oso garrantzitsua izan daiteke. Arrazoi nagusia hau da: energia pilatzeko gailu hauei esker, eskaria baxua den uneetan sortzen den energia eskaria altuagoa denean erabiltzeko gordetzea ahalbidetuko litzatekeela [2].

Bateriak energia kimikoa energia elektriko bilakatzen duten gailuak dira. Hainbat dira gaur egun merkatuan dauden bateria motak, eta beraue-tan gertatzen diren erreakzio elektrokimikoen eta diseinuaren arabera, oso propietate eta aplikazio ezberdinak izaten dituzte. Hala, ibilgailuetako arranke bateriak berun azidozkoak (Pb-azido) izaten dira, izan ere, bateria hauek energia asko denbora gutxian emateko gai dira. Gainera, merkeak eta fidagarriak dira denbora luzean. Aldiz, berun azidozko bateria bat autoa bera mugiarazteko erabiliko balitz, 50 km inguru egin ahal izango litzuzke bakarrik [3]. Hori dela eta, lehenengo auto hibridoetan, Toyota Priusetan esate baterako, nikel-metal hidrurozko (Ni-MH) bateriak erabili ziren. Pb-azido eta Ni-MH bateriez gain, beste hainbat bateria sistema aurki daitezke merkatuan [4]. 1. taulan energia pilatzeko erabiltzen diren bateria sekundario hedatuak eta hauei dagozkien propietate garrantzitsuetako batzuk adierazten dira.

Litio-ioizko bateriak (Li-ioia) oso erakargarri bihurtu dira azken urteetan eskaintzen duten dentsitate energetiko altua dela eta. Ibilgailu elektrikoetan izan den gorakada nabarmena eta gailu eramangarrien etengabeko hedapena litio-ioizko baterien erabilerari esker izan da. Bateria mota hauek halako dentsitate energetiko altua izatearen arrazoi nagusia Li elementua taula periodikoko elementuen artean txiki eta arinetakoa izatea da. Honen batera arin eta txikiak egitea ahalbidetzen du. Hala, litio-ioizko baterien taldean sartzen diren bateria guztiek ezaugarri orokor bat daukate: litio ioiak (Li^+) dira bateria kargatu eta deskargatzerakoan katodotik anodora eta anodotik katodora hurrenez hurren mugitzen diren ioiak.

Litio-ioizko bateriek izango duten bilakaerari buruz egindako azterketek diote bateria hauen merkatuak gora egingo duela datozen urteetan [5]. Dena den, badira oraindik hainbat erronka teknologia mota honen ezaugarriak hobetze aldera. Hobetu beharreko ezaugarri garrantzitsuenak dentsitate energetikoa, segurtasuna eta kostua izango lirateke. Hala, kapazitate edo tentsio altuagoa duten bateriak egitea ahalbidetuko duten katodo eta anodo material berriak garatu beharko lirateke dentsitate energetiko are altuagoak lortu eta gailuen autonomia handitu ahal izateko [6, 7]. Anodo mo-

1. taula. Hainbat bateria sekundarioen ezaugarriak [4].

Bateria mota	Dentsitate energetikoa		Potentzia espezifikoa (W kg ⁻¹)	Tentsioa (V)	Ziklabilitatea (urte) (ziklo)	Aplikazioak	Fabrikatzaileak
	Grabimetrikoa (Wh kg ⁻¹)	Bolumetrikoa (Wh l ⁻¹)					
Pb-azidoa	30-50	50-80	75-300	2	5-15 500-1.000	Auto arranke bateriak, UPSak, Komunikazio eta datu zentroak	Johnson Controls, EverExceed, CD Technologies, Fiamm
Ni-Cd	50-75	60-150	150-300	1.2	10-20 2000-2.500	Ibilgailu elektrikoak, UPSak, Gailu eramangarriak	SAFT, EverExceed, Changhong, Hubbell
Li-ioia	75-200	200-500	150-315	3.6	5-15 1000-10.000	Auto elektrikoak, Gailu eramangarriak	Panasonic, Samsung SDI, LG Chem, ATL, Sony
NaS	150-240	150-250	150-230	2	10-15 2.500	Geldikorrak (korronte berdinketa)	NGK Insulators
ZEBRA	100-120	150-180	150-200	2.58	10-14 >2.500	Auto elektrikoak, Geldikorrak	FZ-Sonick
VRF	10-30	16-33	50	1.25	5-10 >12.000	Geldikorrak	Imergy, Prudent Energy, UET

duan silizioa [8] edo litio metala [9] eta katodo moduan sufrearen [10] erabilera gaur egun aztertzen ari diren aukeretako batzuk dira. Silizio eta sufre baliabideak oso ugariak eta merkeak dira. Beraz, konposatu hauek baterietan erabiliko balira, eragin zuzena izango lukete baterien kostuan. Segurtasunari dagokionez, gaur egungo bateria komertzial gehienek disolbatzaile organikoak erabiltzen dituzte beraien elektrolitoetan. Konposatu hauek hegazkorrak eta sukorrak dira tenperatura altuetan edo estres mekaniko edo elektrikoa jasaten dutenean. Likido ioniko [11] edo polimero [12] edo material zeramikoazko elektrolito solidoak [13], aldiz, askoz egonkorragoak dira, beraz, elektrolito hauekin egindako bateriak seguruagoak izango lirateke [14]. Materialen zientziaz gain berrikuntza hauek diseinuaren aldetik ere erronka handia ekartzen dute, elektrolito solidoa duten baterien fabrikazioa elektrolito likidoa dutenekin aldaratuta guztiz ezberdina izango baita.

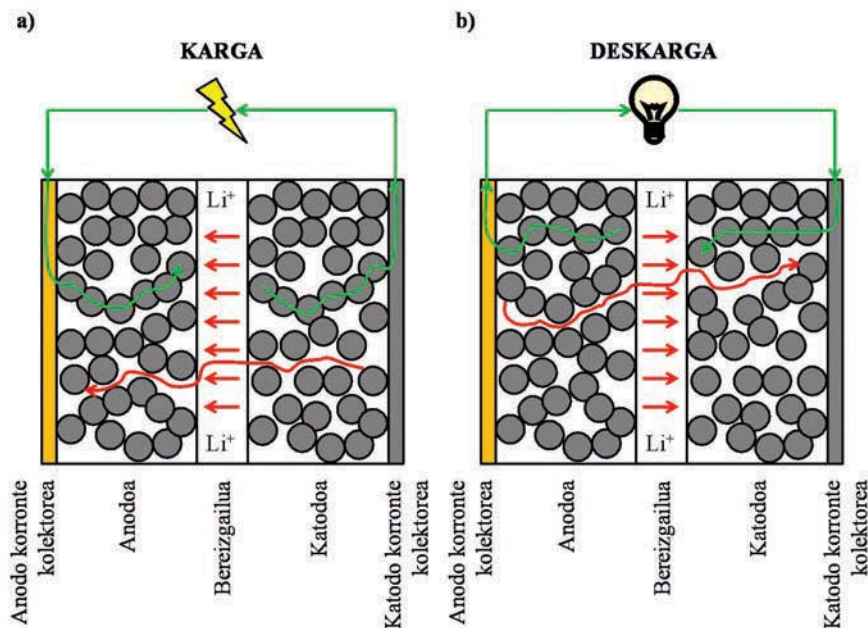
Gaur egun merkatuan eskuragarri dauden litio-ioizko baterien artean hainbat sailkapen egin daitezke elektrodoen konposizioaren eta diseinuaren arabera. Artikulu honetan litio-ioizko baterietan erabiltzen diren kimika eta diseinu ezberdinak azalduko dira hain zuzen ere. Horretaz gain, ikerkuntza mailan «pouch cell» motako bateria prototipoak nola fabrikatzen diren azalduko da.

