



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0461

Anódy pre Li-iónové batérie na báze uhlík-kremíkových kompozitov

Zodpovedný riešiteľ **Ing. Karol Frohlich, DrSc.**

Príjemca **Centrum pre využitie pokročilých materiálov SAV, v. v. i.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Centrum pre využitie pokročilých materiálov SAV

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Fraunhofer IKTS, Nemecko

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Patentová prihláška v SR

K. Frohlich, P. Sahoo, B. Hudec, A. Guneren, A. Nada: Záporná elektróda pre nabíjateľnú Li-iónovú batériu, spôsob jej výroby a nabíjateľná Li-iónová batéria.

Prihlasovateľ:

Centrum pre využitie pokročilých materiálov Slovenskej akadémie vied, verejná výskumná inštitúcia, Bratislava-Karlova Ves, SK;

Elektrotechnický ústav Slovenskej akadémie vied, verejná výskumná inštitúcia, Bratislava-Karlova Ves, SK;

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, verejná výskumná inštitúcia, Bratislava-Karlova Ves, SK;

č. patentu: PP 50005-2023

Medzinárodná prihláška patentu v PCT

K. Frohlich, P. Sahoo, B. Hudec, A. Guneren, A. Nada: Záporná elektróda pre nabíjateľnú Li-iónovú batériu, spôsob jej výroby a nabíjateľná Li-iónová batéria.

Prihlasovateľ:

Centrum pre využitie pokročilých materiálov Slovenskej akadémie vied, verejná výskumná inštitúcia, Bratislava-Karlova Ves, SK;

Elektrotechnický ústav Slovenskej akadémie vied, verejná výskumná inštitúcia, Bratislava-Karlova Ves, SK;

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, verejná výskumná inštitúcia, Bratislava-Karlova Ves, SK;

č. patentu: PCT/SK2023/050003

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Güneren, A., Nada, A. A., Opálková Šišková A., Mosnáčková K., Kleinová A., Mosnáček J., Lenčేశ Z.: Novel alginate- based binders for silicon-graphite anodes in lithium-ion

- batteries: effect of binder chemistry on the electrochemical performance, J Appl Electrochem (2023). <https://doi.org/10.1007/s10800-023-02038-z>.
2. Taveri, G., Güneren, A., Barlog M., Hnatko M., Zhukova I., Netriova Z., Šimon E., Mičušík M., Mikolášek M., Kaňková H.: Understanding the benefits of Al³⁺-doping on NaSICONs explained through an out-of-the-scheme isovalent substitution of Fe³⁺ in Na₃Fe₂(PO₄)₃ series, J. Power Sources 592 (2024) 233917.
 3. Mičky S., Šimon E., Todt J., Végső, Nádaždy P., Krížik P., Majková E., Keckes J. Li J., Siffalovic P.: Operando Spatial and Temporal Tracking of Axial Stresses and Interfaces in Solid-state Batteries, Small (2023) 2307837.
 4. Šimko F., Lenčేశ Z., Kim Y-W., Nosko M., Kontrík M., Korenko M.: High temperature corrosion resistance of electrically conductive nitrogen doped silicon carbide ceramics in molten fluorides, J. European Ceramic Soc. 43 (2023) 3931.
 5. Kucheryavaya A., Lenčేశ Z., Šajgalík P., Harmuth H.: Zirconium oxycarbides and oxycarbonitrides: A review, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 20 (2023) 541.
 6. Prangya P. Sahoo, Alper Güneren, Boris Hudec, Miroslav Mikolášek, Ahmed Nada, Magdaléna Precnerová, Matej Micusík, Zoltán Lencés, Peter Nádaždy, and Karol Fröhlich, Stabilization of the Solid-Electrolyte-Interphase Layer and Improvement of the Performance of Silicon-Graphite Anodes by Nanometer-Thick Atomic-Layer-Deposited ZnO Films, ACS Appl. Nano Mater. 2024, <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c05066>.
 7. Alper Güneren, Zoltan Lenčేశ, Statistical approach for the preparation of silicon-graphite anodes: The role of oxygen content and crystallite size on electrochemical performance, Powder Technology 443 (2024) 119982.
 8. Alper Güneren, Matej Micusík, Magdalena Precnerova, Zoltan Lenčేశ, Insight into the slope-plateau capacity behaviour of polymer-derived silicon oxycarbide anodes in Na-ion batteries, Journal of the European Ceramic Society 44 (2024) 5460–5470.