2. LITIO-IOIZKO BATERIEN OSAGAIK ETA FUNTZIONAMENDUA

1. irudian litio-ioizko bateria baten eskema azaltzen da. Bertan litio-ioizko bateria baten osagai nagusiak ageri dira: elektrodo positiboa eta elektrodo negatiboa (katodoa eta anodoa, hurrenez hurren), elektrolitoa eta kanpo zirkuitu elektrikoa. Edozein bateriatan derrigorrezkoak diren konposatu hauetaz gain, korrante elektrikoa (elektroien mugimendua) anodotik katodora edo alderantziz ahalbidetuko duten korrante kolektoreak eta bi elektrodoen kontaktu zuzena ekidingo duen bereizgailua ere ageri dira. 1.a) irudian bateria kargatzerakoan eta 1.b) irudian bateria deskargatzerakoan gertatzen diren prozesuak azaltzen dira.

2.1. Litio-ioizko baterien deskribapena ikuspegi elektrokimikotik

Bateriak kargatzean gertatzen diren erreakzio elektrokimikoak ez dira berez gertatzen eta energia eman behar zaie gerta daitezten. Bateriak deskargatzerakoan ematen diren erreakzioak, aldiz, berezkoak dira eta energia elektrikoa lortzen da ematen direnean. Jarraian gaur egungo litio-ioizko baterietan gehien erabiltzen diren materialen zerrenda bat eta material hauek erabiltzen dituzten litio-ioizko baterietan gertatzen diren erreakzio elektrokimikoak azaltzen dira. Hautatutako katodo eta anodo konposatuen arabera, baterien kapazitatea, boltaia, iraunkortasuna, tenperatura altuei dioten erre-

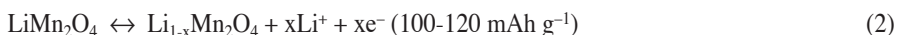
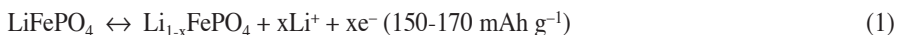


1. irudia. Litio-ioizko bateria baten eskema. a) karga eta b) deskarga. Gezi gorriek Li^+ ioien mugimendua adierazten dute eta gezi berdeek elektroia.

sistentzia... aldatu egiten dira. Parentesi artean ageri diren zenbakiak gramo bakoitzeko konposatu hauekin lor daitekeen kapazitatea adierazten dute.

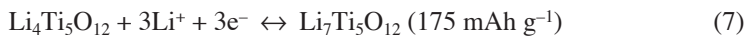
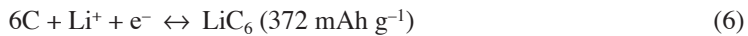
Elektrolitoa: Li^+ -ak disolbatuta dituen likido bat da, erabiliena LiPF_6 etileno karbonato eta dimetil karbonatozko disoluzio batean disolbatuta da, beraz Li^+ ioi hauen eroalea da, baina elektroizolatuak.

Katodoa: Litio ioiak dituen fosfato edo oxido bat izan ohi da. Konposizio erabilienak LiFePO_4 (LFP), LiMn_2O_4 (LMO), LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) eta $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) dira [15]. Konposatu hauek bateria kargatu eta deskargatzerakoan modu itzulgarrian litio ioiak galdu eta irabazteko gai dira ondorengo erreakzio kimikoen bidez:



Bateria kargatzerakoan erreakzio elektrokimikoak ezkerretik eskuinera gertatzen dira eta Li^+ -ak fosfato/oxidotik elektrolitora joaten dira. Bateria deskargatzerakoan, aldiz, 1-5 erreakzio elektrokimikoak eskuinetik ezkerredera gertatzen dira eta elektrolitoan dauden Li^+ -ak fosfato/oxidora bueltatzen dira. Kargan askatutako elektroiak kanpo zirkuituan zehar katodotik anodora joaten dira eta deskargan anodotik katodora.

Anodoa: Hau ere modu itzulgarrian Li^+ -ak hartu edo askatzeko ahalmena duen konposatu bat izaten da. Bateria gehienek grafitoa erabiltzen dute anodo moduan, baina badira bateriak batzuk $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) erabiltzen dutenak. Bateria kargatu eta deskargatzerakoan anodoan gertatzen diren erreakzio kimikoak jarraian ageri dira:



Bateria kargatzerakoan 6 eta 7 erreakzioak ezkerretik eskuinera gertatzen dira eta Li^+ -ak elektrolitotik grafito edo LTO konposatura pasatzen dira. Bateria deskargatzerakoan erreakzio elektrokimikoak eskuinetik ezkerredera gertatzen dira eta Li^+ -ak grafito edo LTO-tik elektrolitora bueltatzen dira. Aurretik azaldutako moduan, elektroiak kanpo zirkuituan zehar katodotik anodora joaten dira kargan eta anodotik katodora deskargan.

Orain arte katodo eta anodoan gertatzen diren erreakzioak modu berezian agertu diren arren, bateriak batean bi erreakzioak aldi berean gertatzen dira, beraz kontuan izan behar da, adibidez karga prozesuan, katodo materialak elektrolitora askatzen duen Li^+ bakoitzeko anodo materialak Li^+ bat hartzen duela elektrolitotik. Aldi berean elektroia bat joaten da katodotik anodora kanpo zirkuituan zehar. Deskarga prozesuan alderantzizko prozesua gertatzen da, anodo konposatuak elektrolitora askatzen duen Li^+ bakoitzeko katodo konposatuak Li^+ bat hartzen du elektrolitotik, eta elektroia bat anodotik katodora joaten da kanpo zirkuituan zehar. Honek guztiak garrantzi handia du, artikulu honetan zehar azalduko den moduan, elektrodoen lodiera aukeratzeko orduan, katodotik askatzen diren Li^+ guztiak bere baitan hartzeko adina anodo edukitzea eskatzen baitu.

Goian azaldutako 1-7 erreakzio elektrokimikoen gain, litio-ioizko baterietan beste prozesu batzuk ere gertatzen dira [16]. Horregatik, oso garrantzitsua da karga eta deskarga zikloetan tentsio limiteak ez gainditzea eta temperatura altuak ekiditea, prozesu hauek hein handiagoan ematen baitira baldintzotan. Grafitozko anodoak dituzten baterietan gertatzen den prozesu garrantzitsuenetako bat Solid Electrolyte Interface edo SEI geruzaren formazioa da [17]. Bateria lehen aldiz kargatzen denean ematen da erreakzio hau; anodoan gertatzen da, itzulezina da eta Li^+ -ak kontsumitzen dira bertan. Erreakzioa itzulezina izateak esan nahi du grafito partikulen gainean

SEI geruza behin sortuz gero deskarga prozesuan ez duela alderantzizko erreakziorik jasaten eta beraz ez dela desagertzen, hau da, grafito partikulen gainean itsatsita geratzen da. SEI geruza hori partikulen gainazale-tik askatuko balitz, karga bakoitzean SEI gehiago sortuko litzateke Li^+ -ak agortuz.

2.2. Litio-ioizko baterien deskribapena osagaien eta hauen egituraren ikuspegitik

Katodoa eta anodoa aluminio eta kobre xafla fin ($10\text{-}20\ \mu\text{m}$) baten gainean hurrenez hurren itsatsita dauden geruza meheak dira. Geruza mehe hauek aurreko atalean aipatutako katodo eta anodo konposatu aktiboetako bat izaten dute. Gainera, korrante kolektoreetatik urrunen dauden partikuletara iritsi edo bertatik askatu behar diren elektroiak ahalik eta erresistentzia gutxienarekin irits daitezten, oso garrantzitsua da elektrodoen eroankortasun elektrikoa ahalik eta altuena izatea. Hau dela eta, elektrodoek konposatu aktiboaz gain karbonozko konposatu bat ere izaten dute eroankortasun elektrikoa hobetzeko. Azkenik, konposatu aktiboa eta eroankortasun elektrikoa handitzeko karbono konposatuaz gain elektrodoek aglutinante bat (gehienetan polifluoruro binilidenoa-PVDF) ere izaten dute, partikula guztiak elkarren artean eta aldi berean korrante kolektoreetara ondo itsatsita egon daitezten.

1. irudian modu eskematikoan ageri den moduan, bi elektrodoak porotsuak dira eta elektrolitoak betetzen ditu poro horiek. Bereizgailua ere porotsua denez, katodoa eta anodoaren arteko kontaktu ionikoa ahalbidetzen du, hau da elektrolitoko Li^+ -ak alde batetik bestera pasatzen uzten ditu, baina elektronikoki isolatu egiten ditu. Elektrodoak elektroli eta Li^+ eroaleak dira, nahiz eta Li^+ -en mugimendua elektrolitoan zehar askoz azkarragoa den elektrodoetan baino. Azkenik, korrante kolektoreak elektroli eroaleak dira, baina Li^+ isolatzaileak. Hau dela eta, bateria batean ioi eta elektrolien mugimendua 1 irudiko gezi gorri eta berdeetan zehar gertatzen da, hurrenez hurren. Kontuan izan behar da erreakzio elektrokimikoa gerta dadin leku berean Li^+ -ak jaso edo askatuko dituen konposatu aktiboak, Li^+ -ak garraiatuko dituen elektrolitoak eta elektroiak garraiatuko dituen elektrodoak topo egin behar dutela. Hala, elektrodoak porotsuak izateak bereizgailutik urrunago geratzen diren anodo eta katodo partikulek, elektrolitotz inguratuta daudenez, erreakzio elektrokimikoan parte hartzea ahalbidetzen du. 3.1.3 atalean azalduko da elektrodoen porositate egokia nola lortzen den «calendering» izeneko prozesuaren bidez.

Baterien egiturari dagokionez, modu egoki eta seguruan lan egin dezaten kontuan izan behar den parametro garrantzitsuenetako bat bi elektrodoen masen arteko oreka da [18]. Aurreko atalean aipatu da katodoak kargan galtzen duen Li^+ bakoitzeko anodoak Li^+ bat irabazten duela (des-

kargan alderantziz gertatzen da). Bateria batek daukan anodo kantitatea katodoak askatutako Li^+ denak hartzeko adina baino askoz handiagoa baldin bada, ez du modu efizientean lan egiten, anodoaren zati batek ez baitu erreakzio elektrokimikoan parte hartzen. Bestalde, anodo kantitatea katodoak askatutako Li^+ denak hartzeko adina baino txikiagoa bada, anodoan egokitzen ez diren Li^+ -ak metal moduan pilatzen dira anodo/bereizgailu interfasean zehar. Denborarekin, litio metalak dendrita izeneko egiturak sortzen ditu [19] eta bereizgailua zultzeko arriskua egoten da. Bereizgailua puskatzean zirkuitulaburra eta «thermal runaway» izenez ezagutzen den prozesu arriskutsua gerta daitezke [20]. Elektrodoen masen arteko oreka egoki batek, beraz, kargan katodoak askatuko dituen Li^+ guztiak jasotzeko gai izango den anodo kantitatea aukeratzea esan nahi du. Gainera, bateriaren funtzionamendua dela eta erreakzio sekundario eta degradazio prozesuak gertatzen direnez [16], anodo eta katodo masak prozesu hauek kontuan hartuta aukeratu behar dira.

Adibide moduan, erreakzio sekundarioak eta degradazio prozesuak alde batera utzita anodo/katodo masa oreka egokia duen LCO eta grafitozko 3 Ah-ko «pouch cell» bat egiteko, 21.43 g LCO eta 8.06 g grafito beharko lirake (2.1 atalean 3 eta 6 erreakzioetan emandako konposatuen kapazitateak kontuan hartuta). Grafitoa eta LCO-aren dentsitatea 2.26 g cm^{-3} eta 4.9 g cm^{-3} hurrenez hurren, eta bi elektrodoen porositatea %30 direla suposatzen bada, $40 \times 60 \text{ mm}^2$ -ko azalera duen bateria bat egiteko anodo eta katodoen lodierak 2.1 eta 2.6 mm izango lirake. Ikuspuntu tekniko bategiari begiratuta, lodiera honetako elektrodoak guztiz zentzugabeak dira, besteak beste elektrodoen erresistentzia dela eta gerta litezkeen galerak altuegiak izango lirakeelako, eta gaur egun elektrodoak fabrikatzeko erabiltzen den teknologia erabiliz egiteko ezinezkoak izango lirakeelako. 3.1.2 atalean azalduko den moduan, elektrodoen deposizioa hainbat arraboltan zehar igarotzen den prozesu bat erabiliz egiten da, eta lodiera horietako elektrodoak puskatu egingo lirake arraboltan zehar pasatzeko toleserakoan. Kapazitate altua duten bateriak egiteko anodo eta katodo geruza lodi bat eta bereizgailu bakarra erabili beharrez, $100 \mu\text{m}$ inguruko lodiera praktikoagoa duten hainbat anodo eta katodo geruza pilatzen dira eta katodo/anodo bikote bakoitzaren tartean bereizgailu geruza bat txertatzen da. Hau da, hainbat elektrodo paraleloan konektatuta erabiltzen dira.

3. «POUCH CELL» MOTAKO BATERIEN FABRIKAZIO PROZESUA

Aplikazioaren arabera litio-ioizko bateriak diseinu ezberdinak erabiliz prestatzen dira. Gaur egungo auto elektrikoetan edo ordenagailu eraman-garri batzuen baterietan erabiltzen diren bateria zilindrikoak, izenak berak dioen moduan zilindro formakoak dira. Kanpo karkasa metaliko zurrun bat

izaten dute eta ezagunenak 18650 motakoak dira, hau da, 18 mm-ko diametroa eta 650 mm-ko altuera dute.

Bateria zilindrikoekin alderatuta, bateria prismatikoak zapalak eta forma prismatikodunak dira, beraz bolumen ez erabilgarria asko txikitzen da eta espazioaren aprobetxamendua askoz hobea da. Modu orokorrean prismatiko moduan ezagunak diren bateriekin aldaratuta, «pouch cell» motakoek karkasa zurrun bat izan ordez polimerozko poltsa edo «pouch» bat izaten dute estalki moduan. Honek meheagoak eta arinagoak izatea ahalbidetzen du, eta ondorioz pisua eta bolumena mugatuak dauden aplikazioetarako oso erakargarriak dira.

«Pouch cell» motako baterien fabrikazioa bi etapa nagusitan gertatzen da. Lehenengo etapa elektrodoen prestakuntzari dagokiona da, eta bigarrena bateriaren beraren muntaiaari dagokiona. Orokorrean, elektrodoak prestatzen diren laborategietan hezetasun baldintzak kontrolatuta egon arren, ez dira baldintza bereziak izaten. Baterien muntaia egiten den laborategietan, aldiz, hezetasun maila minimoa izan behar da elektrolitoko LiPF_6 -ak urarekin erreakzionatzen baitu, bateriaren iraunkortasuna eta segurtasuna arriskuan jartzen duten HF azidoa sortuz [21]. Hau dela eta, baterien muntaia gela lehor deritzen laborategietan egiten da. Laborategi hauetako hezetasun maila $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ihintz puntuari dagokiona baino baxuagoa izatera iritsi liteke, hau da, bertako ur molekularak kondentsatu ahal izateko giro tenperatura $-60\text{ }^\circ\text{C}$ -tara jaitsi beharko litzateke. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ -ko ihintz puntua duen gela lehor baten ≈ 11 ppm ur egongo lirateke.