Uplatnenie výsledkov projektu

Získané výsledky boli nápomocné v získavaní projektov v medzinárodnej súťaži. Pri príprave projektu M-ERA.Net: Sustainable High-Voltage Batteries Based on Hybrid Cathodes Enabling Dual-Ion Energy Storage, SusHiBatt sme využili poznatky z oblasti ochrany elektród Li-iónových batérií povrchovou vrstvičkou, pripravenou technológiou nanášania po atomárnych vrstvách (ALD). V rámci projektu FULLy integrated, autonomous & chemistry agnostic Materials Acceleration Platform for sustainable batteries, Full MAP, ktorý bude financovaný v rámci programu Horizon Europe budeme ďalej pracovať na vývoji kompozitných anód kremík/uhlík s vysokým obsahom kremíka. Ďalej budeme pracovať na analýze a využití ochranných vrstiev elektród pripravených technológiou ALD pre Li-iónové batérie.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Projekt bol zameraný na vývoj technológie kompozitnej kremík/uhlíkovej anódy pre Li-iónové batérie. V priebehu riešenia bola vyvinutá technológia prípravy Si granúl s využitím guľového mletia. Týmto postupom boli získané Si granuly s rozmerom 2-3 µm. Bolo tiež vyvinuté pojivo na báze síra-alginát s vhodnými mechanickými vlastnosťami. Toto pojivo je schopné akomodoovať objemové zmeny Si (~ 300%) pri nabíjaní a vybíjaní anódy. Výrazné zlepšenia elektrochemických vlastností (zvýšenie špecifickej kapacity) bolo dosiahnuté pokrytím povrchu anód veľmi tenkou vrstvou (~ 1-4 nm) ZnO. Špecifická kapacita anódy pokrytou 20 ALD cyklami s použitím elektrolytu s aditívom FEC dosiahla hodnotu 800mAh/g pre rýchlosť nabíjania/vybíjania 0,1 až 0,5 c. Stabilita anódy pri cyklovaní bola skúšaná počas 500 cyklov s rýchlosťou nabíjania/vybíjania c=1. Najlepšie parametre dosiahla anóda s aditívom fluoroetylén karbonát (FEC) a pokrytá 20 ALD cyklami ZnO. Po 500 cyklov nabíjania/vybíjania s rýchlosťou c=1 anóda dosiahla hodnotu 43% kapacity na začiatku testu. Pokles kapacity na jeden cyklus nabíjania/vybíjania počas 500 cyklov bol 0.11%. Tieto parametre sú porovnateľné s najlepšimi výsledkami doteraz uverejnenými v svetovej vedeckej literatúre.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The project was focused on the development of composite silicon/carbon anode technology for Li-ion batteries. In the course of the project, the technology for the preparation of Si granules using ball milling was developed. Si granules with a size of 2-3 μm were obtained by this procedure. A sulfur-alginate binder with suitable mechanical properties was also developed. This binder is able to accommodate volume changes of Si ($\sim 300\%$) during charging and discharging of the anode. Significant improvements in electrochemical properties (increase in specific capacity) were achieved by coating the surface of the anodes with a very thin layer ($\sim 1\text{-}4\text{ nm}$) of ZnO. The specific capacity of the anode coated by 20 ALD cycles using electrolyte with FEC additive reached 800mAh/g for a charge/discharge rate of 0.1 to 0.5c. The cycling stability of the anode was tested for 500 cycles with a charge/discharge rate of $c=1$. The anode with the additive fluoroethylene carbonate (FEC) and coated by 20 ALD cycles of ZnO achieved the best parameters. After 500 charge/discharge cycles with a rate of $c=1$, the anode reached a value of 43% of the capacity at the beginning of the test. The drop in the capacity per charge/discharge cycle over 500 cycles was 0.11%. These parameters are comparable to the best results published up to now in the world scientific literature.