Ondorengo ataletan «Z-fold» barne egitura duten «pouch cell» bateriak nola fabrikatzen diren azalduko da («Z-fold» barne egitura izateak, 3.2.2 atalean azalduko den moduan, bateriek bereizgailua Z forman daukatela esan nahi du). Bateria fabrikatzaile ezberdinek produkzio fabriketan erabiltzen duten prozesua deskribatu beharrean, artikulua honetan laborategi mailan prototipoak prestatzeko erabiltzen den prozesua azalduko da. Dena den, argitu behar da produkzio maila txikiagoa eta ez hain automatizatua izan arren, prototipoak egiteko prozesuan dauden etapak produkzio industrialetakoak bezalakoak direla.

3.1. Elektrodoak prestatzea

3.1.1. *Elektrodoen suspentsioak prestatzea edo nahastea*

2.1 atalean aipatutako anodo eta katodo konposatu aktiboak (LFP, NCA, grafitoa...) hauts moduan prestatu ohi dituzte enpresa kimikoek. Hauts hauek modu egokian korrante kolektoreen gainean depositatu ahal izateko, konposatu aktiboa bere baitan duten suspentsio likidoak prestatzen dira. Suspentsio hauek konposatu aktiboaz gain, eroankortasun elektrikoa hobetzeko erabiltzen den karbonozko konposatua eta osagai denak itsas-

teko balio duen PVDF aglutinatzailea (denak hautsak) eta disolbatzaile organiko bat (N-metil-2-pirrolidona-NMP) izaten dituzte. Oso toxikoa izan arren, NMP-a disolbatzaile moduan erabiltzeko arrazoi nagusia PVDF-a disolbatzeko duen gaitasuna da. Dena den, azken urteetan hainbat saiakera egiten ari dira uretan disolbagarriak diren aglutinanteak garatzeko [22, 23].

Hiru hautsak eta disolbatzailea guztiz disoluzio homogeneoa lortu arte nahasten dira hainbat motatako nahasgailuetan: planetarioak, dispersore motakoak... 2. irudian ageri den nahasgailua planetario motakoa da.



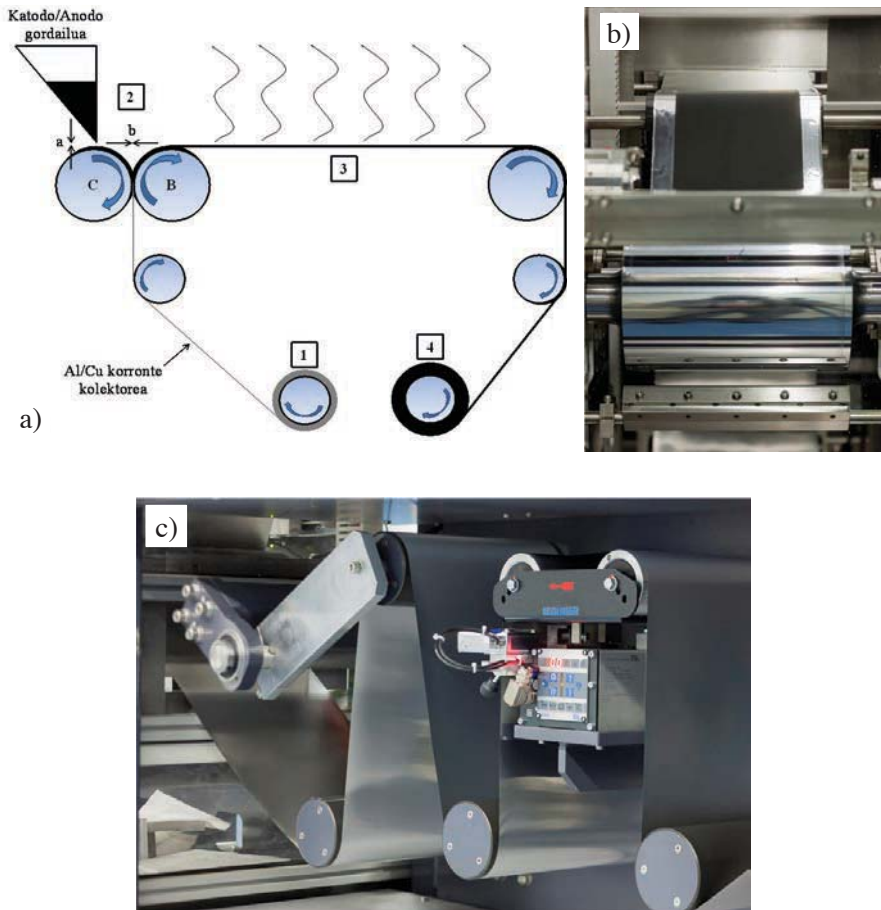
2. irudia. Elektrodoen suspentsioak prestatzeko nahasgailu planetarioa.

Nahiz eta gehigarri eroaleak eta polimeroak beharrezkoak izan elektrodoen eroankortasuna hobetzeko eta partikulen arteko lotura ziurtatzeko, hauen portzentajea zenbat eta altuagoa izan konposatu aktiboaren portzentajea orduan eta baxuagoa da. Ondorioz, bateriaren kapazitatea material aktiboen masakiko proportzionala denez, txikiagoa izango da. Hau dela eta, elektrodoetan konposatu aktiboaren portzentajea maximizatzen saiatzen da eta orokorrean % 90 baino altuagoa izaten da. Gehitutako disolbatzaile kantitatearen arabera suspentsioaren biskositatea kontrolatzen da eta modu honetan elektrodoen deposizioarako egokiena den biskositatea aukeratzen da.

3.1.2. Elektrodoen deposizioa

Behin katodo eta anodo suspentsioak prestatu ondoren, hauek korronte kolektoreen bi aldeetan depositatzen dira. Katodo eta anodoaren deposizio prozesua berdin-berdina da. Desberdintasun bakarra erabilitako korronte kolektorearen konposizioan dago: katodoaren korronte kolektore moduan aluminioa erabiltzen da eta anodoaren korronte kolektore moduan kobrea. Deposizioa «roll to roll», hau da «biribilkirik biribilkira» motako prozesu baten bitartez egiten da. 3.a) irudian «comma bar» prozesuaren eskema sinplifikatu bat azaltzen da. Produkzio mailan «slot die» [24] deposizio teknika ere erabili ohi da zehaztasun handiagoa daukalako eta korronte kolektorearen bi aldeak aldi berean deposita daitezkeelako. Laborategi mailan «comma bar»-a erabilgarriagoa suertatzen da material gutxiagorekin lan egin daitezkeelako eta denbora laburragoan aldaketak egin daitezkeelako. 3. irudiko 1 eta 2, eta 3 eta 4 guneen artean errealitatean beste hainbat arrabola egoten dira korronte kolektorea tentsioan eta ondo lerrokatuta mantentzeko.

Korronte kolektoreak 10-20 μm inguruko lodiera duten laminak izan ohi dira eta aurretik esan bezala, biribilki moduan hasten dute deposizio prozesua (1 posizioa 3.a) irudian). Makina martxan jarri aurretik biribilkia zabaldu eta makinako arrabola guztietan zehar pasarazten da. Horretaz gain, aurreko etapan prestatutako anodo/katodo suspentsioa gordailura botatzen da. Behin makina martxan jarritakoan, arrabola guztiak gezienez bidez 3.a) irudian adierazitako norantzan biratzen hasten dira eta ondorioz korronte kolektorea mugitzen hasten da. Momentu hortan depositua eta gainazal guztiz laua (txartatua eta zimurtasun maila $-\text{Ra}-$ oso txikiarekin $\text{Ra} < 0.05 \mu\text{m}$) duen C arrabola metalikoaren («chrome roll») arteko tartea handitzen da eta suspentsioa arrabolaren gainean depositatzen hasten da. «Chrome roll»-ean depositatutako katodo/anodo geruza korronte kolektorearekin kontaktua egitera iristen denean bi gainazalen artean materia transferentzia gertatzen da, «chrome roll»-etik korronte kolektorera. Prozesuaren puntu honetan oso garrantzitsua da B eta C arrabolen arteko abiadura ratioa, zizaila abiadura definitzen baitu. Hala, katodo/anodoa korronte kolektorean depositatua geratzen da (2 posizioa 3 a) irudian) zizaila abiaduraren arabera. Ondoren, disolbatzaile organikoa lehortzeko $\approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ -tan dagoen labe batetik igarotzen da katodo/anodoz estalitako korronte kolektorea (3 posizioa 3.a) irudian) eta behin ondo lehortu ondoren berriro biribilki moduan gordetzen da (4 posizioa 3.a) irudian). Behin katodo/anodoa korronte kolektorearen alde batean depositatu ondoren, biribilkia 3.a) irudiko 1 posizioan jartzen da berriro, eta aurretik azaldutako modu berean beste aldetik depositatzen da. 3.b) irudian aluminio korronte kolektorearen gainean depositatutako katodoa azaltzen da eta 3.c) irudian korronte kolektorea tentsioan eta lerrokatuta mantentzeko makinak dauzkan arrabolak azaltzen dira. 3.a) irudiko eskeman arrabola hauek 1 eta 2 posizioen artean kokatuta daude.

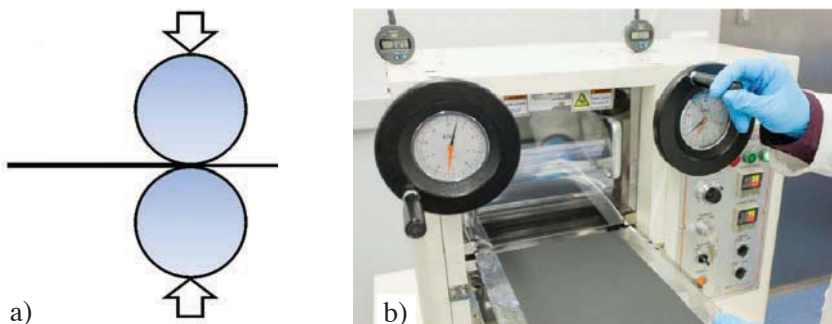


3. irudia. a) Elektrodoen deposizio prozesu sinplifikatua eskematikoki azalduta. b) Katodoa aluminiozko korrante kolektorean depositatuta. c) Korrante kolektorea tentsioan eta lerrokatuta mantentzen duten arrabolak.

Deposizio prozesu honetan garrantzitsuen katodo/anodo geruzaren lodiera kontrolatzea da. Elektrodoen lodiera, eduki nahi den katodo/anodo masaren arabera aukeratzen da, zenbat eta masa handiagoa nahi den orduan eta lodiera handiagoa behar da. Elektrodoen lodiera zehazteko, 3.a) irudiko a eta b distantziak, suspentsioaren biskositatea, korrante kolektorea mugitzen den abiadura eta C eta B arrabolen arteko abiadura ratioa erabil daitezke aldagai moduan.

3.1.3. Elektrodoen prentsatzzea edo «calendering» prozesua

Elektrodoak depositatu ondoren, prentsatzee edo «calendering» deritzon prozesua jasaten dute. Prozesuaren eskema bat 4 a) irudian ikus daiteke eta makina bera 4.b) irudian. Prozesu honetan aurretik biribilkirik ebaki diren elektrodo xafiak tanperatura altuan dauden bi arrabolen artetik pasazten dira. Ondorioz, elektrodoen lodiera txikitu egiten da. Helburu nagusiak hauek dira: elektrodoen deposizio prozesuan gelditu ahal diren lodiera irregulartasunak zuzendu, partikulen arteko eta partikula eta korrante kolektorearen arteko kontaktua hobetu eta elektrodoen porositate egokia lortzea. Elektrodoen porositateak izugarrizko garrantzia du baterien propietate elektrokimikoetan. Porositatea handiegia bada, material aktibo partikulen arteko kontaktua ez da behar bezain ona. Aldiz, porositatea txikiegia bada, itxitako poroak topatzeko aukera asko handitzen da eta bertara elektrolittoa iristen ez denez, inguruko katodo/anodo partikulek ez dute erreakzio elektrokimikoan parte hartzen. Bi arrabolen arteko tartea, temperatura eta elektrodoan hauek eragiten duten presioa dira aldagai nagusiak elektrodoen ezaugarriak erabakitzeke orduan.



4. irudia. a) «Calendering» prozesua eskematikoki azalduta. b) Elektrodoak prentsatzeko makina.

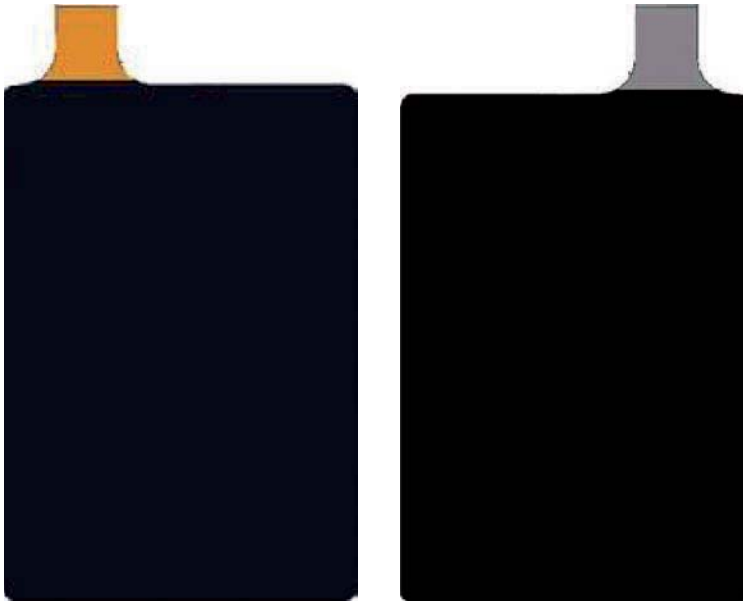
3.2. Baterien muntaia

3.2.1. Elektrodoak ebakitzea

Behin elektrodoak prentsatuta izan ostean, ebaki egiten dira, «pouch cell»-aren diseinuaren arabera beharrezkoa den geometria erabiliz. Elektrodoen dimentsioak aukeratzeko orduan, anodo ertzetan Li^+ ioiak litio metaliko moduan deposita daitezten ekiditeko, anodoen azalera katodoena baino handiagoa izan ohi da.

Elektrodoen ebaketa egiterakoan, ertzak eta azalera aktiboa ez dira urratu behar eta ebaketak garbia izan behar du txirlorak laga barik. Prozesu hau oso kritikoa da eta normalean, zehaztasun handiko trokelen bidez

egiten da. 5. irudian «Pouch cell» motako bateria batean erabiltzeko ebakitako katodo eta anodoen irudiak agertzen dira. Orokorrean laukizuzen formakoak izaten dira eta lau aldeetako batean elektrodoz estali gabeko eremu bat izaten dute. Kobre edo aluminiozko eremu hori «pouch» edo poltsaren barruan dagoen bateria kanpoaldearekin elektrikoki konektatzeko erabiltzen da.



5. irudia. «Pouch cell» motako bateria baterako ebakitako anodo eta katodoak. Zati beltza anodo/katodoari dagokio eta eremu horixka eta zilar kolorekoa kobre eta aluminiozko korrante kolektoreak dira.

«Pouch cell» motako bateriek zilindrikoen aldean duten abantaila nagusietako bat hainbat forma eta tamainatako bateriak egiteko ematen duen malgutasuna da. Dena den, trokel bidez elektrodoak mozteak malgutasuna kentzen dio aukera honi, elektrodoen tamaina edo forma aldatu nahi den bakoitzean trokela aldatu behar baita. Hau dela eta, laser bidezko elektrodo ebaketa aurkezten duten ikerketak argitaratu dira oraindik orain [25]. Laser ebaketa nahiko prozesu heldua da beste teknologia batzuetan, fotoboltaikan adibidez. Industrian zabalduen dauden laser teknologiak karbono dioxidoa (CO₂) eta neodimioz dopatutako itrio eta aluminiozko granatea (Nd:YAG) dira. Laser ebaketaren abantaila handienetako bat trokelik behar ez izatea da; hala, diseinu aldaketa era errazean egin liteke .dwg artxiboa (edo antzerakoa) aldatuta. Modu honetan prototipoak egiteko denbora laburtu egiten da, trokelen kostua kentzen da prozesutik eta mantenimendua asko gutxi-

tzen da. Dena den, prozesu hau industrializazio mailara eramateko oraindik ikerketa sakonagoak egin beharko lirateke.

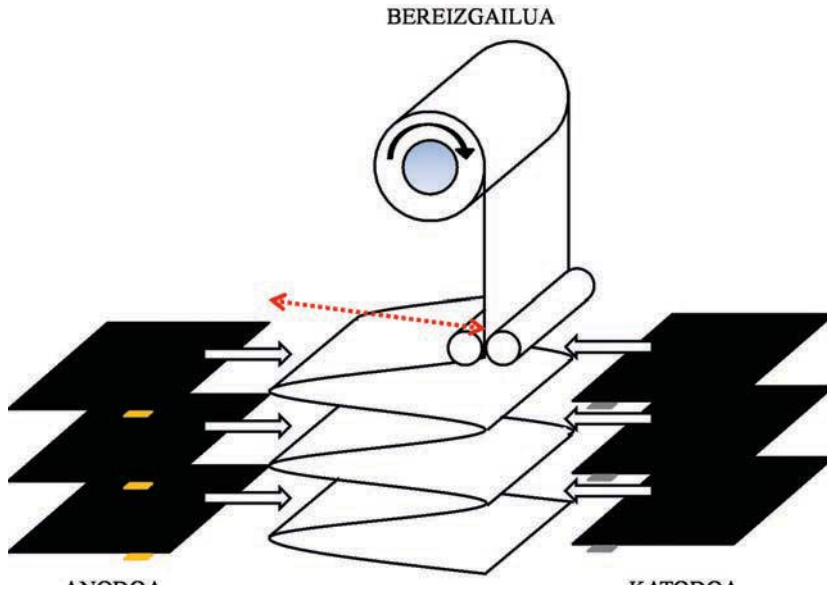
3.2.2. «Stacking»-a

«Pouch cell» motako bateriak muntatzeko bi modu nagusi erabiltzen dira: elektrodoak bereizgailuarekin guztiz bilduta edo «jelly roll» deritzona eta zig-zag pilaketa edo «Z-fold» deritzona. Artikulu honetan bigarren aukera deskribatuko da. Prozesuko etapa honetan elektrodoak eta bereizgailua muntatzen dira. Horretarako, hartu eta utzi edo «pick and place» arieketak egiten dituen robot bat eta bereizgailua 6. irudian ageri den puntukako gezi gorrien norabidean mugiarazten duen bi zilindro dituen makina bat erabiltzen da. Elektrodoak banaka manipulatu dira eta bereizgailua, biribilki moduan erabiltzen denez, modu jarraian. Makinak, ebakitako anodo eta katodoak pilatuta edukitzeko bi erretilu ditu alde banatan eta bateria muntatzeko beste bat aurreko bien artean.

Muntaia prozesua bereizgailuaren hasierako ertza bateria muntatzeko erretiluan jarrita eta berau mugiarazten duten bi zilindroak anodo piloa dagoen aldean daudela hasten da. Robotak katodo pilotik bat hartu eta bateria muntatzeko erretiluan jarritako bereizgailuaren gainean jartzen du. Ondoren, bereizgailua mugitzen duten zilindroak katodo piloa dagoen aldera mugitzen dira bereizgailua bera bateria muntatzeko erretiluan aurretik jarritako katodoaren gainetik pasaraziz. Bitartean, robotak anodo pilotik bat hartzen du eta bereizgailua mugitzen duten zilindroak katodo piloaren aldera iristean bateria muntatzeko erretiluan jartzen du (bereizgailu gainean). Jarraian, bereizgailua mugitzen duten zilindroak anodo piloa dagoen aldera mugitzen dira, bereizgailua bera bateria muntatzeko erretiluan aurretik jarritako anodoaren gainetik pasaraziz. Bitartean, robotak katodo pilotik bat hartzen du eta bereizgailua mugitzen duten zilindroak anodo piloaren aldera iristean bateria muntatzeko erretiluan jartzen du (bereizgailu gainean). Prozesua nahi adina elektrodo pilatu arte errepikatzen da, eta modu honetan bereizgailua Z forman muntatzen da bi bereizgailu geruzen artean katodo eta anodoak txandaka tartekatuz. 6. irudian prozesua deskribatzen duen eskema bat ikus daiteke.

Nahi adina elektrodo pilatutakoan, bereizgailua moztu egiten da bateriari bira oso bat emateko adina luzera soberan utzita. Bereizgailu soberakin honekin bateria inguratzen da, elektrodoen nahi gabeko mugimendua ekiditeko. Behin bira oso bat emanda, bereizgailuaren amaierako ertza bateriari itsasten zaio, kimiko, elektriko eta termikoki egonkorra den material ez egindako pegatina baten bidez.

Robotak elektrodoak elektrodo pilotik hartzen dituenean, oso garrantzitsua da inongo marka edo akatsik ez eragitea. Horregatik, robotak aspirazio bidez hartzen ditu elektrodoak eta airearekin bultzatuz eginez uzten ditu bate-



6. irudia. «Z-fold» «stacking» prozesua eskematikoki azalduta.

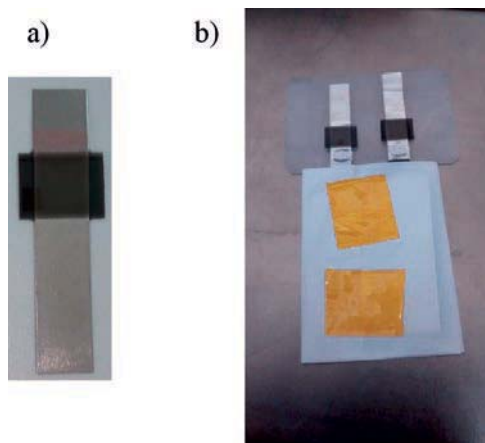
ria muntatzeko erretiluan. Modu honetan, robotaren eta elektrodoen arteko kontaktua minimoa da eta akatsak eragiteko aukera asko txikitzen da. Gainera, robotak elektrodoak batera muntatzeko erretiluan kokatzen dituen posizioa ere oso zehatza izan behar da, katodo eta anodoek elkar uki ez dezaten eta zirkuitu laburrik gerta ez dadin.

3.2.3. Elektrodoak soldatzea

Behin elektrodoak eta bereizgailua muntatu ondoren, batera fabrikazio prozesuaren hurrengo etapa elektrodoak soldatzea da. Aurreko atalean azaldu da «pouch cell» batean hainbat katodo eta anodo pilatzen dira (paraleloan konektatu) bateriaren kapazitatea handitzeko. Elektrodoak elektrikoki konektatzeko anodo eta katodo denak, bakoitza bere aldetik, ultrasoinu bidezko soldadura bidez soldatzen dira. Ultrasoinu bidezko soldaduraren abantailen artean fusio tenperatura lortu beharrik ez izatea dago. Material ezberdinak solda daitezke beren artean beste soldadura materialik gehitu gabe eta fusio tenperaturara iritsi gabe. Teknika honek soldadura egoera solidoan egiteko aukera eskaintzen du, beraz, konposatu intermetalikorik sortu gabe.

Prozesu berean, katodo guztiak aluminiozko xafla bati eta anodo guztiak nikelzko xafla bati soldatzen zaizkio. 7.a) irudian azaltzen diren xafla

metaliko hauei «tab» deitzen zaie eta 170 °C ingurura urtzen den polipropilenoazko laukitxo bat izaten dute itsatsita. Polimerozko lauki horren alde bat (elektrodoei soldatuta dagoen alde) «pouch cell» bateriaren barnealdean geratzen da bateriari berari konektatuta eta beste aldeak kanpoaldean, behin poltsa itxi ondoren. Poltsa kanpoaldean geratzen den «tab» zatia konexio elektrikoak egiteko terminal moduan erabiltzen da. 7.b) irudian «tab»-ak soldatu ondoren bateriak duen itxura ageri da.



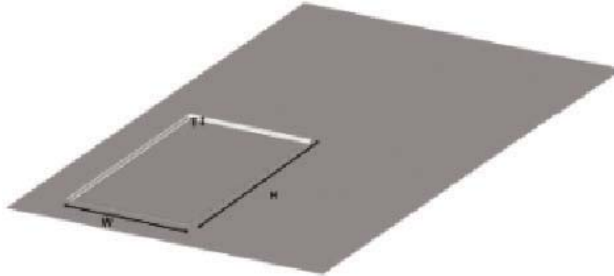
7. irudia. a) «Tab» bat, b) «tab»-ak ultra-soinu bidez soldatuta dituen bateria.

Soldatu nahi den materiala (aluminioa edo kobrea) eta elektrodo kopuruaren arabera energia, potentzia eta presioa bezalako soldadura parametroak kontu handiz aukeratzeko dira. Helburua soldadura puntu horren erresistentzia ahalik eta txikiena izatea da eta, gainera, oso garrantzitsua da prozesuan zehar elektrodoak ez hondatzea, aluminio eta kobrea xaflak hain meheak izanik (10-20 μm) oso erraza baita egokiak ez diren parametroak aukeratuta hauek puskatu edo hondatzea.

3.2.4. «Pouch»-ari forma ematea

Bateria gordetzeko erabiltzen den «pouch» edo poltsa elkarri itsatsitako hiru geruza dituen polipropileno, aluminio eta nylon xafla bat izan ohi da. Hasiera batean xafla hau elektrodoen azaleraren laukitza baino zertxobait handiagoa duen lauki forman mozten da. Xafla lau honi trokel baten bidez bateria bertan gordetzeko dimentsio egokiak dituen barrunbe bat sortzen zaio lau ertzetako batean. Barrunbea xaflaren ertz bateko bi aldeetatik «tab»-ek itsatsita duten polipropilenoazko laukitxoaren luzerari dagokion distantziara egiten da. Barrunbea egin den ertzetik xaflaren ertzerako dagoen

tarte hori «pouch»-a zigilatzeko erabiltzen da. 8. irudian forma emandako «pouch»-aren irudi bat ageri da. Bertan barrunbearen posizioa ikus daiteke ertzetako batetik 1 cm ingurura.



8. irudia. Forma emandako «pouch» xafaren irudia.

3.2.5. «Pouch»-aren 3 alde zigilatzea

«Tab»-ak soldatuta dituen elektrodo/bereizgailu sistema berau ahokatzeko egin den «pouch»-aren barrunbean kokatzen da eta xafla erditik doblatuta tapatu egiten da. Ondoren laukizuzenaren lau aldeetatik hiru zigilatu egiten dira. Irekita geratzen den aldea elektrolitoa bertatik gehitzeko erabiltzen da. Etapa honetan zigilatutako hiru aldeetako bat beti «tab»-ak dituen aldea izaten da. «Pouch»-a zigilatzeko $\approx 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ dauden bi barrekin zigilatu nahi diren bi xaflen artean presioa eragiten da. «Pouch» materialak duen polipropilenoa $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan urtzen denez, presio eta tenperaturaren eraginez bi xaflak itsatsita geratzen dira. «Tab»-ek duten polimerozko materiala ere halako tenperatura altuetan urtu egiten da, beraz «tab» hauek ere «pouch»-ari itsatsita geratzen dira. Oso garrantzitsua da zigilu hau egoki eginda egotea, elektrolitoa ihesik egon ez dadin. 9. irudian hiru alde zigilatuak dituen «pouch cell» bat azaltzen da.



9. irudia. Hiru alde zigilatuak dituen «pouch cell»-a.

3.2.6. Elektrolitoa gehitzea eta «pouch»-aren laugarren aldea zigilatzea

Zigilatu gabe geratu den «pouch»-aren aldetik elektrolito likidoa gehitzen da. Gehitzen den elektrolito bolumena kontu handiz aukeratzen da eta adizioa ahalik eta zehaztasun handienarekin egiteko prezisio ponpa bat erabiltzen da. Elektrodo eta bereizgailuak dituzten poro guztiak elektrolitotz beteta geratu behar dira, hala ez bada erreakzio elektrokimikoan parte hartzen ez duten katodo eta anodo guneak geratzen baitira. Elektrolitoak poro guztiak betetzen dituela bermatzeko, adizioa, aurretik hutsunea egin den kamara baten barruan egiten da. Hutsunea eginez, inguruan egon litezkeen ur molekula batera barruan gera daitezen ere ekiditen da. Behin nahi den elektrolito bolumena gehitu ondoren, bateria kamaratik atera aurretik, laugarren aldea zigilatzen da ≈ 170 °C-tan dauden bi barrekin presioa eraginez. Zigilu hau ez da bateria kokatuta dagoen posizioaren albo-alboan egiten, zentimetro batzuk urrunago baizik. Distantzia bateriaren tamainaren arabera erabakitzen da, zenbat eta tamaina handiagoa orduan eta distantzia handiagoa uzten da bateria eta laugarren aldea zigilatzen den posizioaren artean. Hutsik geratzen den «pouch» barruko bolumen horretan hurrengo atalean azalduko diren formazio zikloetan sortzen diren gasak biltzen dira. 10. irudian elektrolitoa jada barruan duen «pouch cell» bat azaltzen da. Bertan ikusten da nola zigilatutako aldeetako bat bateria bera kokatuta dagoen posiziotik urrun dagoen.



10. irudia. Elektrolitoa barruan duen eta lau aldeak zigilatuak dituen «pouch cell»-a, formazio zikloak egin aurretik.

3.2.7. Formazio zikloak egitea

2.1 atalean azaldu den moduan, litio-ioizko bateriak lehen aldiz kargatzen direnean SEI geruzaren formazio erreakzioa gertatzen da. Geruza honen kalitatea egiaztatzeko, lehen zikloak oso baldintza kontrolatuetan eman

behar dira. Erreakzio kimiko hauetan hainbat gas sortzen dira, eta hutsik utzi den poltsaren bolumen horretan gordeta geratzen dira.

3.2.8. Gasegabetzea eta «pouch»-a guztiz zigilatzea

Formazio zikloetan sortu diren gasak «pouch» barrutik ateratzeko baterria berriro kamara isolatu batean sartzen da. Bertan puntadun orratz batzuk erabiliz «pouch» soberakina zulatu eta gasak askatzen dira. Behin gasak askatu ondoren, kamaran bertan, «pouch»-a baterria kokatua dagoen albo-alboan zigilatzen da ≈ 170 °C-tan dauden bi barrekin presioa eraginda. Baterria guztiz zigilatuta kamaratik ateratzen da eta «pouch» soberakina mozten da. 11.a) eta b) irudietan gasak askatzeko egindako zuloak dituen eta soberakina moztuta duen, hau da, erabiltzeko prest dagoen «pouch cell» bat, ageri dira hurrenez hurren.



11. irudia. a) Formazio zikloetan sortutako gasak askatzeko zuloak dituen «pouch cell»-a eta b) guztiz amaitutako «pouch cell»-a.

4. ONDORIOAK

Litio-ioizko baterien garrantzia izugarri hazi da azken urteetan duten dentsitate energetiko altua dela eta. Mota honetako baterietan gertatzen diren erreakzio elektrokimikoek baterien ezaugarri ezberdinak definitzen dituzte. Dena den, konposizio kimikoa ez da baterien propietateak definitzen dituen parametro bakarra eta osatzen dituzten konposatuen egiturak ere garrantzi handia du. Egitura hauek bateriaren fabrikazio prozesuko etapetan definitzen dira, beraz hainbat eta hainbat dira kontuan hartu beharreko parametroak bateriaren funtzionamendu egokia bermatzeko. Adibide moduan, elektrodoen deposizio prozesuan anodo eta katodo konposatu aktibo kantitatea edota bien arteko erlazioa ezartzen dira, eta erlazio honek bateriaren segurtasunean eragin zuzena du. Artikulu honetan «Pouch cell» motako litio-ioizko baterien fabrikazio prozesua deskribatu da. Honetaz gain, fabrikazioko etapa bakoitzean definitzen diren parametroek bateriaren funtzionamenduan duten eragina azaldu nahi izan da.

5. ESKER ONAK

Artikulu hau CIC Energigune eta Eusko Jaurlaritzaren finantziazioari (Etortek 2014 - IE14-388) esker burutu da.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] HANSEN, J., JOHNSON, D., LACIS, A., LEBEDEFF, S., LEE, P., RIND, D. eta RUSSELL, G. 1981. «Climate impact on increasing atmospheric carbon dioxide». *Science*, 213, 957-966.
- [2] YANG, Z., ZHANG, J., KINTNER-MEYER, M. C.W., LU, X., CHOI, D., LEMMON, J.P. eta LIU, J. 2011. «Electrochemical energy storage for green grid». *Chemical Reviews*, **111**(5), 3577-3613.
- [3] BRUCE, P.G., FREUNBERGER, S.A., HARDWICK, L.J. eta TARASCON. J.-M. 2012. «Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage». *Nature Materials*, **11**, 19-29.
- [4] CHEN, H., CONG, T.N., YANG, W., TAN, C., LI, Y. eta DING, Y. 2009. «Progress in electrical energy storage system: A critical review». *Progress in Natural Science*, **19**, 291-312.
- [5] <https://www.alliedmarketresearch.com/press-release/lithium-ion-battery-market.html>. 2016.
- [6] NITTA, N., WU, F., LEE, J.T. eta YUSHIN, G. 2015. «Li-ion battery materials: present and future». *Materials Today*, **18**(5), 252-264.
- [7] CABANA, J., MONCONDUIT, L., LARCHER, D. eta PALACIN, R. 2010. «Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions». *Advanced Materials*, **22**, E170-192.
- [8] ZHANG, W.J. 2011. «A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries». *Journal of Power Sources*, **196**, 13-24.
- [9] XU, W., WANG, J., DING, F., CHEN, X., NASYBULIN, E., ZHANG, Y. eta ZHANG, J.G. 2014. «Lithium metal anodes for rechargeable batteries». *Energy & Environmental Science*, **7**, 513-537.
- [10] NAZAR, L.F., CUISINIER, M. eta PANG, Q. 2014. «Lithium-sulfur batteries». *MRS Bulletin*, **39**(05), 436-442.
- [11] ARMAND, M., ENDRES, F., MACFARLANE, D.R., OHNE, H. eta SCROSATI, B. 2009. «Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future». *Nature Materials*, **8**, 621-629.
- [12] CROCE, F., APPETECCHI, G.B., PERSI, L. eta SCROSATI, B. 1998. «Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries». *Nature*, **394**, 456-458.
- [13] FERGUS, J.W. 2010. «Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries». *Journal of Power Sources*, **195**, 4554-4569.

- [14] KALHOFF, J., ESHETU, G.G., BRESSER, D. eta PASSERINI, S. 2015. «Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives». *ChemSusChem*, **8**(13), 2151-2175.
- [15] DOEFF, M.M., et. al. 2013. *Batteries for sustainability*. Springer, EEBB.
- [16] VETTER, J., NOVÁK, P., WAGNER, M.R., VEIT, C., MÖLLER, K.-C., BESENHARD, J.O., WINTER, M., WOHLFAHRT-MEHRENS, M., VOGLER, C. eta HAMMOUCHE, A. 2005. «Ageing mechanisms in lithium-ion batteries». *Journal of Power Sources*, **147**(1-2), 269-281.
- [17] VERMA, P., MAIRE, P. eta NOVÁK, P. 2010. «A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries». *Electrochimica acta*, **55**(22), 6332-6341.
- [18] ARORA, P. eta WHITE, R.E. 1998. «Capacity fade mechanisms and side reactions in Lithium-ion batteries». *Journal of the Electrochemical Society*, **145**(10), 3647-3667.
- [19] LI, Z., HUANG, J., LIAW, B.Y., METZLER, V. eta ZHANG, J. 2014. «A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries». *Journal of Power Sources*, **154**, 168-182.
- [20] BANDHAUER, T.M., GARIMELLA, S. eta FULLER, F. 2011. «A critical review on thermal issues in lithium-ion batteries». *Journal of the Electrochemical Society*, **158**(3), R1-R25.
- [21] BARLOW, C.G. 1999. «Reaction of water with hexafluorophosphates and with Li Bis(perfluoroethylsulfonyl)imide salt». *Electrochemical and Solid State Letters*, **2**(8), 362-364.
- [22] COURTEL, F.M., NIKETIC, S., DUGUAY, D., ABU-LEBDEH, Y., eta DAVIDSON, I.J. 2013. «Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries». *Journal of Power Sources*, **196**(4), 2128-2134.
- [23] GUERFI, A., KANEKO, M., PETITCLERC, M., MORI, M., eta ZAGHIB, K. 2007. «LiFePO₄ water-soluble binder electrode for Li-ion batteries». *Journal of Power Sources*, **163**(2), 1047-1052.
- [24] SCHMITT, M., SCHARFER, P. eta SCHABEL, W. 2014. «Slot die coating of lithium ion battery electrodes: investigations on edge effect issues for stripe and pattern coatings». *Journal of Coatings Technology and Research*, **11**(1), 57-63.
- [25] LEE, D., PATWA, R., HERFURTH, H. eta MAZUMDER, J. 2013. «High speed remote laser cutting of electrodes for lithium-ion batteries: Anode». *Journal of Power Sources*, **240**, 368-380.